



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ – ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

*«Διερεύνηση της απομάκρυνσης κυανίου με την εφαρμογή
συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβρανών»*

Μεταπτυχιακή Εργασία: Μενδρινού Παναγιώτα
Πολιτικός Μηχανικός, Διπλ. ΕΜΠ
Επιβλέπων Καθηγητής: Μαλαμής Συμεών – Αλέξανδρος
Λέκτορας ΕΜΠ

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

Copyright © Μενδρινού Παναγιώτα, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσεως, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Σίμο Μαλαμή, Λέκτορα του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, για την άψογη συνεργασία που είχαμε σε όλη τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους και την επιτυχή προσπάθειά του να δίνει λύσεις, ακόμη κι όταν αυτές φαίνονταν αδύνατες.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών Λουκά Λίντζο, για τη συνεργασία στη λειτουργία και παρακολούθηση του πιλοτικού συστήματος MBR που είναι εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Αντίστροφης Ώσμωσης της Σχολής Χ.Μ., καθώς και για τη συνεισφορά του σε σημαντικό κομμάτι των εργαστηριακών αναλύσεων.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τη διδάκτορα Jelica Novakovic, η οποία ήταν πάντα πρόθυμη και αποτελεσματική στην επίλυση των αποριών μου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χ.Μ.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη διδάκτορα Κορίνα Αντωνίου για την πραγματοποίηση των μικροβιολογικών αναλύσεων με τη μέθοδο FISH στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Π.Μ.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	iii
Πίνακας Περιεχομένων	v
Κατάλογος Πινάκων.....	ix
Κατάλογος Σχημάτων	xiii
Εκτεταμένη Περίληψη	xix
Extended Summary	xxiii
1. Εισαγωγή	1
2. Κυάνιο και Υγρά Απόβλητα.....	5
2.1 Το κυάνιο στο περιβάλλον και στα λύματα	5
2.2 Βιοχημεία του κυανίου και αναχαίτιση βιολογικών διεργασιών.....	9
2.2.1 Κυάνιο και αναχαίτιση βιολογικών διεργασιών	10
2.2.2 Βιοχημεία του κυανίου.....	19
2.3 Μέθοδοι απομάκρυνσης κυανίου από υγρά απόβλητα και υφιστάμενη νομοθεσία.....	30
2.3.1 Βιολογική απομάκρυνση κυανίου	30
2.3.2 Απομάκρυνση κυανίου με χημικές μεθόδους.....	31
2.3.3 Ενδεικτική νομοθεσία στην Ελλάδα και τον κόσμο	32
2.4 Εφαρμογές και Παραδείγματα βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου με χρήση MBR	34
3. Συστήματα Βιοαντιδραστήρων Μεμβρανών	43
3.1 Γενικά χαρακτηριστικά.....	43
3.2 Ορισμός ροής διήθησης και μηχανισμοί έμφραξης.....	46
3.3 Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην έμφραξη των μεμβρανών.....	55
3.3.1 Χαρακτηριστικά των εισερχόμενων λυμάτων.....	55
3.3.2 Χαρακτηριστικά μεμβρανών	60
3.3.3 Λειτουργικές συνθήκες συστημάτων μεμβρανών.....	62
3.4 Καθαρισμός μεμβρανών και περιορισμός έμφραξης	65
3.4.1 Χημικές Μέθοδοι Καθαρισμού	65
3.4.2 Υδραυλικές Μέθοδοι Καθαρισμού	66
3.4.3 Μηχανικές Μέθοδοι Καθαρισμού.....	68

3.4.4	Μείωση της έμφραξης μέσω της προσθήκης χημικών στο ανάμικτο υγρό.....	68
4.	Αναλυτικές Μέθοδοι και Πειραματικό Πρωτόκολλο.....	71
4.1	Εισαγωγή.....	71
4.2	Περιγραφή του πιλοτικού συστήματος MBR και των ποιοτικών παραμέτρων παρακολούθησής του	71
4.2	Προσδιορισμός δραστηριότητας βιομάζας και δοκιμές τοξικότητας.....	83
	Η δραστηριότητα της βιομάζας εξετάστηκε, τόσο για την παρακολούθηση του πιλοτικού συστήματος MBR, όσο και σε αντιδραστήρες batch, λόγω της προσθήκης κυανίου.	83
4.3	Προσδιορισμός χημικών και μικροβιολογικών παραμέτρων	92
4.3.1	Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS και VSS).....	92
4.3.2	Ολικό και διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD _t και COS _s)	94
4.3.3	Αμμωνιακό άζωτο (NH ₄ -N)	95
4.3.4	Νιτρικό άζωτο (NO ₃ -N).....	96
4.3.5	Νιτρώδες άζωτο (NO ₂ -N).....	97
4.3.6	Ολικό άζωτο (TN).....	98
4.3.7	Ελεύθερα και ευκόλως αποδεσμευόμενα κυανιούχα (FCN και WAD).....	98
4.3.8	Διαλυμένο οξυγόνο (DO).....	99
4.3.9	pH	99
4.3.10	Προσδιορισμός κλάσης/γένους βακτηρίων με τη μέθοδο της «Φθορίζουσας επί τόπου υβριδοποίησης» (Fluorescent in situ Hybridization- FISH).....	100
4.3.11	Βοηθητικός εξοπλισμός.....	103
5.	Παρουσίαση και Αναλυση Αποτελεσμάτων.....	105
5.1	Εισαγωγή.....	105
5.2	Αποτελέσματα των παραμέτρων μελέτης του πιλοτικού συστήματος MBR	105
5.3	Αποτελέσματα αναχαίτισης της δραστηριότητας μη εγκλιματισμένης βιομάζας λόγω προσθήκης ελεύθερου κυανίου	139
6.	Συμπεράσματα	153
6.1	Συμπεράσματα από τη λειτουργία του πιλοτικού συστήματος MBR και τη δραστηριότητα της βιομάζας.....	153

6.2	Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	157
	Βιβλιογραφία.....	159

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Ελεύθερο κυάνιο και τα συνηθέστερα κυανιούχα σύμπλοκα μετάλλων (Botz et al., 2005)	9
Πίνακας 2.2: «Shoulder Values» της τοξικότητας διαφόρων χημικών ενώσεων για pH = 8 (Neufeld et al., 1984).....	11
Πίνακας 2.3: Μέγιστη συγκέντρωση τοξικών ενώσεων που εξασφαλίζει συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 10 mg/L στην έξοδο, για ηλικία λάσπης 10 ημέρες και pH 8 (Neufeld et al., 1984)	12
Πίνακας 2.4: Προϊόντα αερόβιων βιοαντιδράσεων, απαίτηση σε οξυγόνο και παραγωγή βιομάζας (Botz et al., 2005).....	24
Πίνακας 2.5: Μικροοργανισμοί και δυναμικό βιοαποδόμησης κυανίου (Baxter & Cummings, 2006; Dash et al., 2009; Ibrahim et al., 2015; Mekuto et al., 2016; Naveen et al., 2011)	26
Πίνακας 2.6: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χημικών μεθόδων απομάκρυνσης κυανίου (αλκαλικής χλωρίωσης, χρήσης υπεροξειδίου του υδρογόνου και μεθόδου INCO) (Mosher & Figueroa, 1996).....	33
Πίνακας 2.7: Χαρακτηριστικά πιλοτικού συστήματος MBR (Di Fabio, 2012).....	36
Πίνακας 2.8: Διαμερισματοποίηση πιλοτικού MBR (Di Fabio, 2012)	36
Πίνακας 2.9: Λειτουργικά χαρακτηριστικά των δυο Κύκλων λειτουργίας στο πιλοτικό MBR (Di Fabio, 2012)	37
Πίνακας 2.10: Χαρακτηριστικά εισερχόμενων και επεξεργασμένων λυμάτων (Di Fabio, 2012)	38
Πίνακας 2.11: Χαρακτηριστικά βιομάζας για κάθε κύκλο λειτουργίας του πιλοτικού MBR (Di Fabio, 2012)	38
Πίνακας 2.12: Κυριότερες ποιοτικές παράμετροι στο σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων των Xuewen et al. (2013).....	39
Πίνακας 4.1: Βασικά συστατικά συνθετικών υγρών αποβλήτων.....	72
Πίνακας 4.2: Ιχνοστοιχεία συνθετικών υγρών αποβλήτων.....	72
Πίνακας 4.3: Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά μεμβρανών HF.....	75
Πίνακας 4.4: Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά επίπεδων μεμβρανών	77
Πίνακας 4.5: Συνοπτική παρουσίαση λειτουργικών χαρακτηριστικών συστήματος	82
Πίνακας 4.6: Ποιοτικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν στο πιλοτικό σύστημα MBR	82
Πίνακας 4.7: Ιχνηλάτες ολιγονουκλεοτιδίων EYT	100

Πίνακας 4.8: Συγκεντρώσεις φορμαμιδίου στο διάλυμα υβριβοποίησης	102
Πίνακας 4.9: Συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου και EDTA στο διάλυμα έκπλυσης	102
Πίνακας 5.1: Συγκέντρωση ολικού COD (COD_t) και ολικού αζώτου (TN_t) στη βιολογική ιλύ των δύο γραμμών επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος	108
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα αναλύσεων ποιοτικών χημικών παραμέτρων (πλην του κυανίου) στο πιλοτικό σύστημα MBR πριν την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα	114
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα αναλύσεων ποιοτικών χημικών παραμέτρων (πλην του κυανίου) στο πιλοτικό σύστημα MBR μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα	115
Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα αναλύσεων κυανίου (ελεύθερου και WAD) στο πιλοτικό σύστημα MBR	116
Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα πειραμάτων δραστηριότητας της βιομάζας του συστήματος πριν και μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα	121
Πίνακας 5.6: Παράμετροι του συστήματος που προκύπτουν από ισοζύγιο μάζας πριν και μετά την προσθήκη κυανίου στην είσοδό του (είσοδος, έξοδος, λάσπη, αναπνοή, σύνθεση, νιτροποίηση, απνιτροποίηση, σύσταση κυττάρου, αφομοίωση κυανίου)	128
Πίνακας 5.7: Απόδοση των δύο γραμμών επεξεργασίας του συστήματος ως προς το COD_t , το TN_t , το NH_4-N και το (FCN+WAD), πριν και μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου	129
Πίνακας 5.8: Μικροοργανισμοί που παρατηρήθηκαν στο σύστημα με τη μέθοδο FISH	130
Πίνακας 5.9: Μετρημένη παροχή διήθησης J_T για κάθε τύπο μεμβρανών του πιλοτικού συστήματος	134
Πίνακας 5.10: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση του ρυθμού μείωσης της διαπερατότητας L_{20} για κάθε τύπο μεμβρανών	137
Πίνακας 5.11: Σύγκριση της απόδοσης της γραμμής επεξεργασίας MBR2 της παρούσας διπλωματικής εργασίας με παρόμοια συστήματα MBR της βιβλιογραφίας	138
Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα δοκιμών τοξικότητας του ελεύθερου κυανίου σε βιομάζα που προέρχεται από ΕΕΛ αστικών λυμάτων	143
Πίνακας 5.13: Ποσοστά αναχαίτισης της δραστηριότητας της βιομάζας για τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου	144

Πίνακας 5.14: Σύγκριση της μεταβολής του ρυθμού των βιολογικών διεργασιών στο πιλοτικό MBR και στα batch πειράματα, λόγω της προσθήκης ελεύθερου κυανίου	148
Πίνακας 5.15: Σύγκριση της μεταβολής του ρυθμού κατανάλωσης ελεύθερου κυανίου στο πιλοτικό MBR και στα batch πειράματα (όλοι οι ρυθμοί κατανάλωσης σε $\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$)	149
Πίνακας 5.16: Αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών, όπως προκύπτει από τους Inglezakis et al. (2015) και την παρούσα διπλωματική εργασία	150
Πίνακας 5.17: Ρυθμός κατανάλωσης κυανίου, όπως προκύπτει από βιβλιογραφικές πηγές και την παρούσα διπλωματική εργασία	151

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Συγκέντρωση κυανίου και υδροκυανίου σε διάλυμα για διάφορες τιμές του pH (Santos et al., 2013).....	6
Σχήμα 2.2: Κλάσματα ολικού κυανίου (Botz et al., 2005)	8
Σχήμα 2.3: Συσχέτιση συγκέντρωσης τοξικών ενώσεων και ηλικίας ιλύος, ώστε να εξασφαλίζεται συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 10 mg/L στην έξοδο (Neufeld et al., 1984)	11
Σχήμα 2.4: Αναχαίτιση νιτροποίησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου σε αστικά λύματα (Gernaey et al., 1999).....	12
Σχήμα 2.5: Νιτροποιητική ικανότητα για διαφορετικές συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου και εκτίμηση του συντελεστή K _{NH} σε αστικά λύματα (συμβολισμός νιτροποιητικής ικανότητας με κουτάκια και του συντελεστή K _{NH} με τριγωνάκια) (Gernaey et al., 1999).....	13
Σχήμα 2.6: Διακύμανση της νιτροποιητικής ικανότητας του συστήματος της ενεργού ιλύος για διαφορετικές συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου και εκτίμηση του συντελεστή K _{NH} σε ιλύ από ΕΕΛ νοσοκομείου (συμβολισμός νιτροποιητικής ικανότητας με κουτάκια και του συντελεστή K _{NH} με τριγωνάκια) (Gernaey et al., 1999).....	13
Σχήμα 2.7: Νιτροποιητική ικανότητα μικροοργανισμών για διαφορετικές μορφές κυανίου (Kim et al., 2008)	14
Σχήμα 2.8: Batch tests με ελεύθερο κυάνιο υπό αερόβιες συνθήκες (Di Fabio, 2012).....	16
Σχήμα 2.9: Batch tests με ελεύθερο κυάνιο υπό ανοξικές συνθήκες (Di Fabio, 2012).....	16
Σχήμα 2.10: Μεταβολή sOUR για διάφορες συγκεντρώσεις κυανίου (Inglezakis et al., 2015)	18
Σχήμα 2.11: Μεταβολή sAUR για διάφορες συγκεντρώσεις κυανίου (Inglezakis et al., 2015)	19
Σχήμα 2.12: Μεταβολή sNUR για διάφορες συγκεντρώσεις κυανίου (Inglezakis et al., 2015)	19
Σχήμα 2.13: Εγκατάσταση full scale MBR και η θέση του πιλοτικού MBR (Di Fabio, 2012)	35
Σχήμα 2.14: Σχηματική απεικόνιση του πιλοτικού MBR (Di Fabio, 2012)	37
Σχήμα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση του πραγματικού και του πιλοτικού συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων στην Κίνα (Xuewen et al., 2013)	39

Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση του κλασσικού συστήματος ενεργού ιλύος και των διαφόρων διατάξεων συστημάτων μεμβρανών (MBR) (Van der Roest et al., 2002)	43
Σχήμα 3.2: Περιπτώσεις διήθησης διαμέσου μεμβρανών, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους (Judd, 2006).....	45
Σχήμα 3.3: Μείωση της παροχής διήθησης κατά την υπερδιύλιση (UF); Έμφραξη και το φαινόμενο συγκέντρωσης πόλωσης (Evans, 2008).....	48
Σχήμα 3.4: Μορφές αντίστασης που παρατηρούνται σε ένα σύστημα μεμβρανών κατά τη διάρκεια διήθησης (Jones, 2012).....	48
Σχήμα 3.5: Το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης υπό σταθερές συνθήκες (Jones, 2012).....	50
Σχήμα 3.6: Το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης (Schäfer et al., 2004) ...	50
Σχήμα 3.7: Μηχανισμοί έμφραξης μεμβρανών (Μαλαμής, 2009)	53
Σχήμα 3.8: «Complete Blocking»: υποπερίπτωση του μηχανισμού απόφραξης των πόρων της μεμβράνης (Evans, 2008)	54
Σχήμα 3.9: «Intermediate Blocking»: υποπερίπτωση του μηχανισμού απόφραξης των πόρων της μεμβράνης (Evans, 2008)	54
Σχήμα 3.10: Μέθοδοι καθαρισμού μεμβρανών (Judd, 2006).....	66
Σχήμα 3.11: Η βασική αρχή της αντίστροφης έκπλυσης (Mulder, 1996).....	67
Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση πιλοτικού συστήματος MBR (οι αναγραφόμενοι όγκοι είναι οι ωφέλιμοι)	73
Σχήμα 4.2: Αερόβια δεξαμενή και αεροσυμπιεστής 1 ^{ης} γραμμής επεξεργασίας πιλοτικού MBR.....	73
Σχήμα 4.3: Θέσεις μεμβρανών στη δεξαμενή αερισμού	74
Σχήμα 4.4: Μεμβράνες HF σε όψη.....	74
Σχήμα 4.5: Μεμβράνες HF σε πλάγια όψη	74
Σχήμα 4.6: Μεμβράνες HF Khong.....	74
Σχήμα 4.7: Μεμβράνες HF Sinoma	74
Σχήμα 4.8: Ανοξική δεξαμενή 2ης γραμμής επεξεργασίας πιλοτικού MBR.....	75
Σχήμα 4.9: Αερόβια δεξαμενή 2ης γραμμής επεξεργασίας πιλοτικού MBR	75
Σχήμα 4.10: Θέσεις μεμβρανών στη δεξαμενή αερισμού	76
Σχήμα 4.11: Μεμβράνες F.S./P&F Kubota	76
Σχήμα 4.12: Μεμβράνες F.S. Microdyn Nadir.....	76
Σχήμα 4.13: Μεμβράνες F.S./P&F Sinap	76

Σχήμα 4.14: Αισθητήρας για τον έλεγχο ανώτατης/κατώτατης στάθμης, pH, DO, MLSS και θερμοκρασίας (MBR1).....	78
Σχήμα 4.15: Υποδοχές αισθητήρων για τον έλεγχο ανώτατης/κατώτατης στάθμης, pH, DO, MLSS και θερμοκρασίας (MBR2)	78
Σχήμα 4.16: Περισταλτικές αντλίες πιλοτικού συστήματος επεξεργασίας	78
Σχήμα 4.17: Αεροσυμπιεστές (αριστερά χονδρής φυσαλίδας και δεξιά λεπτής φυσαλίδας)	79
Σχήμα 4.18: Όργανο για την ένδειξη του παρεχόμενου οξυγόνου	79
Σχήμα 4.19: Σωλήνωση για την προσθήκη διαλύματος σόδας (MBR1 και MBR2)	80
Σχήμα 4.20: Οθόνη καταγραφής των τιμών των ελεγχόμενων παραμέτρων	80
Σχήμα 4.21: Αυτοσχέδια κατασκευή για τη συλλογή του πτητικοποιημένου υδροκυανίου (MBR1)	81
Σχήμα 4.22: Δοχείο διαλύματος NaOH (MBR1)	81
Σχήμα 4.23: Αυτοσχέδια κατασκευή για τη συλλογή του πτητικοποιημένου υδροκυανίου (MBR2)	81
Σχήμα 4.24: Δοχείο διαλύματος NaOH (MBR2)	81
Σχήμα 4.25: Διαλύματα απαραίτητα για τη διεξαγωγή των batch πειραμάτων δραστηριότητας της βιομάζας	83
Σχήμα 4.26: Κωνική φιάλη 500 (mL) και γυάλινη φιάλη BOD WHEATON που χρησιμοποιήθηκαν στα batch πειράματα (από αριστερά προς τα δεξιά).....	85
Σχήμα 4.27: Χημικά διαλύματα για τη ρύθμιση του pH	85
Σχήμα 4.28: Φυσητήρας ΟΤΟ Air Pump SA-8000.....	85
Σχήμα 4.29: Πλαστικά σωληνάρια FALCON	86
Σχήμα 4.30: Πειραματική διάταξη OUR.....	90
Σχήμα 4.31: Πειραματική διάταξη sAUR	91
Σχήμα 4.32: Πειραματική διάταξη sNUR	92
Σχήμα 4.33: Φίλτρα GF/C 45 (mm) Macherey – Nagel	93
Σχήμα 4.34: Φούρνος των 105°C Carbolite (αριστερά) και φούρνος των 550°C Furnace 1400 Barnstead Thermolyne (δεξιά).....	93
Σχήμα 4.35: Ξηραντήρες με silica	93
Σχήμα 4.36: Ζυγός ακριβείας Kern ALS 120-4	93
Σχήμα 4.37: Συσκευή διήθησης συνοδευόμενη από αντλία κενού.....	94
Σχήμα 4.38: Kit COD της Merck Millipore (Spectroquant® 1.14560.0001, 1.14540.0001, 1.14691.0001)	95

Σχήμα 4.39: Μονάδα φυγοκέντρωσης IEC Centra CL2.....	95
Σχήμα 4.40: Μεμβράνες διήθησης Porafil Macherey-Nagel, μεγέθους πόρων 0,45 mm	95
Σχήμα 4.41: Kit NH ₄ -N της Merck Millipore (Spectroquant® 1.14752.0001)	96
Σχήμα 4.42: Kit NO ₃ -N της Merck Millipore (Spectroquant® 1.09713.0001).....	96
Σχήμα 4.43: Kit NO ₂ -N της Merck Millipore (Spectroquant® 1.14776.0002).....	97
Σχήμα 4.44: Kit TN της Merck Millipore (Spectroquant® 1.14763.0001)	98
Σχήμα 4.45: Kit TN της Merck Millipore (Spectroquant® 1.09701.0001)	99
Σχήμα 4.46: Οξυγονόμετρο ProODO YSI.....	99
Σχήμα 4.47: Όργανο μέτρησης pH Mettler Toledo MPC227	100
Σχήμα 4.48: Ψηφιακή πιπέτα μεταβλητού όγκου 0,5 - 5 mL Transferpette.....	103
Σχήμα 4.49: Ψηφιακή πιπέτα μεταβλητού όγκου 100 - 1000 μL Transferpette.	103
Σχήμα 4.50: Στατώ αναλύσεων.....	104
Σχήμα 5.1: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης DO στο πιλοτικό σύστημα MBR	106
Σχήμα 5.2: Χρονική μεταβολή του pH στους τρεις βιοαντιδραστήρες του πιλοτικού MBR (αερόβιο MBR1, αερόβιο MBR2 και ανοξικό MBR2).....	106
Σχήμα 5.3: Χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας T στο πιλοτικό σύστημα MBR	106
Σχήμα 5.4: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης MLSS και MLVSS στο ανάμικτο υγρό του MBR1.....	107
Σχήμα 5.5: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης MLSS και MLVSS στο ανάμικτο υγρό του MBR2.....	107
Σχήμα 5.6: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης του COD _t των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της εξόδου των MBR1 και MBR2	109
Σχήμα 5.7: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης TN των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και στην έξοδο των MBR1 και MBR2	110
Σχήμα 5.8: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης NH ₄ -N, Norg, NO ₃ -N και NO ₂ -N στην έξοδο του MBR1	111
Σχήμα 5.9: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης NH ₄ -N, Norg, NO ₃ -N και NO ₂ -N στην έξοδο του MBR2	111
Σχήμα 5.10: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης NO ₂ -N στην έξοδο των MBR1 και MBR2	112
Σχήμα 5.11: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης CN στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα και στην έξοδο των MBR1 και MBR2.....	113

Σχήμα 5.12: Κατανομή μορφών κυανίου στην έξοδο του MBR1.....	116
Σχήμα 5.13: Κατανομή μορφών κυανίου στην έξοδο του MBR2.....	117
Σχήμα 5.14: Χρονική μεταβολή του ρυθμού νιτροποίησης (sAUR) σε όρους νιτρικού και νιτρώδους αζώτου από τη βιομάζα των MBR1 και MBR2	118
Σχήμα 5.15: Χρονική μεταβολή του ρυθμού νιτροποίησης (sAUR) σε όρους αμμωνιακού αζώτου από τη βιομάζα των MBR1 και MBR2	118
Σχήμα 5.16: Χρονική μεταβολή του ρυθμού απονιτροποίησης (sNUR) από τη βιομάζα του MBR2.....	119
Σχήμα 5.17: Χρονική μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου (sOUR) από τη βιομάζα των MBR1 και MBR2	120
Σχήμα 5.18: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)	131
Σχήμα 5.19: Ανίχνευση Eubacteria δείγματος (MBR1)	131
Σχήμα 5.20: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)	131
Σχήμα 5.21: Ανίχνευση Archaea δείγματος (MBR1).....	131
Σχήμα 5.22: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)	131
Σχήμα 5.23: Ανίχνευση α-Proteobacteria δείγματος (MBR1).....	131
Σχήμα 5.24: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)	131
Σχήμα 5.25: Ανίχνευση β-Proteobacteria δείγματος (MBR1).....	131
Σχήμα 5.26: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)	132
Σχήμα 5.27: Ανίχνευση γ-Proteobacteria δείγματος (MBR1).....	132
Σχήμα 5.28: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)	132
Σχήμα 5.29: Ανίχνευση <i>Pseudomonas spp.</i> δείγματος (MBR1).....	132
Σχήμα 5.30: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)	132
Σχήμα 5.31: Ανίχνευση <i>Bacillus spp.</i> δείγματος (MBR1)	132
Σχήμα 5.32: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR2)	132
Σχήμα 5.33: Ανίχνευση <i>Bacillus spp.</i> δείγματος (MBR2)	132
Σχήμα 5.34: Χρονική μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης για τους τύπους μεμβρανών κοίλων ινών Khong και Sinoma του MBR1.....	133
Σχήμα 5.35: Χρονική μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης για τους τύπους επίπεδων μεμβρανών Kubota, Sinap και Nadir του MBR2.....	133
Σχήμα 5.36: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο μεμβρανών κοίλων ινών Khong του MBR1	135
Σχήμα 5.37: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο μεμβρανών κοίλων ινών Sinoma του MBR1	135

Σχήμα 5.38: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο επίπεδων μεμβρανών Kubota του MBR2	136
Σχήμα 5.39: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο επίπεδων μεμβρανών Sinap του MBR2	136
Σχήμα 5.40: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο επίπεδων μεμβρανών Nadir του MBR2	136
Σχήμα 5.41: Πείραμα sAUR με $[FCN]=0$ (mg/L)	140
Σχήμα 5.42: Πείραμα sAUR με $[FCN]=0,85$ (mg/L)	140
Σχήμα 5.43: Πείραμα sAUR με $[FCN]=8,5$ (mg/L)	140
Σχήμα 5.44: Πειράματα sNUR για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις FCN .	141
Σχήμα 5.45: Πειράματα ενδογενούς sOUR για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις FCN.....	142
Σχήμα 5.46: Πειράματα sOUR για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις FCN .	142
Σχήμα 5.47 : Ρυθμός απομάκρυνσης ελεύθερου κυανίου στις δοκιμές sAUR και sNUR για $[FCN]=0,85$ mg/L	145
Σχήμα 5.48: Ρυθμός απομάκρυνσης κυανίου στις δοκιμές sOUR για $[FCN]=0,85$ mg/L	145
Σχήμα 5.49: Ρυθμός απομάκρυνσης ελεύθερου κυανίου στα πειράματα AUR και NUR για $[FCN]=8,5$ mg/L	146
Σχήμα 5.50: Ρυθμός απομάκρυνσης κυανίου στα πειράματα sOUR για $[FCN]=8,5$ mg/L	146

Εκτεταμένη Περίληψη

Η χημική ένωση που αποτελείται από ένα άτομο αζώτου και ένα άτομο άνθρακα, συνδεδεμένα μεταξύ τους με τριπλό δεσμό ονομάζεται κυάνιο ($C \equiv N$). Έχει την ιδιότητα να ενώνεται με άλλα στοιχεία, σχηματίζοντας ενώσεις (άλατα και σύμπλοκα), όπως το υδροκυάνιο (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009). Στη φύση συναντάται σε χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω της δράσης συγκεκριμένων βακτηρίων και αλγών, της αποσύνθεσης εντόμων και της σήψης καρπών που καταναλώνουμε ακόμη και σε καθημερινή βάση (π.χ. αμύγδαλα, βερίκοκα) (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995). Η συσσώρευση υψηλών συγκεντρώσεων κυανίου σε υδάτινους αποδέκτες, στο έδαφος, ακόμη και στην ατμόσφαιρα οφείλεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα και συγκεκριμένα στη βιομηχανική δραστηριότητα. Για παράδειγμα, κατά τη μεταλλουργική διαδικασία και την παραγωγή ή καύση πετροχημικών παράγονται σημαντικές ποσότητες χημικών ενώσεων κυανίου (Dubey and Holmes, 1995; Ebbs, 2004). Όταν η συγκέντρωση των κυανιούχων ενώσεων αυξηθεί σημαντικά, αποτελεί τοξικό παράγοντα, τόσο για τον άνθρωπο και τα ζώα, όσο και για την πλειονότητα των μικροοργανισμών (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995). Ενδεικτικά, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει θεσπίσει ανώτατο όριο συγκέντρωσης κυανίου στο πόσιμο νερό τα 70 $\mu\text{g/L}$. Η ευρωπαϊκή Οδηγία 98/83/EK σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης έχει θεσπίσει ανώτατο όριο συγκέντρωσης κυανίου τα 50 $\mu\text{g/L}$. Η τοξικότερη μορφή κυανίου είναι το υδροκυάνιο, ένωση εξαιρετικά πτητική, με σημείο βρασμού τους 25,6°C (Dash et al., 2009; www.chem.uoa.gr).

Παρά το γεγονός ότι η δράση των περισσότερων μικροοργανισμών αναχαιτίζεται από την ύπαρξη κυανιούχων ενώσεων, υπάρχουν μικροοργανισμοί που βιοαποδομούν τις κυανιούχες ενώσεις, μέσω συγκεκριμένων βιοχημικών οδών. Οι βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης κυανίου από τα υγρά απόβλητα βασίζονται σε αυτήν ακριβώς την ιδιότητα των μικροοργανισμών να μεταβολίζουν τις κυανιούχες ενώσεις. Μάλιστα, η εφαρμογή βιολογικών μεθόδων με στόχο την «κατανάλωση» των κυανιούχων ενώσεων υπερτερεί σε πολλά σημεία έναντι των χημικών μεθόδων. Πέραν του ότι αποτελούν τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον, οι βιολογικές μέθοδοι δεν είναι εκλεκτικές ως προς το είδος της χημικής ένωσης που απομακρύνουν, σε αντίθεση με τις χημικές. Επίσης, έχουν χαμηλό λειτουργικό κόστος, μη τοξικά παραπροϊόντα, καλή προσαρμογή σε υδραυλικές αιχμές και μπορούν να επιτύχουν υψηλή ποιότητα εκροής. Το κύριο μειονεκτήμα των βιολογικών μεθόδων αφορά στην αδυναμία εφαρμογής τους σε περιπτώσεις πολύ υψηλής συγκέντρωσης κυανίου στα απόβλητα (Botz et al., 2005; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995; Xuewen et al., 2013).

Μια νέα τεχνολογία που εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι τα συστήματα βιοαντιδραστήρων μεμβρανών (MBR – Membrane Bio-Reactors), τα οποία συνδυάζουν το συμβατικό σύστημα ενεργού

ιλύος με τη διήθηση διαμέσου μεμβρανών μικροδιύλισης (MF) ή υπερδιύλισης (UF) για το διαχωρισμό της επεξεργασμένης εκροής από τη βιομάζα (Van der Roest et al., 2002). Η βιολογική απομάκρυνση κυανίου με χρήση συστημάτων MBR είναι ακόμη σε ερευνητικό στάδιο.

Βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου από υγρά απόβλητα με την εφαρμογή συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR). Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η λειτουργία πιλοτικού συστήματος MBR, αποτελούμενο από δύο παράλληλες γραμμές επεξεργασίας (μόνο αερόβια – MBR1 και συνδυασμός αερόβιας-ανοξικής – MBR2) με εισροή συνθετικών αστικών υγρών αποβλήτων, καθώς και υγρών αποβλήτων που περιέχουν κυάνιο σε συγκέντρωση 1 mg/L. Στο πιλοτικό αυτό σύστημα εξετάστηκε η πορεία έμφραξης των μεμβρανών πριν και μετά την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα, οι μηχανισμοί απομάκρυνσης κυανίου σε αυτό και η δραστηριότητα της βιομάζας. Η λειτουργία του πιλοτικού συστήματος διήρκεσε 143 ημέρες, ενώ η προσθήκη του ελεύθερου κυανίου πραγματοποιήθηκε την 108^η ημέρα λειτουργίας. Επίσης, προσδιορίστηκε η τοξικότητα του κυανίου στη δραστηριότητα της βιομάζας, μέσω πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας (batch) σε εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα. Η αναχαίτιση της δραστηριότητας των μικροοργανισμών σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα υπολογίστηκε για συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου 0,85 mg/L και 8,5 mg/L.

Από την παρακολούθηση του πιλοτικού συστήματος MBR προέκυψαν τα παρακάτω βασικά συμπεράσματα:

- Η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα στο σύστημα υγρά απόβλητα προσδιορίστηκε σε 0,941 mg/L, με συγκέντρωση στην έξοδο των MBR1 και MBR2 0,120 και 0,102 mg/L, αντίστοιχα. Η απομάκρυνση κυανίου για το MBR1 υπολογίστηκε σε 88,3% και για το MBR2 σε 90,1%. Επίσης, η βιοαποδόμηση του ελεύθερου κυανίου ήταν 87,5% για το πρώτο και 89,5% για το δεύτερο σύστημα, αντίστοιχα. Το ποσοστό ελεύθερου κυανίου στην υγρή φάση του ανάμικτου υγρού είναι μεγαλύτερο από 55% και στους δύο βιοαντιδραστήρες, ενώ στη στερεή φάση η συγκέντρωση κυανίου του MBR2 είναι σχεδόν διπλάσια σε σύγκριση με του MBR1 (MBR1: 55 μg CN/gr SS και MBR2: 99 μg CN/gr SS στην αερόβια και 119 μg CN/gr SS στην ανοξική). Δεν παρατηρήθηκε πτητικοποίηση του κυανίου στο πιλοτικό σύστημα MBR.
- Ο μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης ελεύθερου κυανίου πραγματοποιήθηκε υπό ανοξικές συνθήκες (sNUR), δηλαδή στο MBR2, και προσδιορίστηκε σε 9,84 (μg FCN/gr VSS/h). Επίσης, οι ρυθμοί κατανάλωσης ελεύθερου κυανίου κατά τις δοκιμές AUR και sOUR του MBR2 είναι σχεδόν διπλάσιοι σε σύγκριση με του MBR1. Αυτό δείχνει ότι η εναλλαγή αερόβιων – ανοξικών συνθηκών ευνοεί την απομάκρυνση κυανίου.

- Και οι δύο γραμμές επεξεργασίας MBR1 και MBR2 ήταν το ίδιο αποτελεσματικές ως προς την απομάκρυνση ολικού COD, τόσο πριν, όσο και μετά την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα (97% - 98%). Παρόλα αυτά, από τις δοκιμές δραστηριότητας της ετεροτροφικής βιομάζας των βιοαντιδραστήρων προέκυψε αναχαίτιση του μέγιστου ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου κατά 26% στο MBR1 και 9,7% στο MBR2.
- Η απόδοση των δύο γραμμών επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος MBR ως προς την απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου δεν εμφάνισε σημαντική μεταβολή μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα και κυμάνθηκε από 97,5% έως 99,6%. Αντίθετα, έπειτα από την προσθήκη κυανίου, η απόδοση του MBR1 ως προς την απομάκρυνση οργανικού αζώτου μειώθηκε κατά 66% (από 85,3% σε 28,9%) και του MBR2 κατά 80% (από 64,5% σε 12,7%). Έτσι, παρουσιάστηκε μείωση και στην απόδοση του MBR1 ως προς την απομάκρυνση ολικού αζώτου κατά 17% (από 54,1% σε 44,8%) και του MBR2 κατά 13% (από 59,5% σε 52,0%).
- Από τα αποτελέσματα των μικροβιολογικών αναλύσεων FISH προέκυψε η ύπαρξη σημαντικών πληθυσμών Eubacteria (α -, β - και γ - Proteobacteria), Archaea και *Pseudomonas spp.* στα MBR1 και MBR2. Η βασική πληθυσμιακή διαφοροποίηση μεταξύ των δύο γραμμών προέκυψε λόγω της παρουσίας των *Bacillus spp.* στη γραμμή MBR2, σε ποσοστό 23% του συνολικού βακτηριακού πληθυσμού. Αντίθετα, στο MBR1 το ποσοστό των *Bacillus spp.* ήταν μόνο 8%. Οι μικροοργανισμοί *Bacillus spp.* έχουν τη δυνατότητα να βιοαποδομούν το κυάνιο. Η καλύτερη απόκριση του MBR2 ως προς την κατανάλωση κυανίου πιθανώς να οφείλεται στην παρουσία περισσότερων μικροοργανισμών *Bacillus spp.*.
- Μετά την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα ο ρυθμός έκφραξης των μεμβρανών δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή, τόσο στο σύστημα μεμβρανών κοίλων ινών (MBR1), όσο και στο σύστημα επίπεδων μεμβρανών (MBR2).

Από τις batch δοκιμές τοξικότητας του ελεύθερου κυανίου σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα αστικών υγρών αποβλήτων προκύπτουν τα εξής:

- Τα ποσοστά αναχαίτισης της νιτροποιητικής ικανότητας των μικροοργανισμών προέκυψαν 80,5% έως 98,3%, στην περίπτωση της προσθήκης 0,85 mg FCN/L. Τα αντίστοιχα ποσοστά για προσθήκη 8,5 mg FCN/L, κυμάνθηκαν από 83,8% έως 97,2%. Η αναχαίτιση της απονιτροποιητικής διαδικασίας από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς υπολογίσθηκε σε 73%, ύστερα από προσθήκη 0,85 mg FCN/L και σε περίπου 94%, ύστερα από την προσθήκη 8,5 mg FCN/L. Η αναχαίτιση της δράσης των αερόβιων ετεροτροφικών βακτηρίων κυμάνθηκε από 21,3% έως 64,6% για προσθήκη 0,85 mg FCN/L και από 49,4% έως 81,7% για προσθήκη 8,5 mg FCN/L.

Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων του πιλοτικού συστήματος εγκλιματισμένης βιομάζας και των batch δοκιμών τοξικότητας μη εγκλιματισμένης βιομάζας με προσθήκη 0,85 mg FCN/L φαίνεται ότι:

- Στα batch πειράματα μη εγκλιματισμένης βιομάζας υπήρξε σημαντική αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών, με τη μέγιστη να παρατηρείται στους αυτοτροφικούς αερόβιους μικροοργανισμούς. Τη μικρότερη αναχαίτιση, η οποία είναι στατιστικά μη αξιόλογη, παρουσιάζει η ενδογενής αναπνοή.
- Ο ρυθμός νιτροποίησης βελτιώνεται στην εγκλιματισμένη βιομάζα, με την αναχαίτισή του από 88% σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα να μειώνεται σε 18% στο πιλοτικό σύστημα.
- Η απονιτροποιητική διαδικασία, όχι μόνο δεν έχει υποστεί αναχαίτιση σε πιλοτική κλίμακα, αλλά έχει επιταχυνθεί κίολας κατά 10%, μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα.
- Η ενδογενής αναπνοή δεν παρουσιάζει καμία στατιστικά σημαντική μεταβολή, ενώ τείνει να βελτιωθεί σε μεγαλύτερη κλίμακα, ύστερα από την προσθήκη κυανίου.
- Η μικροσκοπική εξέταση με FISH έδειξε ότι στο πιλοτικό σύστημα MBR2 υπάρχει σημαντικά υψηλότερο ποσοστό *Bacillus spp.* (23%, έναντι 8% στο MBR1). Οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί έχουν τη δυνατότητα να διασπούν το κυάνιο. Πιθανότατα η υψηλότερη απομάκρυνση κυανίου στο MBR2 οφείλεται στο υψηλότερο ποσοστό των μικροοργανισμών αυτών.
- Η απόδοση του MBR1 ως προς την απομάκρυνση οργανικού αζώτου μειώθηκε κατά 66% και του MBR2 κατά 80%, γεγονός που οδήγησε και στη μείωση της απόδοσης του MBR1 ως προς την απομάκρυνση ολικού αζώτου κατά 17% και του MBR2 κατά 13%. Συγκεκριμένα, πριν την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα, η συγκέντρωση οργανικού αζώτου σε αυτά ήταν 37 mg/L, ενώ στην έξοδο του MBR1 5,8 mg/L και του MBR2 22 mg/L. Μετά την προσθήκη κυανίου, η συγκέντρωση οργανικού αζώτου στην είσοδο ήταν 29 mg/L και στην έξοδο του MBR1 14 mg/L και του MBR2 27 mg/L. Η μείωση της απομάκρυνσης οργανικού αζώτου στο πιλοτικό MBR οφείλεται στην αναχαίτιση της υδρόλυσης του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο, εξαιτίας της τοξικής επίδρασης του κυανίου στην αερόβια αυτοτροφική βιομάζα.

Extended Summary

Title

Investigation of cyanide wastewater treatment using Membrane Bio-Reactors (MBR)

Cyanide is a chemical complex that consists of a carbon atom bonded with triple chemical bond with a nitrogen atom. It has the capacity to form other chemical complexes, such as hydrogen cyanide (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009). In nature it can be detected in low concentrations due to the decomposition of insects, the metabolism of bacteria and algae and the rot of fruits and vegetables we even daily consume (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995). Higher concentrations of cyanide compounds can be produced by the industrial activity (e.g. metallurgy and coking industries) (Dubey and Holmes, 1995; Ebbs, 2004). If the cyanide concentration reaches high levels, then it becomes toxic for human, animals and the majority of microorganisms (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995). Indicatively, the WHO (World Health Organisation) has set as maximum concentration limit of cyanide in drinking water 70 µg/L. According to the Drinking Water Directive 98/83/EC that concerns the quality of water intended for human consumption the cyanide concentration limit is 50 µg/L. The most toxic form of cyanide is hydrogen cyanide. Hydrogen cyanide boils at only 25,6°C (room temperature), which means that it is extremely volatile (Dash et al., 2009; www.chem.uoa.gr).

The increasing industrial activity can easily cause the accumulation of large amounts of cyanides in water bodies and even the ground. So, new technologies have been developed in order to treat the wastewater. Many of them are based on chemical processes and have significant disadvantages. For example, they are very selective in the type of the removing pollutant. Also, they have high operating cost and produce toxic byproducts (Botz, 2001; Dash et al., 2009; Mosher & Figueroa, 1996). On the other hand, biological wastewater treatment is more environmental friendly technology, and is based on the ability of specific microorganisms to biodegrade cyanide compounds, following defined metabolic pathways. Compared with the chemical processes, the biological treatment methods have lower operating cost, are less selective in the removal of pollutants, they have better response to hydraulic spikes and do have higher quality effluents. Their main disadvantage is that they can not be applied in case of very high cyanide concentrations because of its toxicity (Botz et al., 2005; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995; Xuewen et al., 2013).

A new technology that is widely spread during the last years is the Membrane Bio-Reactors (MBR). The MBR technology combines the typical activated sludge process with micro- or ultra- filtration in order to separate the treated wastewater

from the solids (Van der Roest et al., 2002). The cyanide biological wastewater treatment using Membrane Bio-Reactors is still under investigation.

The aim of the present MSc diploma thesis mainly is the investigation of cyanide wastewater treatment using membranes (MBR). This was achieved through the operation of a pilot scale MBR system for 143 days. The pilot scale MBR system consisted of two parallel operating lines with common influent. The first operating line (MBR1) included a single aerobic bioreactor and the second (MBR2) an aerobic and an anoxic bioreactor with recirculation. The common influent was synthetic urban sewage or sewage with free cyanide concentration 1 mg/L. There were also investigated the membrane fouling in both lines, the mechanisms of cyanide degradation and the biomass activity. Except for the pilot scale system, the toxicity of free cyanide was determined through a series of batch tests using acclimatized and non-acclimatized biomass. The batch tests including non-acclimatized biomass were carried out by adding free cyanide in concentrations of 0,85 mg/L and 8,5 mg/L in the batch reactor.

The main conclusions of the pilot scale MBR system are:

- The cyanide concentration in wastewater influent was determined 0,941 mg/L and in the effluent 0,120 mg/L and 0,102 mg/L for MBR1 and MBR2, respectively. So, the total cyanide removal was 88,3% for MBR1 and 90,1% for MBR2 and the biodegradation of free cyanide reached 87,5% for MBR1 and 89,5% for MBR2. The percentage of free cyanide in treated wastewater was greater than 55% in both operation lines and the concentration of free cyanide in suspended solids was 55 µg CN/gr SS in MBR1 and 99 µg CN/gr SS in the aerobic bioreactor of MBR2 and 119 µg CN/gr SS in the anoxic bioreactor. There was no volatilization observed.
- The maximum rate of the free cyanide consumption was observed during the sNUR activity test (MBR2) was determined in 9,84 µg FCN/gr VSS/h. The consumption rates for sAUR and sOUR tests for MBR2 were almost double compared with the ones for MBR1. This indicates that the recirculation between aerobic and anoxic conditions improves the efficiency of microorganisms in the removal of cyanide.
- Both operating lines were equally effective in total COD removal (97% - 98%), before and even after the adding of 0,941 mg/L of free cyanide in the wastewater influent. However, the heterotrophic biomass activity tests (sOUR) showed 26% activity inhibition in MBR1 and 9,7% in MBR2.
- The ammonium nitrogen total removal did not change significantly for both MBR1 and MBR2 after adding cyanide to the wastewater influent (97,5% - 99,6%). On the contrary, the total removal of organic nitrogen reduced 66% for MBR1 (from 85,3% to 28,9%) and 80% for MBR2 (from 64,5% to 12,7%). So, the removal of total nitrogen was also reduced 17% for MBR1 (from 54,1% to 44,8%) and 13% for MBR2 (from 59,5% to 52,0%).

- According to the FISH analysis, big population of Eubacteria (α -, β - and γ -Proteobacteria) and Archaea was detected in both lines. On the contrary, *Pseudomonas spp.* was only a small percentage of the total population. The main population difference between the two operation lines concerned *Bacillus spp.* whose population was the 23% of the total microbial population in MBR2 and almost the 8% in MBR1. *Bacillus spp.* have the ability to biodegrade cyanide and, maybe, this is the reason why MBR2 shows better performance of MBR1 in the cyanide biodegradation.
- As far as the membrane fouling is concerned, there was no difference in the rate of permeability reduction, before and after adding 0,941 mg/L cyanide in the wastewater influent.

The main conclusions of the toxicity batch tests are:

- The inhibition percentage of nitrification ability of microorganisms was found in the range of 80,5% - 98,3% in case of adding 0,85 mg/L free cyanide. The respective percentages in case of adding 8,5 mg/L free cyanide were 83,8% - 97,2%. The inhibition of the denitrification ability was found 73%, after adding 0,85 mg FCN/L and at about 94%, after adding 8,5 mg FCN/L. The inhibition of the aerobic heterotrophic biomass was between 21,3% and 64,6% for 0,85 mg FCN/L and between 49,4% and 81,7% for 8,5 mg FCN/L.

The main conclusions of the comparison between the pilot scale MBR system (acclimatized biomass) and the toxicity batch tests (non-acclimatized biomass) are:

- The batch toxicity tests showed significant inhibition of the non-acclimatized biomass activity.
- The nitrification rate was improved for the pilot scale MBR (from 88% inhibition at batch tests becomes 18% at pilot scale).
- The denitrification efficiency was improved 10% at pilot scale, after adding free cyanide in the wastewater influent.
- The endogenous oxygen consumption did not show statistical variation, but it tended to be improved at pilot scale.
- The microscopic FISH analysis showed that in MBR2 there was significantly higher percentage of *Bacillus spp.* (23%, but only 8% in MBR1). *Bacillus spp.* has the ability to biodegrade cyanide and, maybe, this is the reason why MBR2 shows better performance of MBR1 in the cyanide biodegradation.
- The total removal of organic nitrogen reduced 66% for MBR1 and 80% for MBR2. The removal of total nitrogen was also reduced 17% for MBR1 and 13% for MBR2. Specifically, before adding 0,941 mg CN/L in wastewater influent, the concentration of organic nitrogen in it was 37 mg/L and in the

effluent was 5,8 mg/L for MBR1 and 22 mg/L for MBR2. After adding cyanide in the wastewater influent, the concentration of organic nitrogen in it was 29 mg/L and in the effluent was 14 mg/L for MBR1 and 27 mg/L for MBR2. The reduction of the organic nitrogen removal at the pilot MBR system was due to the reduction of hydrolysis that the toxicity of cyanide caused to the aerobic autotrophic biomass.

1. Εισαγωγή

Το κυάνιο αποτελεί τη χημική ένωση (σύμπλοκο) ενός ατόμου αζώτου με ένα άτομο άνθρακα και έχει την ιδιότητα να σχηματίζει άλατα και σύμπλοκα με άλλα στοιχεία, όπως το υδροκυάνιο (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009). Συναντάται στη φύση σε χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω, της παρουσίας του σε τροφές που καταναλώνουμε καθημερινά, όπως στα αμύγδαλα και στα μήλα, της αποσύνθεσης εντόμων και της δράσης ορισμένων βακτηρίων και αλγών (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995). Σε υψηλές συγκεντρώσεις συναντάται κυρίως εξαιτίας της ανθρώπινης βιομηχανικής δραστηριότητας, π.χ. της μεταλλουργίας και της βιομηχανίας πετροχημικών (Dubey and Holmes, 1995; Ebbs, 2004). Όταν η συγκέντρωση κυανίου αυξηθεί σημαντικά, αποτελεί τοξικό παράγοντα για τους ζωντανούς οργανισμούς, προκαλώντας προβλήματα στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων και αναστέλλοντας τον μεταβολισμό των περισσότερων μικροοργανισμών (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995). Η επικινδυνότητα της ύπαρξης κυανίου επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο συγκέντρωσης κυανίου στο πόσιμο νερό τα 70 (μg/L). Η τοξικότερη μορφή κυανίου είναι το υδροκυάνιο, ένωση εξαιρετικά πτητική, δεδομένου ότι το σημείο βρασμού του είναι στους 25,6°C, δηλαδή σε θερμοκρασία δωματίου (Dash et al., 2009; www.chem.uoa.gr).

Η ολοένα αυξανόμενη βιομηχανική παραγωγή μπορεί να προκαλέσει, τόσο τη συσσώρευση συγκέντρωσης κυανίου σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος, όσο και την έκλυση ποσοτήτων υδροκυανίου στην ατμόσφαιρα. Έτσι, πλήθος νέων τεχνολογιών έχουν αναπτυχθεί με στόχο την απομάκρυνση κυανίου από τα υγρά απόβλητα. Πολλές από αυτές βασίζονται σε χημικές διεργασίες που, όμως, είναι αρκετά εκλεκτικές ως προς τη χημική ένωση κυανίου που μπορούν να απομακρύνουν, έχουν σημαντικό λειτουργικό κόστος και παράγουν τοξικά παραπροϊόντα (Botz, 2001; Dash et al., 2009; Mosher & Figueroa, 1996). Αντίθετα, οι βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης κυανίου είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον, καθώς βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων μικροοργανισμών να βιοαποδομούν τις διάφορες μορφές κυανίου μέσω βιοχημικών μονοπατιών. Μάλιστα, δεν είναι τόσο εκλεκτικές ως προς τη χημική ένωση κυανίου που απομακρύνουν, ενώ ταυτόχρονα με τις ενώσεις κυανίου παρέχεται η δυνατότητα να απομακρύνονται και άλλοι ρύποι. Επίσης, το λειτουργικό κόστος των βιολογικών μεθόδων είναι χαμηλότερο, η προσαρμογή σε υδραυλικές αιχμές πιο ευέλικτη, δεν παράγονται τοξικά παραπροϊόντα και η αποτελεσματικότητά τους είναι μεγαλύτερη από οποιαδήποτε άλλη χημική διαδικασία, εξαιρουμένης της φωτόλυσης. Παρά την πληθώρα πλεονεκτημάτων της βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου, το κύριο μειονεκτήμα της αφορά στη μη δυνατότητα εφαρμογής της σε περιπτώσεις που η συγκέντρωση κυανίου είναι πολύ υψηλή (Botz et al., 2005; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995; Xuewen et al., 2013).

Μία από τις νέες τεχνολογίες που εφαρμόζονται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι τα συστήματα βιοαντιδραστήρων μεμβρανών (MBR – Membrane Bio-Reactors). Τα συστήματα αυτά συνδυάζουν το κλασικό σύστημα ενεργού ιλύος με τη διήθηση διαμέσου μεμβρανών μικροδιύλισης (MF) ή υπερδιύλισης (UF) (Van der Roest et al., 2002). Η βιολογική απομάκρυνση κυανίου, πολύ δε περισσότερο ο συνδυασμός της με συστήματα MBR, βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο. Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι ο συνδυασμός βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου με χρήση βιοαντιδραστήρα μεμβρανών.

Πιο συγκεκριμένα, στόχοι της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι:

- (α) η διερεύνηση της βιολογικής απομάκρυνσης ελεύθερου κυανίου συγκέντρωσης 1 mg/L από υγρά απόβλητα με την εφαρμογή συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR). Το πιλοτικό σύστημα αποτελούνταν από δύο παράλληλες γραμμές επεξεργασίας με κοινή εισροή. Η μία γραμμή επεξεργασίας περιελάμβανε μία αερόβια δεξαμενή, ενώ η άλλη γραμμή επεξεργασίας συνδυασμό αερόβιας - ανοξικής. Τα ερχόμενα στο πιλοτικό σύστημα υγρά απόβλητα ήταν συνθετικά με σύσταση που προσομοίαζε σε βιομηχανικά απόβλητα.
- (β) η σύγκριση της αποτελεσματικότητας (απόδοσης) των δύο γραμμών επεξεργασίας ως προς την απομάκρυνση του ελεύθερου κυανίου και άλλων ποιοτικών παραμέτρων. Η παρακολούθηση των χημικών και μικροβιολογικών παραμέτρων των δύο γραμμών επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε μέχρι την επίτευξη σταθερών συνθηκών στο σύστημα. Το πιλοτικό σύστημα λειτούργησε σε δύο χρονικές περιόδους, μία με μηδενική συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου στην είσοδό του και μία με επιθυμητή συγκέντρωση 1 mg/L ελεύθερου κυανίου σε αυτή.
- (γ) ο προσδιορισμός των μηχανισμών απομάκρυνσης κυανίου στο πιλοτικό σύστημα MBR.
- (δ) ο προσδιορισμός της τοξικότητας του κυανίου στη δραστηριότητα της βιομάζας μέσω πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας (batch). Η αναχαίτιση της δραστηριότητας των μικροοργανισμών υπολογίσθηκε για συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου 0,85 mg/L και 8,5 mg/L.
- (ε) η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα ασυνεχούς και συνεχούς λειτουργίας (πιλοτικό MBR).
- (στ) η εξέταση της έκφραξης των μεμβρανών στα συστήματα MBR πριν και μετά την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα.
- (ζ) η σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά στοιχεία που αφορούν, τόσο στην τοξικότητα του κυανίου σε βιομάζα λυμάτων, όσο και στη βιολογική επεξεργασία κυανιούχων αποβλήτων μέσω συστημάτων MBR.

Έτσι, λοιπόν, η βιβλιογραφική ανασκόπηση και τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών καταγράφηκαν σε 5 (πέντε) συνολικά κεφάλαια. Συνοπτικά,

- (α) στο Κεφάλαιο 2 καταγράφονται οι βασικότερες πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες του ελεύθερου κυανίου, τις «βιοχημικές οδούς» μέσω των οποίων καταναλώνεται από κάποιους μικροοργανισμούς και την αναχαίτιση που προκαλεί στις βιολογικές διεργασίες των υπολοίπων. Επίσης, αναλύονται οι μέθοδοι απομάκρυνσης κυανίου από τα υγρά απόβλητα, με έμφαση στις βιολογικές μεθόδους. Ακόμη, γίνεται συνοπτική αναφορά στη σχετική με το κυάνιο νομοθεσία στην Ελλάδα και τον κόσμο και, τέλος, αναφέρονται ερευνητικές εφαρμογές βιο-αποδόμησης των κυανιούχων αποβλήτων με χρήση αντιδραστών μεμβρανών.
- (β) στο Κεφάλαιο 3 πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση των γενικών χαρακτηριστικών των βιοαντιδραστών μεμβρανών, των μηχανισμών έμφραξής τους και των μεθόδων περιορισμού αυτής.
- (γ) στο Κεφάλαιο 4 περιγράφεται αναλυτικά η λειτουργία του πιλοτικού συστήματος μεμβρανών που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και το πειραματικό πρωτόκολλο που εφαρμόστηκε για την πραγματοποίηση των δοκιμών δραστηριότητας της βιομάζας και των πειραματικών αναλύσεων.
- (δ) στο Κεφάλαιο 5 αναλύονται λεπτομερώς τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στο πιλοτικό σύστημα MBR και στις δοκιμές τοξικότητας του ελεύθερου κυανίου σε «μη εγκλιματισμένη» βιομάζα. Αυτά συγκρίνονται μεταξύ τους, αλλά και με τα αποτελέσματα των διαφόρων βιβλιογραφικών αναφορών που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3.
- (ε) στο Κεφάλαιο 6 καταγράφονται επιγραμματικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το Κεφάλαιο 5.

2. Κυάνιο και Υγρά Απόβλητα

2.1 Το κυάνιο στο περιβάλλον και στα λύματα

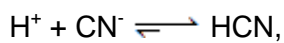
Το κυάνιο (CN^-) είναι ένα ανιόν, το οποίο αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και ένα άτομο αζώτου, συνδεδεμένα μεταξύ τους με τριπλό μοριακό δεσμό ($C\equiv N$) (ATSDR, 2006). Σε κάποιες μορφές του, το κυάνιο είναι πολύ δραστικό και μπορεί να αποτελέσει τοξινή ταχείας δράσης. Όταν ενώνεται με μέταλλα ή οργανικές ενώσεις, σχηματίζει απλά ή περίπλοκα άλατα και σύμπλοκα, τα πιο συνηθισμένα από τα οποία είναι το υδροκυάνιο, το κυανιούχο νάτριο και το κυανιούχο κάλιο (Dash et al., 2009).

Το κυάνιο που συναντάται στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να έχει φυσική προέλευση. Παράγεται από τα κυανογενή βακτήρια, τα κυανογενή άλγη, κάποιους παθογόνους μύκητες και, επίσης, εκλύεται στο περιβάλλον κατά την αποσύνθεση κάποιων καρπών (π.χ. αμύγδαλα, κάσιους, κασάβα, μήλο, ροδάκινο, βερίκοκο, μούσμουλα, φασόλια γίγαντες) και εντόμων (π.χ. σαρανταποδαρούσες, σκαθάρια, πεταλούδες) (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995). Παρόλη την πληθώρα των φυσικών πηγών κυανίου, η ανθρωπογενής δραστηριότητα, και συγκεκριμένα η διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον, είναι η κύρια αιτία έκλυσης κυανίου σε αυτό. Τέτοια απόβλητα προέρχονται από την καύση πλαστικών, καπνογόνα, βιομηχανίες πετροχημικών, βιομηχανίες παραγωγής συνθετικών ινών, φαρμακοβιομηχανίες, βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων και εντομοκτόνων, γαλβανιστήρια, αλλά και από τη βιομηχανία της μεταλλουργίας (Dubey and Holmes, 1995; Ebbs, 2004). Σύμφωνα με την ATSDR (2006) της Ατλάντα των Η.Π.Α., η παραγωγή υδροκυανίου για το 2003 ήταν 916 εκατομμύρια κιλά στις Η.Π.Α.

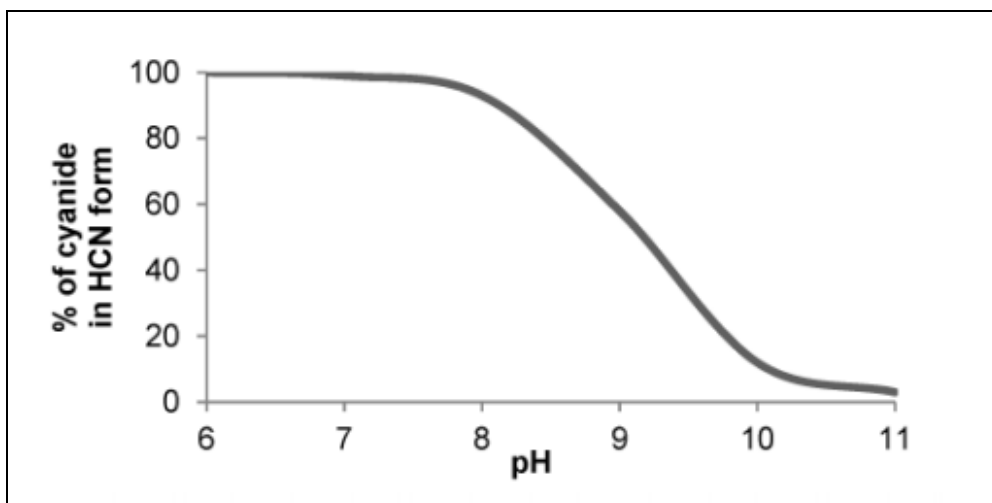
Ο άνθρωπος μπορεί να εκτεθεί στο κυάνιο μέσω της αναπνοής, του πόσιμου νερού, του φαγητού, του δέρματος, αλλά και του καπνίσματος. Όταν το κυάνιο εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό, ένα μέρος του θα εισέλθει στην κυκλοφορία του αίματος και θα μετατραπεί σε θειοκυάνιο. Στη συνέχεια, θα αποβληθεί από τον οργανισμό μέσω της ουρίας. Το υπόλοιπο μικρό μέρος του θα μετατραπεί σε διοξειδίο του άνθρακα και θα εκπνευστεί από τους πνεύμονες. Τα συμπτώματα που επιφέρει το κυάνιο όταν εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ίδια, είτε αυτό εισπνέεται, είτε καταπίνεται (ATSDR, 2006). Σε έκθεση μικρής διάρκειας και χαμηλής συγκέντρωσης (της τάξης των 0,05 mg/dL αίματος), το κυάνιο προκαλεί ερεθισμούς στα μάτια, απότομη αύξηση της αναπνοής, τρέμουλο και άλλες νευρολογικές επιπτώσεις (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009). Η μακροχρόνια έκθεση σε κυάνιο ή η βραχυχρόνια έκθεση σε υψηλή συγκέντρωση κυανίου (της τάξης των 0,05 mg/dL αίματος) προκαλεί απώλεια βάρους, νευρικές βλάβες, ακόμη και θάνατο (ATSDR, 2006; Dash et al., 2009). Μάλιστα, έχουν σημειωθεί θάνατοι ανθρώπων που εκτέθηκαν σε 546 ppm κυανίου για 10 λεπτά της ώρας, ενώ όσοι καταναλώσουν μικρή ποσότητα κυανίου για μικρό διάστημα είναι αναγκαίο να πάρουν αντίδοτο, ειδάλλως θα επέλθει θάνατος (ATSDR, 2006). Η

δερματική επαφή με ουσίες που περιέχουν κυάνιο μπορεί να προκαλέσουν ερεθισμούς και πληγές (Dash et al., 2009).

Μια από τις συνηθέστερες μορφές κυανίου, το υδροκυάνιο (HCN), είναι άχρωμο, αέριο ή υγρό, με οσμή που μοιάζει με αυτή του αμυγδάλου και μπορεί να γίνει εξαιρετικά εύφλεκτο όταν εκτίθεται σε φωτιά, θερμότητα ή οξειδωτικά. Όλες οι μορφές κυανίου είναι τοξικές σε υψηλές συγκεντρώσεις, αλλά το υδροκυάνιο είναι η τοξικότερη μορφή (Dash et al., 2009). Το υδροκυάνιο και άλλες κυανιούχες πτητικές ενώσεις είναι δυνατόν να εκλυθούν στον αέρα, ως αποτέλεσμα των αερίων εκπομπών βιομηχανιών γαλβανίσματος, κτηρίων, καραβιών και εξαιτίας της ατελούς καύσης ουσιών που περιέχουν άζωτο (Dubey and Holmes, 1995). Το σημείο βρασμού του υδροκυανίου είναι στους 25,6°C (www.chem.uoa.gr). Η χημική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης κυανίου και υδροκυανίου σε ένα διάλυμα δίνεται από την Εξίσωση (2.1) και εξαρτάται άμεσα από το pH, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1. Όταν το pH είναι χαμηλό, η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα δεξιά, δηλαδή υπάρχει μέγιστη συγκέντρωση HCN, ενώ όταν το pH είναι υψηλό, η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα αριστερά, με σχηματισμό ιόντων υδρογόνου και κυανίου (Χατζηγιάννου, 1972). Είναι, λοιπόν, επιθυμητό, προκειμένου να υπάρχει υψηλή συγκέντρωση του ελεύθερου κυανίου και όχι του τοξικού υδροκυανίου στο διάλυμα, το pH του να διατηρείται σε υψηλές τιμές και η θερμοκρασία διαλύματος να είναι χαμηλή.



$$pK = 9,21 \quad (2.1)$$



Σχήμα 2.1: Συγκέντρωση κυανίου και υδροκυανίου σε διάλυμα για διάφορες τιμές του pH (Santos et al., 2013)

Μια άλλη συνήθης μορφή κυανίου είναι το θειοκυάνιο (SCN⁻). Παρόλο που το θειοκυάνιο είναι λιγότερο τοξικό από το κυάνιο, μπορεί να προκαλέσει

προβλήματα στο θυρεοειδή αδένα, παρεμποδίζοντάς τον να παράξει τις ορμόνες που είναι απαραίτητες για τη σωστή λειτουργία του ανθρώπινου σώματος. Παράγεται από τον ανθρώπινο οργανισμό, όταν εισέρχεται σε αυτόν κυάνιο. Μπορεί να εκλυθεί στη φύση τόσο από φυσικές πηγές, δηλαδή φρούτα και λαχανικά (μουστάρδα, λάχανο), όσο και από ανθρωπογενείς (μεταλλουργία, φαρμακοβιομηχανία, υφάσματα) (ATSDR, 2006).

Στο υδάτινο και εδαφικό περιβάλλον το κυάνιο μπορεί να συναντάται με πολλές μορφές, όπως υδροκυάνιο, άλατα (π.χ. NaCN και KCN) και μεταλλικά σύμπλοκα (π.χ. $Zn(CN)_2^0$). Το κυάνιο σπάνια απορροφάται ή παραμένει στο έδαφος, επομένως, παραμένει στην υγρή φάση και σχηματίζει σύμπλοκα με άλλα μέταλλα που περιέχονται στα λύματα, όπως με τον σίδηρο (Fe), το χαλκό (Cu), το νικέλιο (Ni) και τον ψευδάργυρο (Zn). Παρόλο που τα άλατα κυανίου, δηλαδή το κυανιούχο νάτριο και κάλιο, δίστανται εύκολα και σχηματίζουν CN^- και HCN σε ουδέτερο pH, τα σύμπλοκα κυανίου – μετάλλων παρουσιάζουν γενικότερη χημική και βιολογική σταθερότητα, με τα πιο σταθερά να είναι τα σύμπλοκα κυανίου – σιδήρου ή αργύρου (Dash et al., 2009; Ebbs, 2004). Δεν παρατηρείται σημαντική οξειδωση του κυανίου λόγω φωτόλυσης από το φως του ήλιου, επειδή η ηλιακή ακτινοβολία μειώνεται με το βάθος του υδάτινου αποδέκτη (ATSDR, 2006). Εξαιρέση σε αυτό αποτελούν τα σύμπλοκα κυανίου – σιδήρου ή κοβαλτίου, όταν βρίσκονται στην επιφάνεια του αποδέκτη. Σύμφωνα με το ATSDR (2006), υπάρχουν κάποια στοιχεία που αφορούν στη βιοσυσσώρευση των σταθερών συμπλόκων κυανίου – μετάλλων από τους υδρόβιους οργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα, ψάρια που ζούσαν σε νερό παρουσία συμπλόκων κυανίου – χαλκού ή αργύρου, τα συσσωρεύσαν στους ιστούς τους σε συγκεντρώσεις 168 και 304 (μg/g), αντίστοιχα. Παρόλα αυτά δεν υπάρχει κάποιο στοιχείο για βιοσυσσώρευση κατά μήκος των τροφικών αλυσίδων. Σημειώνεται ότι, η ρύπανση του αέρα από κυάνιο, και συγκεκριμένα από το πτητικό υδροκυάνιο, είναι αμελητέα για να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο. Ο χρόνος ημιζωής του υδροκυανίου στην ατμόσφαιρα είναι 1 έως 3 χρόνια (ATSDR, 2006).

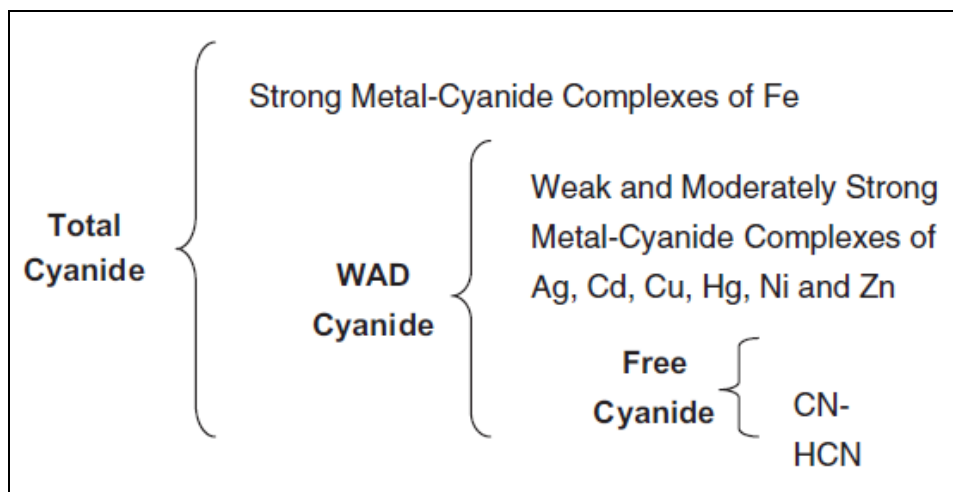
Τα διάφορα κλάσματα κυανίου κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το πόσο ισχυροί είναι οι δεσμοί μεταξύ κυανίου και μετάλλου στα σύμπλοκά τους (Dash et al., 2009). Τα κλάσματα των ενώσεων κυανίου μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι τα ακόλουθα:

- το ελεύθερο κυάνιο. Αποτελεί τις πιο τοξικές μορφές κυανίου, που είναι η ρίζα κυανίου (CN^-) και το υδροκυάνιο (HCN) (Dash et al., 2009).
- τα σύμπλοκα κυανίου με μέταλλα (Τριανταφυλλίδης, 2003).
- τα ασθενή κυανιούχα σύμπλοκα μετάλλων μαζί με το ελεύθερο κυάνιο αποτελούν το WAD (Weak Acid Dissociable). Η κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνει τις κυανιούχες ενώσεις που αποδίδουν CN^- και HCN, δηλαδή ελεύθερο κυάνιο, σε pH περίπου 4,5 (www.cyanidecode.gr). Τέτοιες ενώσεις είναι τα διιστάμενα σε ασθενή οξέα σύμπλοκα του κυανίου

(Τριανταφυλλίδης, 2003). Επίσης, στο WAD συμπεριλαμβάνονται σύμπλοκα μετάλλων όπως το κάδμιο, ο χαλκός, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος και ο άργυρος και άλλες ενώσεις με χαμηλές σταθερές διάστασης (www.cyanodecode.org; Botz et al., 2005). Σημειώνεται ότι, παρόλο που το θειοκυάνιο (SCN) ανήκει σε αυτή την κατηγορία, πολλές φορές θεωρείται ξεχωριστή κατηγορία από μόνο του (Dash et al., 2009).

- το SAD (Strong Acid Dissociable). Τέτοια σύμπλοκα περιέχουν μέταλλα όπως το κοβάλτιο, ο χρυσός, ο σίδηρος και η πλατίνα (Dash et al., 2009).
- το κυάνιο σε οργανική μορφή, με την ονομασία «νιτρίλια», όπως ακρυλονιτρίλιο και προπιονιτρίλιο (Dash et al., 2009).

Το σύνολο του ελεύθερου κυανίου, του WAD και των ισχυρών συμπλόκων κυανίου – σιδήρου, κοβαλτίου, χρυσού και πλατίνας αποτελεί το ολικό κυάνιο. Από αυτό, εξαιρούνται οι ενώσεις που περιέχουν τη ρίζα (CNO⁻) και τη ρίζα θειοκυάνιο (SCN⁻) (www.cyanodecode.org; Botz et al., 2005). Σύμφωνα με το International Cyanide Management Code for the Gold Mining Industry (www.cyanodecode.org), η συγκέντρωση του κυανίου εργαστηριακά προσδιορίζεται από τη μέτρηση του ολικού κυανίου, του WAD και του ελεύθερου κυανίου. Κάθε κλάσμα προσδιορίζεται στο εργαστήριο με διαφορετική μέθοδο. Σε κάθε περίπτωση, το ολικό κυάνιο έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη ή ίση από το WAD και αυτό μεγαλύτερη ή ίση από το ελεύθερο κυάνιο. Με άλλα λόγια, το ολικό κυάνιο περιλαμβάνει το WAD και το WAD περιλαμβάνει το ελεύθερο κυάνιο (Botz et al., 2005). Η σχηματική αναπαράσταση όλων των παραπάνω παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Κλάσματα ολικού κυανίου (Botz et al., 2005)

Επίσης, στο Σχήμα 2.2 φαίνεται ότι, εκτός από το WAD, το ολικό κυάνιο περιλαμβάνει και τα μη τοξικά σύμπλοκα σιδήρου – κυανίου ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ και $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) (Botz et al., 2005). Η τοξικότητα των διαφόρων μορφών κυανίου εξαρτάται από τους χημικούς δεσμούς, τη σταθερότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα

στους εκτιθέμενους μικροοργανισμούς και ζώα. Για παράδειγμα, τα σύμπλοκα $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ και $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ είναι εξαιρετικά σταθερά, με αποτέλεσμα η χημική συμπεριφορά τους να είναι εντελώς διαφορετική από τις ελεύθερες μορφές κυανίου (Dubey and Holmes, 1995). Έτσι, προκύπτει ότι ο πιο αντιπροσωπευτικός δείκτης της ποιότητας του δείγματος είναι το WAD, επειδή περιλαμβάνει τις τοξικές μορφές του κυανίου, όπως τις ελεύθερες ρίζες κυανίου (ελεύθερο κυάνιο) και ασθενή κυανιούχα σύμπλοκα μετάλλων (Botz et al., 2005).

Ο πλήρης χαρακτηρισμός ενός κυανιούχου δείγματος περιλαμβάνει τις μετρήσεις του pH, των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS), του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP), του ολικού κυανίου, του WAD, του θειοκυανίου (SCN^-), των κυανικών (OCN^-), της αμμωνίας, των νιτρωδών, των νιτρικών και κάποιων βασικών μετάλλων, όπως χαλκού, σιδήρου, νικελίου και ψευδαργύρου (Botz et al., 2005). Τα συνηθέστερα σύμπλοκα κυανίου με μέταλλα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 2.1: Ελεύθερο κυάνιο και τα συνηθέστερα κυανιούχα σύμπλοκα μετάλλων (Botz et al., 2005)

Ελεύθερο κυάνιο	Σύμπλοκα Χαλκού	Σύμπλοκα σιδήρου	Σύμπλοκα Νικελίου	Σύμπλοκα ψευδαργύρου
H ₂ CN	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	NiCN^+	ZnCN^+
CN^-	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Zn}(\text{CN})_2^0$
	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$		$\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$	$\text{Zn}(\text{CN})_3^-$
				$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$
				$\text{Zn}(\text{CN})_5^{3-}$

2.2 Βιοχημεία του κυανίου και αναχαίτιση βιολογικών διεργασιών

Όταν απαντάται σε σημαντικές συγκεντρώσεις, το κυάνιο είναι υπεύθυνο για την αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών ενός βιολογικού συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Daigger and Sadick, 1997; Di Fabio, 2012; Dubey and Holmes, 1995; Fox et al., 2006; Geraldi, 2002; Gernaey et al., 1999; Han et al., 2014; Han et al., 2013; Inglezakis et al., 2015; Kim and Kim, 2003; Kim et al., 2008; Mekuto, 2004; Neufeld et al., 1986; Neufeld et al., 1984; Shan et al., 2014). Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν μικροοργανισμοί οι οποίοι καταναλώνουν το κυάνιο, με στόχο την επίτευξη της μεταβολικής τους δραστηριότητας. Τα παραπάνω φαινόμενα αναπτύσσονται λεπτομερέστερα στα Εδάφια 2.2.1 και 2.2.2 που ακολουθούν.

2.2.1 Κυάνιο και αναχαίτιση βιολογικών διεργασιών

Σε ότι αφορά στη δράση του κυανίου στους μικροοργανισμούς, αποτελεί ισχυρό αναστολέα της ανάπτυξης και του κυτταρικού μεταβολισμού, συμπεριλαμβανομένης της αναπνοής και του μεταβολισμού αζώτου και φωσφόρου. Επίσης, αναστέλλει την οξειδάση του κυτοχρώματος των μιτοχονδρίων, την καταλάση, υπεροξειδάση, τυροσινάση των κυττάρων και την οξειδάση και φωσφατάση του ασκορβικού οξέος. Παραδείγματος χάριν, η οξειδάση του κυτοχρώματος αναστέλλεται τελείως με προσθήκη 33 nM κυανίου. Γενικά, είναι αποδεκτό ότι το κυάνιο αναστέλλει την ενζυμική δράση μέσω της δέσμευσής του στους συμπαράγοντες των μετάλλων στα μεταλλοένζυμα. Το κυάνιο αντιδρά με τον τρισθενή σίδηρο που περιέχεται στην οξειδάση του κυτοχρώματος των μιτοχονδρίων, παρεμποδίζοντας περαιτέρω οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Έτσι, εμποδίζονται οι ιστοί από το να χρησιμοποιήσουν οξυγόνο, ειδικά στα κύτταρα του κεντρικού νευρικού συστήματος, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο του οργανισμού (Dubey and Holmes, 1995).

Πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την αναχαίτιση της νιτροποίησης λόγω της παρουσίας κυανίου σε υγρά απόβλητα. Οι Neufeld et al. πραγματοποίησαν το 1984 μια έρευνα για λογαριασμό της EPA των ΗΠΑ, στο οποίο διερεύνησαν την επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων τοξικών ουσιών, μεταξύ αυτών και του κυανίου, στη νιτροποιητική ικανότητα και στις σταθερές της κινητικής Monod των μικροοργανισμών παρακείμενου συστήματος ενεργού ιλύος που επεξεργαζόταν απόβλητα βιομηχανίας κοκ. Προέκυψε, λοιπόν, το συμπέρασμα, ότι το ελεύθερο κυάνιο είναι η τοξικότερη χημική ένωση σε σύγκριση με άλλες μορφές κυανίου (σύμπλοκα κυανίου και θειοκυάνιο) και άλλες οργανικές ενώσεις (φαινόλες (phenol), οξέα πίσσας (coal tar acids), 2,3,6 – TMP (2,3,6 - Trimethylphenol), 2 αιθυλοπυριδίνης (2-ethylpyridine), 2,4,6 – TMP (2,4,6 - Trimethylphenol)) που εξετάστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα συνοψίστηκαν στον Πίνακα 2.2. Ο όρος «Shoulder Value» που αφορά στον Πίνακα 2.2 ορίστηκε από τους Neufeld et al. (1984) ως η τιμή της συγκέντρωσης της τοξικής ουσίας, κάτω από την οποία δεν παρατηρείται αναχαίτιση της νιτροποίησης, ενώ πάνω από αυτή, η αναχαίτιση της νιτροποίησης είναι ραγδαία. Σημειώνεται ότι μόνο στην περίπτωση του ελεύθερου κυανίου δεν παρατηρήθηκε «Shoulder Value».

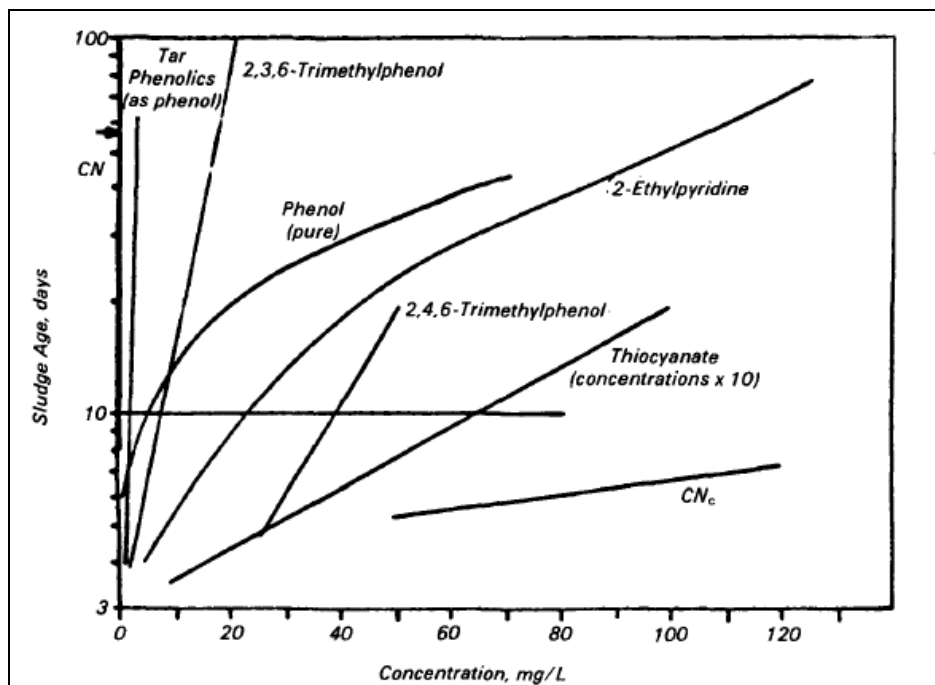
Από την ίδια έρευνα προέκυψε και το Σχήμα 2.3, το οποίο απεικονίζει τη συσχέτιση της συγκέντρωσης των διαφόρων τοξικών ενώσεων με την ηλικία της ιλύος, ώστε να εξασφαλίζεται συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 10 mg/L στην έξοδο. Στο ίδιο Σχήμα, στον άξονα των τετμημένων δίνεται η συγκέντρωση της τοξικής ουσίας και στον άξονα των τεταγμένων η ηλικία της ιλύος. Έτσι, κάθε καμπύλη συσχετίζει τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας, με την ηλικία της ιλύος που απαιτείται, ώστε να εξασφαλίζεται στην έξοδο μέγιστη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 10 mg/L. Για παράδειγμα, αν η ιλύς έχει ηλικία 10 ημέρες, τότε η μέγιστη συγκέντρωση συμπλόκων κυανίου (CN_c) που μπορεί να

επεξεργασθεί το σύστημα, ώστε να εξασφαλίζεται μέγιστη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 10 mg/L στην έξοδο, είναι 190 mg/L.

Πίνακας 2.2: «Shoulder Values» της τοξικότητας διαφόρων χημικών ενώσεων για pH = 8 (Neufeld et al., 1984)

Ένωση	V_{max} (gr NH ₃ /gr VSS/d)	K_m (mg NH ₃ /L)
Ελεύθερο κυάνιο	Τοξικό σε όλες τις συγκεντρώσεις	Καμία επίδραση στο K_m
*Φαινόλη	Τοξική σε όλες τις συγκεντρώσεις	Καμία επίδραση στο K_m
*Οξέα πίσσας (4-ΑΑ Φαινόλη)	1,2 mg/L	5 mg/L
2,3,6 - TMP	4,9 mg/L	17,2 mg/L
2 - Μεθυλοπυριδίνη	10 mg/L	42 mg/L
2,4,6 - TMP	30 mg/L	50 mg/L
Fe(CN) ₆ ⁻³	80 mg/L	Καμία επίδραση στο K_m
SCN ⁻	236 mg/L	Καμία επίδραση στο K_m

* Η αναχίτηση της νιτροποίησης είναι ανάλογη των [CN]⁻³ και [φαινόλη]^{0,5}; το ελεύθερο κυάνιο είναι εξαιρετικά τοξικότερο από τη φαινόλη



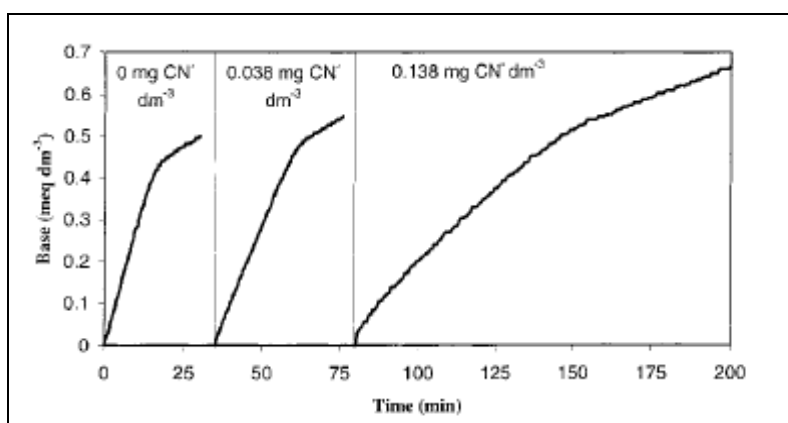
Σχήμα 2.3: Συσχέτιση συγκέντρωσης τοξικών ενώσεων και ηλικίας ιλύος, ώστε να εξασφαλίζεται συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 10 mg/L στην έξοδο (Neufeld et al., 1984)

Οι αντίστοιχες τιμές για τις υπόλοιπες τοξικές χημικές ενώσεις έχουν καταγραφεί από τους Neufeld et al. (1984) και φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Μέγιστη συγκέντρωση τοξικών ενώσεων που εξασφαλίζει συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 10 mg/L στην έξοδο, για ηλικία λάσπης 10 ημέρες και pH 8 (Neufeld et al., 1984)

Ένωση	Συγκέντρωση (mg/L)
Ελεύθερο κυάνιο	0,11
*Φαινόλη	1,7
*Οξέα πίσσας (4-ΑΑ Φαινόλη)	5,5
2,3,6 - TMP	7,8
2 – Μεθυλοπυριδίνη	22
2,4,6 - TMP	39
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	190
SCN^-	660

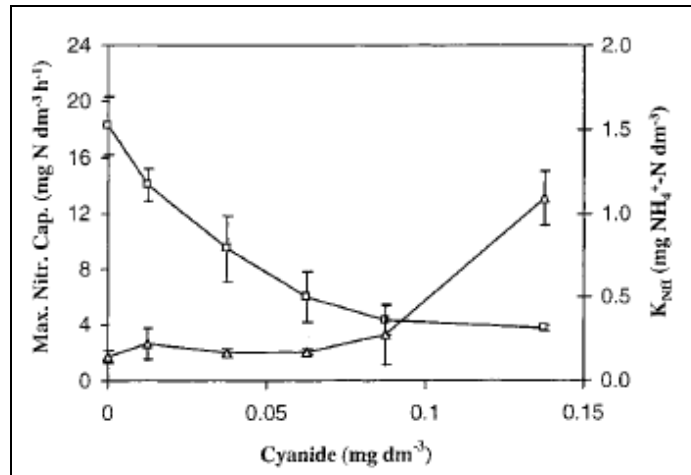
Το 1999 οι Germaey et al. πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων προσθέτοντας κυάνιο σε ενεργό ιλύ, με στόχο να διερευνήσουν την τοξικότητά του. Και σε αυτή την έρευνα χρησιμοποιήθηκαν κινητικές Monod.



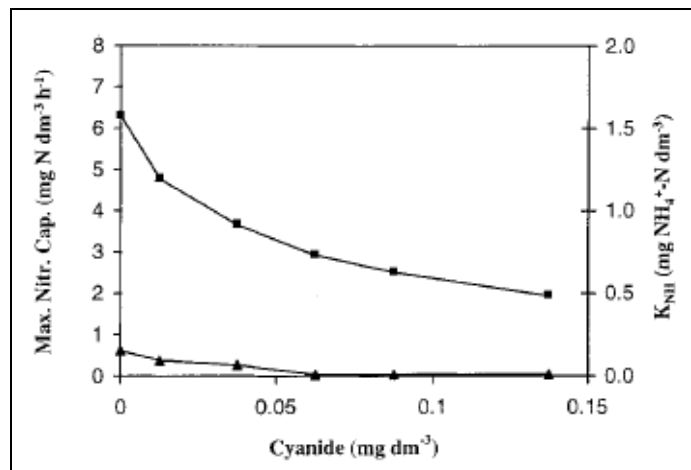
Σχήμα 2.4: Αναχαίτιση νιτροποίησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου σε αστικά λύματα (Germaey et al., 1999)

Τα αποτελέσματα της έρευνας παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.4 και δείχνουν ότι, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου από 0 mg/L σε 0,138 mg/L, τόσο μειώνεται η νιτροποιητική ικανότητα των μικροοργανισμών.

Στο Σχήμα 2.5 δίνεται η νιτροποιητική ικανότητα για συγκεντρώσεις κυανίου 0,063 mg/L και 0,138 mg/L, αντίστοιχα. Ο εκτιμώμενος συντελεστής ημικορεσμού K_{NH} ποικίλει μεταξύ των τιμών 10% και 66% για συγκεντρώσεις κυανίου 0,063 mg/L και 0,088 mg/L, αντίστοιχα. Συνολικά, φαίνεται και εδώ ότι, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου, τόσο αναχαιτίζεται η μέγιστη νιτροποιητική ικανότητα των μικροοργανισμών και, παράλληλα, αυξάνεται η τιμή του συντελεστή ημικορεσμού της εξίσωσης Monod K_{NH} .



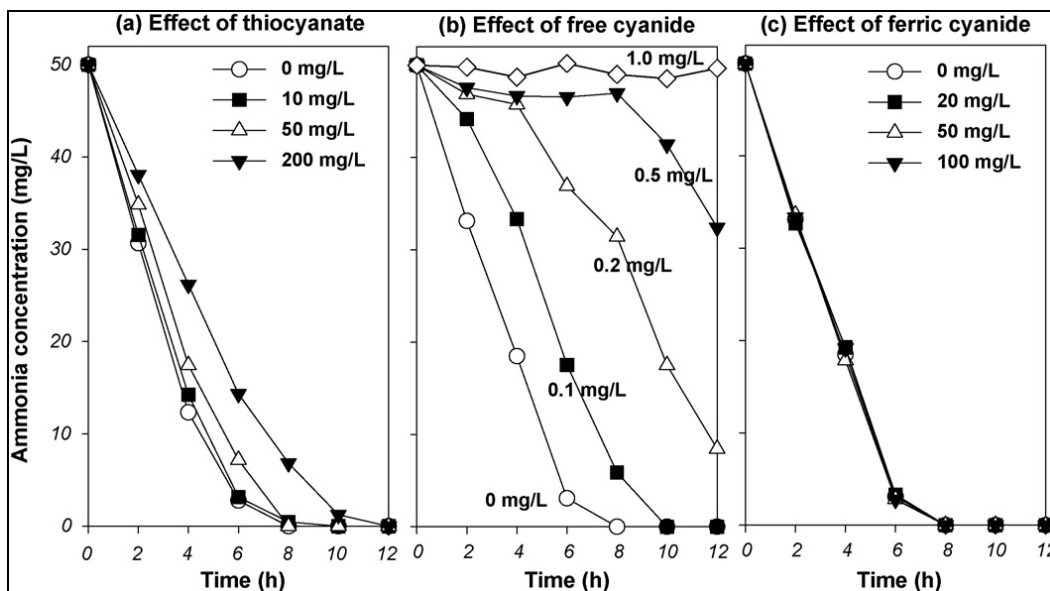
Σχήμα 2.5: Νιτροποιητική ικανότητα για διαφορετικές συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου και εκτίμηση του συντελεστή K_{NH} σε αστικά λύματα (συμβολισμός νιτροποιητικής ικανότητας με κουτάκια και του συντελεστή K_{NH} με τριγωνάκια) (Gernaey et al., 1999)



Σχήμα 2.6: Διακύμανση της νιτροποιητικής ικανότητας του συστήματος της ενεργού ιλύος για διαφορετικές συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου και εκτίμηση του συντελεστή K_{NH} σε ιλύ από ΕΕΛ νοσοκομείου (συμβολισμός νιτροποιητικής ικανότητας με κουτάκια και του συντελεστή K_{NH} με τριγωνάκια) (Gernaey et al., 1999)

Σε ενεργό ιλύ που επεξεργαζόταν υγρά απόβλητα νοσοκομείου, παρατηρήθηκαν παρόμοια αποτελέσματα σε ότι αφορά στη μέγιστη νιτροποιητική ικανότητα των μικροοργανισμών (Gerbaey et al., 1999). Η μοναδική διαφοροποίηση αφορούσε στον συντελεστή K_{NH} , ο οποίος σε αυτή την περίπτωση δεν ξεπέρασε την τιμή των 0,2 mg NH_4-N/L και δεν έδειξε να αυξάνεται, αυξανόμενης της συγκέντρωσης κυανίου. Τα αποτελέσματα που αφορούν τα υγρά απόβλητα νοσοκομείου φαίνονται στο Σχήμα 2.6.

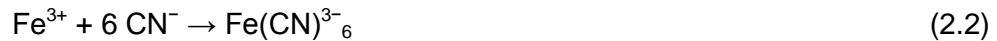
Οι Kim et al. (2008) μελέτησαν την επίδραση του ελεύθερου κυανίου και διαφόρων μορφών κυανιούχων ενώσεων (θειοκυανίου και συμπλόκου σιδήρου – κυανίου) στη νιτροποιητική ικανότητα των μικροοργανισμών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7 (a), το θειοκυάνιο φαίνεται να αναστέλλει τη νιτροποίηση για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 200 mg/L, αλλά αυτό μάλλον συνέβαινε λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης αμμωνίας που προήλθε από την βιο-αποδόμησή του. Επίσης, σε ότι αφορά στο ελεύθερο κυάνιο, στο Σχήμα 2.7 (b) φαίνεται ότι τα 0,1 mg/L ελεύθερου κυανίου μείωσαν ελάχιστα τον αρχικό ρυθμό νιτροποίησης. Παρόλα αυτά, τα 50 mg/L αρχικής συγκέντρωσης αμμωνίας μπορούν εύκολα να νιτροποιηθούν σε 10 ώρες. Αντίθετα, η συγκέντρωση των 0,2 mg/L ελεύθερου κυανίου, προκάλεσε υστέρηση στην έναρξη της νιτροποίησης. Όσο η συγκέντρωση κυανίου αυξανόταν, τόσο αυξανόταν και η υστέρηση που παρουσιαζόταν στη νιτροποιητική διαδικασία. Μάλιστα, για συγκέντρωση κυανίου 1 mg/L, η νιτροποίηση εμφάνισε πλήρη αναχαίτιση.



Σχήμα 2.7: Νιτροποιητική ικανότητα μικροοργανισμών για διαφορετικές μορφές κυανίου (Kim et al., 2008)

Η επίδραση του συμπλόκου σιδήρου – κυανίου στη νιτροποίηση φαίνεται, επίσης, στο Σχήμα 2.7 (c). Παρατηρείται ότι η επίδρασή του στη νιτροποιητική διαδικασία είναι μηδαμινή για συγκεντρώσεις έως 100 mg/L. Κάτι τέτοιο

πιθανότατα οφείλεται στη σταθερότητα του συμπλόκου αυτού, σε αντίθεση με την αστάθεια που παρουσιάζει ως ένωση το ελεύθερο κυάνιο, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 2.2 (Kjeldsen, 1999).



Οι Neufeld et al. (1986) κατέληξαν σε παρόμοια συμπεράσματα, παρατηρώντας ότι η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου 0,11 mg/L είναι η μέγιστη που μπορεί να επιτρέψει τη διεργασία νιτροποίησης.

Οι Daigger and Sadick (1997) παρατήρησαν ότι συγκέντρωση κυανίου 0,1 mg/L – 0,2 mg/L απομείωσε τη μέγιστη νιτροποιητική ικανότητα περίπου κατά 50%. Έτσι, σίγουρα υπήρχε και αρνητική επίδραση στην απόκριση του συστήματος στη νιτροποίηση (Fox et al., 2006).

Ο Gerardi (2002) αναφέρει ως «κατώφλι» συγκέντρωσης κυανίου για τοξικότητα στη νιτροποίηση τα 0,5 mg/L.

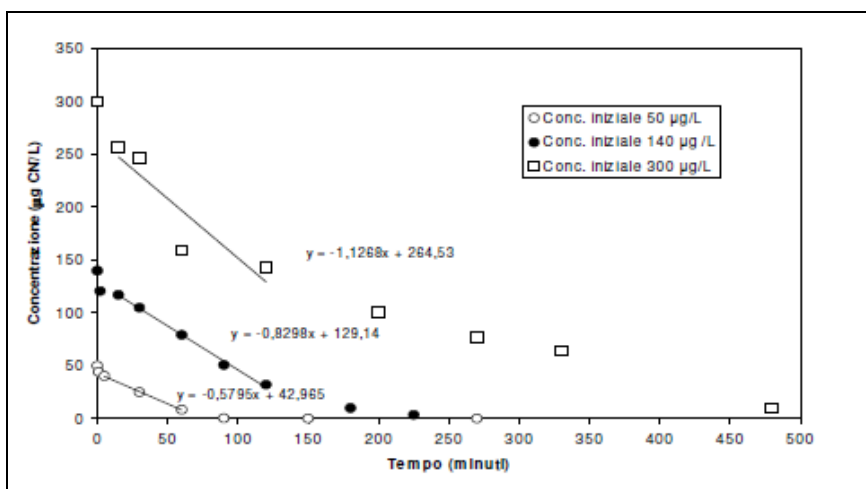
Οι Kim and Kim (2003) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης κυανίου σε τιμές μεγαλύτερες του 0,5 mg/L προκάλεσαν αυξημένο αφρισμό και μείωσαν τη μικροβιακή δραστηριότητα της ενεργού ιλύος στη δεξαμενή αερισμού. Τότε, η λειτουργία της εγκατάστασης απέτυχε, λόγω της κακής συμπεριφοράς των μικροοργανισμών σε συμπύκνωση και διαύγαση.

Ο Mekuto (2004), στην προσπάθειά του να απομονώσει βακτήρια που βιοαποδομούσαν το κυάνιο και να τα εισάγει σε σύστημα που νιτροποιεί και απονιτροποιεί, παρατήρησε ότι η διαδικασία της νιτροποίησης από τα AOB (ammonia-oxidising bacteria) αναστέλλεται με μόλις 1 mg/L κυάνιο στην είσοδο. Αντίθετα, η νιτροποίηση που πραγματοποιούνταν από τα CDB (cyanide-degrading bacteria) δεν έδειξε να αναχαιτίζεται για συγκέντρωση κυανίου μέχρι και 8 mg/L.

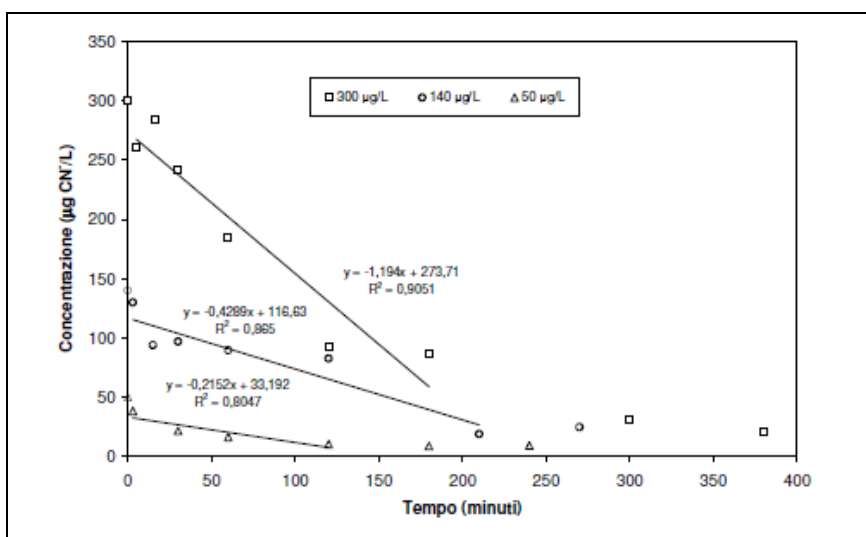
Η Silvia di Fabio (2012), μελέτησε τη συμπεριφορά της βιομάζας απέναντι στο κυάνιο, πραγματοποιώντας πειράματα δραστηριότητας σε ασυνεχείς αντιδραστήρες (batch). Η βιομάζα προερχόταν από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων MBR στο Πόρτο Μαργκέρα της Βενετίας, η οποία δεχόταν απόβλητα πετροχημικών βιομηχανιών. Τα batch tests πραγματοποιήθηκαν με προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων κυανίου, συγκεκριμένα 50 μg/L, 140 μg/L και 300 μg/L, με τη συγκέντρωση των 50 μg/L να είναι η πιο αντιπροσωπευτική στα υγρά απόβλητα της περιοχής. Τα αποτελέσματα των αερόβιων πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας φαίνονται στο Σχήμα 2.8. Παρατηρείται ότι το ελεύθερο κυάνιο απομακρύνεται σχεδόν εξ ολοκλήρου εντός μιας ώρας, όταν η αρχική συγκέντρωσή του είναι 50 μg/L. Αρχικά, και σε ότι αφορά όλες τις συγκεντρώσεις κυανίου, η μείωση της συγκέντρωσης είναι ταχεία, λόγω προσρόφησης από τους μικροοργανισμούς. Στη συνέχεια, όμως, το κυάνιο μειώνεται με μικρότερο ρυθμό, λόγω του χαμηλού βαθμού βιοαποδόμησής του από τους μικροοργανισμούς και

των λιγότερων αριθμητικά κυττάρων που είναι διαθέσιμα για προσρόφηση. Έτσι, ο ρυθμός κατανάλωσης ελεύθερου κυανίου κυμαίνεται από 6 – 11 $\mu\text{g CN/gr VSS/h}$.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας υπό ανοξικές συνθήκες απεικονίζονται στο Σχήμα 2.9, όπου φαίνεται ότι, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου, τόσο αυξάνεται ο ρυθμός απομάκρυνσής του. Επίσης, όπως και στις αερόβιες συνθήκες, ο αρχικός ρυθμός κατανάλωσής του είναι αυξημένος, λόγω της προσρόφησής του από τους μικροοργανισμούς. Παρόλα αυτά, όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει από τα Σχήματα 2.8 και 2.9, η απομένουσα συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου στις ανοξικές συνθήκες είναι μεγαλύτερη, σε σύγκριση με τις αερόβιες.



Σχήμα 2.8: Batch tests με ελεύθερο κυάνιο υπό αερόβιες συνθήκες (Di Fabio, 2012)



Σχήμα 2.9: Batch tests με ελεύθερο κυάνιο υπό ανοξικές συνθήκες (Di Fabio, 2012)

Οι Han et al. (2013) μελέτησαν την αναχαίτιση που μπορούν να επιφέρουν στη νιτροποίηση τέσσερις διαφορετικοί τοξικοί: το ακρυλονιτρίλιο, το ακρυλικό οξύ, το ακετυλονιτρίλιο και το κυάνιο. Η αναχαιτιστική δράση του κυανίου στη νιτροποίηση ήταν η ισχυρότερη και, συγκεκριμένα, 50%, για αντίστοιχη δόση κυανίου 0,218 mg/gr VSS, η οποία παρατηρήθηκε σε σύστημα ενεργού ιλύος. Παρόλα αυτά, η νιτροποιητική ικανότητα του συστήματος επανήλθε, όταν το κυάνιο μειώθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η νιτροποίηση, που είχε αναχαιτιστεί από τη δόση των 4,17 mg ελεύθερου κυανίου/gr VSS για 24 ώρες, ανακτήθηκε σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95%, μετά από 10 ημέρες χωρίς κυάνιο. Προκειμένου να αντιμετωπισθεί η αναχαιτιστική δράση του κυανίου, αναπτύχθηκαν βακτήρια που καταναλώνουν κυάνιο σε έναν batch αντιδραστήρα, μέσω της σταδιακής αύξησης της συγκέντρωσης κυανίου στην είσοδο. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την επίσης σταδιακή αύξηση της αποικοδόμησης κυανίου, από 0,14 mg CN⁻/gr VSS/h σε 1,01 mg CN⁻/gr VSS/h σε 20 ημέρες.

Οι ίδιοι ερευνητές (Han et al., 2014), λειτούργησαν ένα σύστημα αερόβιου και ανοξικού αντιδραστήρα πλήρους κλίμακας, με στόχο την επεξεργασία αποβλήτων που περιείχαν ακρυλονιτρίλιο. Οι ολικές απομακρύνσεις αμμωνιακού αζώτου και TKN ήταν μηδαμινές, λόγω της αναχαίτισης της νιτροποίησης από τις τοξικές ουσίες που περιείχαν τα υγρά απόβλητα. Προκειμένου να περιοριστεί η αναχαίτιση, έγινε σταδιακή ανάπτυξη βακτηρίων, ικανών να βιοαποδομούν τις τοξικές ουσίες στον αντιδραστήρα. Έπειτα από 75 ημέρες λειτουργίας, η αναχαιτιστική επίδραση των τοξικών ενώσεων στη νιτροποίηση περιορίστηκε. Η εγκατάσταση λειτούργησε σε σταθερές συνθήκες για πάνω από 3 χρόνια. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 100 ημερών, η εισροή περιείχε 831 – 2 164 mg/L COD, 188 - 516 mg/L αμμωνιακό άζωτο, 306 - 542 mg/L TKN και 1,17 – 9,57 mg/L ολικό κυάνιο. Οι αντίστοιχες μέσες τιμές των παραμέτρων εξόδου ήταν 257 mg/L COD, 3,30 mg/L αμμωνιακό άζωτο, 31,6 mg/L TKN και 0,40 mg/L ολικό κυάνιο.

Οι οι Shan et al. (2014) διερεύνησαν την απομάκρυνση αζώτου που επιτυγχάνεται κατά τη νιτροποίηση σε απόβλητα βιομηχανίας κοκ. Έπειτα από 48 ώρες νιτροποίησης, το συνολικό άζωτο του συστήματος παρέμεινε σχεδόν το ίδιο, με την απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου είναι 91,1%. Έτσι, και λόγω της πρόσθετης αμμωνίας που παραγόταν κατά την βιοκατανάλωση κυανίου, μεταβλήθηκε και η κινητική της κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου στο σύστημα.

Τέλος, οι Inglezakis et al. (2015), μελέτησαν, μεταξύ άλλων, την τοξικότητα του κυανίου σε ιλύ από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων στο Καζακστάν. Τα batch πειράματα έγιναν μέσω του προσδιορισμού του sOUR, sAUR και sNUR στη λάσπη αυτή. Τα αποτελέσματα ανάχθηκαν στη θερμοκρασία των 20°C για λόγους σύγκρισης. Έτσι, προέκυψαν οι παρακάτω αρχικοί μέσοι ρυθμοί, χωρίς την προσθήκη κυανίου:

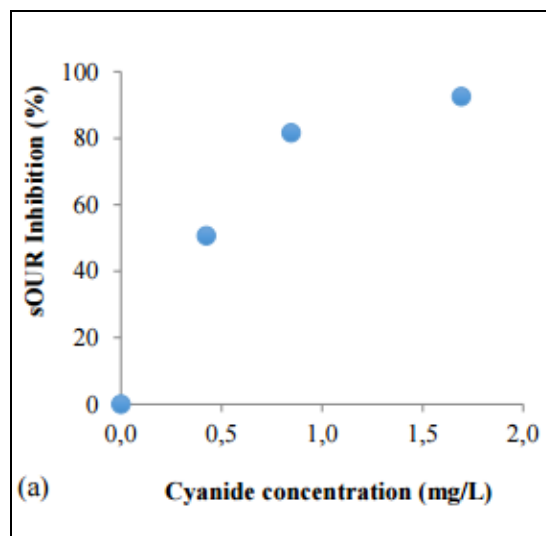
- $sOUR_{\text{endogenous}} = 4 \text{ mg O}_2/\text{gr VSS/h}$

$$sOUR_{max} = 22,7 \text{ mg O}_2/\text{gr VSS}/\text{h}$$

- $sAUR = 1,9 \text{ mg N}/\text{gr VSS}/\text{h}$
- $sNUR = 2,7 \text{ mg N}/\text{gr VSS}/\text{h}$

Στη συνέχεια προστέθηκε στην ενεργό ιλύ ελεύθερο κυάνιο, σε συγκεντρώσεις από 0,2 mg/L έως 1,7 mg/L. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 2.10 έως 2.12 που ακολουθούν.

Στο Σχήμα 2.10 φαίνεται ότι η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου 0,85 mg/L επιφέρει αναχαίτιση 82% στη δράση της αερόβιας ετεροτροφικής βιομάζας, ενώ η συγκέντρωση των 1,7 mg/L, 93% αναχαίτιση (Inglezakis et al., 2015).



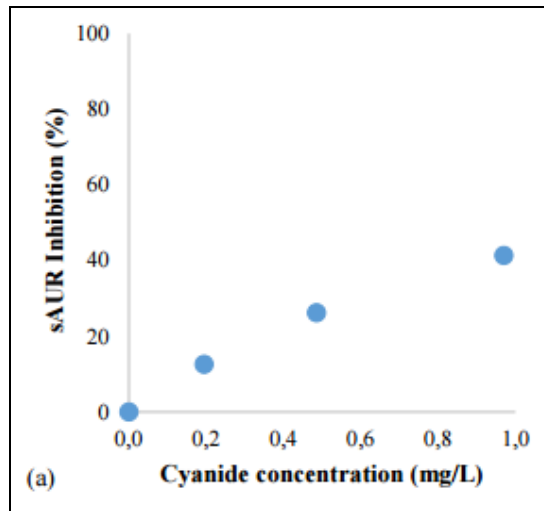
Σχήμα 2.10: Μεταβολή sOUR για διάφορες συγκεντρώσεις κυανίου (Inglezakis et al., 2015)

Στο Σχήμα 2.11 φαίνεται ότι η νιτροποίηση αναχαιτίζεται ακόμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις κυανίου. Παρόλα αυτά και, παραδόξως, η αναχαίτιση των αυτοτροφικών μικροοργανισμών είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των αερόβιων ετεροτροφικών, για παρόμοιες συγκεντρώσεις κυανίου (Inglezakis et al., 2015). Επίσης, φαίνεται ότι για συγκέντρωση κυανίου 1 mg/L, η νιτροποιητική ικανότητα των βακτηρίων αναχαιτίζεται κατά 41%.

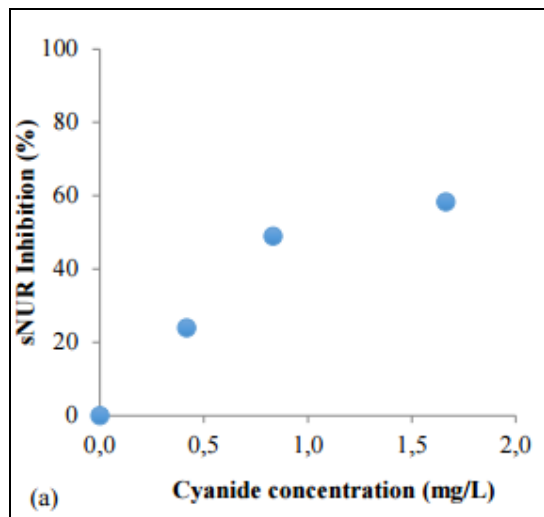
Στο Σχήμα 2.12 φαίνεται η αναχαίτιση που προκαλούν ποικίλες συγκεντρώσεις κυανίου στην τιμή του NUR. Πιο συγκεκριμένα, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις κυανίου, η αναχαίτιση είναι σημαντική. Για παράδειγμα, η προσθήκη 1,7 mg/L κυανίου, προκάλεσε 58% αναχαίτιση της απονιτροποιητικής ικανότητας της βιομάζας.

Τελικά, λαμβάνοντας υπόψη όλα πειράματα αυτά, οι Inglezakis et al. (2015) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η δράση των αερόβιων ετεροτροφικών βακτηρίων αναχαιτίζεται περισσότερο από το κυάνιο, σε σύγκριση με τη δράση των απονιτροποιητικών βακτηρίων, και αυτή με τη σειρά της, περισσότερο από

τη δράση των αυτοτροφικών βακτηρίων, όπως φαίνεται στα γραφήματα sOUR, sNUR και sAUR, αντίστοιχα. Επίσης, το κυάνιο είναι ισχυρά τοξικό για τους μικροοργανισμούς, αφού καταφέρνει να αναχαιτίσει τη δραστηριότητά τους σε ποσοστό μεγαλύτερο του 40%, και, μάλιστα, σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 2 mg/L (Inglezakis et al., 2015).



Σχήμα 2.11: Μεταβολή sAUR για διάφορες συγκεντρώσεις κυανίου (Inglezakis et al., 2015)



Σχήμα 2.12: Μεταβολή sNUR για διάφορες συγκεντρώσεις κυανίου (Inglezakis et al., 2015)

2.2.2 Βιοχημεία του κυανίου

Για πολλούς μικροοργανισμούς, το κυάνιο (CN^-) μπορεί να αποτελέσει πηγή άνθρακα και αζώτου, με αποτέλεσμα τη μετατροπή των βλαβερών για το περιβάλλον ουσιών που περιέχουν κυάνιο, σε ενέργεια, κυτταρικό υλικό και άλλα,

λιγότερο τοξικά, παραπροϊόντα (Botz et al., 2005; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995).

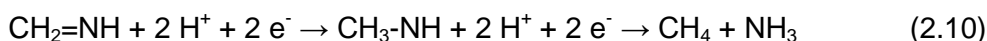
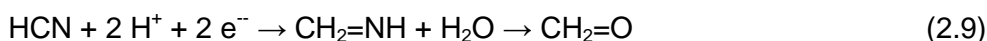
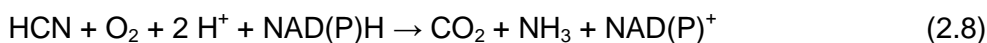
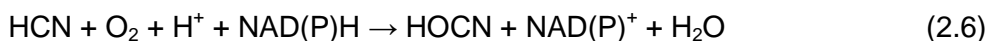
Οι κυανογενείς μικροοργανισμοί αποτοξινώνουν αυθόρμητα τον ενδοκυτταρικό σχηματισμό κυανιούχων, χρησιμοποιώντας τα μονοπάτια μεταβολισμού του κυανίου. Το αν θα χρησιμοποιηθεί ή όχι αυτή η μεταβολική οδός εξαρτάται, αντίστοιχα, από την παρουσία ή απουσία των κατάλληλων ενζύμων (Dubey and Holmes, 1995). Οι βιοχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται ανάλογα με τα ένζυμα αυτά φαίνονται στις Σχέσεις (2.3) έως (2.12) (Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995). Επισημαίνεται ότι, σε κάποιους μικροοργανισμούς, μπορεί να ακολουθηθούν παραπάνω από ένα βιοχημικά μονοπάτια κάθε φορά (Ebbs, 2004).

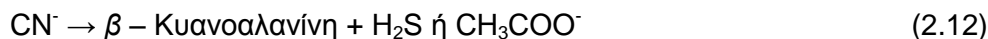


Στη Σχέση (3.2), όπου R μπορεί να είναι το υδρογόνο H.



Στη Σχέση (2.4), όπου R μπορεί να είναι υδρογόνο H. Με αντικατάσταση προκύπτει η Σχέση (2.5).





Όλες οι παραπάνω βιοχημικές αντιδράσεις ανήκουν σε συνολικά τέσσερις ομάδες «μονοπατιών» (Dash et al., 2009; Ebbs, 2004).

Η πρώτη ομάδα είναι οι υδρολυτικές αντιδράσεις που έχουν τη μορφή των Σχέσεων (2.3) και (2.4) και καταλύονται από ένζυμα όπως η κυανιούχος υδρατάση, η υδρατάση νιτριλίου, η κυανιδάση και η νιτριλάση (Dash et al., 2009). Η κυανιούχος υδρατάση συναντάται σε μύκητες, η κυανιδάση σε βακτήρια και η υδρατάση νιτριλίου και η νιτριλάση συναντώνται σε μύκητες, βακτήρια, αλλά και φυτά (Ebbs, 2004). Η δράση της υδρατάσης νιτριλίου περιγράφεται από τη γενική μορφή της Σχέσης (2.3), ενώ στην ίδια Σχέση, αν R είναι το υδρογόνο, πρόκειται για δράση της κυανιούχου υδρατάσης. Αντίστοιχα, η δράση της νιτριλάσης περιγράφεται από τη γενική μορφή της Σχέσης (2.4), ενώ στην ίδια Σχέση, αν R είναι το υδρογόνο, πρόκειται για δράση της κυανιδάσης (Dash et al., 2009). Από μεταλλάξεις που έγιναν έχει αποδειχθεί ότι η κυανιούχος υδρατάση έχει τη δραστηριότητα και της νιτριλάσης (Ebbs, 2004). Τέλος, είναι πολύ σημαντικό για κάποιους μικροοργανισμούς να παράγουν κυάνιο υδρολύοντας τις κυανιούχες ενώσεις νιτριλίου, με ρυθμό χαμηλότερο από το ρυθμό με τον οποίο βιοαποδομούν το κυάνιο. Ειδικότερα, σε ένα παρατεταμένο σύστημα, δεν θα επιτευχθεί η επιθυμητή απομάκρυνση του κυανίου από τα απόβλητα, αφού η συγκέντρωση κυανίου συνεχώς θα αυξάνεται (Ebbs, 2004).

Η δεύτερη ομάδα είναι οι αντιδράσεις οξειδωσης, οι οποίες περιγράφονται από τις Σχέσεις (2.6), (2.7) και (2.8). Τη βιοχημική αντίδραση της Σχέσης (2.6) καταλύει το ένζυμο κυανιούχος μονοξυγενάση, το οποίο μετατρέπει το υδροκυάνιο σε HOCN. Το HOCN, στη συνέχεια, καταλύεται σύμφωνα με τη Σχέση (2.7) από το ένζυμο κυανάση. Με αυτόν τον τρόπο, σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία. Θα μπορούσε, βέβαια, μέσω της δράσης του ενζύμου κυανιούχος διοξυγενάσης, να σχηματισθεί κατευθείαν διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία, όπως παρουσιάζεται στη Σχέση (2.8) (Dash et al., 2009). Οι κυανάσες μπορούν να ευρεθούν σε μύκητες, βακτήρια, φυτά και ζώα (Ebbs, 2004).

Η τρίτη ομάδα είναι οι αντιδράσεις αναγωγής, που περιγράφονται από τις Σχέσεις (2.9) και (2.10). Τέτοια ένζυμα συναντώνται σε εξαιρετικά σπάνια είδη μικροοργανισμών, επομένως αυτά τα βιοχημικά μονοπάτια σπάνια πραγματοποιούνται. Όπως φαίνεται από τις Σχέσεις (2.9) και (2.10), πρόκειται για αντιδράσεις που γίνονται σε δύο φάσεις (Dash et al., 2009).

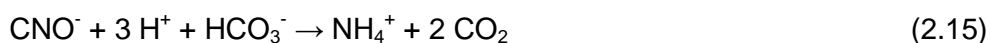
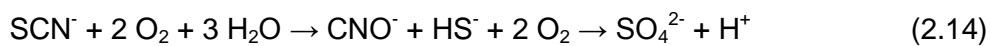
Η τέταρτη και τελευταία κατηγορία μονοπατιών είναι οι αντιδράσεις μεταφοράς/υποκατάστασης και περιγράφονται από τις Σχέσεις (2.11) και (2.12). Κατά τη διάρκεια αυτών των διεργασιών δεν απαιτείται άμεσα οξυγόνο ή NAD(P)H, ούτε εκλύεται διοξείδιο του άνθρακα. Σημειώνεται ότι η παραγωγή θειοκυανίου είναι λιγότερο τοξική από την ύπαρξη κυανίου (βλ. Σχέση (2.12)), αλλά ακόμη και αυτό μπορεί να βιοαποδομηθεί περεταίρω μέσω του μονοπατιού του καρβονυλίου ή του HOCN. Και στις δύο περιπτώσεις παράγεται αμμωνία, ενώ μόνο στην

περίπτωση που ακολουθείται το μονοπάτι της κυανάσης παράγεται CO₂ (Dash et al., 2009). Σύμφωνα με τον Ebbs (2004), η αντίδραση της Σχέσης (2.11) καταλύεται από το ένζυμο κυανιούχος θειοτρανσφεράση, ενώ της Σχέσης (2.12) από το ένζυμο συνθάση της κυανοαλανίνης.

Από όλες τις παραπάνω αντιδράσεις, μόνο τα ένζυμα που επιτελούν τη βιοχημική αντίδραση της Σχέσης (2.4) μπορούν να αποτοξινώσουν λύματα που περιέχουν σύμπλοκα κυανίου και μετάλλων. Αυτά τα ένζυμα, δηλαδή οι κυανιδάσες, είναι πολύ ανθεκτικά στα τοξικά μέταλλα, αφού δεν απαιτούν την αναγέννησή τους από τα αντίστοιχα συνένζυμα (Dubey and Holmes, 1995).

Γενικότερα, η βιολογική απομάκρυνση κυανίου μπορεί να διακριθεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη αφορά στη διαθεσιμότητα οξυγόνου, οπότε η βιολογική απομάκρυνση μπορεί να γίνεται είτε σε αερόβιες (παρουσία οξυγόνου), είτε σε ανοξικές (έλλειψη οξυγόνου, παρουσία νιτρικών), είτε σε αναερόβιες συνθήκες (έλλειψη οξυγόνου και νιτρικών). Η δεύτερη αφορά στα χαρακτηριστικά της βιομάζας, επομένως μπορεί να πρόκειται είτε για αιωρούμενη, είτε για προσκολλημένη βιομάζα (Botz et al., 2005).

Επομένως, κατά τους Botz et al. (2005) και Ebbs (2004), αλλά και σύμφωνα με τις Σχέσεις (2.3) έως (2.12), σε ότι αφορά στην πρώτη κατηγορία και υπό αερόβιες συνθήκες, οι κυανιούχες και θειοκυανιούχες ενώσεις, οι νιτρώδεις ρίζες και η ρίζα αμμωνίου οξειδώνονται σε νιτρικές ρίζες, όπως φαίνεται στις Σχέσεις (2.13), (2.14), (2.15), (2.16) και (2.17).



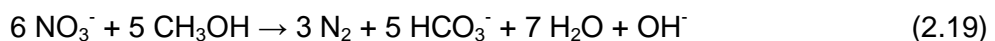
Η Σχέση (2.14) καταλύεται από το ένζυμο κυανάση, το οποίο συναντάται σε βακτήρια, και προκαλεί την παραγωγή CNO⁻, χρησιμοποιώντας το θειοκυάνιο ως πηγή αζώτου, παρόμοια δηλαδή με τη Σχέση (2.7). Επομένως, η βιοχημική αντίδραση της Σχέσης (2.7) ακολουθείται από αυτή της Σχέσης (2.8) (Ebbs, 2004).

Σε ότι αφορά στη Σχέση (2.13), στον Πίνακα 2.4 καταγράφεται η βιοχημική απαίτηση σε οξυγόνο, η μάζα αμμωνίας που σχηματίζεται καθώς και η αναμενόμενη παραγωγή βιομάζας ανά (gr) κυανίου που καταναλώνεται. Ομοίως, για τα αντίστοιχα αντιδρώντα και προϊόντα των Σχέσεων (2.14) έως (2.17). Σημειώνεται ότι όλες οι παραπάνω αερόβιες διεργασίες πραγματοποιούνται ταυτόχρονα, με αυτή της οξείδωσης του θειοκυανίου να είναι ελάχιστα ταχύτερη βιοαντίδραση από τις υπολοίπες και λιγότερο ευαίσθητη στη θερμοκρασία (Botz et al., 2005).

Αντίθετα με τις αερόβιες, εάν υπάρχουν αναερόβιες συνθήκες, το θειοκυάνιο καταναλώνεται με τον τρόπο που φαίνεται στην Εξίσωση (2.18), από το ένζυμο θειοκυανική υδρολάση (Naveen et al., 2011).



Επίσης, σε αναερόβιες ή ανοξικές συνθήκες επιδιώκεται η μείωση της συγκέντρωσης του αζώτου στο υγρό. Τόσο οι νιτρώδεις, όσο και οι νιτρικές ρίζες, μετατρέπονται σε αέριο άζωτο, το οποίο εκλύεται στην ατμόσφαιρα. Βέβαια, είναι αναγκαίο να υπάρχει σε ανάλογη συγκέντρωση κάποια εύκολα βιοδιασπάσιμη οργανική ένωση, προκειμένου να επιτευχθεί με επιτυχία η επιθυμητή απομάκρυνση αζώτου. Έτσι, συνήθως προστίθεται στο υγρό μεθανόλη (CH_3OH), αιθανόλη ή μελάσα. Στη Σχέση (2.19) παρουσιάζεται η βιοχημική αντίδραση της νιτρικής ρίζας με τη μεθανόλη και η παραγωγή αερίου αζώτου. Μέσω της συγκεκριμένης βιοαντίδρασης παράγονται 0,55 gr / gr NO_3^- -N (Botz et al., 2005).



Επίσης, όπως αναφέρθηκε σχετικά με τις Σχέσεις (2.11) και (2.12), οι οποίες αφορούν στη βιοαποδόμηση του κυανίου, δεν απαιτείται άμεσα οξυγόνο για την πραγματοποίησή τους (Dash et al., 2009).

Σε ότι αφορά στα σύμπλοκα κυανίου και μετάλλων, τυχαία απομάκρυνση των μετάλλων δύναται να συμβεί σε αερόβιες, ανοξικές, αλλά και αναερόβιες συνθήκες, μέσω της προσρόφησής τους στη βιομάζα και της κατακρήμνισής τους ως ανθρακικά μέταλλα, υδροξειδία και θειούχα μέταλλα (Botz et al., 2005). Σύμφωνα με τους Dash et al. (2009), η βιολογική απομάκρυνση των μετάλλων από τους μικροοργανισμούς ακολουθεί την ίδια αλληλουχία με τη χημική σταθερότητά τους. Έτσι, το ελεύθερο κυάνιο προσροφάται ευκολότερα, ενώ ο κυανιούχος σίδηρος δυσκολότερα από όλες τις κυανιούχες ενώσεις. Η βιοαποδόμηση των υπολοίπων κυανιούχων μετάλλων (ψευδάργυρος, νικέλιο, χαλκός) είναι μέτριας δυσκολίας, αλλά σαφώς ευχερέστερη από τη βιοαποδόμηση του κυανιούχου σιδήρου (Dash et al., 2009; Ebbs, 2004).

Ειδικότερα, σε ότι αφορά στον σίδηρο, οι σταθερές ενώσεις σιδήρου – κυανίου δεν οξειδώνονται βιολογικά μέσω των βιοχημικών αντιδράσεων των Σχέσεων (2.13) έως (2.17), αλλά μόνο ένα μικρό τους μέρος μπορεί να προσροφηθεί από τη βιομάζα (Botz et al., 2005). Επίσης, σημαντικό ζήτημα σε ότι αφορά στα σύμπλοκα κυανίου – σιδήρου είναι η ευαισθησία του δεσμού τους παρουσία φωτός (Ebbs, 2004).

Σε ότι αφορά στο θειοκυάνιο (SCN^-), δεν απομακρύνεται το ίδιο αποδοτικά με τις υπόλοιπες κυανιούχες ενώσεις σε αναερόβιες συνθήκες. Επίσης, η αναερόβια διαδικασία είναι πιο αργή και πιο επιδεκτική σε αιχμές τοξικών ουσιών που παράγονται κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Συμπερασματικά, προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση θειοκυανίου στα λύματα, είναι δόκιμο να επικρατούν αερόβιες συνθήκες (Dash et al., 2009). Η αναερόβια απομάκρυνση κυανίου φαίνεται στη Σχέση (2.19) (Ebbs, 2004):



Σημειώνεται ότι, σύμφωνα με τους Dubey and Holmes (1995), η απομάκρυνση κυανίου υπό αερόβιες συνθήκες είναι πιο αποδοτική, επειδή στις αναερόβιες συνθήκες επικρατούν οι μη αποδοτικοί για την απομάκρυνση κυανίου μεθανογενείς μικροοργανισμοί. Με άλλα λόγια, το κυάνιο μπορεί να είναι τοξικό για τα μεθανογενή βακτήρια, παρά το γεγονός ότι η παραγωγή μεθανίου είναι σημαντικό πλεονέκτημα για την εφαρμογή αναερόβιων μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων (Dash et al., 2009).

Πίνακας 2.4: Προϊόντα αερόβιων βιοαντιδράσεων, απαίτηση σε οξυγόνο και παραγωγή βιομάζας (Botz et al., 2005)

Ένωση που οξειδώνεται	Προϊόντα βιοαντίδρασης (gr προϊόντος/gr ένωσης που οξειδώνεται)	Απαίτηση O_2 (gr O_2 /gr ένωσης που οξειδώνεται)	Παραγωγή βιομάζας (gr βιομάζας/gr ένωσης που οξειδώνεται)
CN^-	0,54 NH_4^+ - N	0,62	0,05 – 0,10
SCN^-	0,24 NH_4^+ - N	1,10	0,08
NH_4^+ - N	1 NO_3^- - N	4,57	0,17
NO_2^- - N		1,14	~ 0

Στον Πίνακα 2.5 παρατίθενται κάποιοι μικροοργανισμοί που μπορούν να καταναλώσουν κυανιούχες ενώσεις, καθώς και η αρχική συγκέντρωση της αντίστοιχης ένωσης στον αντιδραστήρα, το pH, η θερμοκρασία και η ικανότητα αφομοίωσης κυανίου για τον καθένα. Σημειώνεται ότι η πλειονότητα των

μικροοργανισμών που έχουν καταγραφεί αποτελούν αιωρούμενη βιομάζα. Οι πληροφορίες βρέθηκαν από την ερευνητική εργασία των Baxter & Cummings (2006), Dash et al. (2009), Ibrahim et al. (2015), Mekuto et al. (2016) και Naveen et al. (2011).

Πίνακας 2.5: Μικροοργανισμοί και δυναμικό βιοαποδόμησης κυανίου (Baxter & Cummings, 2006; Dash et al., 2009; Ibrahim et al., 2015; Mekuto et al., 2016; Naveen et al., 2011)

Όνομασία	Κυανιούχα Ένωση	Συγκέντρωση	pH (-)	T (°C)	Απομάκρυνση	Βιβλιογραφική Πηγή
<i>Bacillus Megaterium</i>	Potassium Cyanide	1 mM	-	35	-	Castric & Strobel (1969)
<i>Bacillus pumilus</i>	Potassium Cyanide	2,5 M	8,5 – 9,0	40	-	Skowronski & Strobel (1969)
<i>Stemphylium loti</i>	Potassium Cyanide	0,97 M	6,5 – 7,5	25	77 nM	Fry & Mills (1972)
	-	150 mg/L	7,2	25	90%	Dash et al. (2006)
<i>Bacillus stearothermophilus</i> NCA	NaCN ₂	5 mM	7,8	27	5 – 8 g/L/h	Atkinson (1975)
	NaHSO ₃	50 mM				
<i>S. loti</i>	Potassium Cyanide	70 mM	7,0	28	-	Nazly et al. (1983)
<i>G. Sorgi</i>	Potassium Cyanide	70 mM	5,3 – 5,7	35	-	Nazly et al. (1983)
<i>Pseudomonas acidovarans</i>	Potassium Cyanide	31 mg/L	7,1; 7,9; 9,1	30	-	Shivaraman & Parhad (1985)
<i>Anabaena</i>	-	3 mg/L	υψηλό	-	<25%	Gantzer et al. (1990)
<i>Alcaligenes xylooxidans</i> subsp. Denitrificans DF3	HCN	-	-	-	-	Ingvorsen et al. (1991)
Granular Cyanidase	Sodium Cyanide	300 ppm	7,4	26	0,1 – 0,2 ppm CN ⁻	Basheer et al. (1992)
<i>Pseudomonas putida</i>	Sodium Cyanide	100 – 400 mg/L	6,7	25	-	Babu et al. (1992)
<i>Fusarium laterium</i>	HCN	-	-	-	-	Cluness et al. (1993) Nolan et al. (2003)
	HCN	-	-	-	-	Wang et al. (2002)
<i>Gloeocercospora sorghi</i>	Phenol & Cyanide	5 mg/L	-	27	20,3 %	Kowalski et al. (1998)
	Sodium Cyanide, Thiocyanate &	4 mM	7,5	25	80 – 98%	Chapatwala et al. (1998)

Πίνακας 2.5 (συνεχία): Μικροοργανισμοί και δυναμικό βιοαποδόμησης κυανίου (Baxter & Cummings, 2006; Dash et al., 2009; Ibrahim et al., 2015; Mekuto et al., 2016; Naveen et al., 2011)

<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Tetra-cyano nickelate	26 mg/L	-	30	100%	Suh et al. (1994)
	Ferrous II Cyanide	100 mg/L	4,0 – 7,0	25 - 35	79%	Dursun et al. (1999)
	Ferrous II Cyanide Complex	100 mg/L	5,0	25	30,7 mg/g/h	Dursun et al. (1999)
<i>Echerichia coli</i> BCN6	Potassium Cyanide	50, 100, 200 mg/L	9,2	30	-	Figueira et al. (1996)
<i>Fusarium solani</i>	Potassium Cyanide	0,5 – 0,8 mM	9,2 – 10,7	30	-	Dumestre et al. (1997)
Mix culture (<i>F. Solani</i> , <i>T. polysporum</i> , <i>F. oxysporum</i> , <i>Scytalidium thermophilum</i> &	K ₂ Ni(CN) ₄ K ₄ Fe(CN) ₆	0,75 mM 0,25 – 1,0 mM	4,5 – 7,0	25	50 – 56%	Barclay et al. (1998)
Bacteria Mixed Cultures	Cyanide	20 mg/L	7,0	22	<0,5 mg/L	White & Schnabel
<i>Pseudomonas stutzeri</i> AK61	Potassium Cyanide	1 mM	7,6	30	-	Watanabe et al. (1998)
Anaerobic Wastewater Treatment	Cyanide	125 mg/L	7,0	33	91 – 93%	Huub et al. (1999)
<i>Burkholderia capitata</i> stain C-3	Potassium Cyanide	10 mM	8,0 – 10,0	30	-	Adjei & Ohta (2000)
Bacteria Consortium Viz: <i>Citrobacter</i> sp. MCM B-183, <i>Pseudomonas</i> sp. MCM B-182, <i>Pseudomonas</i> sp. MCM B-183 & <i>Pseudomonas</i> sp. MCM B-184	Potassium Cyanide	52 mg/L	7,5	35	99,9%	Patil & Paknikar (2000)

Πίνακας 2.5 (συνέχεια): Μικροοργανισμοί και δυναμικό βιοαποδόμησης κυανίου (Baxter & Cummings, 2006; Dash et al., 2009; Ibrahim et al., 2015; Mekuto et al., 2016; Naveen et al., 2011)

Fermentative bacilli & methanogenic bacteria	Cyanide	7, 500, 9000, 11000, 14000 mg/L	-	Room	96 – 98%	Paixao et al. (2000)
Biogranules	Cyanide	100 mg/L	-	30	35 – 40 mg/L/d	Annachhatre & Amornkaew (2000)
Proteobacteria, <i>Thioalkalimicrobium</i> sp. & <i>Thioaklalivebrio</i> sp.	Thiocyanate	200 – 500 mg/L	10	28	16 mg/g/h	Sorokin et al. (2001)
<i>Pseudomonas fluorescens</i> NCIMB 11764	Potassium Cyanide	-	-	-	-	Kunz et al. (2001)
<i>Ralstonia eutropha</i> , <i>Bosea thiooxidans</i> & <i>Sphingomonas paucimobilis</i>	Thiocyanate	40 mM	7,2	28	4 mM	Plessis et al. (2001)
<i>Acremonium strictum</i>	Thiocyanate	7,4 g/L	6,0	25	7,4 g/L	Kwon et al. (2002a)
<i>Cryptococcus humicolus</i> MCN2	Tetra-cyano-nickelate (II)	51 mM	7,5	25	-	Kwon et al. (2002b)
<i>Thiobacillus thioparus</i> TH1115	Potassium Thiocyanate	0,1 g/L	7,0	30	-	Yamasaki et al. (2002)
<i>Pseudomonas</i> spp CM5, CMN2	Cyanides (WAD)	100 – 400 mg/L	9,2 – 11,4	30	-	Akcil et al. (2003)
<i>Klebsiella oxytoca</i>	Potassium Cyanide	0,58 mM	7,0	30	0,224 – 0,192 nm/h	Kao et al. (2003)
<i>Trichoderma</i> sp. & <i>Fusarium</i> sp.	Metallo-cyanide	2000 mg/L	6,5	25	2000 ppm	Ezzi – Mufaddal & Lynch (2004)

Πίνακας 2.5 (συνέχεια): Μικροοργανισμοί και δυναμικό βιοαποδόμησης κυανίου (Baxter & Cummings, 2006; Dash et al., 2009; Ibrahim et al., 2015; Mekuto et al., 2016; Naveen et al., 2011)

<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Cyanide	-	-	-	-	Cipollone et al. (2004)
<i>Pseudomonas pseudoalkaligenes</i> CECT5344	Potassium Cyanide	2 mM	9,5	30	2,31 mg CN/L/O.D/h	Luque-Almagro et al. (2005)
<i>Fusarium oxysporum</i>	Cyanide & Formamide	1 – 7 mM	8,0	25 – 30	96%	Campos et al. (2006)
<i>Rhizopus oryzae</i>	-	150 mg/L	5,6	25	83%	Dash et al. (2006)
<i>K. Oxytoca</i>	Potassium Cyanide	3 mM	7,0	30	-	Chen et al. (2008)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	WAD	77,9 mg/L	10,3	>20	92,3%	Gurbuz et al. (2009)
<i>Azotobacter vinelandii</i> TISTR 1094	Cyanide	86 mg/L	7,4	30	90%	Kaewkannetra et al. (2009)
<i>Agrobacterium tumefaciens</i> SUTS 1	Potassium Cyanide	25, 50, 150 mg/L	7,2	30	87,5%, 97,9%	Potivichayanon & Kitleartpornpaioat
<i>Rhodococcus</i> UKMP-5M	Potassium Cyanide	3 – 15 mM	7,0	30	47,8 – 64%	Maegala et al. (2011)
	Potassium Cyanide		-	30	64%, 96%	Maegala et al. (2012)
<i>Serratia marcescens</i>	Potassium Cyanide	25 mg/L	7,0	30	97%	Karamba et al. (2015)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> STK03	Cyanide	250 – 450 mg/L	10,0 (initial)	30	80% - 32%	Mekuto et al. (2016)
	Thiocyanate	250 -55 mg/L	8,5 (initial)	30	79% - 98%	Mekuto et al. (2016)

2.3 Μέθοδοι απομάκρυνσης κυανίου από υγρά απόβλητα και υφιστάμενη νομοθεσία

Οι μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ως προς το κυάνιο διαχωρίζονται ανάλογα με το αν είναι επιθυμητή η μείωση της συγκέντρωσης του κυανίου σε αυτά ή η ανάκτηση του κυανίου από αυτά, με στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους στη μεταλλουργική, κυρίως, διαδικασία (Botz, 2001). Επομένως, υπάρχουν οι «μέθοδοι απομάκρυνσης κυανίου» και οι «μέθοδοι ανάκτησης κυανίου», αντίστοιχα. Οι «μέθοδοι απομάκρυνσης» είναι είτε χημικές, είτε βιολογικές (Botz, 2001).

Στα παρακάτω Εδάφια γίνεται μια σύντομη περιγραφή των μεθόδων που είναι δυνατόν να εφαρμοσθούν, καθώς και μια σύντομη επισκόπηση της νομοθεσίας σχετικά με το κυάνιο και τα νερά, στην Ελλάδα και τον κόσμο.

2.3.1 Βιολογική απομάκρυνση κυανίου

Το κυάνιο (CN^-) αποτελεί πηγή άνθρακα και αζώτου για τους μικροοργανισμούς (Dash et al., 2009). Η βιολογική απομάκρυνση κυανίου βασίζεται στη μετατροπή των βλαβερών για το περιβάλλον ουσιών που περιέχουν κυάνιο, σε ενέργεια, κυτταρικό υλικό και άλλα, λιγότερο τοξικά, παραπροϊόντα (Botz et al., 2005; Dubey and Holmes, 1995). Ουσιαστικά, αποτελεί μια «επιταχυμένη» φυσική διαδικασία βιοαπομάκρυνσης του κυανίου από τους μικροοργανισμούς (Dash et al., 2009). Έτσι, η βιολογική απομάκρυνση του κυανίου πλεονεκτεί σημαντικά έναντι των χημικών διαδικασιών, ως προς τα παρακάτω (Botz et al., 2005; Dash et al., 2009; Dubey and Holmes, 1995; Xuewen et al., 2013):

- η δυνατότητα της βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων να απομακρύνει συγχρόνως πολλούς ρύπους
- το σχετικά χαμηλό λειτουργικό κόστος της
- η καλή ποιότητας εκροή
- το γεγονός ότι μεγαλύτερες παροχές λυμάτων δεν απαιτούν αναγκαστικά και ανάλογα μεγαλύτερο κόστος
- καλύτερη προσαρμογή σε αιχμές και μεγαλύτερη ευελιξία συστήματος (δυνατότητα αυτορρύθμισης)
- δεν παράγονται τοξικά παραπροϊόντα, επομένως πρόκειται για μια φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία
- απομακρύνονται από τα απόβλητα το ελεύθερο κυάνιο, το θειοκυάνιο, το WAD και το SAD. Σημειώνεται ότι καμία άλλη χημική διαδικασία δεν απομακρύνει όλα τα παραπάνω κλάσματα κυανίου τόσο αποτελεσματικά όσο η βιολογική απομάκρυνση, εξαιρουμένης της φωτόλυσης (Dash et al., 2009).

Παρόλη την πληθώρα πλεονεκτημάτων, δεν λείπουν και κάποια μειονεκτήματα που αφορούν στη βιολογική απομάκρυνση κυανίου (Dash et al., 2009). Αυτά είναι:

- δεν έχει αποκτηθεί επαρκής εμπειρία από την εφαρμογή συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου
- απαιτεί συνδυαστική γνώση μεταλλουργίας, βιολογίας και διαδικασιών παραγωγής
- τείνει να έχει εξαιρετικά συγκεκριμένο κλάδο εφαρμογής
- δεν μπορεί να υποστούν βιολογική επεξεργασία τα απόβλητα με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις κυανίου, λόγω της αναχαίτισης που υφίστανται οι μικροοργανισμοί.

Οι μικροοργανισμοί που επιτελούν βιολογική απομάκρυνση κυανίου είναι βακτήρια και μύκητες, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.3. Τα βακτήρια αποτελούνται από ένα ετερογενές μίγμα αυτών, που χαρακτηρίζεται από εκτεταμένη έκθεση σε κυανιούχες και θειοκυανιούχες ενώσεις (Dash et al., 2009). Πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση της επεξεργασίας των αποβλήτων παίζει η διαθεσιμότητα των θρεπτικών για τους μικροοργανισμούς συστατικών, η διαθεσιμότητα οξυγόνου, η συγκέντρωση του κυανίου, η θερμοκρασία των λυμάτων (μέγιστη απομάκρυνση κυανίου επιτελούν οι μεσοφυλικό μικροοργανισμοί στους 20°C ως 40°C) και το pH (γενικά, μέγιστη απομάκρυνση κυανίου για $pH = 6 - 9$, ενώ κάποιοι μικροοργανισμοί απομακρύνουν τον κυανιούχο σίδηρο σε βέλτιστο $pH 4$) (Dash et al., 2009).

Τα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου μπορεί να είναι είτε αιωρούμενης, είτε προσκολλημένης βιομάζας. Στα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου προσκολλημένης βιομάζας η ανάπτυξη των μικροοργανισμών πραγματοποιείται σε καθορισμένο στερεό μέσο. Γενικά, σε τέτοια συστήματα είναι επιθυμητό να αποφεύγεται η υψηλή φόρτιση με θρεπτικά (Botz et al., 2005).

Αντίθετα, σε ότι αφορά στα συστήματα αιωρούμενης βιομάζας, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών πραγματοποιείται στο υγρό μέσο και η περίσσεια της απομακρύνεται ως ιλύς (λάσπη). Τα συστήματα αυτά είναι πιο ευέλικτα σε ότι αφορά στην αρχική φόρτιση των λυμάτων (Botz et al., 2005).

2.3.2 Απομάκρυνση κυανίου με χημικές μεθόδους

Οι χημικές μέθοδοι απομείωσης της συγκέντρωσης του κυανίου στα υγρά απόβλητα είναι ευρέως διαδεδομένες. Επικρατούν οι μέθοδοι χημικής οξειδωσης, όπως η αλκαλική χλωρίωση – οξειδωση, η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου, η μέθοδος INCO, η οζόνωση, η ανοδική οξειδωση, η ηλεκτροδιάλυση, η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροεξαγωγή, η υδρόλυση – απόσταξη, η οξύνιση – πτητικοποίηση – επανεξουδετέρωση, η επίπλευση, η κατακρήμνιση κυανιούχου

σιδήρου, ο ενεργός άνθρακας, η χρήση ρητίνης, η καταλυτική οξειδωση, και η φωτόλυση (Dash et al., 2009). Η χημική μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η αλκαλική χλωρίωση. Παρόλα αυτά, δεν απομακρύνει τις ενώσεις κυανίου – μετάλλων που σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς και τα σύμπλοκά τους, ενώ πολλές φορές απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία των αποβλήτων με άλλες μεθόδους. Έτσι, το κόστος λειτουργίας και αναλώσιμων είναι πολύ υψηλό και ταυτόχρονα ρυπαίνεται το περιβάλλον με τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς παραπροϊόντα (Dash et al., 2009). Είναι, λοιπόν, αναγκαίο να εφαρμόζεται μια τεχνολογία χαμηλότερου κόστους λειτουργίας και φιλικότερη προς το περιβάλλον.

Στον Πίνακα 2.6 αναφέρονται κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαφόρων χημικών μεθόδων, όπως τα έχουν καταγράψει οι Mosher & Figueroa (1996).

2.3.3 Ενδεικτική νομοθεσία στην Ελλάδα και τον κόσμο

Σε ότι αφορά στην Ελλάδα, η νομοθεσία ορίζει, τόσο για την ποιότητα του νερού προς κατανάλωση (ΚΥΑ Υ2/2600/2001, ΦΕΚ 892^B/11-7-2001), όσο και για την ποιότητα υδάτων για διαφορετικές χρήσεις (ΚΥΑ 46399/4352/1986, ΦΕΚ 438^B/3-7-1986 και ΠΔ 51/2007, ΦΕΚ 54^A/8-3-2007), μέγιστη συγκέντρωση κυανιούχων ενώσεων τα 50 (μg/L).

Σε ότι αφορά άλλες χώρες, οι υπηρεσίες περιβάλλοντος έχουν, επίσης, θέσει όρια για τη συγκέντρωση κυανίου στα επεξεργασμένα απόβλητα. Η USEPA έχει θεσπίσει ως όριο ολικού κυανίου για τα νερά που προορίζονται για πόση τα 200 μg/L, ενώ για τα επεξεργασμένα απόβλητα που προορίζονται για υδάτινους αποδέκτες τα 500 μg/L. Η γερμανική και ελβετική κυβέρνηση έθεσαν όριο τα 10 μg/L για τα επεξεργασμένα απόβλητα που καταλήγουν σε επιφανειακούς αποδέκτες και τα 500 μg/L για αυτά που καταλήγουν στο αποχετευτικό δίκτυο. Στο Μεξικό, το όριο διάθεσης είναι 200 μg/L, όσο και στην Ινδία (Dash et al., 2009). Επίσης, η Αυστραλία έχει θεσπίσει ως όριο τα 5 μg/L ολικού κυανίου στους επιφανειακούς αποδέκτες, ο Καναδάς τα 30 μg/L και η Γαλλία τα 50 ή 250 μg/L, ανάλογα με το είδος του επιφανειακού αποδέκτη (Di Fabio, 2012).

Τέλος, όπως αναφέρει η Di Fabio (2012), το μέγιστο όριο συγκέντρωσης στο νερό πόσης είναι 50 (μg/L) για την Ιταλία, τη Δανία, τη Γερμανία και την Αγγλία. Άλλες χώρες, όπως η Αυστραλία και ο Καναδάς έχουν θεσπίσει ως όρια τα 80 και 200 μg/L, αντίστοιχα, ενώ ο WHO προτείνει τα 70 μg/L.

Πίνακας 2.6: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χημικών μεθόδων απομάκρυνσης κυανίου (αλκαλικής χλωρίωσης, χρήσης υπεροξειδίου του υδρογόνου και μεθόδου INCO) (Mosher & Figueroa, 1996)

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αλκαλική Χλωρίωση	<ul style="list-style-type: none"> • Εδραιωμένη τεχνολογία 	<ul style="list-style-type: none"> • Προσθέτει ιόντα στο νερό • Η περίσσεια των υποχλωριωδών προκαλεί τοξικότητα • Το χλώριο μπορεί να αντιδράσει με οργανικές ενώσεις • Ο ελλιπής έλεγχος της διεργασίας μπορεί να προκαλέσει τοξικές ενδιάμεσες ενώσεις • Αντιδρά εκλεκτικά με τις θειοκυανιούχες ενώσεις • Πολλές από τις λιγότερο ακριβές πηγές υποχλωριωδών απαιτούν ειδική διαχείριση
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	<ul style="list-style-type: none"> • Το επιπλέον αντιδραστήριο διασπάται σε νερό και οξυγόνο • Σχετικά εύκολη μέθοδος • Δεν αντιδρά τόσο με τα θειοκυανιούχα 	<ul style="list-style-type: none"> • Τα αντιδραστήρια κοστίζουν αρκετά • Αν αντιδράσουν τα θειοκυανιούχα με τον χαλκό, τότε το ίζημα πρέπει να διατεθεί
Μέθοδος INCO	<ul style="list-style-type: none"> • Το αντιδραστήριο είναι εξαιρετικά φθηνό 	<ul style="list-style-type: none"> • Η διαδικασία προσθέτει θειικά στο επεξεργασμένο υγρό • Αν αντιδράσουν τα θειοκυανιούχα με τον χαλκό, τότε το ίζημα πρέπει να διατεθεί

2.4 Εφαρμογές και Παραδείγματα βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου με χρήση MBR

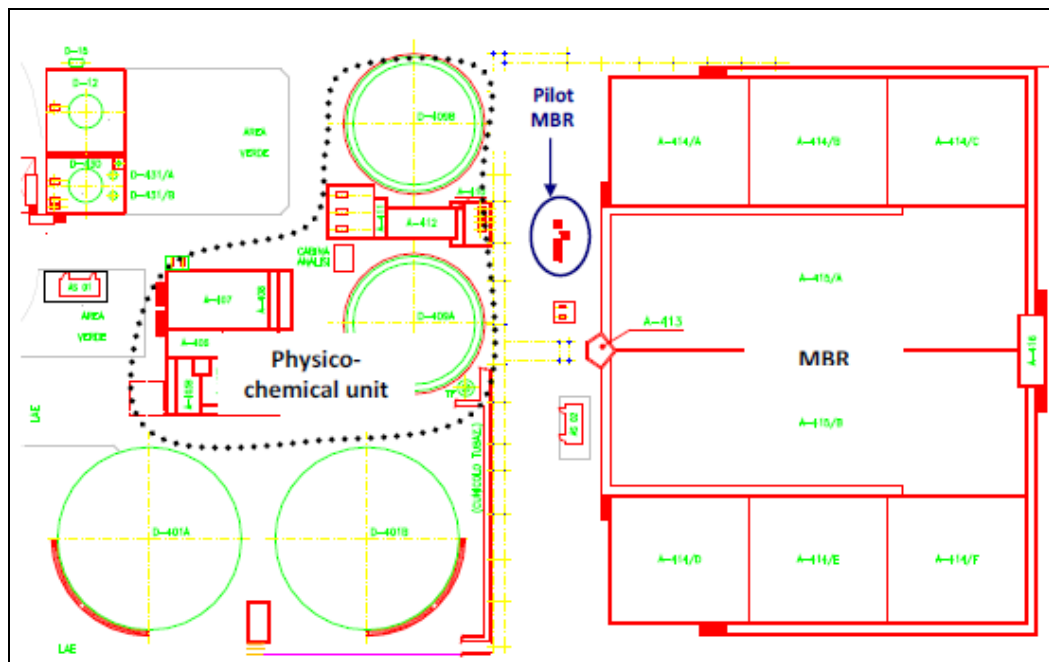
Οι **Fatone et al. (2009)** εξέτασαν την τύχη του ελεύθερου κυανίου και των συμπλόκων του κατά την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων που προέρχονταν από περιοχή με βιομηχανίες πετροχημικών. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα είχαν τα εξής χαρακτηριστικά: COD 100 – 150 mg/L, BOD₅ 60 – 80 mg/L, ολικό N 5 – 15 mg/L, ολικό P 0,5 – 1 mg/L και TSS 5 – 15 mg/L. Η ιδιομορφία της συγκεκριμένης περιοχής ήταν ότι, η βιομηχανική παραγωγή ολοένα και μειωνόταν, με αποτέλεσμα την συνεχώς μειούμενη οργανική φόρτιση των αποβλήτων. Η οργανική αυτή φόρτιση, προφανώς, επηρέασε τα χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πραγματοποιήθηκε σε πιλοτικό σύστημα με MBR (μεμβράνες υπερδιήθησης κοίλων ινών), παράλληλα συνδεδεμένο με την εγκατάσταση MBR πλήρους κλίμακας, ενώ η τροφοδοσία του συστήματος ήταν συνεχής. Πραγματοποιήθηκαν τρεις δοκιμαστικές περιόδους πειραμάτων, με στόχο να ευρεθεί η βέλτιστη σύσταση της ενεργού ιλύος. Στην πρώτη περίοδο τηρήθηκε το σχήμα προαπονιτροποίησης – νιτροποίησης και έγινε ακριβής προσομοίωση των συνθηκών που επικρατούσαν στην πραγματική εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων. Στη δεύτερη περίοδο, η εισροή γινόταν με τέτοιο τρόπο, ώστε να αυξηθεί η οργανική φόρτιση στην αερόβια δεξαμενή, ενώ τηρήθηκε το σχήμα νιτροποίησης – μετααπονιτροποίησης. Στην τρίτη περίοδο προστέθηκε οξικό οξύ στην αερόβια δεξαμενή, με στόχο να αυξηθεί η οργανική φόρτιση στην αερόβια ζώνη, ενώ τηρήθηκε το σχήμα προαπονιτροποίησης – νιτροποίησης. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα με συνθετικά λύματα, με διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου και συμπλόκων του (ισχυρών, π.χ. σιδήρου ή ασθενών, π.χ. νικελίου), προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανισμοί απομάκρυνσης του κυανίου. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν τόσο για την «εγκλιματισμένη» ενεργό ιλύ από το πραγματικό και πιλοτικό MBR σύστημα, όσο και για «μη εγκλιματισμένη» ενεργό ιλύ από γειτονική εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η κύρια μορφή κυανίου στα απόβλητα ήταν το ελεύθερο κυάνιο, το οποίο είχε συγκέντρωση μικρότερη από 5 μg/L στην έξοδο του πιλοτικού MBR. Στα πειράματα batch, για συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου 50 – 300 μg/L, ο ρυθμός απομάκρυνσής του ήταν 150 – 450 μg CN/ gr VSS/ d, ενώ για συγκεντρώσεις μικρότερες από 10 μg/L, ο ρυθμός απομάκρυνσης ήταν περίπου 0,3 μg CN/ gr VSS/ d. Από το ισοζύγιο μαζών στο πραγματικό και πιλοτικό σύστημα προέκυψε ρυθμός απομάκρυνσης κυανίου 0,3 μg CN/ gr VSS/ d, γεγονός που υποδεικνύει συνθήκες φτωχού υποστρώματος, δηλαδή περιορισμένη βιοαποδόμηση. Και πάλι στα πειράματα batch, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου – «εγκλιματισμένης» βιομάζας και παρουσίας οξυγόνου – «μη εγκλιματισμένης» βιομάζας, η απομάκρυνση κυανίου είναι μικρότερη σε σχέση με συνθήκες παρουσίας οξυγόνου – «εγκλιματισμένης» βιομάζας. Επιπροσθέτως, η βιομάζα του πιλοτικού συστήματος είχε μεγαλύτερο

OUR (ρυθμός ζήτησης οξυγόνου) σε σύγκριση με του πραγματικού. Τα παραπάνω δείχνουν ότι η κύρια αιτία απομάκρυνσης του ελεύθερου κυανίου είναι η βιοαποδόμηση. Μάλιστα, σε ότι αφορά στο ελεύθερο κυάνιο, η απομάκρυνση οφείλεται κατά 78% στη βιοαποδόμηση και κατά 22% στην προσρόφηση. Σε ότι αφορά στα σύμπλοκα σιδήρου – κυανίου, από τα batch tests φάνηκε ότι δεν απομακρύνονται υπό αερόβιες συνθήκες. Αντιθέτως, τα σύμπλοκα νικελίου – κυανίου απομακρύνονται με τον ίδιο τρόπο που απομακρύνεται και το ελεύθερο κυάνιο, ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσής τους είναι ίδιος, τόσο για την «εγκλιματισμένη», όσο και για τη «μη εγκλιματισμένη» βιομάζα. Αυτό είναι ένδειξη ότι η μείωση της συγκέντρωσης των συμπλόκων αυτών οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση, και συγκεκριμένα κατά 51%. Τέλος, η απομάκρυνση κυανίου εξαρτάται από την οργανική φόρτιση του συστήματος, αφού στις τρεις περιόδους φόρτισης του πιλοτικού MBR, αυξανόμενης της οργανικής φόρτισης F/M, η απομάκρυνση κυανίου αυξανόταν από 80% σε 99%.

Η **Di Fabio (2012)** μελέτησε την απομάκρυνση του κυανίου σε πιλοτικό σύστημα MBR, το οποίο λειτουργούσε παράλληλα με εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων MBR πλήρους κλίμακας στο Πόρτο Μαργκέρα της Ιταλίας. Η υφιστάμενη και πιλοτική εγκατάσταση φαίνονται στο Σχήμα 2.13.



Σχήμα 2.13: Εγκατάσταση full scale MBR και η θέση του πιλοτικού MBR (Di Fabio, 2012)

Τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν στο πιλοτικό MBR και το πρωτόκολλο λειτουργίας τους φαίνεται στον Πίνακα 2.7.

Πίνακας 2.7: Χαρακτηριστικά πιλοτικού συστήματος MBR (Di Fabio, 2012)

Τύπος μεμβράνης		Zee Weed 500d
Επιφάνεια διήθησης	m ²	21,67
Καθαρή παροχή διήθησης	L/m ² /h	14 - 16
Παροχή εισροής	m ³ /h	0,30 – 0,35
Κύκλος διήθησης		3 διήθηση/παύση + 1 διήθηση/έκπλυση
Χρόνος διήθησης	sec	650
Χρόνος παύσης	sec	40
Χρόνος έκπλυσης	sec	40
Παροχή αέρα στην	Nm ³ /m ² /h	0,22 – 0,30
Παροχή αέρα	Nm ³ /h	4,9 – 6,5

Επίσης, το πιλοτικό σύστημα αποτελούσε μια «σμίκρυνση» του full scale συστήματος, τόσο σε όγκους, όσο και στα συστήματα επεξεργασίας. Έτσι, η βιολογική βαθμίδα αποτελούνταν από τέσσερα διαφορετικά διαμερίσματα. Τα χαρακτηριστικά αυτών φαίνονται στον Πίνακα 2.8.

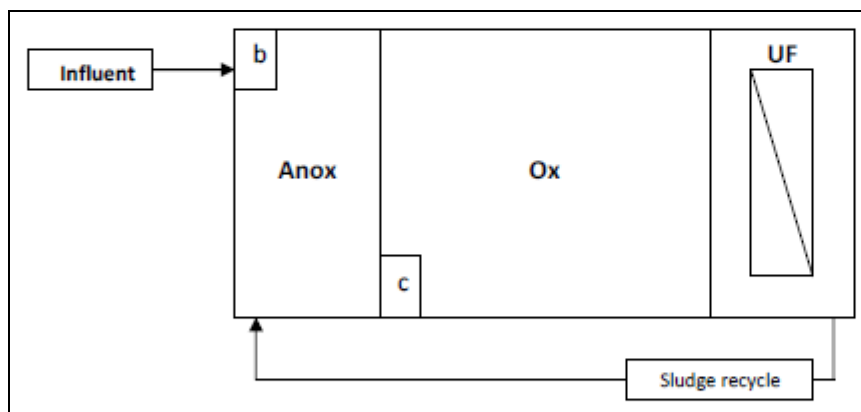
Η θερμοκρασία στο ανάμικτο υγρό κατά τη διάρκεια του χειμώνα διατηρούνταν μεταξύ 23 και 25°C, με στόχο την αποφυγή της αναχαίτισης της νιτροποίησης.

Πίνακας 2.8: Διαμερισματοποίηση πιλοτικού MBR (Di Fabio, 2012)

Διαμέρισμα	Όγκος (m ³)	HRT (h)
1	0,73	2,1 – 2,4
2	2,21	6,3 – 7,4
Διήθησης	0,54	1,4 – 1,7

Η σχηματική διάταξη του συστήματος που λειτουργούσε η Di Fabio (2012), μεταξύ άλλων, και μοιάζει με αυτή που θα μελετηθεί στην παρούσα διπλωματική εργασία απεικονίζεται στο Σχήμα 2.14. Σημειώνεται ότι πραγματοποίησε δυο κύκλους επεξεργασίας σε αυτό έναν με παροχή εισόδου 4,7 m³/d (Κύκλος I) και έναν με διπλάσια παροχή (Κύκλος II), δηλαδή 9,4 m³/d. Ο διπλασιασμός της παροχής εισόδου έγινε με στόχο τη διερεύνηση της συμπεριφοράς του full scale MBR, σε περίπτωση που δεν λειτουργήσει η μια γραμμή επεξεργασίας της εγκατάστασης.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των δυο Κύκλων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.9.



Σχήμα 2.14: Σχηματική απεικόνιση του πιλοτικού MBR (Di Fabio, 2012)

Πίνακας 2.9: Λειτουργικά χαρακτηριστικά των δυο Κύκλων λειτουργίας στο πιλοτικό MBR (Di Fabio, 2012)

Παράμετρος		Κύκλος I	Κύκλος II
Ημέρες λειτουργίας	d	50	50
Όγκος	m ³	3,7	3,7
Q _{in}	m ³ /d	4,7	9,4
T	°C	32,2	31,5
MLSS	gr/L	3,9	4,8
VSS/SS	%	78	75
F/M	kg COD/kg VSS/d	0,086	0,11
Προσθήκη οργανικού άνθρακα	L/d	0	0
NLR	kg NH ₄ -N/m ³ /d	0,008	0,014
SRT	d	70	50
HRT	h	18,9	9,4
HRT _{real}	h	5,9	3,5
R _{sludge}	-	2,2	1,7

Τα χαρακτηριστικά των εισερχόμενων και των επεξεργασμένων λυμάτων στους Κύκλους I και II φαίνονται στον Πίνακα 2.10. Σε ότι αφορά στους Κύκλους I και II, ο διπλασιασμός της παροχής στον Κύκλο II επηρέασε σημαντικά τη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην εκροή του συστήματος, μόνο όμως στην αρχή λειτουργίας του. Αργότερα, η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο σταθεροποιήθηκε.

Στον Πίνακα 2.11 έχουν καταγραφεί τα χαρακτηριστικά δραστηριότητας της βιομάζας που αναπτύχθηκε στους Κύκλους I και II. Σε ότι αφορά στο μικρότερο ποσοστό νιτροποιητικής ικανότητας της βιομάζας στον Κύκλο I, αυτό οφείλεται στην τοξικότητα των εισερχόμενων λυμάτων, αφού αυτό παρατηρήθηκε και ως χαρακτηριστικό της βιομάζας της full scale εγκατάστασης.

Πίνακας 2.10: Χαρακτηριστικά εισερχόμενων και επεξεργασμένων λυμάτων (Di Fabio, 2012)

Παράμετρος		Κύκλος I		Κύκλος II	
		Είσοδος	Έξοδος	Είσοδος	Έξοδος
pH	-	9,3	-	9,0	-
Αλκαλικότητα	mg NaOH/L	319	-	258	-
COD	mg/L	101,7	14,9	222,7	29,3
N-NH ₄	mg/L	5,6	0,3	5,0	0,1
N _{org}	mg/L	4,2	2,4	7,6	5,4
N-NO ₂	mg/L	0,7	0,0	0,4	0,0
N-NO ₃	mg/L	1,6	1,7	2,1	2,1
TKN	mg/L	10,0	2,9	17,4	4,6
TN	mg/L	11,2	4,1	20,3	6,4
P-PO ₄	mg/L	0,2	0,20	0,4	0,10
Cl ⁻	mg/L	821	734	913	927
S-SO ₄	mg/L	123	129	169	223
Fl ⁻	mg/L	2,8	2,7	3,0	2,7

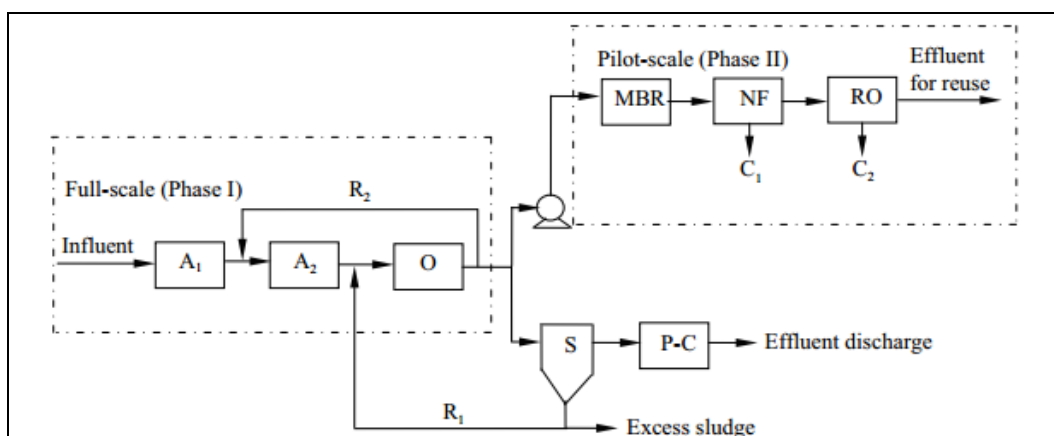
Πίνακας 2.11: Χαρακτηριστικά βιομάζας για κάθε κύκλο λειτουργίας του πιλοτικού MBR (Di Fabio, 2012)

Παράμετρος		Κύκλος I	Κύκλος II
Νιτροποιητική ικανότητα	%	76,8	88,1
Απονιτροποιητική	%	83,8	72,1
Απομάκρυνση COD	%	84,6	85,7
OUR	mg O ₂ /gr VSS/h	7,8	9,2
NUR	mg N-NO ₃ /gr VSS/h	1,0	1,4
AUR	mg N-NH ₄ /gr VSS/h	0,15 – 0,40	

Οι **Jin et al. (2013)** μελέτησαν ένα σύστημα μεγάλης κλίμακας χρησιμοποιώντας αναερόβιες, ανοξικές και αερόβιες διαδικασίες, σε συνδυασμό με ένα πιλοτικό σύστημα MBR, νανοδιύλισης (NF) και αντίστροφης όσμωσης (RO). Οι μονάδες αυτές δέχονταν απόβλητα βιομηχανίας κοκ, με στόχο την βιομηχανική επαναχρησιμοποίησή τους για πάνω από ένα έτος. Η απομάκρυνση COD από το στάδιο μεγάλης κλίμακας ήταν 82,5%, BOD 89,6%, αμμωνιακού αζώτου 99,8%, φαινολών 99,9%, ολικού κυανίου 44,6% θειοκυανιούχων 99,7% και φθοριούχων 8,9%. Στο ακόλουθο πιλοτικό στάδιο οι απομακρύνσεις όλων των παραμέτρων, εκτός των φθοριούχων ενώσεων, αυξήθηκαν πάνω από 96%. Το πιλοτικό MBR μείωσε τη θολότητα σε λιγότερο από 0,65 NTU. Επίσης, η αλληλουχία NF – RO ήταν εκείνη που κατάφερε να μειώσει τις ποιοτικές παραμέτρους των αποβλήτων, τόσο, ώστε να μπορούν να επανχρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία.

Οι **Xuewen et al. (2013)** μελέτησαν και σύγκριναν την απομάκρυνση κυανίου που επιτυγχάνεται σε ένα βιολογικό σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που περιλαμβάνει αναερόβιες (A_1), ανοξικές (A_2), αερόβιες (O) συνθήκες και δεξαμενή καθίζησης, με σύστημα που περιλαμβάνει $A_1/A_2/O$ και ακολουθείται από πιλοτικό σύστημα MBR, νανοδιήθηση και αντίστροφη όσμωση (Σχήμα 2.15). Το τμήμα $A_1/A_2/O$ είναι κοινό και στα δυο συστήματα. Στην εγκατάσταση κατέληξαν τα απόβλητα παρακείμενης βιομηχανίας οπτανθρακοποίησης (παραγωγής κοκ) στην Κίνα, η οποία ήταν η Shanghai Baosteel Chemical Ltd.. Τα επεξεργασμένα λύματα έπρεπε να έχουν τέτοια ποιότητα, που να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία ως νερό ψύξης. Το σύστημα MBR αποτελούνταν από επίπεδες μεμβράνες με πόρους διαμέτρου 0,1 μm και η παροχή που δεχόταν ήταν 10 m^3/h . Δείγματα πάρθηκαν από την είσοδο του MBR, την έξοδό του (είσοδος NF), την έξοδο της NF (είσοδος RO) και την έξοδο της RO.

Στον Πίνακα 2.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πιο βασικών ποιοτικών παραμέτρων σε όλα τα στάδια επεξεργασίας του συστήματος των Xuewen et al. (2013), τα οποία αναλύονται στη συνέχεια.



Σχήμα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση του πραγματικού και του πιλοτικού συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων στην Κίνα (Xuewen et al., 2013)

Πίνακας 2.12: Κυριότερες ποιοτικές παράμετροι στο σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων των Xuewen et al. (2013)

Παράμετρος	Εισροή (mg/L)	Εισροή MBR (mg/L)	Εισροή NF (mg/L)	Εισροή RO (mg/L)	Εκροή (mg/L)
COD	1470	256	191	18,0	7,0
BOD ₅	298	31	-	-	-
TN	251	-	119	120	16,5
Ολικό CN	8,3	4,6	4,1	0,5	0,002
SCN ⁻	224	0,7	-	-	-

Σε ότι αφορά στην απόδοση του συστήματος πλήρους κλίμακας ($A_1/A_2/O$), ήταν 82,5% ως προς το ολικό COD. Η αρχική συγκέντρωση COD ήταν 1470 mg/L και η τελική 256 mg/L, από την οποία το βιοδιασπάσιμο μέρος (BOD) ήταν μόλις τα 31 mg/L. Έτσι, φαίνεται ότι η βιολογική επεξεργασία δεν ήταν δυνατή για την απομάκρυνση μεγαλύτερης συγκέντρωσης COD. Αντίθετα με το COD, τα θειοκυανιούχα (SCN^-) απομακρύνθηκαν σχεδόν εξ ολοκλήρου κατά τη βιολογική επεξεργασία, και συγκεκριμένα από συγκέντρωση 224 mg/L κατέληξαν 0,7 mg/L. Οι Vazquez et al. (2006) διαπίστωσαν 90% απομάκρυνση θειοκυανιούχων με αερόβια βιολογική επεξεργασία, ενώ οι Kim et al. (2008) διαπίστωσαν περίπου 100% απομάκρυνση, τόσο του ελεύθερου κυανίου, όσο και των θειοκυανιούχων, σε βιολογικό σύστημα που περιλάμβανε προαπονιτροποίηση και ανοξική – αερόβια δεξαμενή. Δυστυχώς, μόνο το 44,6% του ολικού κυανίου απομακρυνόταν μέσω της βιολογικής επεξεργασίας στο σύστημα των Xuewen et al. (2013), προφανώς λόγω της παρουσίας συμπλόκων κυανίου με μέταλλα στα ανεπεξέργαστα απόβλητα. Έτσι, ακολουθούσε χημική κατακρήμνιση σε δεξαμενή καθίζησης, όπου απομακρυνόταν και η υπόλοιπη συγκέντρωση ολικού κυανίου, με τελική συγκέντρωσή τα 0,26 mg/L, ενώ, ταυτόχρονα, υποβοηθούνταν η περαιτέρω απομάκρυνση COD, με τελική συγκέντρωση τα 50,3 mg/L.

Στο πιλοτικό σύστημα MBR ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) ήταν 3,5 h και τα MLSS περίπου 8 500 mg/L. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.17, το πιλοτικό σύστημα MBR κατασκευάστηκε αμέσως μετά το σύστημα $A_1/A_2/O$, επομένως, η εισροή του MBR δεν είχε υποστεί χημική κατακρήμνιση στη δεξαμενή καθίζησης. Έτσι, το BOD_5 στην είσοδο του MBR ήταν 31 mg/L και το COD 256 mg/L, με λόγο $BOD_5/COD = 0,12$. Δηλαδή, το περισσότερο COD που εισερχόταν στο MBR ήταν μη βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη. Στην έξοδο του MBR, όμως, είχε επιτευχθεί ελάχιστη (όχι μέση) απομάκρυνση COD 19,2%. Αυτό οφειλόταν, προφανώς, στη συγκράτησή του από τις μεμβράνες. Μάλιστα, η μετάβαση από ένα τυπικό βιολογικό σύστημα $A_1/A_2/O$ σε MBR βελτιώνει κατά πολύ την απόδοση του συστήματος $A_1/A_2/O$, αφού πλέον επικρατούν συνθήκες έλλειψης τροφής για τους μικροοργανισμούς, οπότε ενισχύεται η απομάκρυνση δύσκολα βιοδιασπάσιμων ουσιών, αλλά και μειώνεται η παραγωγή λάσπης. Ακόμη, η εκροή του MBR χαρακτηριζόταν από εξαιρετικά χαμηλή θολότητα, της τάξης του 0,5 NTU, χαμηλό SDI, μικρότερο από 5 μονάδες, και pH με μέση τιμή 7,8. Και τα τρία αυτά χαρακτηριστικά κατέστησαν κατάλληλη την προσθήκη μεμβρανών νανοδιήθησης (NF) και αντίστροφης όσμωσης (RO) κατόπιν. Τέλος, στην επιφάνεια της μεμβράνης είχε τοποθετηθεί στρώμα βισκόζης, το οποίο σταδιακά έφραζε από κολλοειδείς οργανικές ουσίες (πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες) που προέρχονταν από τον μικροβιακό μεταβολισμό. Έτσι, αυξανόταν η διαμεμβρανική πίεση και απαιτούνταν έκπλυση των μεμβρανών, η οποία γινόταν τόσο με φυσικό, όσο και με χημικό τρόπο.

Παρά την πλήρη απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και κολλοειδών από το σύστημα MBR, δεν επιτυγχανόταν ικανοποιητική απομάκρυνση διαλυμένων αλάτων, COD, σκληρότητας, ιόντων χλωρίου και αγωγιμότητας, ώστε τα λύματα

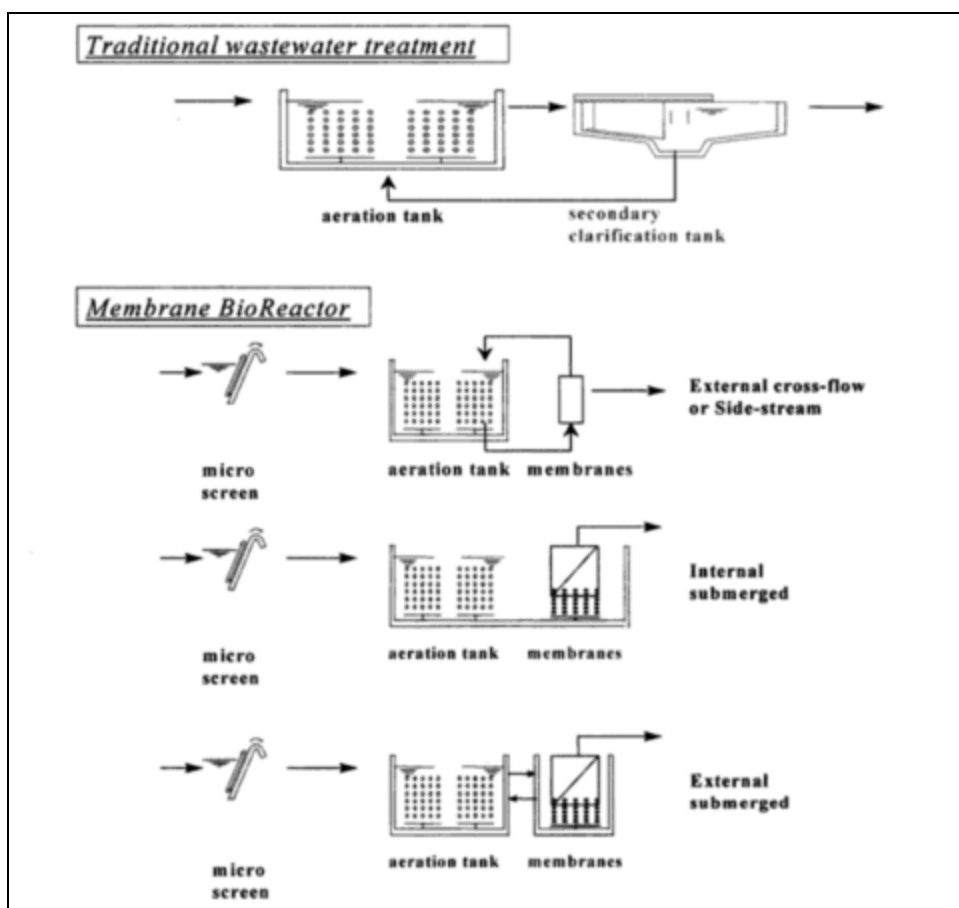
να επαναχρησιμοποιηθούν. Επομένως, ακολούθησε νανοδιήθηση και αντίστροφη ώσμωση, οι οποίες απομάκρυναν πολύ ικανοποιητικά το εισερχόμενο σε αυτές φορτίο. Πιο συγκεκριμένα, επιτεύχθηκε απομάκρυνση 96,3% ολικού COD (μέση τελική συγκέντρωση 7 mg/L), 86,1% ολικού αζώτου (μέση τελική συγκέντρωση 16,5 mg/L), 100% ολικού κυανίου, 92,8% TDS (μέση τελική συγκέντρωση 271 mg/L), 95,7% αγωγιμότητας (μέση τελική συγκέντρωση 299 $\mu\text{S}/\text{cm}$) και 93,1% ολικής σκληρότητας (μέση τελική τιμή 5 mg/L). Σημειώνεται ότι η νανοδιήθηση συμμετείχε στο ποσοστό απομάκρυνσης κυανίου κατά 87,8%. Δηλαδή, η συγκέντρωση στην είσοδο της νανοδιήθησης μειώθηκε από 4,1 mg/L σε 0,5 mg/L στην έξοδο της. Αυτό αποδεικνύει και το γεγονός ότι, στα στερεά υπολείμματα που είχαν συσσωρευτεί, συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν μετά την έμφραξη της μεμβράνης νανοδιήθησης, σε διάστημα περίπου 2,5 μηνών λειτουργίας της, η συγκέντρωση ολικού κυανίου βρέθηκε 23,5 mg/L. Αντίθετα, η αντίστοιχη συγκέντρωση μετά την έκπλυση της μεμβράνης αντίστροφης ώσμωσης προέκυψε μόλις 0,23 mg/L ολικού κυανίου.

Επίσης, στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας οπτανθρακοποίησης, εμπεριεχόταν πληθώρα τοξικών ουσιών, όπως φαινόλες, ναφθαλίνες, βενζοθειοφένια, ινδάνιο, φθορένιο, φουράνιο, πυριδίνη, εστέρες, φθαλικούς εστέρες, βενζόλιο, τολουόλιο, διφαινύλιο, ανθρακένιο, ακεναφθένιο, ινδένιο, ινδόλη, κινολίνη, βενζονιτρίλιο, ανιλίνη και νονανάλη. Από αυτές, οι οργανικές τοξικές ενώσεις απομακρύνθηκαν μέσω της βιολογικής επεξεργασίας, ενώ οι ανόργανες μέσω του συστήματος NF-RO, γεγονός που υποδεικνύει την αναγκαιότητα ύπαρξης όλων των παραπάνω σταδίων επεξεργασίας αποβλήτων.

3. Συστήματα Βιοαντιδραστήρων Μεμβρανών

3.1 Γενικά χαρακτηριστικά συστημάτων μεμβρανών MBR

Ένα σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR ή Membrane Bio-Reactor) αποτελεί ένα προχωρημένο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων, το οποίο συνδυάζει το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος και τη διήθηση διαμέσου μεμβρανών (Van der Roest et al., 2002). Πιο συγκεκριμένα, σε ένα σύστημα MBR οι βιολογικές διεργασίες πραγματοποιούνται στους αντιδραστήρες, ενώ ο διαχωρισμός της βιομάζας από την τελική εκροή πραγματοποιείται με διύλιση διαμέσου μεμβρανών (Van der Roest et al., 2002), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση του κλασσικού συστήματος ενεργού ιλύος και των διαφόρων διατάξεων συστημάτων μεμβρανών (MBR) (Van der Roest et al., 2002)

Στο ίδιο Σχήμα απεικονίζονται και οι διαφορετικές διατάξεις συστημάτων βιοαντιδραστήρα μεμβρανών. Η πρώτη περίπτωση αποτελεί το «Εξωτερικό MBR» (External cross-flow/Side-stream). Σε αυτόν τον τύπο MBR η μονάδα των μεμβρανών είναι τοποθετημένη εκτός της δεξαμενής αερισμού, ενώ τα λύματα

διοχετεύονται εφαπτομενικά και υπό πίεση στη μονάδα μεμβρανών με μεγάλη ταχύτητα ροής. Η εφαρμογή του εξωτερικού MBR έγινε με στόχο την αποφυγή δημιουργίας στρώματος στερεών στην επιφάνεια των μεμβρανών, λόγω των υψηλών ταχυτήτων ροής. Παρόλα αυτά, η απαίτηση υψηλών ταχυτήτων ροής και, επομένως, αυξημένης λειτουργικής πίεσης, αυξάνει το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης (Van der Roest et al., 2002).

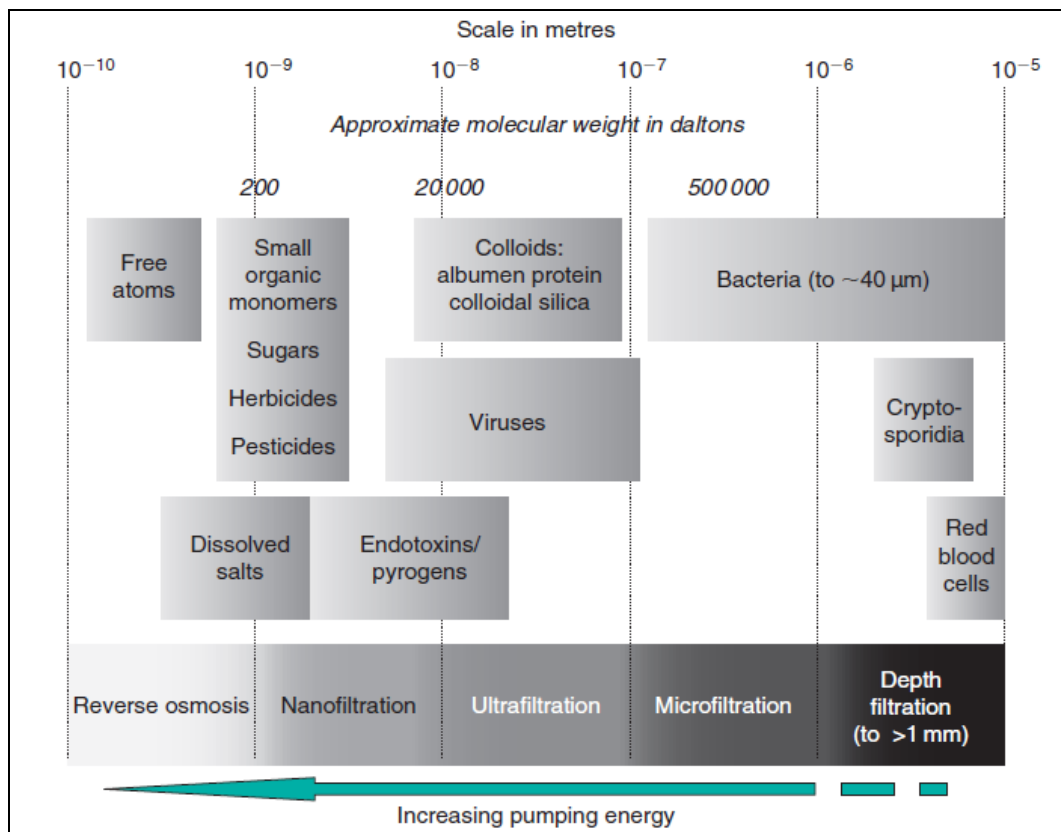
Η δεύτερη περίπτωση διάταξης MBR είναι το «Εσωτερικά εμβαπτισμένο MBR» (Internal Submerged). Στο εσωτερικά εμβαπτισμένο MBR οι μεμβράνες είναι τοποθετημένες μέσα στη δεξαμενή αερισμού. Επιπλέον, δεν υπάρχει η ανάγκη ανακυκλοφορίας και η εφαρμοζόμενη πίεση είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με το εξωτερικό MBR. Δεδομένων των χαμηλότερων ταχυτήτων ροής και πίεσης, το κόστος είναι μειωμένο. Βέβαια, υπάρχει η ανάγκη ανάπτυξης διατμητικών τάσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να διατηρείται καθαρή. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της παροχής επιπλέον αερισμού στη δεξαμενή (χονδρόκοκκου αερισμού), πέραν αυτού που απαιτείται για την κάλυψη των βιολογικών διεργασιών των μικροοργανισμών (Van der Roest et al., 2002).

Η τρίτη και τελευταία περίπτωση διάταξης μεμβρανών είναι το «Εξωτερικά εμβαπτισμένο MBR» (External Submerged). Η μόνη διαφορά του από το εσωτερικά εμβαπτισμένο σύστημα έγκειται στο γεγονός ότι η διήθηση πραγματοποιείται σε ξεχωριστή δεξαμενή από τη δεξαμενή αερισμού. Η περίσσεια ιλύς αφαιρείται από τη δεξαμενή διήθησης (Gunder, 2001; Visvanathan et al., 2000).

Εκτός από τις διαφοροποιήσεις ως προς τη διάταξη, μπορεί να υπάρχουν και διαφοροποιήσεις στις βασικές λειτουργικές συνθήκες μεταξύ των συστημάτων MBR. Συγκεκριμένα, ένα σύστημα MBR μπορεί να λειτουργεί είτε με σταθερή ροή διήθησης, είτε με σταθερή διαμεμβρανική πίεση (Van der Roest et al., 2002). Σύμφωνα με τους ίδιους, στα συστήματα σταθερής ροής η έμφραξη ποσοτικοποιείται βάσει της αύξησης της διαμεμβρανικής πίεσης (kPa ή bar), ενώ στα συστήματα σταθερής διαμεμβρανικής πίεσης βάσει της μείωσης της ροής διήθησης (L/m²/h) ή της διαπερατότητας (L/m²/h/bar).

Η τελευταία κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των συστημάτων MBR γίνεται βάση του μεγέθους των πόρων τους. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2, το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών καθορίζει την εκλεκτικότητά τους (Judd, 2006). Σε συστήματα MBR χρησιμοποιούνται είτε μεμβράνες μικροδιύλισης (MF), είτε μεμβράνες υπερδιύλισης (UF) (Van der Roest et al., 2002). Η μικροδιύλιση (MF) χρησιμοποιείται κυρίως επειδή συγκρατεί πλήρως αιωρούμενα στερεά και μακρομόρια με μοριακό βάρος μεγαλύτερο των 50 000 (Van der Roest et al., 2002). Το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών μικροδιύλισης κυμαίνεται από 0,05 μm – 2 μm, ενώ των μεμβρανών υπερδιύλισης από 0,005 μm – 0,1 μm (Van der Roest et al., 2002). Οι μεμβράνες υπερδιύλισης επιτυγχάνουν καλύτερο διαχωρισμό και μπορούν να συγκρατήσουν τα αιωρούμενα κolloειδή και στερεά, βακτήρια και ιούς, αλλά και μακρομόρια με μοριακό βάρος μεγαλύτερο των 5 000 (Van der Roest et al., 2002).

Δεδομένου ότι τα συστήματα MBR διαφέρουν από τα συστήματα ενεργού ιλύος, λειτουργούν και με διαφορετικά λειτουργικά χαρακτηριστικά, όπως ο χρόνος παραμονής στερεών θ_c , ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και η συγκέντρωση στερεών του ανάμικτου υγρού MLSS. Επίσης, η απόδοση των συστημάτων MBR διαφέρει από την απόδοση των συστημάτων ενεργού ιλύος, όπως αναλύεται στις επόμενες παραγράφους. Στα συστήματα MBR δεν απαιτείται η ενεργός ιλύς να έχει καλά χαρακτηριστικά καθίζησης, αφού δεν υπάρχει καθίζηση. Αυτό επιτρέπει τη λειτουργία σε πολύ υψηλότερη συγκέντρωση MLSS, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος.



Σχήμα 3.2: Περιπτώσεις διήθησης διαμέσου μεμβρανών, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους (Judd, 2006)

Τα συστήματα MBR έχουν τα ακόλουθα λειτουργικά χαρακτηριστικά:

- Ο χρόνος παραμονής στερεών στα συστήματα ενεργού ιλύος μπορεί να είναι υψηλός και, συγκεκριμένα, μεγαλύτερος από 20 ημέρες (Melin et al., 2006).
- Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 4 h και 12 h, αν και υπάρχουν ερευνητικές εργασίες με μεγαλύτερες τιμές (Stephenson et al., 2000).

- Η συγκέντρωση στερεών στο ανάμικτο υγρό είναι πολύ υψηλότερη από αυτή στα συστήματα ενεργού ιλύος, με τιμές από 6 000 mg/L έως 20 000 mg/L (Stephenson et al., 2000). Παρόλα αυτά, επειδή σε πολύ υψηλές τιμές αιωρούμενων στερεών μπορεί να αναπτυχθούν αναερόβιες συνθήκες και να απαιτηθεί συχνός καθαρισμός του συστήματος, η βέλτιστη συγκέντρωση MLSS είναι από 6 000 mg/L έως 15 000 mg/L (Melin et al., 2006).
- Η απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών από τα λύματα με χρήση συστήματος MBR είναι πλήρης, λόγω του μεγέθους των πόρων τους (Van der Roest et al., 2002).
- Η απομάκρυνση COD είναι υψηλότερη από αυτή των συστημάτων ενεργού ιλύος, με συνολικό ποσοστό που ξεπερνά το 90% στις περισσότερες ερευνητικές εργασίες (Huang et al., 2001; Masse et al., 2006; Stephenson et al., 2000).
- Η απομάκρυνση αζώτου βασίζεται στην ανάπτυξη και σταθεροποίηση των μικροοργανισμών που νιτροποιούν, όπως και σε ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος. Η απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου είναι πολύ υψηλή, και μεγαλύτερη από 90%, όταν οι συνθήκες είναι κατάλληλες (Huang et al., 2001; Jin et al., 2005). Σημαντική παράμετρο για την απομάκρυνση αζώτου αποτελεί το διαλυμένο οξυγόνο DO στη δεξαμενή αερισμού.
- Σε ότι αφορά στα χαρακτηριστικά της βιομάζας, οι τιμές του συντελεστή ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι περίπου ίδιες με αυτές στα συστήματα ενεργού ιλύος 0,25-0,5 mg VSS / mg COD (Cicek et al., 1999; Huang et al., 2001; Wen et al., 1999; Wisniewski et al., 1999). Αντίθετα, οι τιμές του συντελεστή φθοράς είναι αυξημένες στα συστήματα MBR (0,05 – 0,08 d⁻¹), γεγονός οφείλεται στα αυξημένα επίπεδα αερισμού στο MBR, λόγω της παροχής αέρα και για τη μείωση της έμφραξης, οπότε επιταχύνεται η διαδικασία της ενδογενούς αναπνοής (Huang et al., 2001; Nagaoka et al., 1998; Wen et al., 1999). Τέλος, οι συνθήκες ευνοούν την ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών, λόγω των συνθηκών έλλειψης τροφής που επικρατούν στη δεξαμενή αερισμού (Gunder, 2001).

3.2 Ορισμός ροής διήθησης και μηχανισμοί έμφραξης

Η παροχή διήθησης (J_v) μπορεί να εκφρασθεί ως ο όγκος υγρού (V) που διαπερνά συγκεκριμένου εμβαδού μεμβράνης (A_M), σε δεδομένο χρόνο (t). Η μαθηματική έκφραση του παραπάνω ορισμού είναι η Εξίσωση (3.1).

$$J_v = \Delta V / (\Delta t \cdot A_M) \quad (3.1)$$

Αλλιώς, η Εξίσωση (3.1) μπορεί να πάρει τη μορφή της Εξίσωσης (3.2) (Mulder, 1996).

$$J_v = \text{Κινητήριοις δύναμη} / (\text{Ιξώδες} * \text{Ολική αντίσταση}) \quad (3.2)$$

Συγκεκριμενοποιώντας πλέον την κινητήριοις δύναμη σε όρους πίεσης (Mulder, 1996) και θεωρώντας ότι τα προς επεξεργασία απόβλητα περιέχουν ουσίες που προκαλούν έμφραξη των μεμβρανών, προκύπτει η Εξίσωση (3.3) (Schäfer et al., 2004).

$$J_w = \Delta P / (\mu_w * R_T) \quad (3.3)$$

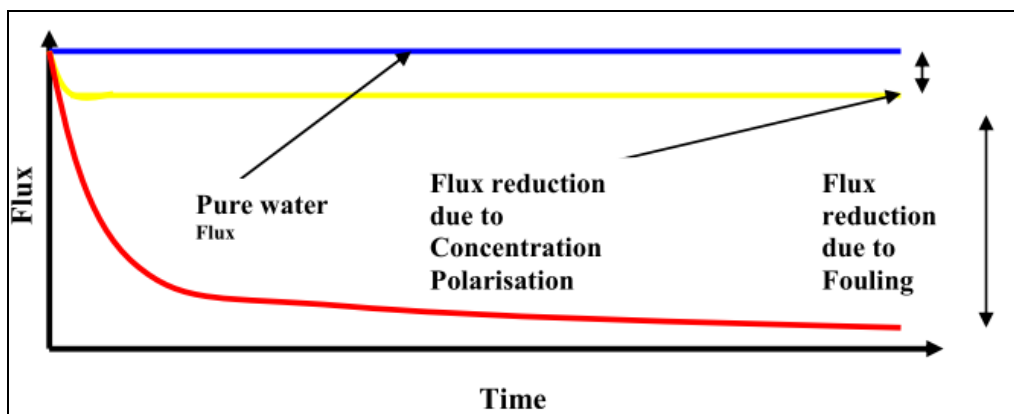
Έτσι, προκύπτει ότι η αντίσταση της μεμβράνης R_M μπορεί να ευρεθεί πειραματικά για συγκεκριμένη θερμοκρασία, πίεση και εγκάρσια ταχύτητα. Με την υπόθεση ότι οι φυσικές ιδιότητες της μεμβράνης μεταβάλλονται, η R_M αποτελεί σταθερά (Mulder, 1996).

Γενικά, πάντως, θα προκύψει μεταβολή στη συμπεριφορά της μεμβράνης στους διαδοχικούς κύκλους έμφραξης – καθαρισμού εξαιτίας της μόνιμης έμφραξης (Väisänen, 2004). Οι μεταβολές αυτές μπορούν να ευρεθούν από τη διήθηση καθαρού νερού (pure water) σε σταθερές συνθήκες (Väisänen, 2004). Σε γενικές γραμμές, η παροχή διήθησης μειώνεται χρονικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα (3.3), και οι διαδικασίες της υπερδιύλισης (UF) και της μικροδιύλισης (MF) μπορεί να εμφανίσουν μείωση της παροχής διήθησης (Mulder, 1996).

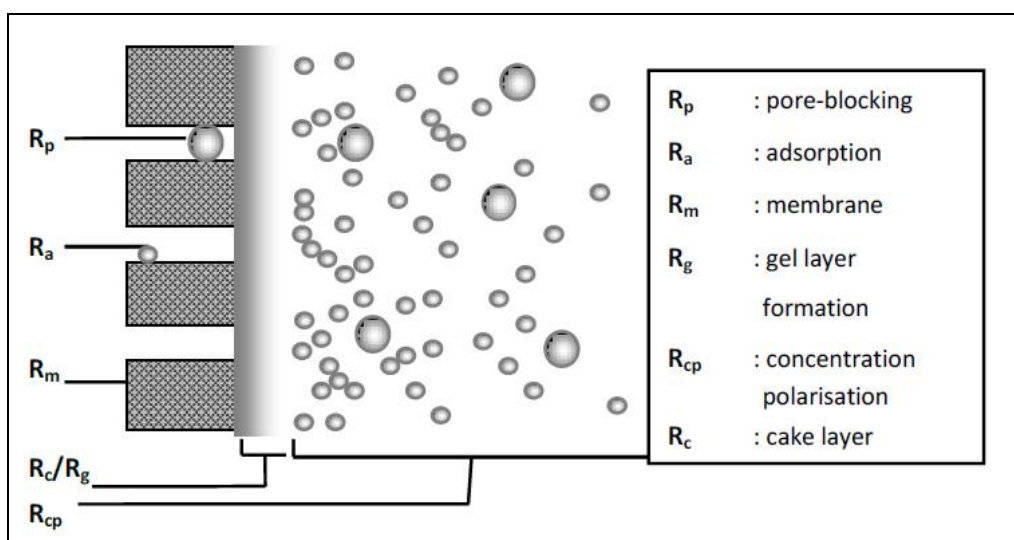
Όπως φαίνεται στο Σχήμα (3.3), η συνολική μείωση της παροχής διήθησης οφείλεται (Van den Berg and Smolders, 1990):

- Σε φαινόμενα συγκέντρωσης πόλωσης, τα οποία δημιουργούνται βραχυχρόνια και είναι, συνήθως, αντιστρεπτά.
- Σε φαινόμενα έμφραξης, τα οποία δημιουργούνται μακροχρόνια και είναι μόνιμα.

Η αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης υπό σταθερή ροή διήθησης ή η μείωση της ροής διήθησης υπό σταθερή πίεση μπορεί να «μεταφραστεί» ως μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών συναρτήσει του χρόνου και οφείλεται στη φύση των προς επεξεργασία αποβλήτων, στα ποικίλα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της διύλισης και στον τύπο της μεμβράνης (Mulder, 1996; Van den Berg and Smolders, 1990). Επίσης, επηρεάζει σημαντικά και άμεσα το οικονομικό όφελος της διαδικασίας (Mulder, 1996). Μπορεί να προκληθεί από την αύξηση ποικίλων μορφών αντίστασης, παροδικών ή μόνιμων (Mulder, 1996; Van den Berg and Smolders, 1990), οι οποίες συνοψίζονται στο Σχήμα 3.4 που ακολουθεί.



Σχήμα 3.3: Μείωση της παροχής διήθησης κατά την υπερδιύλιση (UF); Έμφραξη και το φαινόμενο συγκέντρωσης πόλωσης (Evans, 2008)



Σχήμα 3.4: Μορφές αντίστασης που παρατηρούνται σε ένα σύστημα μεμβρανών κατά τη διάρκεια διήθησης (Jones, 2012)

Κατά τη διάρκεια της υπερδιύλισης, τα στερεά (solutes) που υπάρχουν στην εισροή του συστήματος μεμβρανών προσροφώνται στην επιφάνεια ή στα τοιχώματα των πόρων της μεμβράνης, προκαλώντας αντίσταση λόγω προσρόφησης (R_A) (Mulder, 1996). Η αντίσταση R_A εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ της μεμβράνης και των στερεών σωματιδίων του υγρού (Franken, 2009).

Τα σωματίδια που προκαλούν στένωση των πόρων της μεμβράνης και την αντίσταση R_p είναι κυρίως διαλυτά και μικροκολλοειδή και το μέγεθός τους είναι αρκετά μικρότερο από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης (Itonaga et al., 2004; Metcalf and Eddy, 2003). Ο Franken (2009) περιλαμβάνει σε αυτό τον τύπο έμφραξης την έμφραξη λόγω πρωτεϊνών και τη βιολογική έμφραξη (Franken, 2009). Η διαφορά των δύο μορφών έμφραξης είναι η χρονική κλίμακα. Η έμφραξη λόγω των πρωτεϊνών πραγματοποιείται εντός ολίγων ωρών, ενώ η βιολογική έμφραξη εντός ημερών ή ακόμη και εβδομάδων (Franken, 2009).

Επίσης, η προσρόφηση των πρωτεϊνών εξαρτάται από το υλικό της μεμβράνης, τα χαρακτηριστικά των στερεών και τη συγκέντρωσή τους, την ιοντική ισχύ των πρωτεϊνών και το pH (Matthiasson, 1983; Zeman, 1983; Aimar et al., 1986; Choe et al., 1986). Οι ίδιοι επισημαίνουν τη διαφορά που παρουσιάζουν οι υδρόφιλες μεμβράνες σε σύγκριση με τις υδρόφοβες, οι οποίες (υδρόφοβες) έχουν την τάση να προσροφούν μεγαλύτερη μάζα πρωτεϊνών στην επιφάνειά τους.

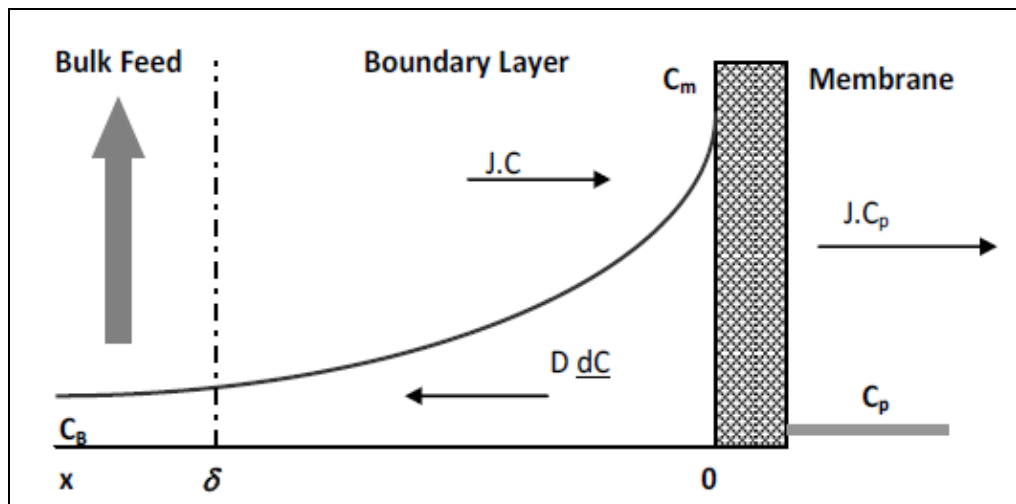
Στη συνέχεια, τα στερεά θα κινηθούν διαμέσου των πόρων της μεμβράνης, και κάποια από αυτά θα προκαλέσουν έμφραξη των πόρων της (Mulder, 1996). Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται η αντίσταση λόγω έμφραξης των πόρων της μεμβράνης (R_p). Τα σωματίδια που προκαλούν έμφραξη των πόρων της μεμβράνης έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος με το κενό του πόρου της μεμβράνης (Metcalf and Eddy, 2003).

Επίσης, τα στερεά που δεν μπορούν να διηθηθούν διαμέσου της μεμβράνης, συγκεντρώνονται στην επιφάνειά της, δημιουργώντας μια σταδιακή αύξηση στη συγκέντρωσή τους καθώς κατευθύνονται προς τη μεμβράνη (Mulder, 1996). Το φαινόμενο αυτό καταγράφηκε πρώτη φορά το 1965 από τους Sherwood et al. (Schäfer et al., 2004) και είναι γνωστό ως «συγκέντρωση πόλωσης» (concentration polarisation ή, εν συντομία, CP). Η αντίσταση που δημιουργείται λόγω της τάσης να «υπερνικηθεί» αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης στερεών προς τη μεμβράνη είναι η R_{CP} (Schäfer et al., 2004).

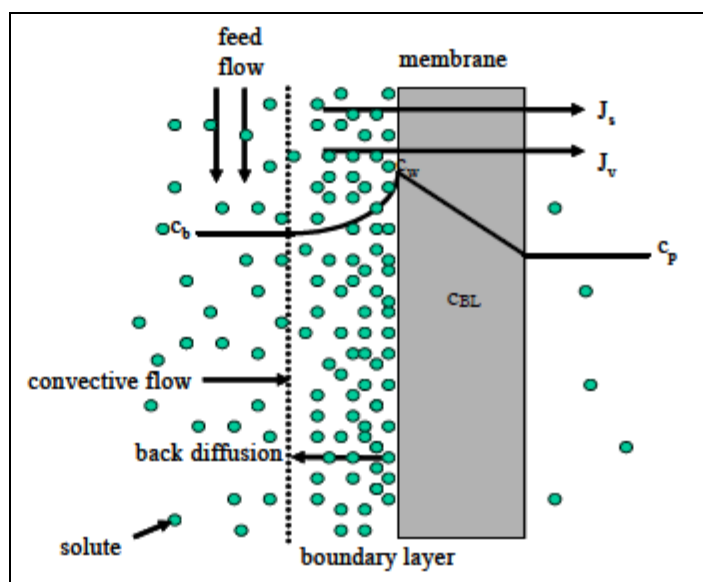
Η συγκέντρωση πόλωσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η παροχή διήθησης J_v (Scott, 2006). Είναι ευνόητο ότι όσο μεγαλύτερη παροχή διέρχεται διαμέσου αυτής, τόσο πιο έντονο μπορεί να είναι το φαινόμενο της έμφραξης των πόρων, το οποίο μπορεί ακόμη και να δημιουργήσει παχύ βιοφιλμ στην επιφάνεια της μεμβράνης (Field et al., 1995). Επομένως, είναι σκόπιμο το σύστημα να τροφοδοτείται με παροχή η οποία διασφαλίζει ότι δεν υπάρχει επικάλυψη στην επιφάνεια της μεμβράνης θεωρητικά ή ότι υπάρχει ελάχιστη επικάλυψη σε αυτή πρακτικά (Field et al., 1995; Bacchin et al., 2006). Η μέγιστη αυτή παροχή ονομάζεται «κρίσιμη» παροχή (critical flux) και, όταν αυτή υπερβληθεί, η πίεση αυξάνεται ραγδαία και ανεξάρτητα από τη ροή (Field et al., 1995), ενώ το κόστος λειτουργίας μπορεί να γίνει ασύμφορο λόγω της συχνής απαίτησης για καθαρισμό (Judd, 2004). Η κρίσιμη παροχή επηρεάζεται από την εγκάρσια ταχύτητα ροής, τον τύπο της μεμβράνης και τις ιδιότητες και την συγκέντρωση του διαλύματος (Field et al., 1995). Δηλαδή, σε ένα σύστημα MBR η τιμή της κρίσιμης ροής μπορεί να μεταβάλλεται. Στην πράξη, βέβαια, η κρίσιμη παροχή προκύπτει εξαιρετικά μικρή σε τιμή, επομένως η επιφάνεια της μεμβράνης πρέπει να είναι εξαιρετικά μεγάλη (Franken, 2009). Η συγκέντρωση πόλωσης εξαρτάται, επίσης, από τη μεταφορά μάζας κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης, η οποία με τη σειρά της επηρεάζεται από την εγκάρσια ταχύτητα ροής και τις ιδιότητες του διαλύματος. Λόγω της κίνησης του υγρού, η μεταφορά μάζας μπορεί να αυξηθεί, οπότε η συγκέντρωση στερεών κοντά στη μεμβράνη να μειωθεί, άρα να μειωθεί και η πόλωση στην επιφάνειά της. Επομένως, είναι σκόπιμο να χρησιμοποιηθούν τρόποι για την αύξηση της ροής μάζας, όπως είναι

η αξονική ροή (axial cross flow), η εγκάρσια ροή (transversal cross flow), αλλά και η κίνηση της ίδιας της μεμβράνης (Franken, 2009).

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.5 και 3.6, η συγκέντρωση των στερεών αυξάνεται με κατεύθυνση από το διάλυμα προς την επιφάνεια της μεμβράνης και, αντίστοιχα, μειώνεται από την επιφάνεια της μεμβράνης προς το διάλυμα (Mulder M., 1996).



Σχήμα 3.5: Το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης υπό σταθερές συνθήκες (Jones, 2012)



Σχήμα 3.6: Το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης (Schäfer et al., 2004)

Αυτό συντελεί στη μετακίνηση των στερεών από την περιοχή της υψηλής τους συγκέντρωσης (επιφάνεια μεμβράνης) στην περιοχή της χαμηλής τους συγκέντρωσης (διάλυμα), σύμφωνα με τον πρώτο Νόμο του Fick (Caldin, 2001). Μετά την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος επιτυγχάνονται σταθερές

συνθήκες, με την έννοια της ισορροπίας μάζας, λόγω της ροής στερεών προς την επιφάνεια της μεμβράνης, η οποία εξισορροπείται από τη ροή στερεών διαμέσου της μεμβράνης και της ροής στερεών από την επιφάνεια της μεμβράνης προς το διάλυμα (Mulder, 1996; Shirazi et al., 2010). Έτσι, η ροή μάζας οφείλεται τόσο σε φαινόμενα μεταφοράς, όσο και σε φαινόμενα διάχυσης (Mulder, 1996). Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάχυση των στερεών αντίθετα από την παροχή διήθησης μπορεί να είναι η εγκάρσια ταχύτητα ροής, ο συντελεστής διάχυσης των στερεών και η θερμοκρασία (Shirazi et al., 2010; Song and Elimelech, 1995). Όσο μεγαλύτερες είναι αυτές οι παράμετροι, τόσο ασθενέστερο είναι το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης, επειδή ενισχύεται η διάχυση μάζας στερεών από την επιφάνεια της μεμβράνης προς το διάλυμα (Shirazi et al., 2010). Αντίθετα, η αυξημένη πίεση ή η αυξημένη παροχή διήθησης, εντείνουν το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης (Shirazi et al., 2010).

Πολλές φορές, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης στερεών, αλλά και πίεσης, αντί για το στρώμα στερεών (cake layer), δημιουργείται ζελατινώδες στρώμα (gel layer) στην επιφάνεια της μεμβράνης. Πιο συγκεκριμένα, το ζελατινώδες στρώμα δημιουργείται, όταν η συγκέντρωση στερεών στα τοιχώματα της μεμβράνης, εξαιτίας της υψηλής πίεσης, ξεπεράσει τη διαλυτότητα των οργανικών ουσιών (πολύ έντονο φαινόμενο συγκέντρωσης πόλωσης) (Mulder, 1996; Schäfer et al., 2004). Η συγκέντρωση στερεών στο στρώμα αυτό εξαρτάται από τις μορφολογικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες της εισροής στο σύστημα μεμβρανών, αλλά όχι από τη συγκέντρωση στερεών του διαλύματος (Mulder, 1996; Shirazi et al., 2010).

Η αντίσταση που δημιουργείται λόγω του ζελατινώδους στρώματος συμβολίζεται με τον όρο R_g (Σχήμα 3.2) (Mulder, 1996). Η R_g είναι συσχετισμένη με μια περιοριστική παροχή διήθησης και ανεξάρτητη της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) (Song, 1998). Η θεωρία του gel layer χρησιμοποιείται κατά κόρον στην περίπτωση της υπερδιύλισης (UF) (Mulder, 1996; Song and Elimelech, 1995).

Η δημιουργία ζελατινώδους στρώματος μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μόλις μερικές ώρες λειτουργίας ενός συστήματος μεμβρανών (Franken, 2009) και οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη βιοκροκίδων και μακρομορίων (συγκεκριμένα πρωτεϊνών και EPS) στο διάλυμα (Shirazi et al., 2010). Συγκεκριμένα, το ζελατινώδες στρώμα δημιουργείται χρονικά μετά το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης (Shirazi et al., 2010). Βέβαια, είναι δύσκολο για ένα σύστημα να λειτουργήσει ακριβώς σε συνθήκες δημιουργίας ζελατινώδους στρώματος ή πόλωσης λόγω της συγκέντρωσης στερεών

Η αύξηση της συγκέντρωσης στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης προκαλεί τοπική αύξηση του ιξώδους και μείωση του συντελεστή μεταφοράς μάζας (Franken, 2009). Αυτό, ακολούθως, προκαλεί περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης και το φαινόμενο επαναλαμβάνεται συνεχώς (Franken, 2009). Καθώς, λοιπόν, το φαινόμενο συνεχίζεται, χαρακτηρίζεται από συνεχή αύξηση της παροχής του υγρού με την αύξηση της πίεσης, μέχρι μια κρίσιμη (μέγιστη) συγκέντρωση στερεών C_g (Shirazi

et al., 2010). Όταν επιτευχθεί η C_g , επέρχεται ισορροπία, δηλαδή επιτυγχάνεται μια περιοριστική παροχή διήθησης διαμέσου της μεμβράνης, ανεξάρτητη από την αύξηση της πίεσης (Schäfer et al., 2004). Έτσι, με περεταίρω αύξηση της πίεσης, η συγκέντρωση διαλυμένων ουσιών δεν είναι δυνατόν να αυξηθεί, οπότε το ζελατινώδες στρώμα αυξάνεται σε πάχος (Shirazi et al., 2010).

Συνοψίζοντας όλες τις παραπάνω μορφές αντίστασης σε μια ενιαία αντίσταση R_T , προκύπτει η Εξίσωση (3.4) (Mulder, 1996):

$$R_T = R_m + R_p + R_A + R_{CP} + R_g + R_c \quad (3.4)$$

Η Εξίσωση (3.4) αποτελείται, λοιπόν, από την αντίσταση καθαρά λόγω έμφραξης R_F , η οποία εκφράζεται στην Εξίσωση (3.5), αλλά και από τους όρους R_m και R_{CP} (Shirazi et al., 2010). Ισοδύναμα, λοιπόν, η Εξίσωση (3.4), μπορεί να πάρει τη μορφή της Εξίσωσης (3.6), η οποία εκφράζει τη συνολική υδραυλική αντίσταση της μεμβράνης (Shirazi et al., 2010).

$$R_F = R_p + R_A + R_g + R_c \quad (3.5)$$

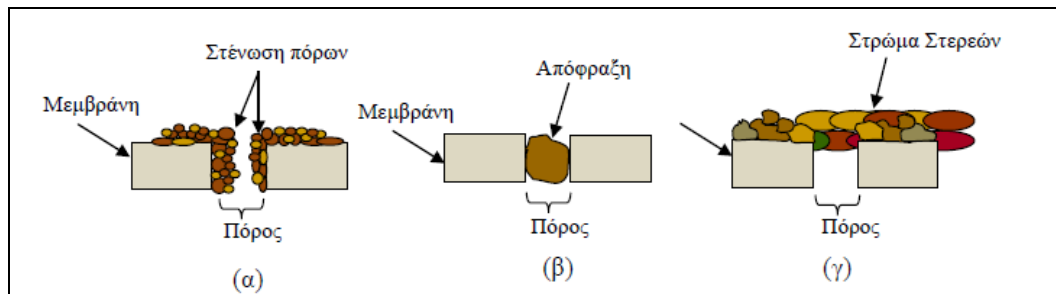
$$R_T = R_m + R_F + R_{CP} \quad (3.6)$$

Ο όρος R_m , ο οποίος φαίνεται τόσο στο Σχήμα 3.2, όσο και στις Εξισώσεις (3.4), και (3.6), αναφέρεται στην αντίσταση που προκαλεί η ίδια η ύπαρξη της μεμβράνης, υπάρχει ανέκαθεν και έχει σταθερή τιμή για κάθε μεμβράνη (Mulder, 1996; Shirazi et al., 2010). Η τιμή αυτή δεν εξαρτάται από τη σύσταση του διαλύματος ή την εφαρμοζόμενη πίεση (Mulder, 1996). Αντιθέτως, εξαρτάται από το μέγεθος, την πυκνότητα και το βάθος των πόρων της μεμβράνης, την υγρασιμότητα του υλικού κατασκευής της μεμβράνης, την υδροδυναμική αντίσταση της συσκευής που συγκρατεί τη μεμβράνη και τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαλυτών ουσιών των αποβλήτων και του υλικού της μεμβράνης (Fane and Fell, 1987). Σε αντίθεση με την σταθερή τιμή της μεμβράνης, η αντίσταση των επιμέρους στρωμάτων στερεών συνεχώς αυξάνεται (Shirazi et al., 2010).

Παράγοντες, όπως η συμπίεση της μεμβράνης, η συγκέντρωση πόλωσης και η προσρόφηση, μπορούν να επηρεάσουν την παροχή διήθησης ή την αντίσταση του συστήματος μεμβρανών. Βέβαια, τα συγκεκριμένα φαινόμενα συμβαίνουν για μικρό χρονικό διάστημα, σε σύγκριση με την έμφραξη. Η επίδραση των παραπάνω παραγόντων μπορεί να συμπεριληφθεί στη διαδικασία της επεξεργασίας, μέσω του προσδιορισμού της αντίστασης της μεμβράνης, ύστερα από μια περίοδο λειτουργίας (Shirazi et al., 2010).

Το μοντέλο σειριακής αντίστασης μπορεί να εφαρμοσθεί, τόσο σε πορώδεις, όσο και σε μη πορώδεις μεμβράνες (Shirazi et al., 2010). Τέλος, η βασική ανεπάρκεια του μοντέλου είναι ότι μπορεί μόνο να προβλέψει τη συμπεριφορά έμφραξης που προκαλείται από εισροή που περιέχει σχετικά απλούς ρυπαντές, όπως μονοδισπαρμένα κολλοειδή, θειικό ασβέστιο ή φωσφορικό ασβέστιο (Shirazi et al., 2010).

Μια δεύτερη ειδικότερη κατηγοριοποίηση των μηχανισμών έμφραξης φαίνεται στο Σχήμα 3.7 και τους διακρίνει σε έμφραξη των πόρων της μεμβράνης, απόφραξη των πόρων της μεμβράνης και δημιουργία στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης (Metcalf and Eddy, 2003). Η κατηγοριοποίηση αυτή αφορά κυρίως μεμβράνες μικροδιύλισης (MF) και υπερδιύλισης (UF) (Bowen et al., 1995).

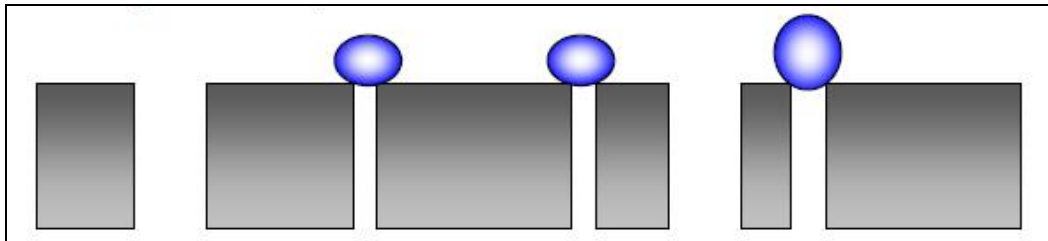


Σχήμα 3.7: Μηχανισμοί έμφραξης μεμβρανών (Μαλαμής, 2009)

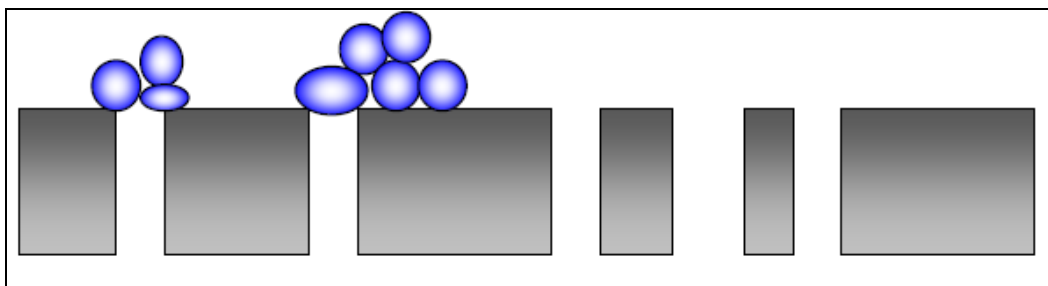
Η στένωση των πόρων της μεμβράνης (Standard Blocking ή Pore Narrowing) οφείλεται στην προσρόφηση ή/και συσσώρευση διαλυτών σωματιδίων που είναι αρκετά μικρότερα σε μέγεθος συγκριτικά με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης (Metcalf and Eddy, 2003). Τα μόρια των διαλυμένων στο υγρό ουσιών αλληλεπιδρούν με φυσικοχημικό τρόπο με το υλικό των πόρων της μεμβράνης, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του κενού των πόρων (Bowen et al., 1995). Όταν η προσρόφηση είναι περιορισμένης κλίμακας είναι επιθυμητή, διότι αυξάνει την ικανότητα διήθησης καθώς αυξάνεται η εκλεκτικότητα των μεμβρανών (Noble and Stern, 1995).

Η απόφραξη των πόρων της μεμβράνης (Pore Plugging) οφείλεται στην επικάλυψη, ανάμεσα στους πόρους της μεμβράνης, κολλοειδών σωματιδίων που έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης (Metcalf and Eddy, 2003). Αφού συμβεί απόφραξη ενός συγκεκριμένου πόρου της μεμβράνης, κανένα άλλο σωματίδιο δεν μπορεί να εισέλθει στον πόρο αυτό (Bowen et al., 1995). Οι Bowen et al. (1995) διακρίνουν την απόφραξη των πόρων της μεμβράνης σε δύο κατηγορίες, με τρόπο που φαίνεται στα Σχήματα 3.8 και 3.9. Στην πρώτη κατηγορία («complete blocking», Σχήμα 3.8) πραγματοποιείται απόφραξη του πόρου από μεμονωμένα σωματίδια, χωρίς υπέρθεση αυτών (Bowen et al., 1995). Κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί μόνο στους μικρότερους πόρους της μεμβράνης (Bowen et al., 1995). Πολλές φορές, μπορεί

να συνυπάρχουν πόροι φραγμένοι από μεμονωμένα σωματίδια, με πόρους που φράσσονται από σωματίδια που το ένα επικάθεται σε προηγούμενα (Bowen et al., 1995). Αυτή είναι η δεύτερη κατηγορία απόφραξης πόρων και συναντάται βιβλιογραφικά με τον όρο «intermediate blocking», όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.8: «Complete Blocking»: υποπερίπτωση του μηχανισμού απόφραξης των πόρων της μεμβράνης (Evans, 2008)



Σχήμα 3.9: «Intermediate Blocking»: υποπερίπτωση του μηχανισμού απόφραξης των πόρων της μεμβράνης (Evans, 2008)

Ένα λεπτό στρώμα στερεών (Cake Filtration) δημιουργείται στη διεπιφάνεια μεταξύ μεμβράνης και υγρού, όταν σωματίδια συσσωρεύονται σε αυτή (Bowen et al., 1995). Πιο συγκεκριμένα, αρχικά τα σωματίδια προσροφώνται από τη μεμβράνη και στη συνέχεια, κάθε σωματίδιο που καταλήγει σε αυτή επικάθεται επάνω στα προηγούμενα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στρώματος cake (Bowen et al., 1995). Ο συγκεκριμένος μηχανισμός έμφραξης υποθέτει σταθερή αύξηση του πάχους του στρώματος στερεών με την πάροδο του χρόνου (Bowen et al., 1995) και οφείλεται κυρίως σε αιωρούμενα στερεά (βιοκροκίδες και εξωκυτταρικά πολυμερή - EPS) (Itonaga et al., 2004).

Οι Lee et al. (2001) διαπίστωσαν ότι το στρώμα στερεών που σχηματίζεται συμβάλλει στη συνολική αντίσταση της μεμβράνης κατά 80%. Η στένωση και η απόφραξη των πόρων της μεμβράνης συμμετέχουν κατά 8%, ενώ η ίδια η μεμβράνη προκαλεί αντίσταση λόγω του υλικού ίση με το 12% της συνολικής αντίστασης που δημιουργείται. Έτσι, φαίνεται ότι ο σχηματισμός στρώματος στερεών είναι ο βασικός μηχανισμός έμφραξης των μεμβρανών. Βέβαια, στα συστήματα MBR και σύμφωνα με τους Le-Clech et al. (2006) και Itonaga et al. (2004), σε σχετικά χαμηλές ροές διήθησης, η συνεισφορά του στρώματος στερεών στην έμφραξη των μεμβρανών είναι περιορισμένη και τα διαλυτά και κolloειδή σωματίδια παίζουν το σημαντικότερο ρόλο.

3.3 Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην έμφραξη των μεμβρανών

Στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί ποικίλοι παράγοντες που επιδρούν στην έμφραξη των μεμβρανών MBR, αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω και αναλύονται εκτενέστερα στα Εδάφια 3.3.1, 3.3.2 και 3.3.3:

- Χαρακτηριστικά των προς διήθηση αποβλήτων
- Χαρακτηριστικά του ανάμικτου υγρού (κολλοειδή σωματίδια, οργανικό φορτίο και εξωκυτταρικά πολυμερή, βιολογική έμφραξη και χαρακτηριστικά βιοκροκιδών, ιζηματοποίηση/ανόργανη έμφραξη, συγκέντρωση στερεών στο ανάμικτο υγρό, διηθησιμότητα ιλύος, θερμοκρασία, ιξώδες, pH, ιοντική ισχύς, παρουσία δισθενών κατιόντων, διαλυμένο οξυγόνο DO, παρουσία νηματοειδών μικροοργανισμών).
- Χαρακτηριστικά μεμβρανών (υλικό μεμβράνης, υδροφοβικότητα, φορτίο, μορφολογία, πορώδες και τραχύτητα, μέγεθος πόρων και κατανομή μεγέθους πόρων, διάταξη συστήματος μεμβρανών, προσανατολισμός ινών, μέγεθος και ευκαμψία μεμβρανών).
- Τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος (οργανική φόρτιση, χρόνος παραμονής στερεών, υδραυλικός χρόνος παραμονής, χρόνος λειτουργίας του συστήματος, αερισμός, ταχύτητα ροής και ροή διήθησης).

3.3.1 Χαρακτηριστικά των εισερχόμενων λυμάτων

Τα λύματα τροφοδοσίας περιέχουν ουσίες οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν έμφραξη των μεμβρανών. Ωστόσο, στα συστήματα MBR η έμφραξη επηρεάζεται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του ανάμικτου υγρού με το οποίο βρίσκονται σε διαρκή επαφή οι μεμβράνες (Μαλαμής, 2009). Έμφραξη προκαλείται, τόσο από κολλοειδείς, όσο και από διαλυτές ενώσεις, ενώ το ζελατινώδες στρώμα δημιουργείται κυρίως από τις αποθέσεις αιωρούμενων στερεών. Η οργανική έμφραξη προκαλείται από την προσρόφηση οργανικών πολυμερών (κυρίως πρωτεϊνών και υδατανθράκων) στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης. Η διαφορά μεταξύ της έμφραξης λόγω κολλοειδών και της έμφραξης λόγω οργανικού φορτίου έγκειται στο γεγονός ότι, στην κατηγορία των κολλοειδών εμπεριέχονται συμπαγή στερεά, ενώ στην κατηγορία του οργανικού φορτίου εμπεριέχονται διαλυτές ενώσεις (Franken, 2009).

Σε ότι αφορά στη συσχέτιση μεταξύ έμφραξης μεμβρανών MBR και κολλοειδών σωματιδίων, οι ερευνητές απέδειξαν θετική συσχέτιση, η οποία είναι είτε μικρή (λιγότερο από 15%), σημαντική (25% - 40%) ή ισχυρή (κύρια αιτία έμφραξης τα κολλοειδή) (Μαλαμής, 2009; Bae and Tak, 2005; Defrance et al., 2000; Lee et al., 2003). Μάλιστα, ο Μαλαμής (2009) αναφέρει την έντονη συσχέτιση των μεγαλύτερων κολλοειδών με την έμφραξη σε σύστημα MBR, με τη συγκέντρωσή τους να μειώνεται για αυξημένους χρόνους παραμονής στερεών (Μαλαμής, 2009). Επίσης, τα κολλοειδή σωματίδια φαίνεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην έμφραξη των μεμβρανών, όταν πρόκειται για έντονα αποκροκιδωμένη

λάσπη (Μαλαμής, 2009; Meng and Yang, 2007). Συγκεκριμένα, σε αποκροκιδωμένη λάσπη, η συνεισφορά τους στην έμφραξη είναι 47%, όταν αυτή των στερεών είναι μόλις 22% (Meng and Yang, 2007). Αντίθετα, σε διογκωμένη ιλύ, τα αιωρούμενα στερεά είναι η κύρια αιτία έμφραξης με ποσοστό συνεισφοράς 76%, με αντίστοιχο ποσοστό 52% σε φυσιολογική ιλύ (Meng and Yang, 2007). Η συνεισφορά των κολλοειδών που περιέχονται σε φυσιολογική ιλύ στην έμφραξη είναι μόλις 22%, ενώ των διαλυτών στερεών 26% (Meng and Yang, 2007). Γενικότερα, σύμφωνα με ποικίλες βιβλιογραφικές πηγές, η συνεισφορά των κολλοειδών και των διαλυτών ουσιών στην έμφραξη κυμαίνεται μεταξύ 17% και 81%, ανάλογα με τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος και τις ιδιότητες της βιομάζας (Bae and Tak, 2005; Itonaga et al., 2004).

Ουσίες όπως τα έλαια, τα μακρομόρια, οι πρωτεΐνες και οι αντι-αφριστικές ουσίες συνεισφέρουν στη δημιουργία ζελατινώδους στρώματος στην επιφάνεια της μεμβράνης και στους πόρους της, η οποία ξεκινά να δημιουργείται λόγω προσρόφησης στην επιφάνεια της μεμβράνης (Franken, 2009).

Στην κατηγορία της οργανικής έμφραξης ανήκει και η βιολογική έμφραξη. Αυτή οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του υλικού της μεμβράνης και των μικροοργανισμών (Franken, 2009). Πιο συγκεκριμένα, οι Pang et al. (2005); Visvanathan et al. (2000) και Wang et al. (2005) αναφέρουν ότι η βιολογική έμφραξη προκαλείται από την προσκόλληση, την ανάπτυξη και το μεταβολισμό μικροοργανισμών στην επιφάνεια της μεμβράνης με την επακόλουθη προσκόλληση και έκκριση εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών και τη δημιουργία στρώματος στερεών. (Franken, 2009). Τα εξωκυτταρικά πολυμερή (EPS) συντελούν στη δημιουργία και διατήρηση του βιοφίλμ. Η δημιουργία του βιοφίλμ οδηγεί σταδιακά στη βιοσυσσώρευση και έμφραξη των μεμβρανών. Δηλαδή, αποτέλεσμα της βιολογικής έμφραξης των μεμβρανών είναι η μείωση στη διερχόμενη παροχή και αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP). Έχει παρατηρηθεί ότι η μείωση της παροχής είναι απότομη σε περίοδο δύο εβδομάδων λειτουργίας των μεμβρανών MBR, ενώ στη συνέχεια προσεγγίζει ασυμπτωτικά το 60% - 80% του αρχικού ρυθμού διαπερατότητας (Franken, 2009). Τέλος, η μελέτη της βιολογικής έμφραξης έχει μεγάλο ενδιαφέρον στα συστήματα MBR, γιατί συμβάλλει πολύ περισσότερο στην έμφραξη των μεμβρανών, συγκριτικά με τα υπόλοιπα είδη έμφραξης, αφού ευνοείται από την παρουσία θρεπτικών συστατικών και οξυγόνου (Judd, 2004).

Συγκρίνοντας, πάντως, τις προαναφερθείσες αιτίες έμφραξης, φαίνεται ότι η μακροχρόνια έμφραξη οφείλεται, κυρίως, στην ύπαρξη κολλοειδών και διαλυτών ουσιών στο ανάμικτο υγρό και λιγότερο στη δημιουργία στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης (Μαλαμής, 2009).

Μια σημαντική παράμετρος της βιολογικής έμφραξης, η οποία, ταυτόχρονα, αποτελεί χαρακτηριστικό της βιομάζας, είναι τα εξωκυτταρικά πολυμερή EPS. Τα EPS διαχωρίζονται στα δεσμευμένα στις βιοκροκίδες EPS (bound EPS) και στα διαλυτά στο ανάμικτο υγρό EPS, γνωστά με τον όρο SMP (Soluble Microbial Products). Τα εξωκυτταρικά πολυμερή είναι οργανικά πολυμερή που

προέρχονται από τη δραστηριότητα μικροοργανισμών και είναι υπεύθυνα για τη σύζευξη των κυττάρων και άλλων σωματιδίων, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην κροκίδωση.

Τα EPS βρίσκονται παγιδευμένα στις βιοκροκίδες και αποτελούνται από πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, φωσφολιπίδια, νουκλεϊκά οξέα, χουμικά οξέα και άλλες πολυμερείς ουσίες οι οποίες βρίσκονται στην επιφάνεια του κυττάρου ή εξωτερικά αυτού (Andreadakis, 1993; Flemming and Wingender, 2006; Laspidou and Rittmann, 2002; Wingender et al., 1999). Σχετίζονται με ποικίλες κυτταρικές λειτουργίες, π.χ. την έκκριση ουσιών, τη λύση του κυττάρου, την προσρόφηση ουσιών από το περιβάλλον, καθώς και τη διαμόρφωση του υλικού της επιφάνειας του κυττάρου. Η σύσταση και η συγκέντρωση των EPS μεταβάλλεται ανάλογα με τον είδος των λυμάτων και τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος (Sponza, 2003).

Τα SMP, αντίθετα, είναι ελεύθερα στα ανάμικτο υγρό, αποτελούν το σύνολο των οργανικών ουσιών που απελευθερώνονται στο ανάμικτο υγρό λόγω της ανάπτυξης της βιομάζας ή της λύσης του κυττάρου (υδρόλυση των EPS) (Meng et al., 2009).

Το σύνολο των εξωκυτταρικών πολυμερών θεωρείται ότι επηρεάζουν περισσότερο από τις υπόλοιπες ιδιότητες της βιομάζας την έμφραξη των μεμβρανών στα συστήματα MBR (Meng et al., 2009). Ενώ πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν την υψηλή συσχέτιση των EPS με την έμφραξη των μεμβρανών (Μαλαμής, 2009; Ahmed et al., 2007; Cho et al., 2005b; Ji and Zhou, 2006) ή, τουλάχιστον, την υψηλή συσχέτιση συγκεκριμένων κατηγοριών των EPS με την έμφραξη (Μαλαμής, 2009; Germain et al., 2005; Meng et al., 2006a; Nagaoka and Nemoto, 2005; Ramesh et al., 2007), υπάρχουν άλλοι ερευνητές που υποστηρίζουν τη χαμηλή συσχέτιση των EPS με την έμφραξη (Fan et al., 2006; Meng et al., 2009; Yamato et al., 2006). Σε ότι αφορά στα SMP, κατακρατούνται εύκολα από τις μεμβράνες και συντελούν στην έμφραξή τους. Γενικά, πάντως, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των SMP στο διάλυμα, αυξάνεται και ο ρυθμός έμφραξης των μεμβρανών (Le Clech et al., 2005; Rosenberger et al., 2006; Trussel et al., 2006). Επίσης, οι Lee et al. (2003) και Zhang et al. (2006c) συνέδεσαν την αυξημένη συγκέντρωση SMP με τον συχνό ρυθμό έμφραξης και τον χαμηλό χρόνο παραμονής στερεών του συστήματος. Αντίστοιχα, οι Liang et al. (2007) συνέδεσαν τη χαμηλή συγκέντρωση SMP με τον χαμηλό ρυθμό έμφραξης και τον αυξημένο χρόνο παραμονής στερεών. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι ο χρόνος παραμονής στερεών συνδέεται άμεσα με τη συγκέντρωση εξωκυτταρικών πολυμερών. Έτσι, έχει παρατηρηθεί μειωμένη συγκέντρωση των EPS στο διάλυμα για αυξημένο χρόνο παραμονής στερεών του συστήματος μεμβρανών από τους Μαλαμής (2009), Ahmed et al. (2007), Cho et al (2005c), Li et al. (2008) και Masse et al. (2006) ή, αντίστοιχα, αυξημένη συγκέντρωση EPS για μικρούς χρόνους παραμονής στερεών (Meng et al., 2008).

Εκτός, βέβαια, από την οργανική έμφραξη και τις επιμέρους παραμέτρους της, μπορεί να υπάρξει και ανόργανη έμφραξη, η οποία οφείλεται στη δημιουργία κρυστάλλων από στερεά άλατα, οξειδία και υπεροξειδία (Franken, 2009).

Γενικότερες παράμετροι, οι οποίες έχει διερευνηθεί αν σχετίζονται ή όχι με την έμφραξη των μεμβρανών, είναι η συγκέντρωση στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS), η διηθησιμότητα της ιλύος, η θερμοκρασία των αποβλήτων, το ιξώδες των λυμάτων και της βιομάζας, το pH των εισερχόμενων λυμάτων, η ιοντική ισχύς τους, τα δισθενή κατιόντα που περιέχουν, το διαλυμένο οξυγόνο (DO) και η παρουσία νηματοειδών μικροοργανισμών. Οι παράμετροι αυτές αναλύονται εκτενώς παρακάτω.

Σε ότι αφορά την επίδραση των MLSS στην έμφραξη των μεμβρανών, οι απόψεις των ερευνητών διίστανται. Κάποιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι, με την αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών στο ανάμικτο υγρό, εντείνεται η έμφραξη των μεμβρανών και αυξάνεται η αντίσταση στη ροή διήθησης (Chang and Kim, 2005; Fang and Shi, 2005; Han et al., 2005; Magara and Itoh, 1991; Sato and Ishii, 1991). Άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν την αμελητέα συσχέτιση μεταξύ έμφραξης μεμβρανών και συγκέντρωσης MLSS (Brookes et al., 2006; Le Clech et al., 2003; Lubbecke et al., 1995; Rosenberger et al., 2006), ενώ οι Defrance and Jaffrin (1996b) έδειξαν ότι η αύξηση των MLSS από 3 500 mg/L σε 10 000 mg/L προκαλεί αύξηση της κρίσιμης ροής (μείωση της έμφραξης των μεμβρανών). Σημαντικό εύρημα αποτελεί και η συμβολή του αερισμού με χοντρές φυσαλίδες στην έμφραξη των μεμβρανών λόγω MLSS (Fan, 2005). Όσο καλύτερος είναι ο αερισμός, τόσο λιγότερο επιδρά η συγκέντρωση των MLSS στην έμφραξη των μεμβρανών (Fan, 2005).

Ακόμη, έχει διερευνηθεί η συσχέτιση μεταξύ της διηθησιμότητας της ιλύος και της έμφραξης των μεμβρανών και δεν φαίνεται να είναι θετική (Μαλαμής, 2009; Fan et al., 2006; Rosenberger and Kraume, 2003).

Η θερμοκρασία των λυμάτων επηρεάζει το ιξώδες τους, επομένως, επηρεάζει και τη διήθηση διαμέσου των μεμβρανών (Judd, 2006). Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας των εισερχόμενων λυμάτων σε ένα σύστημα μεμβρανών προκαλεί αύξηση της διάχυσης του διαλύματος και μείωση του ιξώδους των λυμάτων (Marshall et al., 1993). Έτσι, αυξάνεται η διαπερατότητα των μεμβρανών και μειώνεται η αντίσταση ροής (Barros et al., 2003; Vladisavljevic et al., 2003). Επίσης, από την Εξίσωση (3.3) φαίνεται ότι η μείωση της τιμής του ιξώδους προκαλεί αύξηση της παροχής διήθησης.

Με στόχο να υπάρχει ένα σημείο αναφοράς μεταξύ των αποτελεσμάτων διήθησης μέσω MBR σε διάφορες θερμοκρασίες, μπορεί να εφαρμοσθεί ο ακόλουθος τύπος, ο οποίος υπολογίζει την παροχή διαμέσου της μεμβράνης σε θερμοκρασία 20°C (Judd, 2006).

$$J_{20} = J_T * 1,024^{(20-T)} \quad (3.7)$$

όπου,

J_T , η ροή διήθησης σε θερμοκρασία T

J_{20} , η ροή διήθησης στη θερμοκρασία αναφοράς των 20°C

Σημειώνεται ότι στη Σχέση (3.7), ο θερμοκρασιακός συντελεστής περιγράφει τη μεταβολή του ιξώδους των λυμάτων, αλλά ίσως δεν επαρκεί για να ποσοτικοποιήσει την επίδραση της αυξημένης θερμοκρασίας στο μεταβολισμό των μικροοργανισμών (Jiang et al., 2005; Judd, 2006; Rosenberger et al., 2006; Wang et al., 2009).

Σε ερευνητικές εργασίες έχει αποδειχθεί ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία των εισερχόμενων αποβλήτων, τόσο βελτιώνεται η ποιότητα εκροής των μεμβρανών (Tajchakavit et al., 2001). Οι Fan (2005) και Jiang et al. (2005) παρατήρησαν ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, για σταθερή συγκέντρωση κολλοειδών και MLSS, μειώνεται η έμφραξη των μεμβρανών. Αυτό μπορεί να οφείλεται, είτε στη μείωση του ιξώδους που συντελεί με τη σειρά του σε μείωση της απόδοσης του αερισμού χοντρών φυσαλίδων, είτε στην μείωση παραγωγής SMP (Germain and Stephenson, 2005; Rosenberger et al., 2006). Σε ότι αφορά στα EPS, βρέθηκε ότι όσο μειώνεται η θερμοκρασία στο εύρος 15°C με 8°C, αυξάνεται η συγκέντρωση των EPS, γεγονός που δεν συμβαίνει μεταξύ των 25°C και των 16°C, οπότε η συγκέντρωση EPS φαίνεται σχεδόν αμετάβλητη (Wang et al., 2009). Τα φαινόμενα αυτά ίσως οφείλονται στην αποκροκίδωση των αποβλήτων, λόγω χαμηλών θερμοκρασιών (Le Clech et al., 2006). Επίσης, σε χαμηλή θερμοκρασία μειώνεται ο μεταβολισμός των μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση οργανικών ουσιών στον βιοαντιδραστήρα (Le Clech et al., 2006).

Σε ότι αφορά στο ιξώδες των λυμάτων, οι Le Clech et al. (2006) και Yeom et al. (2004) αναφέρουν ότι το ιξώδες είναι στενά συνδεδεμένο με τη συγκέντρωση των MLSS και επηρεάζει την έμφραξη των αντιδραστήρων MBR. Οι ίδιοι έδειξαν ότι υπάρχει μία κρίσιμη τιμή της συγκέντρωσης των MLSS, που μεταβάλλεται ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες λειτουργίας μεταξύ των 10 000 mg/L και των 17 000 mg/L, και κάτω από την οποία το ιξώδες παραμένει χαμηλό. Σε αυτή την περίπτωση το ιξώδες αυξάνεται με χαμηλό ρυθμό συναρτήσει της αύξησης των MLSS (Le Clech et al., 2006). Όμως, όταν η κρίσιμη τιμή των MLSS ξεπερνιέται, το ιξώδες αυξάνεται εκθετικά συναρτήσει της αύξησης των MLSS (Le Clech et al., 2006). Αντίθετα με τα παραπάνω, οι Hasar et al. (2004) παρατήρησαν αυτό το κρίσιμο σημείο στα 6 000 mg/L MLSS.

Επίσης, το ιξώδες της βιομάζας επιδρά στη διηθησιμότητα της ιλύος και στην απόδοση του αερισμού με χοντρές φυσαλίδες (Germain and Stephenson, 2005). Οι υψηλές τιμές ιξώδους δυσχεραίνουν τη μεταφορά του οξυγόνου στις βιοκροκίδες και επιβραδύνουν την κίνηση των μεμβρανών κοίλων ινών, με αποτέλεσμα να αποκολλώνται δύσκολα τα σωματίδια από την επιφάνεια της

μεμβράνης και να ευνοείται η έμφραξη των μεμβρανών (Germain and Stephenson, 2005; Wicaksana et al., 2006).

Σε ότι αφορά στη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στο ανάμικτο υγρό, αυτή επηρεάζει τόσο τη συγκέντρωση του στρώματος στερεών που σχηματίζεται στην επιφάνεια της μεμβράνης, όσο και τη συγκέντρωση των εξωκυτταρικών πολυμερών και τη δομή των συσσωματωμάτων (Drews et al., 2007; Jin et al., 2006; Kang et al., 2003; Kim et al., 2006; Min et al., 2007).

Πολλοί ερευνητές διαπίστωσαν ότι όσο μειώνεται η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στο ανάμικτο υγρό, τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση των SMP, λόγω δυσκολίας στη συσσωμάτωση των βιοκροκίδων, με αποτέλεσμα την ταχύτερη έμφραξη των μεμβρανών (Drews et al., 2007).

Τέλος, σε ότι αφορά στους νηματοειδείς μικροοργανισμούς, παρόλο που η παρουσία τους δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τη λειτουργία ενός συστήματος MBR, εντούτοις, αποτελεί δυσμενή παράμετρο για τον ρυθμό έμφραξης των μεμβρανών (Meng et al., 2006b). Αν και οι γνώμες των ερευνητών δίστανται σχετικά με το αν η ανάπτυξη των νηματοειδών μικροοργανισμών ευνοεί την μεγαλύτερη παραγωγή EPS, οι γνώμες τους συμφωνούν ως προς τη δημιουργία υδροφοβικών, ακανόνιστων και χαλαρής δομής βιοκροκίδων που συμβάλλουν στην ταχεία έμφραξη των μεμβρανών (Li et al., 2008; Meng et al., 2006b).

3.3.2 Χαρακτηριστικά μεμβρανών

Μακροσκοπικά, κύριο χαρακτηριστικό των μεμβρανών είναι το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες. Οι μεμβράνες MBR κατασκευάζονται από μια βάση μικροπόρων, η οποία επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα ενεργού πολυμερούς (οργανικό). Ως επί το πλείστον, τα οργανικά αυτά πολυμερή είναι υδρόφοβα, και επομένως, απαιτείται η ειδική επεξεργασία τους, ώστε να αποκτήσουν υδρόφιλα χαρακτηριστικά (Judd, 2006; Gander et al., 2000a). Μικροσκοπικά, επομένως, η υδροφοβικότητα, το φορτίο, η μορφολογία και η τραχύτητα των μεμβρανών είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διήθηση διαμέσου αυτών (Weis et al., 2003; Weis et al., 2005).

Οι Carannelli et al. (1990) έδειξαν ότι η αυξημένη υδροφιλικότητα στις μεμβράνες σχετίζεται με καλύτερες ιδιότητες ως προς την έμφραξη, τουλάχιστον σε ότι αφορά την ευκολότερη προσαρμογή στις μεταβολές της παροχής διήθησης. Το ίδιο έτος, οι Van den Berg and Smolders, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση ρύπων είναι αυξημένη, όταν πρόκειται για υδρόφοβες μεμβράνες.

Συνεχίζοντας με τα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά μιας μεμβράνης, πολύ σημαντικό ρόλο στην έμφραξη διαδραματίζει και το πορώδες της. Ερευνητικά έχει βρεθεί ότι οι μεμβράνες μικροδιύλισης με μικρούς ομοιόμορφους κυλινδρικούς πόρους πυκνής δομής παρουσιάζουν μικρότερη έμφραξη από τις μεμβράνες μικροδιύλισης με συνδεδεμένες σπογγώδεις μικροδομές, λόγω του μεγαλύτερου

πορώδους των τελευταίων (Fang and Shi, 2005). Επίσης, σε μεμβράνες μικροδιύλισης βρέθηκε ότι όσο αυξάνεται ο λόγος των διαστάσεων των πόρων τους (ο μέσος όρος μήκους του μεγαλύτερου άξονα προς τον μέσο όρο μήκους του μικρότερου άξονα), μειώνεται η έμφραξη (Kim et al., 2004a). Τέλος, όταν η τραχύτητα της επιφάνειας των μεμβρανών αυξάνεται, αυξάνεται και η έμφραξη τους, λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας σχηματισμού στρώματος στερεών στην επιφάνειά τους (He et al., 2005; Kilduff et al., 2002).

Το πορώδες της μεμβράνης είναι το χαρακτηριστικό εκείνο που, μαζί με το μέγεθος των πόρων της, επηρεάζει την κατανομή του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης. Ο χαρακτηρισμός μιας μεμβράνης υπερδιύλισης (UF) βασίζεται συνήθως στο μοριακό βάρος αποκοπής (molecular weight cut off ή εν συντομία MWCO). Το MWCO ορίζεται ως το μοριακό βάρος των μικρότερων στερεών, 90% των οποίων συγκρατούνται από τη μεμβράνη (Valentas et al., 1997).

Μακροσκοπικά, σε ότι αφορά στο υλικό κατασκευής των μεμβρανών, έχει αποδειχθεί ότι οι μεμβράνες από πολυαιθυλένιο (PE) και πολυαιθεροσουλφόνη (PES) παρουσιάζουν μεγαλύτερη μόνιμη έμφραξη από τις μεμβράνες από φθορίδιο πολυβινυλίου (PVDF) (Yamato et al., 2006) και αυτές με τη σειρά τους, μεγαλύτερη μόνιμη έμφραξη από τις μεμβράνες από πολυακριλονιτρίλιο (PAN) (Zhang et al., 2008a). Επίσης, ανάλογα με το υλικό κατασκευής της μεμβράνης, ο μηχανισμός έμφραξης διαφέρει, π.χ. στις μεμβράνες από PVDF ο κύριος μηχανισμός έμφραξης είναι ο σχηματισμός στρώματος στερεών στην επιφάνειά τους, ενώ στις PES, η απόφραξη των πόρων (Fang & Shi, 2005).

Εκτός από τις πολυμερικές μεμβράνες, υπάρχουν και κεραμικές, οι οποίες έχουν πιο περιορισμένη γεωμετρία και υψηλότερο κόστος σε σύγκριση με τις πολυμερικές (Scott, 2006; Mallevalle et al. 1996). Παρόλα αυτά, έχουν υψηλότερη χημική, θερμική και υδραυλική αντίσταση από τις πολυμερικές, συνεπώς έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων (Scott, 2006; Luonsi et al., 2002; Mallevalle et al. 1996). Συγκρίνοντας την έμφραξη της κεραμικής και της πολυμερικής μεμβράνης, στις κεραμικές μεμβράνες παρατηρείται έντονη έμφραξη για μικρής χρονικής διάρκειας διήθηση, με ροή τιμής υψηλότερης των 60 L/m²/h (Judd et al., 2004). Αντίθετα, σε πολυμερικές μεμβράνες η αντίστοιχη τιμή ήταν τα 36 L/m²/h (Judd et al., 2004).

Επιπροσθέτως, έχει αποδειχθεί ότι η διάταξη ενός συστήματος μεμβρανών σημαίνει και διαφορετικό βαθμό και συχνότητα έμφραξης. Γενικά, η κύρια διαφοροποίηση ως προς τη διάταξη των μεμβρανών παρατηρείται μεταξύ του εξωτερικού και του εμβαπτισμένου συστήματος μεμβρανών, το οποίο υπερτερεί λόγω των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων (Le Clech et al., 2005).

Σε ότι αφορά στα συστήματα MBR κοίλων ινών, όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των ινών στο χώρο, τόσο περισσότερες είναι οι επικαθίσεις μεγάλων στερεών σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης, τόσο μεγαλύτερη διαμεμβρανική πίεση αναπτύσσεται και τόσο περισσότερο επιβραδύνονται οι

φυσαλίδες αέρα κατά την άνοδό τους στην επιφάνεια (Chang and Fane, 2002; Yeo and Fane, 2005). Έτσι, αυξάνεται ο ρυθμός έμφραξης των μεμβρανών (Yeo and Fane, 2005). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι οι ίνες που βρίσκονται στο εσωτερικό των μονάδων είναι λιγότερο παραγωγικές από τις εξωτερικές ίνες (Yeo and Fane, 2005). Γενικότερα, αναφέρεται ότι οι μεμβράνες κοίλων ινών πρέπει να χαρακτηρίζονται από μικρή διάμετρο πόρων, μεγάλο μήκος και χαμηλή πυκνότητα, με στόχο τον περιορισμό της έμφραξης (Wicaksana et al., 2006).

Τέλος, άλλες παράμετροι από τις οποίες επηρεάζεται η έμφραξη των μεμβρανών είναι ο προσανατολισμός των ινών, το μέγεθος και η ευκαμψία τους (Cui et al., 2003; Wicaksana et al., 2006). Σε σωληνοειδείς μονάδες MBR βρέθηκε ότι ο κάθετος προσανατολισμός των μεμβρανών αποτρέπει την έμφραξη, σε σύγκριση με τον οριζόντιο προσανατολισμό (Cui et al., 2003). Παρόλα αυτά, ο προσανατολισμός των μεμβρανών δεν διαδραματίζει τόσο σημαντικό ρόλο, καθώς αυξάνεται η παροχή αερισμού (Cui et al., 2003).

3.3.3 Λειτουργικές συνθήκες συστημάτων μεμβρανών

Ο αυξημένος ή μειωμένος χρόνος παραμονής στερεών σε ένα σύστημα μεμβρανών MBR φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την έμφραξή του. Γενικά, η λειτουργία των συστημάτων MBR βασίζεται σε υψηλούς χρόνους παραμονής στερεών και, συνήθως μεγαλύτερους από 10 ημέρες. Επομένως, οι βιβλιογραφικές αναφορές που θα καταγραφούν παρακάτω αναφέρονται σε χρόνους παραμονής στερεών μεγαλύτερους των 10 ημερών. Αν και κάθε σύστημα μεμβρανών MBR έχει το δικό του βέλτιστο χρόνο παραμονής στερεών, στον οποίο ταυτόχρονα ελαχιστοποιείται η έμφραξη σε αυτό (Le-Clech et al., 2006; Meng et al., 2009), πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να γενικεύσουν τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν και στα οποία συνδέουν τον χρόνο παραμονής στερεών με την έμφραξη των μεμβρανών.

Ερευνητές όπως οι Μαλαμής (2009), Ng et al. (2006a), Liang et al. (2007) και Ahmed et al. (2007) υποστήριξαν ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής στερεών, μειώνεται η έμφραξη των μεμβρανών ή και, αντίστοιχα, ότι όσο μειώνεται ο χρόνος παραμονής στερεών, αυξάνεται η έμφραξη των μεμβρανών. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε μείωση της συγκέντρωσης των EPS και SMP του ανάμικτου υγρού το οποίο παρατηρείται για αυξημένο θ_c (Μαλαμής, 2009; Ng et al., 2006a) και σε αύξηση της συγκέντρωσης των SMP και EPS (Liang et al., 2007) όταν πρόκειται για μειωμένο θ_c . Μάλιστα, ο Μαλαμής (2009) αναφέρει ότι η αύξηση του θ_c από 10 d σε 20 d προκαλεί μείωση της έμφραξης κατά περίπου 77%, σε αντίθεση, όμως, με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών από 20 d σε 33d, οπότε δεν σημειώνεται σημαντική μεταβολή της έμφραξης, ούτε και της συγκέντρωσης των εξωκυτταρικών πολυμερών. Σύμφωνα με αυτή την άποψη είναι και οι Orantes et al. (2004), που εξηγούν τη μειωμένη συγκέντρωση εξωκυτταρικών πολυμερών ως την «αντίδραση» των μικροοργανισμών στις συνθήκες υψηλών χρόνων παραμονής τους, με αποτέλεσμα τη μειωμένη

δραστηριότητά τους και την ανάπτυξη συνθηκών απλής συντήρησης του κυττάρου τους. Αντίθετα με τις παραπάνω απόψεις, ερευνητές όπως οι Lee et al. (2003) και Han et al. (2005) υποστήριξαν ότι, όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής στερεών, τόσο αυξάνεται η έμφραξη στις μεμβράνες του συστήματος, λόγω αύξησης των επικαθίσεων σε αυτές και λόγω αύξησης του ιξώδους της ιλύος (Han et al., 2005). Εκτός, βέβαια, από τους παραπάνω μηχανισμούς που εντείνουν την έμφραξη, όταν πρόκειται για υψηλό χρόνο παραμονής στερεών, οι αυξημένες απαιτήσεις σε αερισμό που συνεπάγονται έντονα φαινόμενα αποκροκίδωσης και λύσης των κυττάρων, αυξάνουν ακόμη περισσότερο την έμφραξη (Le-Clech et al., 2006).

Ο χρόνος παραμονής στερεών σχετίζεται άμεσα με την οργανική φόρτιση του συστήματος μεμβρανών (λόγος F/M). Πιο συγκεκριμένα, οι Kimura et al. (2005) παρατήρησαν αυξημένη έμφραξη σε αυξημένο λόγο F/M (δηλαδή σε μειωμένο θ_c), εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης πρωτεϊνούχων ουσιών στο ανάμικτο υγρό, ενώ οι Trussel et al. (2004), λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης εξωκυτταρικών πολυμερών.

Επίσης, ο χρόνος λειτουργίας του συστήματος μεμβρανών επηρεάζει σημαντικά το βαθμό έμφραξης. Ο Μαλαμής (2009) παρατήρησε ότι κατά τις πρώτες 300 ημέρες λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος η μόνιμη έμφραξη ήταν σημαντική. Μετά τις 300 πρώτες ημέρες λειτουργίας και για τις επόμενες 720, η μετέπειτα μόνιμη έμφραξη που παρατηρήθηκε ήταν αμελητέα (Μαλαμής, 2009).

Ένας άλλος κρίσιμος παράγοντας για την έμφραξη των μεμβρανών είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των λυμάτων. Γενικά, φαίνεται ότι η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής προκαλεί αύξηση του ρυθμού έμφραξης των μεμβρανών (Chae et al., 2006; Chang et al., 2006; Cho et al., 2005a; Meng et al., 2007), μέσω της αύξησης της συγκέντρωσης EPS (Chae et al., 2006), της αύξησης των MLSS (Meng et al., 2007), της αύξησης του μέσου μεγέθους των βιοκροκίδων (Chae et al., 2006), της αύξησης του ιξώδους των λυμάτων (Meng et al., 2007) και της αύξησης της αντίστασης στη ροή της μεμβράνης (Chae et al., 2006).

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην αρχή του Κεφαλαίου, η ροή διήθησης κατά τη λειτουργία του συστήματος επηρεάζει σημαντικά την έμφραξη των μεμβρανών. Σε ένα σύστημα MBR, η έμφραξη πραγματοποιείται με αργό ρυθμό, όταν η τιμή της παροχής διήθησης είναι μικρότερη από την κρίσιμη παροχή (critical flux) και υπό την προϋπόθεση ότι πραγματοποιείται καθαρισμός ανά τακτά χρονικά διαστήματα (Gander et al., 2000a; Stephenson et al., 2000). Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν η ροή διήθησης είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη ροή, δημιουργείται γρήγορα στρώμα στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης και, στη συνέχεια, εάν το σύστημα επανέλθει σε μικρότερη της κρίσιμης παροχή διήθησης, έχει ήδη δημιουργηθεί σημαντική έμφραξη στη μεμβράνη, η οποία δεν απομακρύνεται με φυσικά μέσα (Defrance and Jaffrin, 1999a). Πειραματικά, οι Lyko et al. (2008) μελέτησαν τρία διαφορετικά συστήματα κοίλων ινών, καθένα από τα οποία λειτουργούσε σε διαφορετικές συνθήκες ροής διήθησης (παροχή

μικρότερη από την κρίσιμη, ίση με αυτή και μεγαλύτερη από αυτή). Συμπέραναν, λοιπόν, ότι στην περίπτωση της υπερ-κρίσιμης ροής διήθησης, η έμφραξη είναι εντονότερη και, μάλιστα, ότι το στρώμα στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης ήταν περισσότερο συμπιεσμένο σε σύγκριση με τις άλλες δυο περιπτώσεις ροής, με αποτέλεσμα την δυσχερέστερη αποκόλλησή του. Έτσι, το λειτουργικό κόστος στην περίπτωση της υπερ-κρίσιμης ροής προκύπτει αυξημένο (Judd, 2004).

Ο αερισμός σε ένα σύστημα μεμβρανών επιτελεί τρεις διαφορετικούς στόχους: πρώτον, την εξασφάλιση της απαραίτητης για τη διατήρηση της βιομάζας συγκέντρωση οξυγόνου, δεύτερον, την διατήρηση της βιομάζας υπό αιώρηση και, τρίτον, τη συνεισφορά διαμηθικών τάσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης με σκοπό την αποκόλληση μέρους της προσκολλημένης σε αυτή βιομάζας για τον περιορισμό της έμφραξης (Dufresne et al., 1997). Επομένως, απαιτείται η παροχή αερισμού, τόσο λεπτών φυσαλίδων, ώστε να είναι μεγαλύτερη η αφομοίωση του οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς, όσο και χονδρών φυσαλίδων, ώστε να μειώνεται η έμφραξη των μεμβρανών. Η συμβολή του αερισμού στη μειωμένη έμφραξη διαπιστώθηκε από τους Bae et al. (2003), Fan F. (2005) και Germain et al. (2005), μέσω μέτρησης της διαμεμβρανικής πίεσης (Fan F., 2005; Germain et al., 2005), χωρίς όμως να βρεθεί γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αντίστασης στη ροή και της έντασης του αερισμού (Bae et al., 2003). Μάλιστα, οι Ozaki and Yamamoto (2001) έδειξαν ότι η ένταση του αερισμού επηρεάζει τον ρυθμό έμφραξης πολύ περισσότερο από τη συγκέντρωση των MLSS και τη γεωμετρία της μονάδας. Βέβαια, η παροχή αερισμού πολύ υψηλής έντασης, εκτός από αντιοικονομική, είναι εξίσου ανεπιθύμητη: αφενός μεν στα συστήματα με μέτρια και υψηλή ροή διήθησης, η υψηλή παροχή αερισμού μειώνει τη διαπερατότητα των μεμβρανών, μέσω της αποκροκίδωσης της βιομάζας και της αύξησης της συγκέντρωσης των εξωκυτταρικών πολυμερών και κολλοειδών σε αυτή (Fan and Zhou, 2007; Ji and Zhou, 2006; Meng et al., 2008; Park et al., 2005), αφετέρου δε, στα συστήματα χαμηλής ροής διήθησης (της τάξης των 6 L/m²/h), η ένταση του αερισμού δεν φαίνεται να συμβάλει στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών, διότι κυριαρχούν τα φαινόμενα προσρόφησης και όχι προσκόλλησης των στερεών στην επιφάνειά τους (Bouhabila et al., 2001; Germain et al., 2005). Επιπροσθέτως, πειραματικά βρέθηκε ότι υπάρχει μια τιμή αερισμού, πέραν της οποίας δεν δύναται να απομακρυνθούν σε σημαντικό βαθμό τα στερεά που έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης (Bae et al., 2003; Han et al., 2005; Le-Clech et al., 2005; Liu et al., 2003; Psoch and Schiewer, 2005; Ueda et al., 1997).

Σε ότι αφορά στην παροχή αερισμού χονδρών φυσαλίδων, το μέγεθός τους μεταβάλλει ριζικά τις υδροδυναμικές συνθήκες ενός συστήματος (Hong et al., 2002).

Τέλος, ένας ακόμη τρόπος μείωσης της έμφραξης είναι η εφαρμογή διακοπτόμενου αερισμού 10 L/min, με βέλτιστο συνδυασμό λεπτών λειτουργίας/διακοπής ίσο με 60/60 (Lim et al., 2007).

Μια άλλη σημαντική παράμετρος ενός συστήματος εξωτερικών συστημάτων MBR που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον περιορισμό της έμφραξης είναι η ταχύτητα σταυρωτής ροής. Οι συνθήκες τυρβώδους ροής είναι εκείνες που δημιουργούν αυξημένες διατμητικές τάσεις στα τοιχώματα των μεμβρανών, άρα και αυξημένη σταυρωτή ταχύτητα ροής, η οποία απομακρύνει τα συσσωρευμένα στην επιφάνεια της μεμβράνης σωματίδια (Kumar, 2009; Wu and Bird, 2007). Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται το πάχος του στρώματος συγκέντρωσης πόλωσης (Belfort et al., 1994), επειδή αυξάνεται η μεταφορά μάζας από τη μεμβράνη (Bartlett, 1998; Bian et al., 2000). Η επιλογή ανάπτυξης συνθηκών τυρβώδους ροής σε συστήματα UF και η μειωμένη έμφραξη που παρατηρήθηκε σε αυτά αναπτύχθηκε από τους Vladisavljevic et al. (2003) και Bruijn et al. (2002). Αντίθετα με τους παραπάνω και με στόχο την εξοικονόμηση ενέργειας, οι Choi et al. (2005) μελέτησαν ένα σύστημα διήθησης με χαμηλότερες ταχύτητες. Οι ίδιοι κατέληξαν στο γεγονός ότι, όταν πρόκειται για χαμηλές ταχύτητες σταυρωτής ροής (της τάξης των 0,1 m/s), η έμφραξη των μεμβρανών υπερδιύλισης (UF) είναι μικρότερη από την έμφραξη των μεμβρανών μικροδιύλισης (MF). Αντίθετα, σε τιμές σταυρωτής ταχύτητας της τάξης των 3,5 m/s, η έμφραξη και στα δύο είδη μεμβρανών είναι αμελητέα (Choi et al., 2005). Επειδή, όμως, υπάρχει η ανάγκη για εξοικονόμηση ενέργειας στα σύγχρονα συστήματα MBR, η ταχύτητα σταυρωτής ροής που επιλέγεται είναι χαμηλή (Choi et al., 2005). Τέλος και, γενικά, για ταχύτητες μεταξύ 2 m/s και 3 m/s η μόνιμη έμφραξη περιορίζεται σημαντικά, ενώ για τιμές σταυρωτής ροής μέχρι 4,5 m/s, η έμφραξη μειώνεται γραμμικά με την ταχύτητα σταυρωτής ροής (Choi et al., 2005).

Τέλος, σε εξωτερικά συστήματα MBR, οι Defrance and Jaffrin (1999a) έδειξαν ότι, όσο αυξάνεται η ταχύτητα σταυρωτής ροής από 1 m/s σε 5 m/s, τόσο αυξάνεται η τιμή της ταχύτητας ροής διήθησης στην οποία υπάρχει ανεξέλεγκτη αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης.

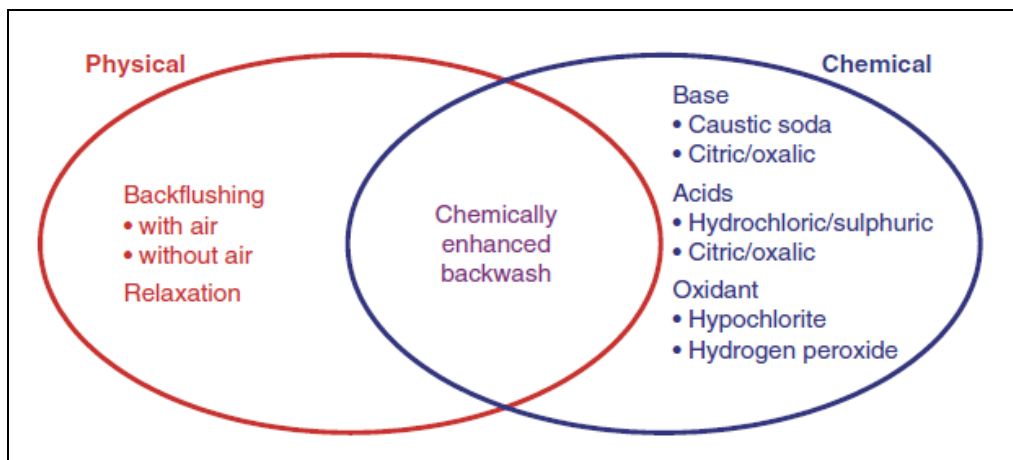
3.4 Καθαρισμός μεμβρανών και περιορισμός έμφραξης

Στα συστήματα MBR είναι απαραίτητος ο περιοδικός καθαρισμός των μεμβρανών, ο οποίος μπορεί να επιτευχθεί με υδραυλικούς, μηχανικούς, ηλεκτρικούς και χημικούς τρόπους (Mulder, 1996). Γενικά, οι φυσικές μέθοδοι καθαρισμού απομακρύνουν την προσωρινή έμφραξη, ενώ οι χημικές τη μόνιμη (Judd, 2006). Οι τρόποι καθαρισμού των μεμβρανών αναπτύσσονται στα Εδάφια 3.4.1 – 3.4.4 που ακολουθούν.

3.4.1 Χημικές Μέθοδοι Καθαρισμού

Οι χημικές μέθοδοι καθαρισμού των μεμβρανών MBR είναι οι πιο διαδεδομένες (Mulder, 1996) και μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος MBR (in situ), είτε βγάζοντας τη μονάδα των μεμβρανών εκτός λειτουργίας (ex situ) (Judd, 2006). Η ποσότητα και ο χρόνος

δράσης των οποίων εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη χημική αντίσταση της μεμβράνης (Mulder, 1996). Γενικά, οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τον χημικό καθαρισμό μπορούν να διακριθούν σε όξινες, βασικές και οξειδωτικές/απολυμαντικές, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.10. Η σημαντικότερη βάση είναι η καυστική σόδα, τα κυριότερα οξέα είναι το υδροχλωρικό, το θειικό, το κιτρικό και το οξαλικό και τα κυριότερα οξειδωτικά περιλαμβάνουν υποχλωριώδεις ενώσεις και το υπεροξειδίο του υδρογόνου (Judd, 2006). Στον καθαρισμό των συστημάτων MBR χρησιμοποιείται ευρέως το υποχλωριώδες νάτριο για την αντιμετώπιση της βιολογικής έμφραξης των μεμβρανών (Judd, 2006).



Σχήμα 3.10: Μέθοδοι καθαρισμού μεμβρανών (Judd, 2006)

Οι Lin et al. (2010) στη βιβλιογραφική τους ανασκόπηση διακρίνουν τις μεθόδους χημικού καθαρισμού σε τέσσερις κατηγορίες:

- CIP (Cleaning in place): η μονάδα των μεμβρανών εμβαπτίζεται επί τόπου στο χημικό διάλυμα
- COP (Cleaning out of place): η μονάδα των μεμβρανών εμποτίζεται με μεγάλης συγκέντρωσης χημικό καθαριστικό σε ξεχωριστή δεξαμενή
- CW (Chemical wash): τα χημικά προστίθενται κατευθείαν στην εισροή
- CEB (Chemical enhanced backwash): συνδυασμός φυσικής και χημικής μεθόδου καθαρισμού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10. Σε αυτή την περίπτωση τα χημικά προστίθενται συνήθως σε μικρές συγκεντρώσεις (Judd, 2006).

3.4.2 Υδραυλικές Μέθοδοι Καθαρισμού

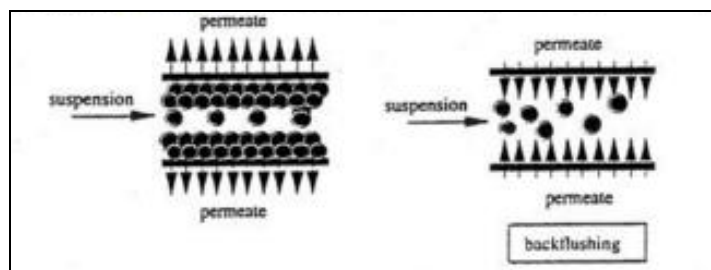
Οι μέθοδοι αυτές περιλαμβάνουν:

- Αντίστροφη πλύση (back flushing) (Judd, 2006; Mulder, 1996)

- Διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης (relaxation) (Judd, 2006)

Σημειώνεται ότι η εφαρμογή μιας υδραυλικής μεθόδου καθαρισμού δεν επαναφέρει τη μέγιστη παροχή διήθησης στο σύστημα (Field et al., 1995; Shorrock and Bird, 1998).

Η βασική αρχή της αντίστροφης πλύσης είναι η αντιστροφή της παροχής διήθησης, ώστε να αποκτήσει φορά από τα κατάντη (διήθημα) προς τα ανάντη (ανάμικτο υγρό) της μεμβράνης (Mulder, 1996). Η αρχή αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 3.11. Η αντίστροφη πλύση μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς την παροχή αέρα (Judd, 2006). Η αντίθετης φοράς παροχή πρέπει να είναι 2 (δύο) έως 3 (τρεις) φορές μεγαλύτερη από την παροχή διήθησης, ώστε να αποκολληθούν επιτυχώς τα σωματίδια από την επιφάνεια της μεμβράνης (Judd, 2006). Η αντίστροφη πλύση πραγματοποιείται περιοδικά κατά τη λειτουργία της μονάδας MBR (Mulder, 1996). Ο Judd (2006) αναφέρει ότι η διάρκεια έκπλυσης κυμαίνεται από 15 sec – 45 sec, ενώ η συχνότητα έκπλυσης που κυμαίνεται από 3,5 min – 16 min. Γενικά, πάντως, έχει αποδειχθεί ότι η μεγαλύτερης διάρκειας και μικρότερης συχνότητας έκπλυση είναι πιο αποδοτική ως προς την αντιμετώπιση της έμφραξης (Jiang et al., 2005). Η μέθοδος της αντίστροφης πλύσης είναι διαδεδομένη στα συστήματα MBR. Ωστόσο, μπορεί να εφαρμοσθεί ως μέθοδος καθαρισμού μόνο σε σωληνοειδείς μεμβράνες και μεμβράνες κοίλων ινών (Judd, 2006). Δεν μπορεί να εφαρμοσθεί σε επίπεδες μεμβράνες, επειδή έχουν χαμηλή αντοχή στις τάσεις που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της έκπλυσης (Judd, 2006).



Σχήμα 3.11: Η βασική αρχή της αντίστροφης έκπλυσης (Mulder, 1996)

Η διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης του συστήματος MBR αποτελεί εναλλακτικό υδραυλικό τρόπο καθαρισμού των μεμβρανών αντί της αντίστροφης πλύσης και επιτυγχάνεται με τη διακοπή της διήθησης του ανάμικτου υγρού διαμέσου των μεμβρανών στο σύστημα, αλλά με συνέχιση της λειτουργίας του συστήματος αερισμού (Judd, 2006; Van der Roest et al., 2002). Οι Chua et al. (2002) χρησιμοποίησαν διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης 8 min και εξέτασαν τη βέλτιστη περίοδο παύσης για 0,5 min, 2 min και 4 min. Όσο αυξανόταν η περίοδος παύσης της διήθησης, τόσο μειωνόταν η έμφραξη των μεμβρανών.

3.4.3 Μηχανικές Μέθοδοι Καθαρισμού

Οι μηχανικές μέθοδοι καθαρισμού των μεμβρανών περιλαμβάνουν τον καθαρισμό της επιφάνειάς τους με κάποιο αποξεστικό μέσο (π.χ. μπάλες σφουγγαριών) (Mulder, 1996). Οι μηχανικές μέθοδοι μπορούν να εφαρμοσθούν μόνο σε σωληνοειδή συστήματα, γι αυτό δεν εφαρμόζονται συνήθως στα συστήματα MBR. Γενικότερα, η εφαρμογή των μηχανικών μεθόδων είναι περιορισμένη, επειδή εφαρμόζεται στις μεμβράνες αυξημένη μηχανική δύναμη και πρέπει η επιφάνεια της μεμβράνης να είναι εύκολα προσβάσιμη (Scott and Hughes, 1996).

3.4.4 Μείωση της έμφραξης μέσω της προσθήκης χημικών στο ανάμικτο υγρό

Η πρώτη κατηγορία χημικών που χρησιμοποιείται για τον περιορισμό της έμφραξης είναι τα κροκιδωτικά, όπως το θειικό αργίλιο (alum), ο τριχλωριούχος σίδηρος, το χλωριούχο πολυαργιλικό υδροξείδιο και ο θειικός χαλκός (Fan et al., 2007; Ji et al., 2008; Song et al., 2008; Wu et al., 2006; Zhang et al., 2008b). Μέσω της κροκιδωσης, οι κολλοειδείς και διαλυτές ενώσεις συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα στερεά, τα οποία είναι πιο εύκολο να αποκολληθούν έπειτα από την επιφάνεια της μεμβράνης (Le Clech et al., 2006). Τα εκάστοτε κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται μπορούν να βελτιώσουν τη διηθησιμότητα της βιομάζας (Zhang et al., 2008b), να μειώσουν τη συγκέντρωση SMP (Holbrook et al., 2004; Zhang et al., 2008b) και να μειώσουν τη διαμεμβρανική πίεση (Fan et al., 2007). Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι τα πολυμερή κροκιδωτικά περιορίζουν περισσότερο την έμφραξη σε σύγκριση με τα μονομερή, λόγω του μεγάλου μήκους αλυσίδων (Μαλάμης., 2009; Wu et al., 2006).

Μια άλλη κατηγορία χημικών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον περιορισμό της έμφραξης είναι τα προσροφητικά υλικά, όπως ο ενεργός άνθρακας (PAC) και ο ζεόλιθος. Πολλοί ερευνητές έχουν επιβεβαιώσει την άποψη ότι η προσθήκη PAC στη βιομάζα μειώνει την έμφραξη, όπως οι Lesage et al. (2005), Li et al. (2005) και Ng et al. (2006b). Αξιοσημείωτα είναι τα συμπεράσματα, σύμφωνα με τα οποία η προσθήκη 5 g/L PAC σε σύστημα MBR μπορεί να περιορίσει ακόμη και τη μόνιμη έμφραξη των μεμβρανών (Ng et al., 2006b), αλλά και το γεγονός ότι απαιτείται συχνή ανανέωση των προσροφητικών υλικών λόγω κορεσμού τους (Ng et al., 2005). Αντίστοιχα με τον PAC, οι He et al. (2006) και Lee et al. (2001) συμπέραναν τη μείωση της έμφραξης σε σύστημα μεμβρανών, στη βιομάζα του οποίου πρόσθεσαν φυσικό ζεόλιθο.

Η τελευταία κατηγορία που μπορεί να περιορίσει την έμφραξη μέσω της προσθήκης της στη βιομάζα είναι τα κατιονικά πολυμερή. Τα κατιονικά πολυμερή μπορούν να επιτύχουν είτε αύξηση της κρίσιμης ροής σε σύγκριση με τα κροκιδωτικά (Koseoglou et al., 2008), είτε μεγαλύτερη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος MBR με ροή διήθησης μεγαλύτερη από την κρίσιμη (Yoon and Collins, 2006).

Μια τυπική σύγκριση της απόδοσης των παραπάνω χημικών με στόχο των περιορισμό της έμφραξης σε σύστημα MBR έδειξε ότι τα κατιονικά πολυμερή (συγκεκριμένα το MPE50), επιφέρουν καλύτερα αποτελέσματα από τα πολυμερή κροκιδωτικά (συγκεκριμένα το PACI) και αυτά με τη σειρά τους είναι αποδοτικότερα σε σύγκριση με τα μονομερή κροκιδωτικά ($Al_2(SO_4)_3$ και $FeCl_3$ αντίστοιχα), ενώ τελευταία σε απόδοση είναι τα προσροφητικά υλικά (ζεόλιθος και μπεντονίτης αντίστοιχα) (Μαλαμής, 2009).

4. Αναλυτικές Μέθοδοι και Πειραματικό Πρωτόκολλο

4.1 Εισαγωγή

Στο παρόν Κεφάλαιο γίνεται εκτενής περιγραφή του πιλοτικού συστήματος μεμβρανών και των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό, τόσο των ποιοτικών παραμέτρων σε κάθε στάδιο επεξεργασίας των συνθετικών αποβλήτων, όσο και των μικροοργανισμών που αναπτύχθηκαν στη βιολογική ιλύ του συστήματος.

Επίσης, γίνεται εκτενής περιγραφή των αναλυτικών μεθόδων και του πειραματικού πρωτοκόλλου που εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας της βιομάζας σε αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας.

4.2 Περιγραφή του πιλοτικού συστήματος MBR και των ποιοτικών παραμέτρων παρακολούθησής του

Το πιλοτικό σύστημα MBR αποτελούνταν από δύο γραμμές επεξεργασίας με κοινή είσοδο, για λόγους σύγκρισης των ποιοτικών παραμέτρων κατά την εισροή αποβλήτων με ελεύθερο κυάνιο.

Τα εισερχόμενα στο πιλοτικό σύστημα απόβλητα ήταν συνθετικά αστικά υγρά απόβλητα ή υγρά απόβλητα με κυάνιο σε συγκέντρωση 1 mg/L. Η σύνθεση των συνθετικών υγρών αποβλήτων περιελάμβανε τόσο ορισμένα βασικά συστατικά, όσο και ορισμένα ιχνοστοιχεία. Τα βασικά συστατικά του συνθετικού αποβλήτου καταγράφονται στον Πίνακα 4.1 και ήταν: D(+)-Γλυκόζη, πεπτόνη Α και Β, ουρία, θειικό αμμώνιο, χλωριούχο αμμώνιο, δισόξινο φωσφορικό κάλιο και κυανιούχο κάλιο (μόνο στην περίπτωση που γινόταν προσθήκη κυανίου συγκέντρωσης 1mg/L στα υγρά απόβλητα). Τα ιχνοστοιχεία που περιείχαν τα υγρά απόβλητα καταγράφονται στον Πίνακα 4.2 και ήταν: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KI , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Μετά την έναρξη της λειτουργίας του, το σύστημα αφέθηκε να σταθεροποιηθεί ως προς τη συγκέντρωση MLSS και τη νιτροποιητική/απονιτροποιητική του ικανότητα, χωρίς προσθήκη κυανίου. Ύστερα από τη σταθεροποίησή του, έγινε συνεχής προσθήκη κυανίου συγκέντρωσης 1 mg/L στην είσοδο του συστήματος MBR και παρακολούθηθηκε εντατικά η απόκρισή του μέσω της μεταβολής των ποιοτικών παραμέτρων και της δραστηριότητας της βιομάζας του.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1, αρχικά, τα συνθετικά απόβλητα παρασκευάζονταν και αποθηκεύονταν σε δεξαμενή συμπυκνωμένου αποβλήτου χωρητικότητας 10 L. Στη συνέχεια, το απόβλητο οδηγούνταν μέσω αντλίας σε δεξαμενή αραιώσης συνολικού όγκου 200 L και ωφέλιμου όγκου 100 L. Η αντλία συμπυκνωμένου αποβλήτου έριχνε κάθε φορά τόσο απόβλητο στη δεξαμενή αραιώσης, ώστε, μαζί με την αντλία καθαρού νερού, η συνολική αραιώση του αποβλήτου να είναι

1:100. Το αραιωμένο αυτό απόβλητο αποτελούσε την εισροή στο πιλοτικό σύστημα MBR, το οποίο απαρτιζόταν από δύο γραμμές επεξεργασίας.

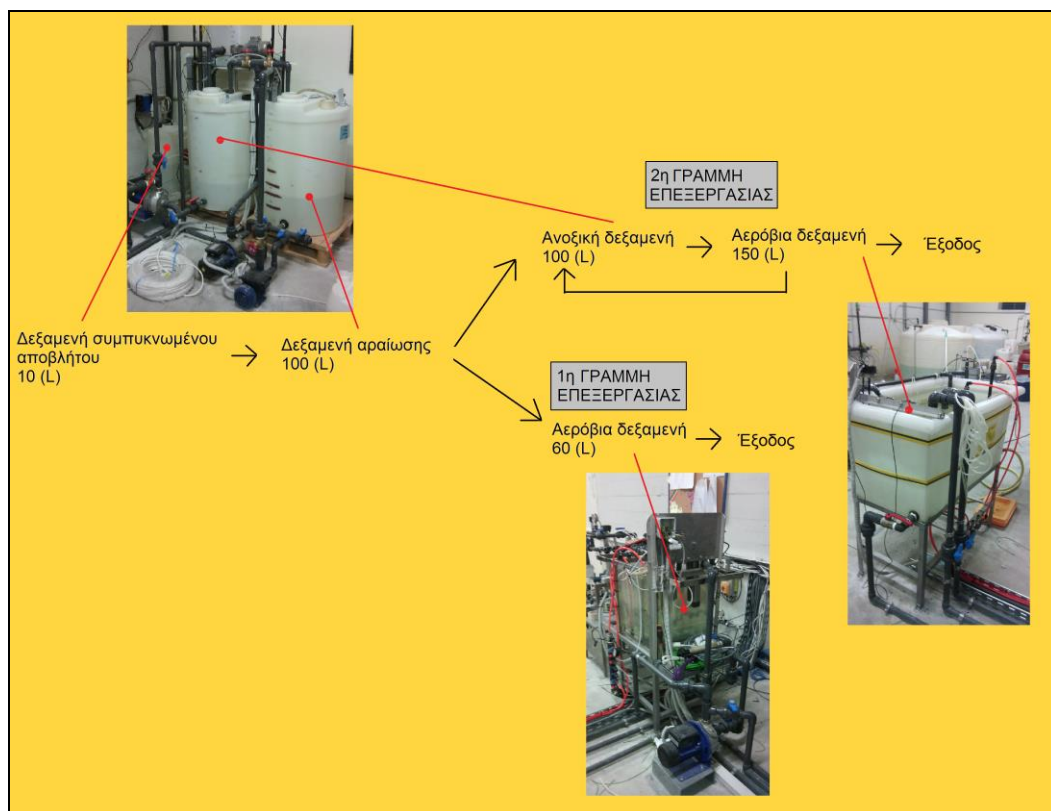
Η πρώτη γραμμή επεξεργασίας (MBR1-AER) αποτελούνταν μόνο από μια αερόβια δεξαμενή ωφέλιμου όγκου 60 L με εμβαπτισμένες μεμβράνες. Το επεξεργασμένο διήθημα ήταν η έξοδος της 1^{ης} γραμμής επεξεργασίας. Η δεύτερη γραμμή επεξεργασίας (MBR2-ANOX/AER) αποτελούνταν από μια δεξαμενή ανοξικών συνθηκών συνολικού όγκου 200 L και ωφέλιμου όγκου 100 L και από μια αερόβια δεξαμενή ωφέλιμου όγκου 150 L με εμβαπτισμένες μεμβράνες κατάντη αυτής, με ανακυκλοφορία από την αερόβια στην ανοξική δεξαμενή. Το επεξεργασμένο διήθημα ήταν η έξοδος της 2^{ης} γραμμής επεξεργασίας.

Πίνακας 4.1: Βασικά συστατικά συνθετικών υγρών αποβλήτων

Βασικό συστατικό	Χημικός τύπος	Συγκέντρωση (mg/L)
D(+)-Γλυκόζη	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	400±10
Πεπτόνη Α	soybean	50±2
Πεπτόνη Β	ζελατίνη	150±5
Ουρία	$CO(NH_2)_2$	50±2
Θεικο αμμώνιο	$(NH_4)_2 \cdot SO_4$	50±2
Χλωριούχο αμμώνιο	NH_4Cl	50±2
Δισόξινο φωσφορικό κάλιο	$KH_2 \cdot PO_4$	15±1
Κυανιούχο κάλιο	KCN	100±5

Πίνακας 4.2: Ιχνοστοιχεία συνθετικών υγρών αποβλήτων

Ιχνοστοιχείο	Συγκέντρωση (mg/L)
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,005
H_3BO_3	0,005
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,0008
KI	0,0001
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0,0006
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,008
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,01
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,02



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση πιλοτικού συστήματος MBR (οι αναγραφόμενοι όγκοι είναι οι ωφέλιμοι)



Σχήμα 4.2: Αερόβια δεξαμενή και αεροσυμπιεστής 1^{ης} γραμμής επεξεργασίας πιλοτικού MBR

Η αερόβια δεξαμενή της πρώτης γραμμής επεξεργασίας (MBR1) κατασκευάστηκε από διαφανές πολυμερικό υλικό και ανοξείδωτο χάλυβα, ώστε να είναι δυνατή η

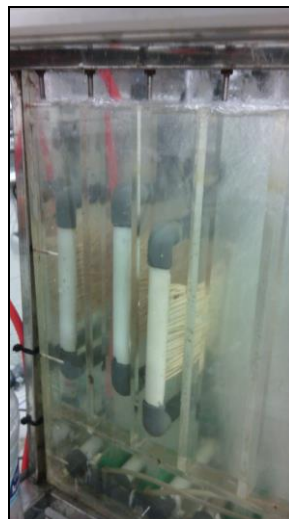
παρακολούθηση της μονάδας περιμετρικά (π.χ. ανάπτυξη βιομάζας και αερισμός μεμβρανών), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Ήταν εφοδιασμένη με έξι θέσεις για βύθιση μεμβρανών τύπου HF, οι οποίες φαίνονται στα Σχήματα 4.3, 4.4 και 4.5. Οι μονάδες των μεμβρανών κοίλων ινών που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στα Σχήματα 4.6 και 4.7 και τα χαρακτηριστικά τους στον Πίνακα 4.3.



Σχήμα 4.3: Θέσεις μεμβρανών στη δεξαμενή αερισμού



Σχήμα 4.4: Μεμβράνες HF σε όψη



Σχήμα 4.5: Μεμβράνες HF σε πλάγια όψη



Σχήμα 4.6: Μεμβράνες HF Khong



Σχήμα 4.7: Μεμβράνες HF Sinoma

Πίνακας 4.3: Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά μεμβρανών HF

Membrane	Khong	Sinoma
Τύπος μεμβράνης	H.F.	H.F.
Υλικό κατασκευής	Ενισχυμένο	PP
Μέγεθος πόρων (μm)	0,1	0,1 – 0,2
Τύπος φίλτρων	Super MF/UF	Super MF
Επιφάνεια/τεμ. (m ²)	0,05	0,2
Διαστάσεις μεμβράνης (mm)	240 x 220	240 x 220
Προτεινόμενο pH	2 - 13	2 - 13
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	5 – 40	1 – 40
Προτεινόμενα MLSS (mg/L)	7000 - 12000	3000 - 8000
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση λειτουργίας (MPa)	0,02	0,03
Τύπος φυσαλίδας	Fine	Coarse
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση Α. Π. (MPa)	0,10	0,10
Μέθοδος Α. Π.	Νερό	Νερό
Αέρας πλύσης (L/h)	20 - 50	25 - 50
Προτεινόμενη παροχή (L/m ² /h)	20	4 - 5
Κρίσιμη παροχή (L/m ² /h)	25	6
Χρόνος λειτουργίας/ανάπαυσης (min/min)	8/2	12/3

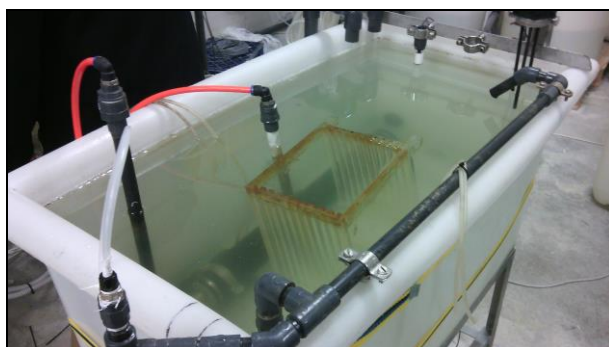


Σχήμα 4.8: Ανοξική δεξαμενή 2ης γραμμής επεξεργασίας πιλοτικού MBR



Σχήμα 4.9: Αερόβια δεξαμενή 2ης γραμμής επεξεργασίας πιλοτικού MBR

Στη δεύτερη γραμμή επεξεργασίας (MBR2), τόσο η ανοξική, όσο και η αερόβια δεξαμενή κατασκευάστηκαν από άσπρο πολυμερικό υλικό και ανοξείδωτο χάλυβα, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.8 και 4.9, αντίστοιχα. Η ανακυκλοφορία μεταξύ από την αερόβια στην ανοξική δεξαμενή πραγματοποιούνταν μέσω αντλίας και με παροχή ίση με πέντε φορές την παροχή εισόδου στη 2^η γραμμή επεξεργασίας. Η αερόβια δεξαμενή ήταν εφοδιασμένη με έξι θέσεις για βύθιση επιπέδων μεμβρανών τύπου P&F (plate & frame) και F.S. (flat sheet) και σε διάταξη module τριών μεμβρανών, με τρόπο που φαίνεται στο Σχήμα 4.10. Οι μονάδες επιπέδων μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στα Σχήματα 4.11, 4.12 και 4.13 και τα χαρακτηριστικά τους καταγράφονται στον Πίνακα 4.4.



Σχήμα 4.10: Θέσεις μεμβρανών στη δεξαμενή αερισμού



Σχήμα 4.11:
Μembrάνες F.S./P&F
Kubota



Σχήμα 4.12: Μembrάνες F.S.
Microdyn Nadir



Σχήμα 4.13:
Μembrάνες F.S./P&F
Sinap

Η εισροή υγρών αποβλήτων σε κάθε αερόβια δεξαμενή των δύο γραμμών επεξεργασίας γινόταν μέσω εγκατεστημένων σε αυτές ηλεκτροδίων στάθμης (βλ. Σχήματα 4.14 και 4.15). Τα ηλεκτρόδια χαμηλής και υψηλής στάθμης συνδέονταν με τον πίνακα ελέγχου του εργαστηρίου. Έτσι, όταν η στάθμη της εκάστοτε αερόβιας δεξαμενής έπεφτε κάτω από την κατώτατη στάθμη ελέγχου, ξεκινούσε η τροφοδότηση του αντιδραστήρα με συνθετικά υγρά απόβλητα μέσω αντλίας. Αντίθετα, όταν η στάθμη του εκάστοτε αντιδραστήρα έφτανε τη μέγιστη στάθμη ελέγχου, έπαυε η τροφοδότηση από την αντλία.

Η εκροή αποβλήτων από κάθε μεμβράνη ή module μεμβρανών γινόταν μέσω περισταλτικής αντλίας αναρρόφησης δυναμικότητας 0,975 – 9,750 (L/h). Κάθε αντλία ελεγχόταν από ανεξάρτητη γραμμή αναρρόφησης μέσω δικλείδας, ώστε ακόμα και αν κάποια μεμβράνη παρουσιάσει βλάβη, οι υπόλοιπες να συνεχίσουν να λειτουργούν. Οι περισταλτικές αντλίες του συστήματος φαίνονται στο Σχήμα 4.16.

Πίνακας 4.4: Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά επίπεδων μεμβρανών

Membrane	Kubota	Sinap	M. Nadir
Τύπος μεμβράνης	F.S./P&F	F.S./P&F	F.S. (Biocel)
Υλικό κατασκευής	Chlorinated Polyethylene	PVDF	PES
Μέγεθος πόρων (μm)	0,4	0,06 – 0,1	0,04
Τύπος φίλτρων	MF	Super	UF
Είδος φίλτρανσης	Cross Flow		
Τύπος φίλτρανσης	Outside to inside		
Επιφάνεια/τεμ. (m ²)	0,11	0,1	0,113
Διαστάσεις μεμβράνης (mm)	316 x 226 x 6	320 x 220 x 6	250 x 225 x 1,5
Προτεινόμενο pH	1 – 10	3 – 12	2 – 11
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	5 – 40	5 – 40	5 – 55
Προτεινόμενα MLSS (mg/L)	>8000	>8000	<12000
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση λειτουργίας (MPa)	0,02	0,025	0,030
Τύπος φυσαλίδας	Coarse	Coarse	Fine
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση Α. Π. (MPa)			0,15
Μέθοδος Α. Π.			Νερό/Χημικά
Αέρας πλύσης (L/h)	168 – 360	168 – 216	45 – 110
Προτεινόμενη παροχή (L/m ² /h)	20	20	8 – 30
Κρίσιμη παροχή (L/m ² /h)	25	25	30
Χρόνος λειτουργίας/ανάπαυσης (min/min)	9/1	8/2	8/2

Οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος επιλέχθηκε να είναι όσο το δυνατόν ίδιες και στις δυο γραμμές επεξεργασίας, ώστε να υπάρχει σαφής σύγκριση των

αποτελεσμάτων. Οι λειτουργικές συνθήκες αφορούν στον υδραυλικό χρόνο παραμονής, στον χρόνο παραμονής στερεών, στον παρεχόμενο αερισμό, στη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στον αερόβιο αντιδραστήρα, στο pH του ανάμικτου υγρού και στη διαμεμβρανική πίεση (TMP).



Σχήμα 4.14: Αισθητήρας για τον έλεγχο ανώτατης/κατώτατης στάθμης, pH, DO, MLSS και θερμοκρασίας (MBR1)



Σχήμα 4.15: Υποδοχές αισθητήρων για τον έλεγχο ανώτατης/κατώτατης στάθμης, pH, DO, MLSS και θερμοκρασίας (MBR2)



Σχήμα 4.16: Περισταλτικές αντλίες πιλοτικού συστήματος επεξεργασίας

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής αποφασίσθηκε να είναι 24 h. Σύμφωνα με τους Πίνακες 4.1 και 4.2 και προκειμένου οι μεμβράνες των MBR1 και MBR2 να λειτουργούν όσο το δυνατόν πιο κοντά στα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά τους, ο χρόνος λειτουργίας του συστήματος ήταν 8 min διήθησης και ο χρόνος ανάπαυσης 2 min. Επομένως, δεδομένου του υδραυλικού χρόνου παραμονής, η παροχή λειτουργίας του MBR1 ήταν $60 \text{ L} / 24 \text{ h} * 10/8 = 3,1 \text{ L/h}$ και του MBR2 ήταν $150 \text{ L} / 24 \text{ h} * 10/8 = 7,8 \text{ L/h}$.

Η συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών (MLSS) στην αερόβια δεξαμενή και των δύο γραμμών επεξεργασίας ήταν επιθυμητή περίπου στα 8 500 mg/L. Το

σύστημα θεωρείται ότι σταθεροποιήθηκε όταν η συγκέντρωση αυτή ήταν σχεδόν σταθερή στο χρόνο. Η συγκέντρωση MLSS παρακολουθούνταν από εγκατεστημένο στην αερόβια δεξαμενή αισθητήρα, ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με τον πίνακα ελέγχου του εργαστηρίου (βλ. Σχήματα 4.14 και 4.15). Ο χρόνος παραμονής στερεών ήταν περίπου 15 d. Η αφαίρεση λάσπης γινόταν χειροκίνητα.

Η παροχή αέρα γινόταν μέσω των αεροσυμπιεστών τύπου διαφράγματος, δυναμικότητας 85 L/min, του Σχήματος 4.17. Οι διαχυτές αέρα ήταν, είτε σωληνωτοί χονδρής φυσαλίδας, είτε λεπτής φυσαλίδας και ενσωματωμένοι στις μεμβράνες/module. Οι χονδρές φυσαλίδες ήταν απαραίτητες για τον καθαρισμό των μεμβρανών, ενώ οι λεπτές, για τη δημιουργία αερόβιων συνθηκών στον αντιδραστήρα. Ο έλεγχος του παρεχόμενου οξυγόνου γινόταν μέσω του οργάνου που φαίνεται στο Σχήμα 4.18.



Σχήμα 4.17: Αεροσυμπιεστές (αριστερά χονδρής φυσαλίδας και δεξιά λεπτής φυσαλίδας)



Σχήμα 4.18: Όργανο για την ένδειξη του παρεχόμενου οξυγόνου

Προκειμένου να εξασφαλισθούν οι αερόβιες συνθήκες στο σύστημα επεξεργασίας, ήταν επιθυμητό το διαλυμένο οξυγόνο στην αερόβια δεξαμενή να έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 2 mg/L σε αυτό. Για λόγους ασφαλείας, η επιθυμητή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου τέθηκε στα 2,5 mg/L. Έτσι, σε περίπτωση παύσης του αερισμού και συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου μικρότερης των 2,5 mg/L, ξεκινούσε η λειτουργία του συστήματος αερισμού. Ο αυτοματισμός αυτός επιτεύχθηκε μέσω της προσθήκης οξυγονομέτρου στη βιολογική βαθμίδα και της σύνδεσής του με τον πίνακα ελέγχου (βλ. Σχήματα 4.14 και 4.15).

Πολύ σημαντική παράμετρο του συστήματος επεξεργασίας αποτελούσε και ο έλεγχος του pH. Δεδομένου ότι το σύστημα MBR δεχόταν υγρά απόβλητα με

κυάνιο, το pH έπρεπε να διατηρείται υψηλό και, συγκεκριμένα, μεγαλύτερο από 8,3. Για το λόγο αυτό, σε κάθε αερόβια δεξαμενή των δύο γραμμών επεξεργασίας κατέληγε σωλήνωση εφοδιασμένη με αντλία, η οποία, κάθε φορά που το pH έπεφτε κάτω από 8,3, τροφοδοτούσε την επιθυμητή ποσότητα πυκνού διαλύματος καυστικής σόδας (NaOH) σε αυτή (βλ. Σχήμα 4.19). Ο αυτοματισμός αυτός επιτεύχθηκε και πάλι μέσω της τοποθέτησης pH-μέτρου σε κάθε αερόβια δεξαμενή και σύνδεσής του με τον πίνακα ελέγχου του εργαστηρίου (βλ. Σχήματα 4.14 και 4.15). Σημειώνεται ότι στο όργανο μέτρησης pH γινόταν βαθμονόμηση περίπου κάθε 15 μέρες, με χρήση πρότυπων διαλυμάτων της HACH με pH 4, 7 και 10.



Σχήμα 4.19: Σωλήνωση για την προσθήκη διαλύματος σόδας (MBR1 και MBR2)

Οι αισθητήρες που έλεγχαν το pH, τη θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο και τη συγκέντρωση στερεών ήταν συνδεδεμένα με το σύστημα αυτοματισμού και την οθόνη του Σχήματος 4.20. Η καταγραφή τόσο των τιμών αυτών, όσο και της εφαρμοζόμενης διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) στις μεμβράνες γινόταν στην οθόνη αυτή και σε κατάλληλη βάση δεδομένων.



Σχήμα 4.20: Οθόνη καταγραφής των τιμών των ελεγχόμενων παραμέτρων

Σε ότι αφορά στη διαμεμβρανική πίεση (TMP) των μεμβρανών, κάθε φορά που η τιμή της υπερέβαινε το εκάστοτε όριο που έχει θέσει ο κατασκευαστής, οι μεμβράνες αποσπώνταν από το σύστημα, οδηγούνταν για χημικό καθαρισμό και αντικαθίστονταν από όμοιές τους στο σύστημα MBR.

Ύστερα από την προσθήκη κυανίου στο συμπυκνωμένο απόβλητο (είσοδος) του συστήματος επεξεργασίας, τοποθετήθηκε ειδική αυτοσχέδια διάταξη στην επιφάνεια κάθε δεξαμενής αερισμού, ώστε να προσδιορισθεί η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου που πτητικοποιείται. Η διάταξη αυτή για κάθε γραμμή επεξεργασίας φαίνεται στα Σχήματα 4.21 και 4.23 και αποτελούνταν από πλαστική υποδοχή που εφαπτόταν στην κατώτατη στάθμη λειτουργίας του συστήματος. Η υποδοχή είχε ενσωματωμένο σωληνάκι που κατέληγε σε υγρό διάλυμα καυστικής σόδας με pH μεγαλύτερο του 10 (βλ. Σχήματα 4.22 και 4.24), ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός του πτητικού υδροκυανίου σε αυτό.



Σχήμα 4.21: Αυτοσχέδια κατασκευή για τη συλλογή του πτητικοποιημένου υδροκυανίου (MBR1)



Σχήμα 4.22: Δοχείο διαλύματος NaOH (MBR1)



Σχήμα 4.23: Αυτοσχέδια κατασκευή για τη συλλογή του πτητικοποιημένου υδροκυανίου (MBR2)



Σχήμα 4.24: Δοχείο διαλύματος NaOH (MBR2)

Συνοπτικά, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της 1^{ης} και 2^{ης} γραμμής επεξεργασίας παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.5 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.5: Συνοπτική παρουσίαση λειτουργικών χαρακτηριστικών συστήματος

Παράμετρος	MBR1	MBR2
Παροχή εισόδου (L/h)	3,1	7,8
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	24	
Χρόνος παραμονής στερεών (d)	15 – 16	
DO (mg/L)	2,5	

Στις δύο γραμμές επεξεργασίας του συστήματος MBR προσδιορίστηκαν οι ποιοτικές παράμετροι που φαίνονται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6: Ποιοτικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν στο πιλοτικό σύστημα MBR

Παράμετρος	Είσοδος (κοινή)	1 ^η γραμμή		2 ^η γραμμή επεξεργασίας		
		Αερόβια	Έξοδος	Αερόβια	Ανοξική	Έξοδος
pH		✓		✓	✓	
DO		✓		✓	✓	
T		✓		✓	✓	
MLSS		✓		✓	✓	
MLVSS		✓		✓	✓	
COD _t	✓	✓	✓	✓	✓	✓
COD _s		✓		✓	✓	
TN _t	✓	✓	✓	✓	✓	✓
TN _s		✓		✓	✓	
NH ₄ -N	✓	✓	✓	✓	✓	✓
NO ₃ -N	✓	✓	✓	✓	✓	✓
NO ₂ -N	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FCN _t	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FCN _s		✓		✓	✓	
WAD _t	✓	✓	✓	✓	✓	✓
WAD _s		✓		✓	✓	
OUR		✓		✓		
AUR		✓		✓		
NUR					✓	
Μικροβιολογικά		✓		✓		

Διευκρινίζεται ότι ο δείκτης (t) (π.χ. COD_t) στους συμβολισμούς του Πίνακα 4.6 αναφέρεται στον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης της αντίστοιχης παραμέτρου στο δείγμα (δείγμα χωρίς φυγοκέντρηση και διήθηση). Αντίθετα, ο δείκτης (s) (π.χ. COD_s) αναφέρεται στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της αντίστοιχης παραμέτρου στη διαλυτή φάση του δείγματος (δείγμα ύστερα από φυγοκέντρηση και διήθηση). Η διαφορά των δύο μεγεθών αποτελεί τη συγκέντρωση της αντίστοιχης παραμέτρου στη σωματιδιακή φάση.

4.2 Προσδιορισμός δραστηριότητας βιομάζας και δοκιμές τοξικότητας

Η δραστηριότητα της βιομάζας εξετάστηκε, τόσο για την παρακολούθηση του πιλοτικού συστήματος MBR, όσο και σε αντιδραστήρες batch, λόγω της προσθήκης κυανίου.

Η εξέταση της δραστηριότητας της βιομάζας περιελάμβανε τα εξής πειράματα:

- OUR (oxygen uptake rate), για τον προσδιορισμό του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου από τη βιομάζα για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου
- AUR (ammonium uptake rate), για τον προσδιορισμό του ρυθμού κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου και παραγωγής νιτρικού και νιτρώδους αζώτου από τη βιομάζα
- NUR (nitrogen uptake rate), για τον προσδιορισμό του ρυθμού κατανάλωσης νιτρικού αζώτου από τη βιομάζα

Προκειμένου να διεξαχθούν οι παραπάνω δοκιμές, παρασκευάστηκαν τα εξής χημικά διαλύματα σε ογκομετρικές φιάλες 250 mL (βλ. Σχήμα 4.25):

- διάλυμα CH₃COONa περιεκτικότητας 2 gr/L COD
- διάλυμα NH₄Cl περιεκτικότητας 1 gr/L NH₄-N
- διάλυμα NaNO₃ περιεκτικότητας 1 gr/L NO₃-N
- διάλυμα θειουρίας περιεκτικότητας 1 gr/L σε θειουρία



Σχήμα 4.25: Διαλύματα απαραίτητα για τη διεξαγωγή των batch πειραμάτων δραστηριότητας της βιομάζας

Τα διαλύματα παρασκευάζονταν εκ νέου κατ' ελάχιστο κάθε 15 ημέρες και φυλλάσσονταν σε θερμοκρασία ψυγείου μικρότερη των 5°C.

Μέσω του πειράματος **OUR** γινόταν εκτίμηση του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου, τόσο στην ενδογενή αναπνοή των αερόβιων ετεροτροφικών βακτηριών, όσο και στη μέγιστη κατανάλωση COD από αυτούς (sOUR). Το πείραμα batch πραγματοποιούνταν σε κωνικές φιάλες χωρητικότητας 500 mL υπό αερόβιες συνθήκες. Οι κωνικές φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στο Σχήμα 4.26.

Η βιολογική ιλύς ήταν αραιωμένη στον αντιδραστήρα του πειράματος, ώστε να εξασφαλίζεται κατά το δυνατόν συγκέντρωση πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLVSS) 2500 – 4000 mg/L.

Πριν την έναρξη του πειράματος και κατά τη διάρκεια αυτού, το pH ρυθμιζόταν στην τιμή $8,3 \pm 0,5$ στον αντιδραστήρα. Η διόρθωση αυτή του pH πραγματοποιούνταν προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα πτητικοποίησης του υδροκυανίου που πιθανώς παραγόταν. Η ρύθμιση του pH γινόταν, είτε με προσθήκη υδροχλωρικού οξέος HCl, όταν αυτό ήταν υψηλό, είτε με προσθήκη υδροξειδίου του καλίου KOH, όταν αυτό ήταν χαμηλό (βλ. Σχήμα 4.27).

Η παροχή οξυγόνου γινόταν μέσω του φουσητήρα OTO Air Pump SA-8000, ο οποίος φαίνεται στο Σχήμα 4.28, με στόχο τη διατήρηση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε υψηλή συγκέντρωση στο ανάμικτο υγρό (μεγαλύτερη από 4 mg/L), άρα και την εξασφάλιση αερόβιων συνθηκών.

Γενικά, ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου OUR προσδιορίζει τον ρυθμό με τον οποίο οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί της βιομάζας καταναλώνουν οξυγόνο σε αερόβιες συνθήκες. Όμως, εκτός από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, οξυγόνο καταναλώνουν και οι αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί της βιομάζας, μετατρέποντας το αμμωνιακό άζωτο σε νιτρικό άζωτο. Προκειμένου, λοιπόν, να μην προσμετράται η συμβολή των αυτοτροφικών μικροοργανισμών στην κατανάλωση οξυγόνου, γινόταν προσθήκη θειουρίας στον αντιδραστήρα batch, ώστε η τελική συγκέντρωση θειουρίας σε αυτόν να είναι 10 mg/L.

Ύστερα από την προσθήκη θειουρίας στην αραιωμένη βιομάζα και μετά από 8 ώρες συνεχούς αερισμού της βιομάζας, μπορούσε να προσδιορισθεί ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου της ενδογενούς αναπνοής. Πιο συγκεκριμένα, οι μετρήσεις του ενδογενούς sOUR πραγματοποιούνταν ύστερα από τη μετάγγιση επιθυμητής ποσότητας ανάμικτου υγρού (δείγμα) από τον αντιδραστήρα 500 mL του batch πειράματος, σε γυάλινη φιάλη BOD, όπου δεν υπήρχε παροχή οξυγόνου. Η κωνική φιάλη 500 mL του batch πειράματος, καθώς και η γυάλινη φιάλη BOD WHEATON, φαίνονται στο Σχήμα 4.26. Έπειτα, στο στόμιο της φιάλης BOD εφαρμοζόταν κατάλληλα το οξυγονόμετρο και καταγράφονταν οι ενδείξεις της συγκέντρωσης οξυγόνου ανά 1 (min) και σε χρονικό διάστημα 10λέπτου της ώρας. Παράλληλα με τις ενδείξεις της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου από το οξυγονόμετρο, καταγραφόταν και η θερμοκρασία της βιομάζας,

προκειμένου μετέπειτα τα αποτελέσματα να αναχθούν σε θερμοκρασία 20°C, μέσω της Σχέσης (4.1).

$$\text{OUR}_{20^{\circ}\text{C}} = \text{OUR}_T / 1,08^{(T-20)} \quad (4.1)$$



Σχήμα 4.26: Κωνική φιάλη 500 (mL) και γυάλινη φιάλη BOD WHEATON που χρησιμοποιήθηκαν στα batch πειράματα (από αριστερά προς τα δεξιά)



Σχήμα 4.27: Χημικά διαλύματα για τη ρύθμιση του pH



Σχήμα 4.28: Φυσητήρας ΟΤΟ Air Pump SA-8000

Σε ότι αφορά στον προσδιορισμό του μέγιστου sOUR, η διαδικασία ήταν ίδια. Εκτός, όμως, από την προσθήκη θειουρίας στους αντιδραστήρες batch, γινόταν και προσθήκη εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής (διαλυτού COD) για τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Το διαλυτό COD παρεχόταν μέσω της κατάλληλης ποσότητας διαλύματος οξικού οξέος στον αντιδραστήρα, ώστε η αρχική συγκέντρωση COD σε αυτόν να είναι 350 mg/L. Μηδενικός χρόνος ή χρόνος έναρξης του πειράματος sOUR θεωρούνταν η χρονική στιγμή της προσθήκης COD στον αντιδραστήρα batch. Τα δείγματα λαμβάνονταν για χρόνο 10 min, 40 min και 70 min από τη στιγμή έναρξης του πειράματος και φυλλάσσονταν σε πλαστικά σωληνάρια FALCON, που φαίνονται στο Σχήμα 4.29. Ο μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου από τους τρεις ήταν και το τελικό αποτέλεσμα του πειράματος sOUR.



Σχήμα 4.29: Πλαστικά σωληνάρια FALCON

Τέλος, για τον προσδιορισμό του sOUR στην ενδογενή αναπνοή και του μέγιστου sOUR, γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών, ώστε το τελικό αποτέλεσμα να είναι ανηγμένο ανά μονάδα μάζας πτητικών αιωρούμενων στερεών.

Μέσω του πειράματος **sAUR** γινόταν εκτίμηση του ρυθμού κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου. Το batch πείραμα πραγματοποιούνταν σε κωνικές φιάλες χωρητικότητας 500 mL, που φαίνονται στο Σχήμα 4.26, υπό αερόβιες συνθήκες.

Για την παροχή οξυγόνου στον αντιδραστήρα batch του πειράματος sAUR, την ελάχιστη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, την επιθυμητή συγκέντρωση στερεών και το επιθυμητό pH σε αυτόν, ίσχυε ακριβώς ότι και για το πείραμα sOUR (βλ. Σχήματα 4.26, 4.27 και 4.28).

Γενικά, ο ρυθμός κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου sAUR προσδιορίζει τον ρυθμό με τον οποίο οι αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί της βιομάζας καταναλώνουν αμμωνιακό άζωτο υπό αερόβιες συνθήκες. Ένα μέρος του αμμωνιακού αζώτου που καταναλώνεται από τους αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς χρησιμοποιείται για την αναπνοή τους, άρα και την παραγωγή νιτρώδους και νιτρικού αζώτου, όπως φαίνεται στις Σχέσεις (4.2) και (4.3).



Ένα άλλο μέρος του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιείται για σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Έτσι, το σύνολο του αμμωνιακού αζώτου που καταναλώνεται προκύπτει μεγαλύτερο από το σύνολο του νιτρικού και νιτρώδους αζώτου που παράγεται. Κρινόταν, λοιπόν, αναγκαία, η προσθήκη επαρκούς ποσότητας αμμωνιακού αζώτου στη βιομάζα και η παρακολούθηση του ρυθμού μείωσης της συγκέντρωσής του.

Το αμμωνιακό άζωτο παρεχόταν μέσω της κατάλληλης ποσότητας διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου στον αντιδραστήρα, ώστε η τελική συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}$ σε

αυτόν να είναι 60 mg/L. Μηδενικός χρόνος ή χρόνος έναρξης του πειράματος sAUR θεωρούνταν η χρονική στιγμή της προσθήκης NH₄-N στον αντιδραστήρα batch. Τα προς ανάλυση δείγματα λαμβάνονταν αμέσως μετά την προσθήκη του αμμωνιακού αζώτου (χρόνος 1 έως 3 min), σε 30 min και 60 min για την πρώτη ώρα διεξαγωγής του πειράματος. Για τις επόμενες ώρες διεξαγωγής του πειράματος, λαμβανόταν ένα δείγμα ανά ώρα. Για παράδειγμα, αν το πείραμα διαρκούσε 2 ώρες, λαμβάνονταν ένα δείγμα στην αρχή (1 – 3 min), ένα στα 30 min, στα 60 min και στα 120 min. Συνολικά, δηλαδή, λαμβάνονταν τέσσερα δείγματα. Αν το πείραμα διαρκούσε 4 ώρες, λαμβάνονταν ένα δείγμα στην αρχή (1 – 3 min), ένα στα 30 min, στα 60 min, στα 120 min, στα 180 min και στα 240 min. Συνολικά, δηλαδή, λαμβάνονταν έξι δείγματα. Επίσης, στους χρόνους λήψης των δειγμάτων, γινόταν καταγραφή του pH και της θερμοκρασίας της βιομάζας στον αντιδραστήρα των 500 mL, ώστε τα αποτελέσματα να αναχθούν σε θερμοκρασία 20°C, μέσω της Σχέσης (4.4).

$$AUR_{20^{\circ}\text{C}} = AUR_T / 1,026^{(T-20)} \quad (4.4)$$

Έπειτα, τα δείγματα φυγοκεντρούνταν, διηθούνταν από μεμβράνες διήθησης, συλλέγονταν σε σωληνάρια FALCON (βλ. Σχήμα 4.29) και αναλύονταν ως προς τις εξής παραμέτρους:

- αμμωνιακό άζωτο (NH₄-N)
- νιτρικό άζωτο (NO₃-N)
- νιτρώδες άζωτο (NO₂-N)
- ελεύθερο κυάνιο (FCN) ή και WAD, κατά περίπτωση, και αν υπήρχε κυάνιο στη βιομάζα

Τέλος, για τον υπολογισμό του sAUR σε όρους κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου και παραγωγής νιτρικού και νιτρώδους αζώτου, γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών, ώστε το τελικό αποτέλεσμα να είναι ανηγμένο ανά μονάδα μάζας πτητικών αιωρούμενων στερεών.

Μέσω του πειράματος **sNUR** γινόταν εκτίμηση του ρυθμού κατανάλωσης νιτρικού αζώτου. Το batch πείραμα πραγματοποιούνταν σε κωνικές φιάλες χωρητικότητας 500 mL (βλ. Σχήμα 4.26), υπό ανοξικές συνθήκες.

Η βιολογική ιλύς ήταν τόσο αραιωμένη στον αντιδραστήρα του πειράματος, ώστε να εξασφαλίζεται κατά το δυνατόν συγκέντρωση πτητικών αιρούμενων στερεών (MLVSS) 2500 – 4000 mg/L.

Πριν την έναρξη του πειράματος και κατά τη διάρκεια αυτού, το pH ρυθμιζόταν στην τιμή 8,3 ± 0,5 στον αντιδραστήρα, για λόγους αποφυγής πτητικοποίησης του υδροκυανίου. Η ρύθμιση του pH γινόταν, είτε με προσθήκη υδροχλωρικού

οξέος HCl, όταν αυτό ήταν υψηλό, είτε με προσθήκη υδροξειδίου του καλίου KOH, όταν αυτό ήταν χαμηλό (βλ. Σχήμα 4.27).

Ο ρυθμός κατανάλωσης νιτρικού αζώτου sNUR προσδιορίζει τον ρυθμό με τον οποίο οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί της βιομάζας καταναλώνουν νιτρικό άζωτο υπό ανοξικές συνθήκες και παρουσία άφθονης εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής, δηλαδή διαλυτού COD. Ήταν, λοιπόν, αναγκαία, η προσθήκη επαρκούς ποσότητας νιτρικού αζώτου στη βιομάζα και η παρακολούθηση του ρυθμού μείωσης της συγκέντρωσής του. Εκτός, βέβαια, από νιτρικό άζωτο, στον αντιδραστήρα προστιθόταν περίσσεια ποσότητα διαλυτού COD.

Το νιτρικό άζωτο παρεχόταν μέσω της κατάλληλης ποσότητας διαλύματος νιτρικού νατρίου στον αντιδραστήρα, ώστε η τελική συγκέντρωση NO₃-N σε αυτόν να είναι 60 mg/L. Αντίστοιχα, το διαλυτό COD παρεχόταν μέσω της κατάλληλης ποσότητας διαλύματος οξικού οξέος στον αντιδραστήρα, ώστε η τελική συγκέντρωση COD σε αυτόν να είναι 350 mg/L. Μηδενικός χρόνος ή χρόνος έναρξης του πειράματος sNUR θεωρούνταν η χρονική στιγμή ταυτόχρονης προσθήκης NO₃-N και COD στον αντιδραστήρα batch. Τα προς ανάλυση δείγματα λαμβάνονταν αμέσως μετά την προσθήκη NO₃-N και COD (χρόνος 1 έως 3 min), σε 30 min και 60 min για την πρώτη ώρα διεξαγωγής του πειράματος. Για τις επόμενες ώρες διεξαγωγής του πειράματος, λαμβανόταν ένα δείγμα ανά ώρα, όμοια με το πείραμα sAUR. Επίσης, στους χρόνους λήψης των δειγμάτων, γινόταν καταγραφή του pH και της θερμοκρασίας της βιομάζας στον αντιδραστήρα των 500 mL, ώστε τα αποτελέσματα να αναχθούν σε θερμοκρασία 20°C, μέσω της Σχέσης (4.5).

$$NUR_{20^{\circ}\text{C}} = NUR_T / 1,026^{(T-20)} \quad (4.5)$$

Έπειτα, τα δείγματα φυγοκεντρούνταν, διηθούνταν από μεμβράνες διήθησης, συλλέγονταν σε σωληνάρια FALCON (βλ. Σχήμα 4.29) και αναλύονταν ως προς τις εξής παραμέτρους:

- νιτρικό άζωτο (NO₃-N)
- ελεύθερο κυάνιο (FCN) ή και WAD, κατά περίπτωση, και αν υπήρχε κυάνιο στη βιομάζα

Τέλος, για τον υπολογισμό του sNUR σε όρους νιτρικού αζώτου, γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών, ώστε το τελικό αποτέλεσμα να είναι ανηγμένο ανά μονάδα μάζας πτητικών αιωρούμενων στερεών.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ένας από τους στόχους της παρούσας διπλωματικής εργασίας αφορά στον προσδιορισμό της **αναχαίτισης του ελεύθερου κυανίου στη βιομάζα**. Η αναχαίτιση που προκαλεί το κυάνιο προσδιορίστηκε για αρχικές συγκεντρώσεις 0,85 mg/L και 8,5 mg/L. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε μια

σειρά από batch πειράματα δραστηριότητας βιομάζας, με ενεργό ιλύ που προερχόταν, είτε από την ΕΕΛ Ψυτάλλειας, είτε από την ΕΕΛ Μεγάρων.

Με τη βοήθεια των batch πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν προσδιορίστηκαν ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου OUR, ο ρυθμός κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου AUR και ο ρυθμός κατανάλωσης νιτρικού αζώτου NUR. Και στις τρεις περιπτώσεις ακολουθήθηκε η εξής αρχή: πραγματοποιούνταν ταυτόχρονα τρία batch πειράματα, από τα οποία το πρώτο batch πείραμα είχε μηδενική συγκέντρωση κυανίου (control batch), το δεύτερο είχε συγκέντρωση κυανίου 0,85 mg/L και το άλλο με συγκέντρωση 8,5 mg/L. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν και οι όποιες διαφοροποιήσεις από το πειραματικό πρωτόκολλο που έχει ήδη αναφερθεί.

Σημειώνεται και πάλι ότι, λόγω σχηματισμού υδροκυανίου, σε όλα τα πειράματα στα οποία εμπλεκόνταν το κυάνιο, γινόταν προσεκτικός έλεγχος της τιμής του pH των διαλυμάτων. Επίσης, σε περίπτωση που η θερμοκρασία δωματίου υπερέβαινε τους 25°C, δεν πραγματοποιούνταν πειράματα.

Πέραν των χημικών διαλυμάτων που αναφέρθηκαν στην αρχή του παρόντος Κεφαλαίου και φαίνονται στο Σχήμα 4.25, παρασκευάστηκε και πυκνό διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN) 300 ppm. Συγκεκριμένη ποσότητα mL από το πυκνό αυτό διάλυμα προστιθόταν στον εκάστοτε αντιδραστήρα batch, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου σε αυτόν. Στην προκειμένη περίπτωση, οι επιθυμητές συγκεντρώσεις ήταν 0,85 mg/L και 8,5 mg/L ελεύθερου κυανίου.

Κάθε φορά που παρασκευαζόταν νέο πυκνό διάλυμα KCN, μετρίονταν η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου σε αυτό, ώστε να διασφαλισθεί ότι τα batch πειράματα θα διεξάγονταν με ακριβώς τις ίδιες συγκεντρώσεις κυανίου. Το διάλυμα KCN συντηρούνταν σε θερμοκρασία ψυγείου μικρότερη των 5°C.

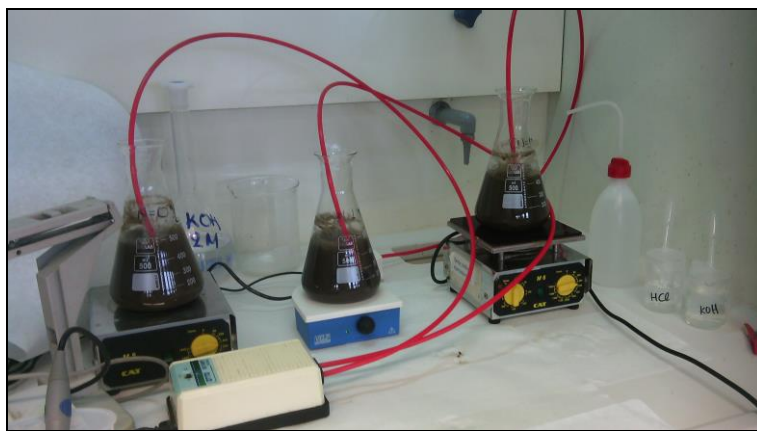
Για τον προσδιορισμό της αναχαίτισης που προκαλεί το ελεύθερο κυάνιο στη δραστηριότητα των αερόβιων ετεροτροφικών μικροοργανισμών, πραγματοποιήθηκε πείραμα sOUR, τόσο για την ενδογενή αναπνοή αυτών, όσο και για τη μέγιστη κατανάλωση COD από αυτούς (μέγιστο sOUR). Η διάταξη του πειράματος φαίνεται στο Σχήμα 4.30. Κάθε αντιδραστήρας περιείχε διαφορετική συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.30 και από αριστερά προς τα δεξιά, ο πρώτος αντιδραστήρας δεν περιείχε κυάνιο (control), ο δεύτερος περιείχε συγκέντρωση 0,85 mg/L ελεύθερου κυανίου και ο τρίτος 8,5 mg/L.

Σε ότι αφορά στον προσδιορισμό της αναχαίτισης του OUR στην ενδογενή αναπνοή, μετά την προσθήκη θειουρίας, γινόταν η προσθήκη της επιθυμητής συγκέντρωσης ελεύθερου κυανίου σε κάθε έναν από τους αντιδραστήρες batch. Μηδενικός χρόνος ή χρόνος έναρξης του πειράματος OUR στην ενδογενή αναπνοή θεωρούνταν η χρονική στιγμή της προσθήκης κυανίου στους δύο αντιδραστήρες batch. Ακολούθως, πραγματοποιούνταν η μέτρηση του ρυθμού

κατανάλωσης οξυγόνου της ενδογενούς αναπνοής των μικροοργανισμών, για χρόνο 10 (min), 40 (min) και 70 (min) από τη στιγμή έναρξης του πειράματος. Η αναχαίτιση του ενδογενούς OUR και του sOUR για κάθε συγκέντρωση κυανίου προσδιορίζονται από την απόκλιση των τιμών τους, σε σύγκριση με τις τιμές του αντιδραστήρα control, όπως φαίνεται στις παρακάτω Σχέσεις:

$$\text{Αναχαίτιση}_{\text{CN}=0,85} = (\text{sOUR}_{\text{CN}=0} - \text{sOUR}_{\text{CN}=0,85})/\text{sOUR}_{\text{CN}=0} \quad (4.6)$$

$$\text{Αναχαίτιση}_{\text{CN}=8,5} = (\text{sOUR}_{\text{CN}=0} - \text{sOUR}_{\text{CN}=8,5})/\text{sOUR}_{\text{CN}=0} \quad (4.7)$$

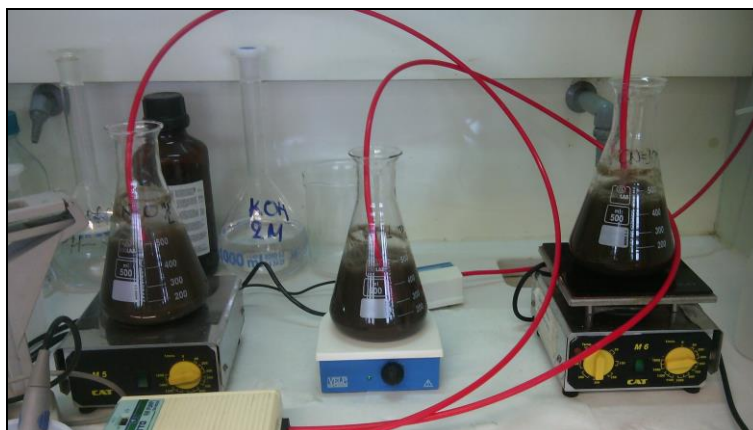


Σχήμα 4.30: Πειραματική διάταξη OUR

Σε ότι αφορά στον προσδιορισμό του μέγιστου sOUR, η διαδικασία ήταν ακριβώς ίδια με αυτή που περιγράφηκε στο πειραματικό πρωτόκολλο του πειράματος του ενδογενούς sOUR, με μόνη διαφοροποίηση την προσθήκη πυκνού διαλύματος κυανίου στην κατάλληλη ποσότητα.

Τέλος, τις χρονικές στιγμές 10, 40 και 70 (min), οπότε γίνονταν μέτρηση του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου στην ενδογενή αναπνοή και του μέγιστου sOUR, λαμβάνονταν δείγματα από τον αντιδραστήρα για την μέτρηση της συγκέντρωσης ελεύθερου κυανίου. Έτσι, προέκυπτε και ο ρυθμός κατανάλωσης κυανίου, τόσο για την ενδογενή φάση, όσο και τη φάση του sOUR.

Για τον προσδιορισμό της αναχαίτισης που προκαλεί το ελεύθερο κυάνιο στη δραστηριότητα των αερόβιων αυτοτροφικών μικροοργανισμών, πραγματοποιήθηκε πείραμα sOUR, η διάταξη του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 4.31. Κάθε αντιδραστήρας περιείχε διαφορετική συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.31 και από αριστερά προς τα δεξιά, ο πρώτος αντιδραστήρας δεν περιείχε κυάνιο (control), ο δεύτερος περιείχε συγκέντρωση 0,85 mg/L ελεύθερου κυανίου και ο τρίτος 8,5 mg/L.



Σχήμα 4.31: Πειραματική διάταξη sAUR

Μηδενικός χρόνος ή χρόνος έναρξης του πειράματος sAUR θεωρούνταν η χρονική στιγμή της ταυτόχρονης προσθήκης αμμωνιακού αζώτου και ελεύθερου κυανίου στους δύο αντιδραστήρες batch. Για κάθε αντιδραστήρα batch προσδιορίζονταν οι ρυθμοί κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου, παραγωγής νιτρικού και νιτρώδους αζώτου και κατανάλωσης κυανίου. Η αναχαίτιση του sAUR σε όρους αμμωνιακού αζώτου ή νιτρικού αζώτου για κάθε αντιδραστήρα που περιείχε κυάνιο προσδιοριζόταν από την απόκλιση της τιμής του, σε σύγκριση με την τιμή του αντιδραστήρα control, όπως φαίνεται στις Σχέσεις (4.8) και (4.9):

$$\text{Αναχαίτιση}_{\text{CN}=0,85} = (\text{sAUR}_{\text{CN}=0} - \text{sAUR}_{\text{CN}=0,85})/\text{sAUR}_{\text{CN}=0} \quad (4.8)$$

$$\text{Αναχαίτιση}_{\text{CN}=8,5} = (\text{sAUR}_{\text{CN}=0} - \text{sAUR}_{\text{CN}=8,5})/\text{sAUR}_{\text{CN}=0} \quad (4.9)$$

Για τον προσδιορισμό της αναχαίτισης που προκαλεί το ελεύθερο κυάνιο στη δραστηριότητα των απονιτροποιητών, πραγματοποιήθηκε πείραμα sNUR, η διάταξη του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 4.32. Κάθε αντιδραστήρας περιείχε διαφορετική συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.32 και από αριστερά προς τα δεξιά, ο πρώτος αντιδραστήρας δεν περιείχε κυάνιο (control), ο δεύτερος περιείχε συγκέντρωση 0,85 mg/L ελεύθερου κυανίου και ο τρίτος 8,5 mg/L.

Μηδενικός χρόνος ή χρόνος έναρξης του πειράματος θεωρούνταν η χρονική στιγμή της ταυτόχρονης προσθήκης νιτρικού αζώτου, διαλυτού COD και ελεύθερου κυανίου στους αντιδραστήρες. Για κάθε αντιδραστήρα προσδιορίζονταν οι ρυθμοί κατανάλωσης νιτρικού αζώτου και κυανίου. Η αναχαίτιση του sNUR σε όρους αζώτου για κάθε αντιδραστήρα που περιείχε κυάνιο προσδιοριζόταν από την απόκλιση της τιμής του, σε σύγκριση με την τιμή

του αντιδραστήρα control, όπως φαίνεται στις παρακάτω Σχέσεις (4.10) και (4.11):

$$\text{Αναχαίτιση}_{\text{CN}=0,85} = (\text{sNUR}_{\text{CN}=0} - \text{sNUR}_{\text{CN}=0,85})/\text{sNUR}_{\text{CN}=0} \quad (4.10)$$

$$\text{Αναχαίτιση}_{\text{CN}=8,5} = (\text{sNUR}_{\text{CN}=0} - \text{sNUR}_{\text{CN}=8,5})/\text{sNUR}_{\text{CN}=0} \quad (4.11)$$



Σχήμα 4.32: Πειραματική διάταξη sNUR

4.3 Προσδιορισμός χημικών και μικροβιολογικών παραμέτρων

Πληθώρα ποιοτικών παραμέτρων χρειάστηκε να προσδιοριστεί, τόσο για τη δραστηριότητα της βιομάζας και για την τοξικότητα του ελεύθερου κυανίου σε αυτή, όσο και για την παρακολούθηση του συστήματος MBR. Οι ποιοτικές παράμετροι που μετρήθηκαν κατά περίπτωση αναλύονται στα ακόλουθα Εδάφια.

4.3.1 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS και VSS)

Τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά προσδιορίστηκαν με χρήση φίλτρων GF/C 45 (mm) Macherey-Nagel, τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 4.33.

Αρχικά, το φίλτρο προξηραινόταν στο φούρνο των 550°C για τουλάχιστον 15 (min) και έπειτα παρέμενε στον ξηραντήρα για, επίσης, τουλάχιστον 15 (min) (βλ. Σχήματα 4.34 και 4.35). Στη συνέχεια, καταγραφόταν το ξηρό βάρος του (Βάρος καθαρού φίλτρου), όπως αυτό προέκυπτε έπειτα από ζύγιση στον ζυγό ακριβείας του Σχήματος 4.36. Το καθαρό φίλτρο τοποθετούνταν στη συσκευή διήθησης, η οποία συνοδευόταν από αντλία κενού (Σχήμα 4.37). Ο όγκος του δείγματος που διηθούνταν εξαρτόνταν από την πυκνότητά του και με στόχο την ελαχιστοποίηση των στερεών που συγροούνταν από τα τοιχώματα της συσκευής διήθησης. Στη συνέχεια, το φίλτρο τοποθετούνταν στον φούρνο των 105°C για τουλάχιστον 1 h κι έπειτα παρέμενε για τουλάχιστον 15 min στον ξηραντήρα (βλ. Σχήματα 4.34 και

4.35). Έπειτα, το φίλτρο ξαναζυγίζοταν στον ζυγό ακριβείας (Βάρος φίλτρου στους 105°C). Η Σχέση (4.12) είναι αυτή από την οποία προέκυπτε η συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών του δείγματος.



Σχήμα 4.33: Φίλτρα GF/C 45 (mm) Macherey – Nagel



Σχήμα 4.34: Φούρνος των 105°C Carbolite (αριστερά) και φούρνος των 550°C Furnace 1400 Barnstead Thermolyne (δεξιά)



Σχήμα 4.35: Ξηραντήρες με silica



Σχήμα 4.36: Ζυγός ακριβείας Kern ALS 120-4

Προκειμένου να προσδιορισθεί η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), το φίλτρο που ξηράνθηκε στον φούρνο των 105°C, στη συνέχεια, παρέμεινε για τουλάχιστον 15 (min) στον φούρνο των 550°C. Τέλος, το φίλτρο τοποθετούνταν για, επίσης, τουλάχιστον 15 (min) στον ξηραντήρα. Η Σχέση (4.13) είναι αυτή από την οποία προέκυπτε η συγκέντρωση πτητικών αιωρούμενων στερεών του δείγματος.

$$TSS = \frac{(\text{Βάρος φίλτρου σε } 105^{\circ}\text{C} - \text{Βάρος καθαρού φίλτρου})}{\text{Όγκος δείγματος}} \quad (4.12)$$

$$VSS = \frac{(\text{Βάρος φίλτρου σε } 105^{\circ}\text{C} - \text{Βάρος φίλτρου σε } 550^{\circ}\text{C})}{\text{Όγκος δείγματος}} \quad (4.13)$$

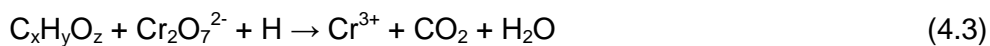


Σχήμα 4.37: Συσκευή διήθησης συνοδευόμενη από αντλία κενού

4.3.2 Ολικό και διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD_t και COS_s)

Για τον προσδιορισμό του ολικού και διαλυτού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου στα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν οι φωτομετρικές μέθοδοι Spectroquant® 1.14560.0001, 1.14540.0001 και 1.14691.0001 της Merck Millipore, με εύρος μέτρησης 4 – 40 mg/L, 10 – 150 mg/L και 300 – 3500 mg/L, αντίστοιχα. Τα Kit, καθώς και το φασματοφωτόμετρο Spectroquant® Nova 60 που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στο Σχήμα 4.38.

Η αρχή της μεθόδου προσδιορισμού του COD βασίζεται στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων του δείγματος από το διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$, παρουσία Ag_2SO_4 και $HgSO_4$, σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, το οποίο επιτυγχάνεται με προθήκη θειικού οξέος H_2SO_4 . Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται φαίνεται στη Σχέση (4.3) που ακολουθεί:



Με τη μέθοδο αυτή οξειδώνεται περισσότερο από 95% των οργανικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα ζέεται με μίγμα γνωστής ποσότητας $K_2Cr_2O_7$ και H_2SO_4 . Η περίσσεια του $K_2Cr_2O_7$ προσδιορίζεται ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα Fe^{2+} . Η ποσότητα $K_2Cr_2O_7$ που καταναλώθηκε είναι ανάλογη με την υπάρχουσα ποσότητα οργανικών ενώσεων.



Σχήμα 4.38: Kit COD της Merck Millipore (Spectroquant® 1.14560.0001, 1.14540.0001, 1.14691.0001)

Για τον προσδιορισμό του ολικού COD (COD_t) χρησιμοποιήθηκε το δείγμα ως είχε, άνευ φυγοκέντρησης ή διήθησης. Αντίθετα, για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD (COD_s), το δείγμα αρχικά φυγοκεντρούνταν στη μονάδα φυγοκέντρησης IEC Centra CL2 του Σχήματος 4.39 και, στη συνέχεια, διηθούνταν μέσω της συσκευής διήθησης του Σχήματος 4.37. Για τη διήθηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι μεμβράνες διήθησης Porafil Macherey-Nagel με μέγεθος πόρων 0,45 mm (Σχήμα 4.40).

Τέλος, όπου ήταν απαραίτητο, γινόταν η κατάλληλη αραίωση του δείγματος με απιονισμένο νερό, ώστε η μετρούμενη συγκέντρωση να είναι εντός των ορίων προσδιορισμού της μεθόδου.



Σχήμα 4.39: Μονάδα φυγοκέντρησης IEC Centra CL2



Σχήμα 4.40: Μεμβράνες διήθησης Porafil Macherey-Nagel, μεγέθους πόρων 0,45 mm

4.3.3 Αμμωνιακό άζωτο (NH_4-N)

Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η φωτομετρική μέθοδος Spectroquant® 1.14752.0001 της Merck Millipore, με εύρος μέτρησης 0,010 – 3,00 mg/L. Το Kit, καθώς και το φασματοφωτόμετρο Spectroquant® Nova 60 που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στο Σχήμα 4.41.



Σχήμα 4.41: Kit NH₄-N της Merck Millipore (Spectroquant® 1.14752.0001)

Το αμμωνιακό άζωτο (NH₄ -N) εμφανίζεται, εν μέρει με τη μορφή των ιόντων αμμωνίου και, εν μέρει ως αμμωνία. Η ισορροπία μεταξύ αυτών των δύο μορφών εξαρτάται από το pH του δείγματος. Έτσι, η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι, σε ισχυρά αλκαλικό διάλυμα, το αμμωνιακό άζωτο είναι παρόν, σχεδόν εξ ολοκλήρου, σε μορφή αμμωνίας. Η αμμωνία αντιδρά με το μέσο χλωρίωσης για να σχηματίσει monochloramine και, αυτό, με τη σειρά, του αντιδρά με την θυμόλη, για να σχηματίσει ένα μπλε παράγωγο ινδοφαινόλης που μπορεί να προσδιορισθεί φωτομετρικά.

Σημειώνεται ότι όλα τα δείγματα στα οποία μετρήθηκε η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου, είχαν προηγουμένως υποστεί φυγοκέντρηση και διήθηση διαμέσου μεμβρανών διήθησης. Τέλος, όπου ήταν απαραίτητο, γινόταν η κατάλληλη αραίωση του δείγματος με απιονισμένο νερό, ώστε η τιμή της συγκέντρωσης να βρίσκεται εντός των ορίων προσδιορισμού της μεθόδου.

4.3.4 Νιτρικό άζωτο (NO₃-N)

Για τον προσδιορισμό του νιτρικού αζώτου των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η φωτομετρική μέθοδος Spectroquant® 1.09713.0001 της Merck Millipore, με εύρος μέτρησης 0,10 – 25,0 mg/L. Το Kit, καθώς και το φασματοφωτόμετρο Spectroquant® Nova 60 που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στο Σχήμα 4.42.



Σχήμα 4.42: Kit NO₃-N της Merck Millipore (Spectroquant® 1.09713.0001)

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ιόντων με την ένωση 2,6-dimethylphenol (DMP). Όταν η αντίδραση αυτή γίνει σε φωσφορικό και θειϊκό διάλυμα, σχηματίζεται η χημική ένωση 4-nitro-2,6-dimethylphenol, η οποία μπορεί να προσδιορισθεί φωτομετρικά. Επίσης, παρουσία χλωριόντων, τα νιτρικά ιόντα αντιδρούν με την ουσία resorcinol σε ισχυρό θειϊκό διάλυμα και σχηματίζουν το ερυθρό-βιολί indorphenol χρώμα, το οποίο προσδιορίζεται φωτομετρικά.

Σημειώνεται ότι όλα τα δείγματα στα οποία μετρήθηκε η συγκέντρωση νιτρικού αζώτου, είχαν προηγουμένως υποστεί φυγοκέντρηση και διήθηση διαμέσου μεμβρανών διήθησης. Τέλος, όπου ήταν απαραίτητο, γινόταν η κατάλληλη αραίωση του δείγματος με απιονισμένο νερό, ώστε η τιμή της συγκέντρωσης να βρίσκεται εντός των ορίων προσδιορισμού της μεθόδου.

4.3.5 Νιτρώδες άζωτο ($\text{NO}_2\text{-N}$)

Για τον προσδιορισμό του νιτρώδους αζώτου των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η φωτομετρική μέθοδος Spectroquant® 1.14776.0002 της Merck Millipore, με εύρος μέτρησης 0,002 – 1,00 mg/L. Το Kit, καθώς και το φασματοφωτόμετρο Spectroquant® Nova 60 που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στο Σχήμα 4.43.



Σχήμα 4.43: Kit $\text{NO}_2\text{-N}$ της Merck Millipore (Spectroquant® 1.14776.0002)

Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής: σε όξινο διάλυμα τα νιτρώδη ιόντα αντιδρούν με την ένωση sulfanilic acid και σχηματίζουν το άλας diazonium, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με την ουσία N-(1-naphthyl)ethylenediamine dichloride και σχηματίζει ένα ερυθρό-βιολετί χρώμα, το οποίο μπορεί να προσδιορισθεί φωτομετρικά.

Σημειώνεται ότι όλα τα δείγματα στα οποία μετρήθηκε η συγκέντρωση νιτρικού αζώτου, είχαν προηγουμένως υποστεί φυγοκέντρηση και διήθηση διαμέσου μεμβρανών διήθησης. Τέλος, όπου ήταν απαραίτητο, γινόταν η κατάλληλη αραίωση του δείγματος με απιονισμένο νερό, ώστε η τιμή της συγκέντρωσης να βρίσκεται εντός των ορίων προσδιορισμού της μεθόδου.

4.3.6 Ολικό άζωτο (TN)

Για τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η φωτομετρική μέθοδος Spectroquant® 1.14763.0001 της Merck Millipore, με εύρος μέτρησης 10 – 150 mg/L. Το Kit, καθώς και το φασματοφωτόμετρο Spectroquant® Nova 60 που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στο Σχήμα 4.44.



Σχήμα 4.44: Kit TN της Merck Millipore (Spectroquant® 1.14763.0001)

Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής: οι οργανικές και ανόργανες ενώσεις αζώτου μετατρέπονται σε νιτρικές ενώσεις, σύμφωνα με τη μέθοδο Koroleff, παρουσία ενός μέσου οξειδωσης και σε θερμοαντιδραστήρα. Σε ένα διάλυμα που οξινίζεται με θειικό και φωσφορικό οξύ, το νιτρικό άζωτο αντιδρά με το 2,6 dimethylphenol (DMP) και σχηματίζει 4-nitro-2,6-dimethylphenol, το οποίο μπορεί να προσδιορισθεί φωτομετρικά.

Σημειώνεται ότι όλα τα δείγματα στα οποία μετρήθηκε η συγκέντρωση νιτρικού αζώτου, είχαν προηγουμένως υποστεί φυγοκέντρηση και διήθηση διαμέσου μεμβρανών διήθησης. Τέλος, όπου ήταν απαραίτητο, γινόταν η κατάλληλη αραιώση του δείγματος με απιονισμένο νερό, ώστε η τιμή της συγκέντρωσης να βρίσκεται εντός των ορίων προσδιορισμού της μεθόδου.

4.3.7 Ελεύθερα και ευκόλως αποδεσμευόμενα κυανιούχα (FCN και WAD)

Για τον προσδιορισμό των κυανιούχων ενώσεων (ελεύθερου κυανίου και WAD) των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η φωτομετρική μέθοδος Spectroquant® 1.09701.0001 της Merck Millipore, με εύρος μέτρησης 0,002 – 0,500 mg/L. Το Kit, καθώς και το φασματοφωτόμετρο Spectroquant® Nova 60 που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στο Σχήμα 4.45.

Η μέθοδος βασίζεται στην αρχή, σύμφωνα με την οποία τα ιόντα κυανίου αντιδρούν με χλωριωμένους παράγοντες και σχηματίζουν χλωριούχο κυάνιο. Το χλωριούχο κυάνιο, στη συνέχεια, αντιδρά με το οξύ 1,3-dimethylbarbituric σχηματίζοντας βιολετί χρώμα (pyridine – free αντίδραση König), το οποίο προσδιορίζεται φωτομετρικά.

Σημειώνεται ότι όλα τα δείγματα στα οποία μετρήθηκε η συγκέντρωση νιτρικού αζώτου, είχαν προηγουμένως υποστεί φυγοκέντρηση και διήθηση διαμέσου μεμβρανών διήθησης. Τέλος, όπου ήταν απαραίτητο, γινόταν η κατάλληλη αραίωση του δείγματος με απιονισμένο νερό, ώστε η τιμή της συγκέντρωσης να βρίσκεται εντός των ορίων προσδιορισμού της μεθόδου.



Σχήμα 4.45: Kit TN της Merck Millipore (Spectroquant® 1.09701.0001)

4.3.8 Διαλυμένο οξυγόνο (DO)

Η μέτρηση του DO των δειγμάτων γινόταν με το ψηφιακό οξυγονόμετρο ProODO YSI (Σχήμα 4.46), το οποίο, εκτός από τη δυνατότητα μέτρησης DO, είχε και τη δυνατότητα μέτρησης της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.46: Οξυγονόμετρο ProODO YSI

4.3.9 pH

Η μέτρηση του pH των δειγμάτων γινόταν με το όργανο Mettler Toledo MPC227, το οποίο, εκτός από τη δυνατότητα μέτρησης pH, είχε και τη δυνατότητα μέτρησης της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας. Το pH-μετρο που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 4.47 που ακολουθεί.



Σχήμα 4.47: Όργανο μέτρησης pH Mettler Toledo MPC227

4.3.10 Προσδιορισμός κλάσης/γένους βακτηρίων με τη μέθοδο της «Φθορίζουσας επί τόπου υβριδοποίησης» (*Fluorescent in situ Hybridization- FISH*)

Στον Πίνακα 4.7 που ακολουθεί καταγράφονται οι ιχνηλάτες ολιγονουκλεοτιδίων που υπάρχουν στο EYT με την ομάδα που στοχεύουν, τη σήμανση στο 5' άκρο, την ακολουθία βάσεων και τον κωδικό με τον οποίο είναι καταγεγραμμένοι.

Πίνακας 4.7: Ιχνηλάτες ολιγονουκλεοτιδίων EYT

A/A	Ιχνηλάτης	Ομάδα-Στόχος	Φθορίζουσα	Ακολουθία
1	EUB338	Ευβακτήρια	Cy3	5'- GCT GCC TCC CGT AGG AGT -3'
3	ALF968	α- Πρωτεοβακτήρια	Cy3	5'- GGT AAG GTT CTG CGC GTT -3'
5	BET42a	β- Πρωτεοβακτήρια	Cy3	5'- GCC TTC CCA CTT CGT TT -3'
7	GAM42a	γ-Πρωτεοβακτήρια	Cy3	5'- GCC TTC CCA CAT CGT TT -3'
8	PAE997	<i>Pseudomonas</i> spp.	Texas-Red	5'- TCT GGA AAG TTC TCA GCA -3'
10	LGC353b	<i>Bacillus</i> sp.	Texas-Red	5'- GCG GAA GAT TCC CTA CTG C -3'
13	ARCH915	Αρχαία	Cy3	5'- GTG CTC CCC CGC CAA TTC CT -3'

Στη συνέχεια αναλύεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των παραπάνω μικροοργανισμών.

Προκειμένου να παρασκευασθεί διάλυμα 4% w/v PFA/PBS, προστέθηκαν 4 gr παραφορμαλδεΐδης (PFA) σε 80 mL υπερκάθαρου νερού κάτω από τον απαγωγό και θερμάνθηκαν στους 60°C για περίπου 10 min. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 3 σταγόνες 1 M NaCl, ώστε να καθαρίσει το διάλυμα και αφέθηκε να κρυώσει. Μετά, προστέθηκαν 10 mL ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού άλατος (PBS) 1 M (αραίωση 1:10 συγκεντρωμένου PBS 10 M), μικρή ποσότητα 5 M θειϊκού οξέος μέχρι το pH να φτάσει 7,2. Τέλος, προστέθηκε όγκος υπερκάθαρου νερού, τέτοιος, ώστε ο τελικός όγκος να είναι 100 mL. Το διάλυμα διατηρήθηκε στους 4°C για λιγότερο από 24 ώρες ή στους -20°C.

Στη συνέχεια, συλλέχθηκαν δυο δείγματα από κάθε καλλιέργεια, όγκου 0,4 mL για Gram⁻ και 0,6 mL για Gram⁺ μικροοργανισμούς, και μεταφέρθηκαν σε tube των 1,5 mL, με στόχο να σταθεροποιηθούν. Για την επίτευξη του βέλτιστου φθορισμού, η σταθεροποίηση των Gram⁻ μικροοργανισμών πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 0,8 mL διαλύματος παραφορμαλδεΐδης και ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού άλατος (4% w/v PFA/PBS), ενώ των Gram⁺ με 0,6 mL καθαρής αιθανόλης (98%). Τα δείγματα αποθηκεύθηκαν στους 4°C για 4 – 16 ώρες. Στη συνέχεια, φυγοκεντρήθηκαν σε 10000 rpm για 5 – 10 min και το υπερκείμενο αφαιρέθηκε. Για την επαναδιάλυση των δειγμάτων, προστέθηκαν 1,2 mL 1 M PBS. Οι διαδικασίες φυγοκέντρησης και αφαίρεσης του υπερκειμένου επαναλήφθηκαν και πραγματοποιήθηκε επαναδιάλυση σε 1,2 mL μείγματος αναλογίας 50%/50% κατ' όγκο 1 M PBS/αιθανόλης. Τα δείγματα φυλάχθηκαν στους -20°C.

Κάθε δείγμα αφέθηκε να έρθει σε υγρή μορφή και αναταράχθηκε για να επαναδιαλυθεί. Από αυτό 10 μL τοποθετήθηκαν σε μια θέση του μικροσκοπικού πλακιδίου και απλώθηκαν με την άκρη μικροπιπέτας σε όλη την επιφάνεια. Όταν συμπληρώθηκαν οι 12 θέσεις του πλακιδίου, τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 46°C, μέχρι τα δείγματα να στεγνώσουν.

Ακολούθησε η διαδικασία της αφυδάτωσης. Πιο συγκεκριμένα, τα πλακίδια τοποθετήθηκαν κάθετα σε ειδικό δοχείο (Corlin jar) για 3 min, όπου είχε προστεθεί τόση ποσότητα διαλύματος αιθανόλης συγκέντρωσης 50% v/v, ώστε η περιοχή των πλακιδίων να είναι πλήρως καλυμμένη με δείγμα. Στη συνέχεια, τα πλακίδια μεταφέρθηκαν διαδοχικά σε δεύτερο και τρίτο δοχείο με διαλύματα αιθανόλης συγκέντρωσης 80% v/v και 98% v/v για 3 min στο καθένα και αφέθηκαν να στεγνώσουν.

Η διαδικασία της υβριδοποίησης πραγματοποιήθηκε με χρήση διαλύματος υβριδοποίησης, το οποίο παρασκευάστηκε υπό σκότος σε tube 2 mL, με προσθήκη 360 μL NaCl 5M, 40 μL Tris-HCl 1 M και φορμαμίδιο, ανάλογα με τον ιχνηλάτη που χρησιμοποιήθηκε (Πίνακας 4.8). Στο καπάκι του tube, προστέθηκαν 2 μL SDS (10% v/v) για την αποφυγή καθίζησης. Σε κάθε θέση του πλακιδίου, προστέθηκαν 8 μL διαλύματος υβριδοποίησης, 1 μL ιχνηλάτη και 1 μL 4',6-

Diamidino-2-phenylindole dihydrochloride (DAPI). Στη συνέχεια, τα πλακάκια εισήχθησαν σε υγρό και σκοτεινό θάλαμο και αφέθηκαν για 2 ώρες στους 46°C.

Πίνακας 4.8: Συγκεντρώσεις φορμαμίδιου στο διάλυμα υβριδοποίησης

Ιχνηλάτης	% v/v Φορμαμίδιο	Φορμαμίδιο (μL)	Υπερκάθαρο νερό (μL)
EUB338	35	700	900
ALF968	20	400	1200
BET42a	35	700	900
GAM42a	35	700	900
PAE997	0	-	1600
LGC353b	20	400	1200
ARCH915	35	700	900

Ακολούθησε η διαδικασία της έκπλυσης, για την οποία, σε 50 mL tube corning, προστέθηκαν 1000 mL Tris-HCl 1M, NaCl και EDTA, σύμφωνα με τη συγκέντρωση φορμαμίδιου που εισήχθη στο βήμα της υβριδοποίησης (Πίνακας 4.9). Έπειτα, προστέθηκε υπερκάθαρο νερό μέχρι τα 50 mL και μετά προστέθηκαν 50 μL SDS (10%). Τα πλακίδια εκπλύθηκαν μέσα σε σκοτεινό, θερμαινόμενο λουτρό για 20 min στους 48°C. Ακολούθησε έκπλυση με υπερκάθαρο νερό. Τα πλακίδια αφέθηκαν να στεγνώσουν σε σκοτεινό μέρος.

Πίνακας 4.9: Συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου και EDTA στο διάλυμα έκπλυσης

Ιχνηλάτης	% v/v Φορμαμίδιο	NaCl (mM)	5 M NaCl (μL)	EDTA (μL)
EUB338	35	80	800	500
ALF968	20	225	2250	500
BET42a	35	80	800	500
GAM42a	35	80	800	500
PAE997	0	900	9000	-
LGC353b	20	225	2250	500
ARCH915	35	80	800	500

Αφότου προστέθηκαν 2 – 3 σταγόνες αντι-αποχρωστικής ουσίας (Citifluor), τα δείγματα καλύφθηκαν με καλυπτρίδες σε χαμηλό φωτισμό και φυλάχθηκαν στους -20°C σε ειδικά δοχεία.

Τέλος, τα πλακίδια παρατηρήθηκαν στο μικροσκόπιο υπό φθορισμό με το κατάλληλο φίλτρο (Cy3 ή TexasRed), το οποίο είναι συμβατό με τη φθοροφόρο ουσία του ιχνηλάτη, για τον εντοπισμό των συγκεκριμένων στοχευμένων

μικροοργανισμών (target group) και μετά με το φίλτρο DAPI για την εύρεση του συνόλου των μικροοργανισμών. Για κάθε δείγμα τραβήχθηκαν 20 περίπου ζεύγη φωτογραφιών (Cy3-DAPI ή TexasRed-DAPI) και χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του ποσοστού γένους ή κλάσης που στοχεύαμε στο σύνολο των μικροοργανισμών (target group/DAPI), με τη χρήση του προγράμματος Image-Pro.

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο FISH και την απόρριψη εσφαλμένων μετρήσεων, τέθηκαν τα εξής κριτήρια:

α) Το άθροισμα των βακτηρίων και των αρχαίων θα πρέπει να είναι κυμαίνεται μεταξύ 80% - 120%. Σημαντικό είναι, επίσης, το γεγονός ότι τα βακτήρια και τα αρχαία μετριούνται σε δείγματα Gram-αρνητικών μικροοργανισμών (δείγματα σε διάλυμα 4% w/v PFA/PBS), όμως ένα μέρος των Gram-θετικών μικροοργανισμών (δείγματα σε καθαρή αιθανόλη) δεν μπορεί να παρατηρηθεί, επειδή ο ιχνηλάτης δεν θα διαπεράσει το κυτταρικό τοίχωμά τους.

β) Το ποσοστό ενός υποσυνόλου (π.χ. γένος) ή το άθροισμα των υποσυνόλων θα πρέπει να είναι ίσο ή μικρότερο της μεγαλύτερης κατηγορίας του (π.χ. τάξη), με ένα αποδεκτό σφάλμα ($\pm 5\%$).

γ) Η τυπική απόκλιση των δύο μετρήσεων σε ένα αντίτυπο δεν μπορεί να ξεπερνά το 15%. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση που το ποσοστό της ομάδας - στόχου είναι κάτω του 10% του συνόλου των μικροοργανισμών, μια και το σφάλμα μπορεί να είναι μεγαλύτερο. Σε αυτή την περίπτωση δεν τέθηκε κάποιο κριτήριο, αφού η μέτρηση θεωρείται χαμηλή για να ληφθεί υπόψη.

4.3.11 Βοηθητικός εξοπλισμός

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις που αναφέρθηκαν στα Εδάφια 4.3.1 έως και 4.3.10 χρησιμοποιήθηκαν ψηφιακές πιπέτες μεταβλητού όγκου Transferpette 0,5 – 5 mL και 100 – 1000 μL με τα αντίστοιχα tips, όπως φαίνονται στα Σχήματα 4.48 και 4.49 που ακολουθούν.



Σχήμα 4.48: Ψηφιακή πιπέτα μεταβλητού όγκου 0,5 - 5 mL Transferpette



Σχήμα 4.49: Ψηφιακή πιπέτα μεταβλητού όγκου 100 - 1000 μL Transferpette

Τέλος, ένα παράδειγμα του στατώ αναλύσεων φαίνεται στο Σχήμα 4.50.



Σχήμα 4.50: Στατώ αναλύσεων

5. Παρουσίαση και Ανάλυση Αποτελεσμάτων

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν Κεφάλαιο καταγράφονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του κυανίου σε σύστημα MBR, αλλά και την αναχαίτιση που προκαλεί το κυάνιο στη βιομάζα. Επίσης, αναλύεται η πορεία έμφραξης των μεμβρανών MBR κάθε γραμμής επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος για όλη τη χρονική διάρκεια λειτουργίας του.

5.2 Αποτελέσματα των παραμέτρων μελέτης του πιλοτικού συστήματος MBR

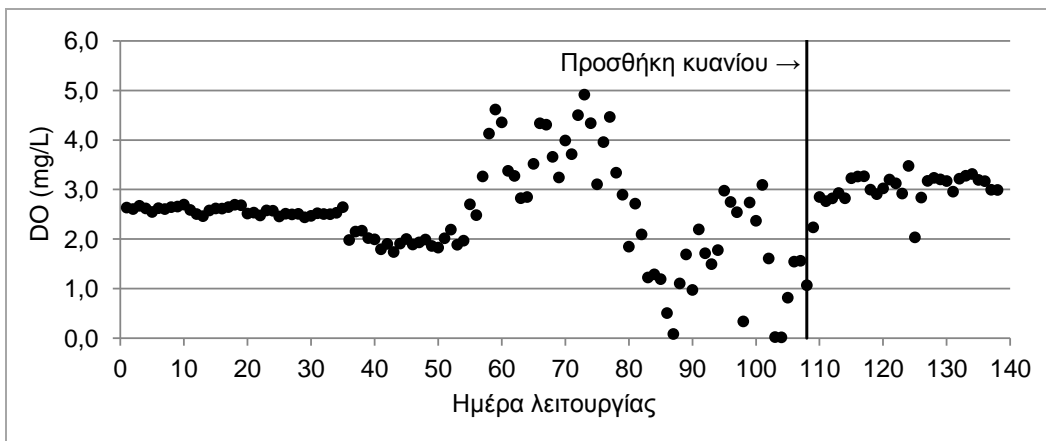
Στα Σχήματα 5.1 έως και 5.17 που ακολουθούν δίνονται οι τιμές των ποιοτικών παραμέτρων του πιλοτικού συστήματος, για το χρονικό στάδιο πριν και μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα σε αυτό υγρά απόβλητα. Σημειώνεται ότι οι εκάστοτε παράμετροι μελέτης έχουν ήδη σημειωθεί στον Πίνακα 4.4.

Το πιλοτικό σύστημα μεμβρανών τέθηκε σε λειτουργία στις 19/1/2016 (1^η ημέρα), ενώ στο ανάμικτο υγρό έγινε προσθήκη έτοιμης βιομάζας από την ΕΕΛ Μεγάρων. Το πιλοτικό σύστημα λειτούργησε και παρακολούθηθηκε από τις 19/1/2016 έως τις 9/6/2016, δηλαδή συνολικά 143 ημέρες. Το ελεύθερο κυάνιο προστέθηκε στα εισερχόμενα απόβλητα την 108^η ημέρα (5/5/2016).

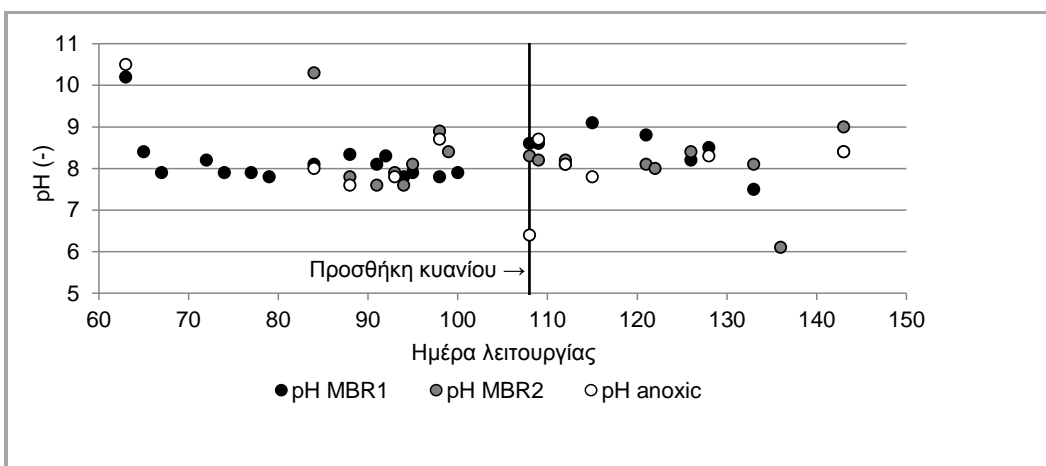
Στα Σχήματα 5.1, 5.2, και 5.3 φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου (DO), του pH και της θερμοκρασίας (T) στο ανάμικτο υγρό των δύο αερόβιων αντιδραστήρων του πιλοτικού MBR, αντίστοιχα.

Σε ότι αφορά στο Σχήμα 5.1, πριν την 80^η ημέρα λειτουργίας του συστήματος, οι τιμές διαλυμένου οξυγόνου είναι αυξημένες, αντικατοπτρίζοντας το γεγονός ότι το σύστημα δεν ήταν ακόμη σταθεροποιημένο ως προς τη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών της βιομάζας. Αντίθετα, παρατηρείται χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου μεταξύ της 80^{ης} και της 110^{ης} ημέρας λειτουργίας του συστήματος MBR, πολλές φορές μικρότερη των 2 mg/L. Αυτό, πιθανότατα, δείχνει κάποια βλάβη στο σύστημα αερισμού, αλλά και την περιορισμένη δυνατότητά του να αντεπεξέλθει στις αυξημένες ανάγκες κατανάλωσης οξυγόνου της βιομάζας.

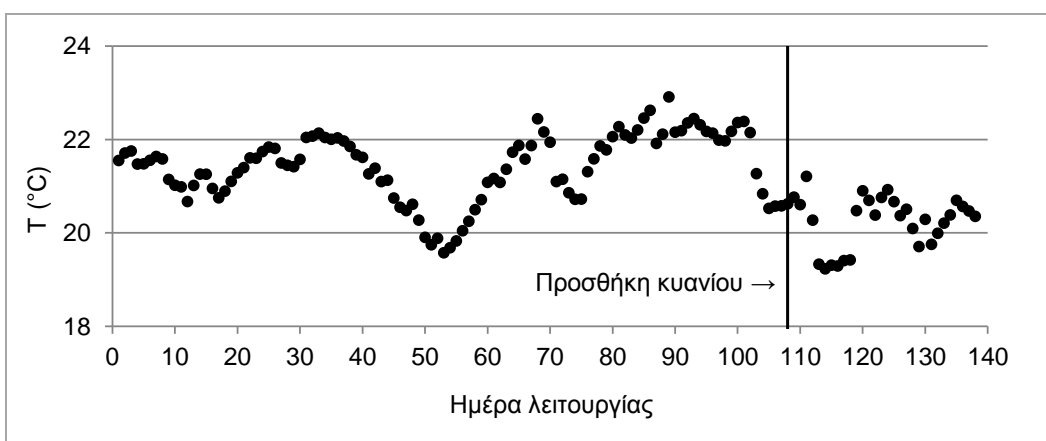
Προτού ξεκινήσει η εντατική παρακολούθηση των ποιοτικών παραμέτρων του συστήματος, αναμενόταν αρχικά η σταθεροποίηση των ολικών αιωρούμενων στερεών (MLSS) του ανάμικτου υγρού περίπου στα 8500 (mg/L) και έπειτα η σταθεροποίηση των διεργασιών νιτροποίησης/απονιτροποίησης.



Σχήμα 5.1: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης DO στο πιλοτικό σύστημα MBR



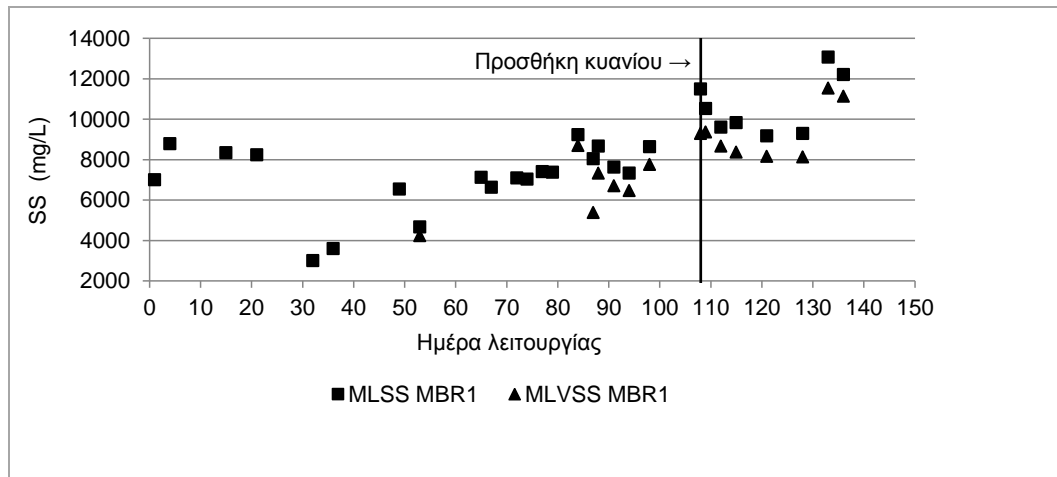
Σχήμα 5.2: Χρονική μεταβολή του pH στους τρεις βιοαντιδραστήρες του πιλοτικού MBR (αερόβιο MBR1, αερόβιο MBR2 και ανοξικό MBR2)



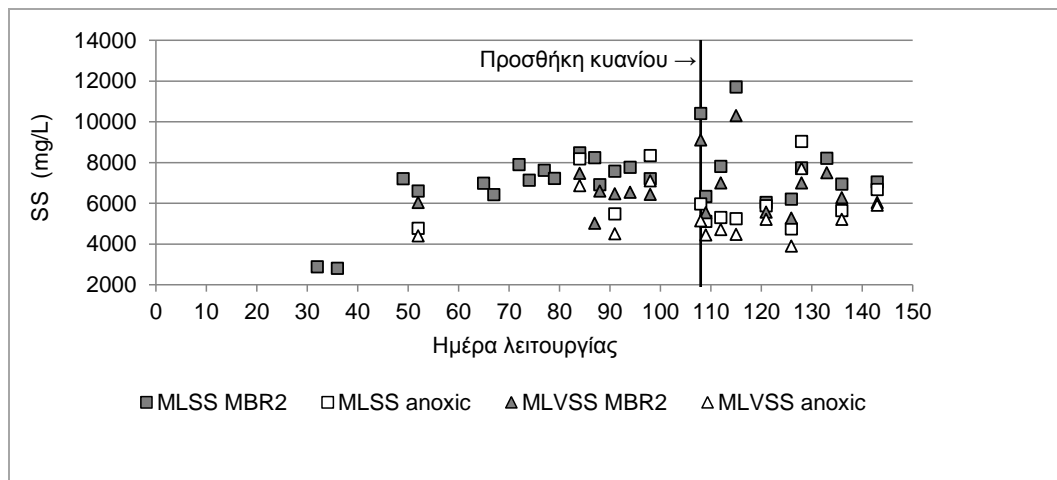
Σχήμα 5.3: Χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας T στο πιλοτικό σύστημα MBR

Στο Σχήμα 5.4 και στο Σχήμα 5.5 φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών (MLSS) και πτητικών (MLVSS) αιωρούμενων στερεών του ανάμικτου

υγρού των δύο γραμμών επεξεργασίας από την 1^η ημέρα λειτουργίας του συστήματος. Στα ίδια Σχήματα φαίνεται ότι το σύστημα άρχισε να σταθεροποιείται ταυτόχρονα στις δύο γραμμές επεξεργασίας ως προς τη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών του ανάμικτου υγρού μετά την 81^η ημέρα λειτουργίας.



Σχήμα 5.4: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης MLSS και MLVSS στο ανάμικτο υγρό του MBR1



Σχήμα 5.5: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης MLSS και MLVSS στο ανάμικτο υγρό του MBR2

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών μετά τη σταθεροποίηση του συστήματος προέκυψε 8720 ± 1389 mg MLSS/L και 7379 ± 1345 mg MLVSS/L στο MBR1, 8076 ± 1161 mg MLSS/L και 6803 ± 1242 mg MLVSS/L στην αερόβια δεξαμενή του MBR2 και 6984 ± 1478 mg MLSS/L και 5900 ± 1281 mg MLVSS/L στην ανοξική δεξαμενή του MBR2. Μετά την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα, η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών αυξήθηκε στο MBR1 σε 10529 ± 1525 mg MLSS/L και 9338 ± 1429 mg MLVSS/L. Αντίθετα, στο MBR2 δεν παρουσιάστηκε σημαντική μεταβολή των τιμών αυτών (αερόβια: 7552 ± 1732 mg MLSS/L και

6719±1545 mg MLVSS/L, ανοξική: 5946±1377 mg MLSS/L και 5188±1183 mg MLVSS/L).

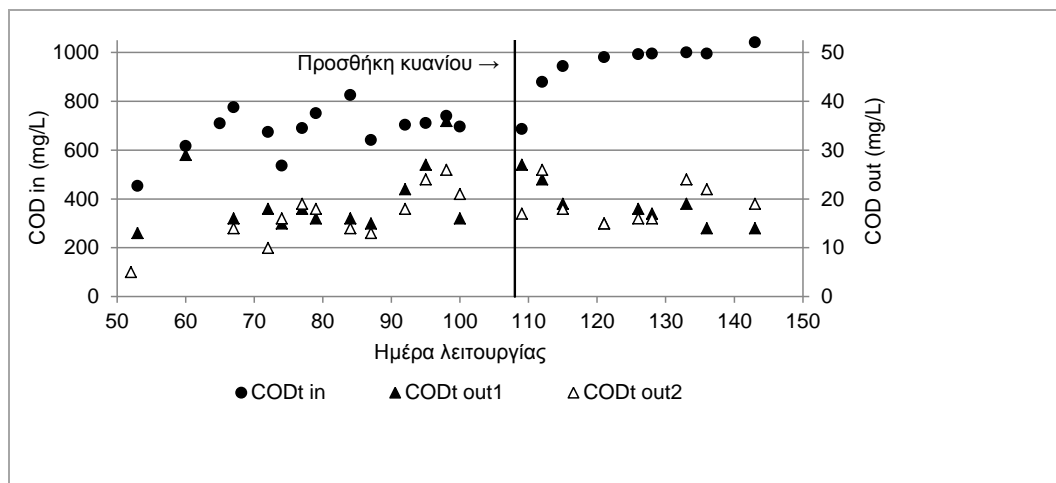
Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται η συγκέντρωση ολικού COD (COD_t) και ολικού αζώτου (TN_t) για τους βιοαντιδραστήρες των MBR1 και MBR2 του πιλοτικού συστήματος MBR. Οι μετρήσεις COD ξεκίνησαν την 92^η ημέρα λειτουργίας του συστήματος. Όπως είναι αναμενόμενο, η συγκέντρωση COD_t είναι λίγο μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών (MLSS). Η διαφορά τους αποτελεί το διαλυτό COD (COD_s) του ανάμικτου υγρού. Μετά την προσθήκη κυανίου, φαίνεται ότι η συγκέντρωση ολικού COD στο ανάμικτο υγρό αυξήθηκε. Σε ότι αφορά στο ολικό άζωτο, η συγκέντρωσή του σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση εισερχόμενου αζώτου και την αύξηση των MLVSS στους βιοαντιδραστήρες του πιλοτικού συστήματος MBR.

Πίνακας 5.1: Συγκέντρωση ολικού COD (COD_t) και ολικού αζώτου (TN_t) στη βιολογική ιλύ των δύο γραμμών επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος

Παράμετρος (mg/L)		MBR1	Αερόβια δεξαμενή MBR2	Ανοξική δεξαμενή MBR2
COD _t	Μέση τιμή	10130	10426	9561
	Τυπ. απόκλιση	141	1238	765
	Δ. Ε. 95%	196	1716	1060
	Προσθήκη κυανίου			
	Μέση τιμή	11567	11040	10027
	Τυπ. απόκλιση	577	687	961
	Δ. Ε. 95%	377	449	628
TN _t	Μέση τιμή	347	369	241
	Τυπ. απόκλιση	-	-	-
	Δ. Ε. 95%	-	-	-
	Προσθήκη κυανίου			
	Μέση τιμή	398	386	358
	Τυπ. απόκλιση	89	57	58
	Δ. Ε. 95%	71	46	46

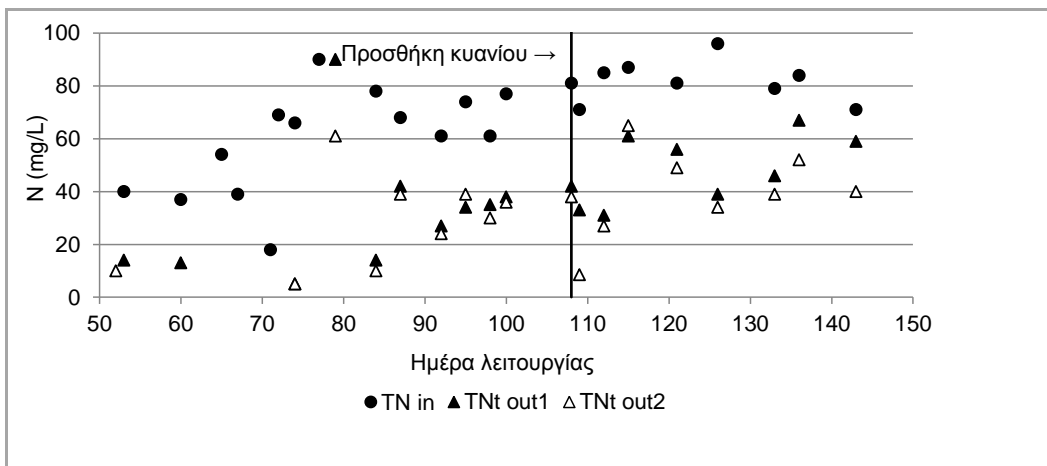
Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η διακύμανση του ολικού COD στην είσοδο και στην έξοδο κάθε γραμμής επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος μεμβρανών. Όπως είναι φανερό, το COD στην είσοδο του πιλοτικού συστήματος μεμβρανών αυξήθηκε μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα υγρά απόβλητα. Συγκεκριμένα, από 720±61 mg/L αυξήθηκε σε 947±107 mg/L (αύξηση περίπου 24%). Παρόμοια αύξηση είχε παρατηρηθεί και για το ολικό COD και τα MLSS και MLVSS του ανάμικτου υγρού στον Πίνακα 5.1 και στα Σχήματα 5.4 και 5.5,

αντίστοιχα. Οι παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση των MLVSS οφείλεται στην αύξηση του COD της εισόδου. Τέλος, σε ότι αφορά στην έξοδο των δύο γραμμών επεξεργασίας πριν και μετά την προσθήκη κυανίου, δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση του COD της εξόδου, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 19 mg/L και 22 mg/L. Έτσι, το ποσοστό απομάκρυνσης COD κυμαίνεται μεταξύ 97,1% και 98,2% και στις δυο γραμμές επεξεργασίας, τόσο πριν, όσο και μετά την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα. Το συμπέρασμα που προκύπτει, λοιπόν, είναι ότι η προσθήκη κυανίου σε συγκέντρωση 1 mg/L στην είσοδο του πιλοτικού συστήματος MBR δεν μεταβάλλει την απόδοσή του ως προς την απομάκρυνση COD.



Σχήμα 5.6: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης του CODt των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της εξόδου των MBR1 και MBR2

Στο Σχήμα 5.7 απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης ολικού αζώτου στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος MBR συναρτήσει του χρόνου. Στο Σχήμα αυτό, όπως και στους Πίνακες 5.2 και 5.3 (όπου φαίνονται τα στατιστικά αποτελέσματα από τις αναλύσεις των χημικών παραμέτρων σε κάθε στάδιο επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος πριν και μετά την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα), παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης ολικού αζώτου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα μετά την προσθήκη κυανίου. Συγκεκριμένα, από $74 \pm 7,8$ mg TN/L πριν την προσθήκη κυανίου αυξήθηκε σε $83 \pm 7,7$ mg TN/L μετά από αυτή. Επίσης, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης ολικού αζώτου στην έξοδο του MBR1 (από $36 \pm 5,7$ mg/L πριν τη προσθήκη κυανίου, αυξήθηκε σε 49 ± 14 mg/L μετά από αυτή). Ομοίως, στο MBR2 (από 32 ± 11 mg/L πριν, σε 43 ± 15 mg/L μετά). Προκύπτει, λοιπόν, ότι η απομάκρυνση ολικού αζώτου μειώθηκε κατά 17% στο MBR1 (από 54,1% σε 44,8%) και κατά 13% στο MBR2 (από 59,5% σε 52,0%). Τέλος, η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα αποτελεί το 49% της συγκέντρωσης ολικού αζώτου πριν την προσθήκη κυανίου και το 65% μετά. Δηλαδή, πριν την προσθήκη κυανίου είναι $36 \pm 9,2$ mg/L και μετά 54 ± 13 mg/L.



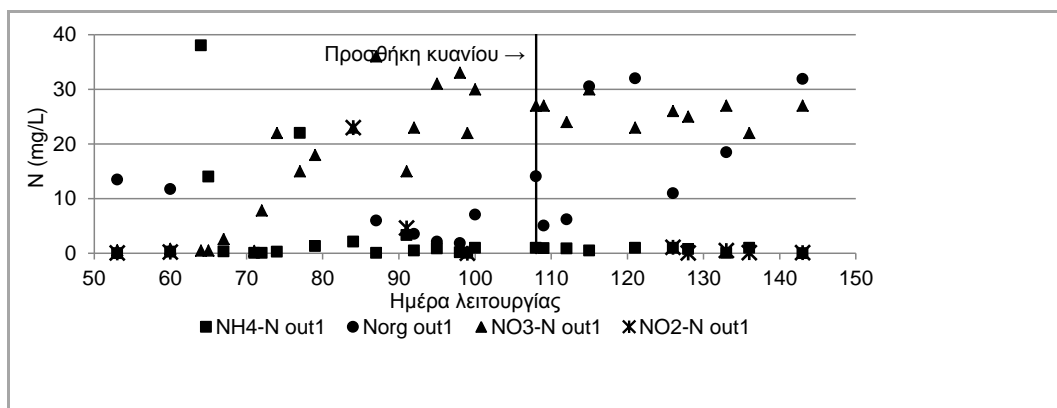
Σχήμα 5.7: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης TN των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και στην έξοδο των MBR1 και MBR2

Στα Σχήματα 5.8 και 5.9 φαίνεται η χρονική μεταβολή του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$), του οργανικού αζώτου (N_{org}), του νιτρικού αζώτου ($\text{NO}_3\text{-N}$) και του νιτρώδους αζώτου ($\text{NO}_2\text{-N}$) στην έξοδο των MBR1 και MBR2, αντίστοιχα. Όσον αφορά στη σταθεροποίηση του συστήματος, η μείωση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο των δύο γραμμών επεξεργασίας μετά την 83^η ημέρα λειτουργίας του συστήματος επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που προέκυψε και από τα Σχήματα 5.4 και 5.5, δηλαδή ότι έχει επέλθει ταυτόχρονα και σταθεροποίηση της νιτροποιητικής ικανότητας των μικροοργανισμών. Μάλιστα, η μείωση του $\text{NH}_4\text{-N}$ την 83^η ημέρα ταιριάζει με την αύξηση των $\text{NO}_3\text{-N}$ και $\text{NO}_2\text{-N}$.

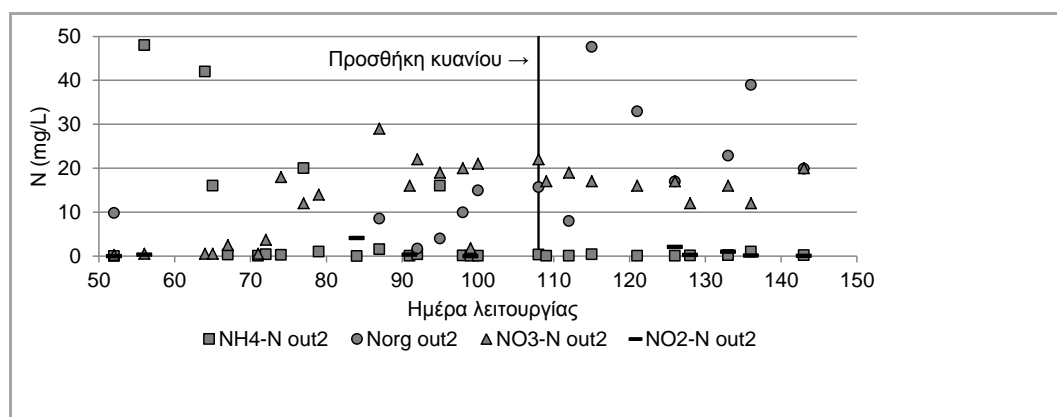
Σε ότι αφορά στο αμμωνιακό άζωτο, η συγκέντρωσή του στην έξοδο δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά μετά την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα. Όπως προέκυψε από τις πειραματικές αναλύσεις και φαίνεται στους Πίνακες 5.2 και 5.3, στο MBR1 από $1,0 \pm 1,1$ mg/L πριν την προσθήκη κυανίου μεταβλήθηκε σε $0,66 \pm 0,39$ μετά από αυτή. Αντίστοιχα, στο MBR2 από $0,30 \pm 0,54$ mg/L μεταβλήθηκε σε $0,24 \pm 0,33$ mg/L. Έτσι, η απόδοση του MBR1 ως προς την απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου μεταβλήθηκε από 97,5% πριν την προσθήκη κυανίου σε 98,8% μετά, ενώ, αντίστοιχα, η απόδοση του MBR2 μεταβλήθηκε από 99,2% σε 99,6%. Δεν παρουσιάστηκε, δηλαδή, κάποια αξιόλογη μεταβολή στην απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου, γεγονός που δείχνει ότι η προσθήκη κυανίου σε συγκέντρωση 1 mg/L στην είσοδο του πιλοτικού συστήματος MBR δεν μεταβάλλει την απόδοσή του ως προς την απομάκρυνση $\text{NH}_4\text{-N}$.

Σε αντίθεση με τη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου, η συγκέντρωση οργανικού αζώτου παρουσίασε σημαντική αύξηση μετά την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα, τόσο στην έξοδο του MBR1, όσο και στην έξοδο του MBR2. Πιο συγκεκριμένα, στην έξοδο του MBR1 από $5,8 \pm 4,6$ mg/L πριν την προσθήκη κυανίου αυξήθηκε σε 22 ± 14 mg/L μετά από αυτή. Αντίστοιχα, στην έξοδο του MBR2, από $14 \pm 4,7$ mg/L αυξήθηκε σε 27 ± 13 mg/L. Ανάγοντας τις μάζες που αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις αυτές σε ποσοστά επί του εισερχόμενου φορτίου οργανικού αζώτου, προκύπτει ότι στην έξοδο του MBR1 καταλήγει το

15% αυτού, πριν την προσθήκη κυανίου στην είσοδο. Το αντίστοιχο ποσοστό για το MBR2 είναι 35%. Μετά την προσθήκη κυανίου, στην έξοδο του MBR1 καταλήγει το 71% του εισερχόμενου οργανικού αζώτου και στην έξοδο του MBR2 το 87% αυτού. Σημειώνεται, μάλιστα, ότι πριν την προσθήκη κυανίου το οργανικό άζωτο είναι το 50% του εισερχόμενου ολικού αζώτου, ενώ μετά την προσθήκη το 35%. Η απόδοση του MBR1 ως προς την απομάκρυνση οργανικού αζώτου ήταν 85% πριν την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα και 29% μετά. Η αντίστοιχη απόδοση του MBR2 προέκυψε 65% πριν και 13% μετά την προσθήκη κυανίου. Έτσι, φαίνεται ότι η προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα αναχαίτισε σημαντικά την αμμωνιοποίηση (υδρόλυση) του οργανικού αζώτου, διαδικασία που αποτελεί το «πρώτο βήμα» για τη νιτροποίηση.



Σχήμα 5.8: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης $\text{NH}_4\text{-N}$, Norg, $\text{NO}_3\text{-N}$ και $\text{NO}_2\text{-N}$ στην έξοδο του MBR1

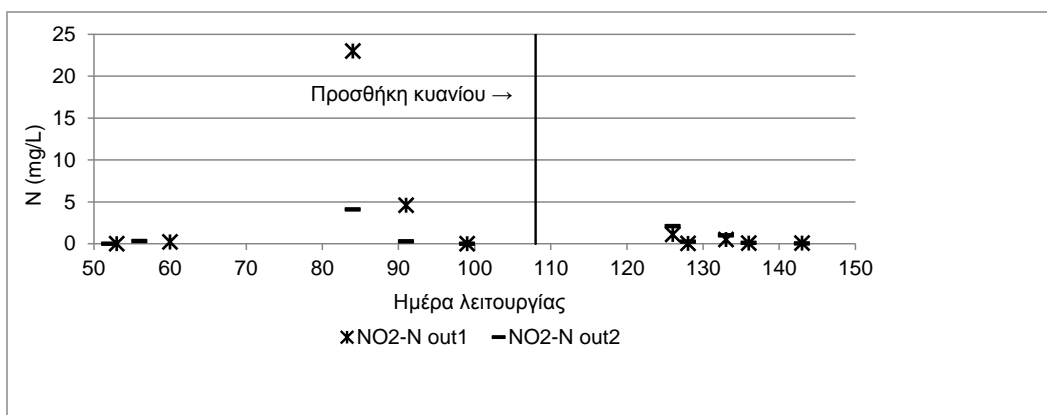


Σχήμα 5.9: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης $\text{NH}_4\text{-N}$, Norg, $\text{NO}_3\text{-N}$ και $\text{NO}_2\text{-N}$ στην έξοδο του MBR2

Όσον αφορά στο νιτρικό άζωτο (Σχήματα 5.8, 5.9 και Πίνακες 5.2, 5.3), η συγκέντρωσή του στην έξοδο του MBR1 από $27 \pm 6,5$ mg/L πριν την προσθήκη κυανίου μεταβλήθηκε σε $26 \pm 2,4$ mg/L μετά από αυτή. Αντίστοιχα, στην έξοδο του MBR2, από $18 \pm 8,3$ mg/L πριν την προσθήκη κυανίου μεταβλήθηκε σε $15 \pm 4,1$

mg/L μετά. Δεν παρουσιάζεται, δηλαδή, κάποια αξιόλογη μεταβολή στη συγκέντρωση $\text{NO}_3\text{-N}$ εξόδου των MBR1 και MBR2.

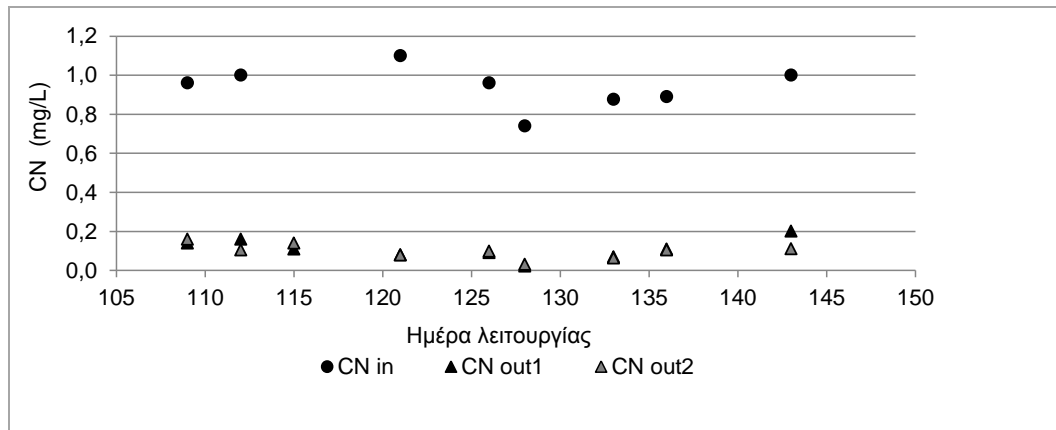
Στο Σχήμα 5.1 είχε παρατηρηθεί σημαντική μείωση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στους βιοαντιδραστήρες των MBR1 και MBR2 μεταξύ της 80^{ης} και της 105^{ης} ημέρας λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος MBR. Λόγω αυτού, αναμενόταν αύξηση των στη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στις δυο γραμμές επεξεργασίας. Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται στα Σχήμα 5.8 και 5.9 δεν παρουσιάστηκε αύξηση του αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο των MBR1 και MBR2. Αντίθετα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10, το οποίο απεικονίζει τη χρονική μεταβολή του νιτρώδους αζώτου στην έξοδο των MBR1 και MBR2, τις ημέρες αυτές παρατηρήθηκε αύξηση του νιτρώδους αζώτου στην έξοδο των δύο γραμμών επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος. Γενικά, οι χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου ευνοούν τη δράση των AOB (aerobic oxidizing bacteria), επομένως και την παραγωγή νιτρώδους αζώτου. Η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου στην έξοδο του MBR1 ήταν $2,3\pm 3,3$ mg/L πριν την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα και $0,36\pm 0,45$ mg/L μετά. Στο MBR2 ήταν $1,5\pm 2,3$ mg/L πριν και $0,70\pm 0,87$ mg/L μετά την προσθήκη κυανίου. Έτσι, δεν σημειώνεται κάποια σημαντική μεταβολή ως προς την παραγωγή νιτρώδους αζώτου στο πιλοτικό MBR, ύστερα από την προσθήκη ελεύθερου κυανίου 1 mg/L στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα.



Σχήμα 5.10: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης $\text{NO}_2\text{-N}$ στην έξοδο των MBR1 και MBR2

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζεται η συγκέντρωση κυανίου (ελεύθερου και ευκόλως αποδεσμευόμενου) στην είσοδο και στην έξοδο των MBR1 και MBR2. Στην είσοδο του πιλοτικού συστήματος MBR η συγκέντρωση κυανίου προέκυψε $0,941\pm 0,107$ mg/L. Στην έξοδο του MBR1 η συγκέντρωση κυανίου ήταν $0,120\pm 0,044$ mg/L, ενώ η απόδοση της γραμμής επεξεργασίας ως προς την απομάκρυνση κυανίου υπολογίζεται σε 88,3%. Στην έξοδο του MBR2 η συγκέντρωση κυανίου ήταν $0,102\pm 0,034$ mg/L και η αντίστοιχη απόδοση της γραμμής επεξεργασίας υπολογίζεται 90,1%. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις (μέση τιμή), καθώς και η τυπική απόκλιση και το Δ.Ε. 95% των αποτελεσμάτων που

προέκυψαν από τις πειραματικές αναλύσεις σχετικά με το κυάνιο καταγράφονται στον Πίνακα 5.6. Τέλος, από το ισοζύγιο μάζας προκύπτει ότι η βιοαποδόμηση του κυανίου από τους μικροοργανισμούς του MBR1 ανέρχεται στο 87,5% του εισερχόμενου κυανίου και από τους μικροοργανισμούς του MBR2 στο 89,5% αυτού.



Σχήμα 5.11: Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης CN στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα και στην έξοδο των MBR1 και MBR2

Στον Πίνακα 5.4, εκτός από τη συγκέντρωση κυανίου (ελεύθερου και WAD) στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα και στη βιομάζα, καταγράφεται και η συγκέντρωση κυανίου ανηγμένη ανά γραμμάριο αιωρούμενων στερεών ($\mu\text{g CN/gr SS}$). Η τιμή αυτή προέκυψε από τη Σχέση (5.1) που ακολουθεί:

$$\text{CN}_{\text{βιομάζας}} = ([\text{CN}_{\text{βιομάζας}}] - [\text{FCN}_{\text{βιομάζας}}]) / [\text{MLSS}] \quad (5.1)$$

όπου,

$[\text{CN}_{\text{βιομάζας}}]$, η συγκέντρωση κυανίου που μετρήθηκε στο ανάμικτο υγρό

$[\text{FCN}_{\text{βιομάζας}}]$, η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου στο ανάμικτο υγρό, η οποία ταυτίζεται με τη συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου στην έξοδο

$[\text{MLSS}]$, η συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.4 που αφορούν στη βιομάζα προκύπτει ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση κυανίου ανά μονάδα μάζας αιωρούμενων στερεών υπάρχει στη γραμμή επεξεργασίας MBR2. Συγκεκριμένα, στον αερόβιο αντιδραστήρα του MBR2 η προσροφημένη μάζα κυανίου είναι $99 \pm 30 \mu\text{g/gr SS}$, ενώ στον ανοξικό $119 \pm 16 \mu\text{g/gr SS}$. Στον αερόβιο αντιδραστήρα του MBR1 η προσροφημένη μάζα κυανίου είναι $55 \pm 25 \mu\text{g/gr SS}$. Έτσι, φαίνεται ότι η εναλλαγή αερόβιων-ανοξικών συνθηκών ευνοεί την προσρόφηση κυανίου από τη βιομάζα.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα αναλύσεων ποιοτικών χημικών παραμέτρων (πλην του κυανίου) στο πιλοτικό σύστημα MBR πριν την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα

Στάδιο επεξεργασίας	Στατιστική παράμετρος	pH (-)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD _t (mg/L)	TN _t (mg/L)	N _{org} (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)
Εισροή	Μέση τιμή	-	63	37	720	74	37	36	0,44	0,080
	Τυπ. απόκλιση	-	29	-	61	7,8	10	9,2	0,19	0,042
	Δ. Ε. 95%	-	40	-	49	6,8	8,8	8,1	0,17	0,059
MBR1	Μέση τιμή	8,1	8720	7379	10130	347	-	-	-	-
	Τυπ. απόκλιση	0,28	1389	1345	141	-	-	-	-	-
	Δ. Ε. 95%	0,18	1029	996	196	-	-	-	-	-
Έξοδος MBR1	Μέση τιμή	-	-	-	22	36	5,8	1,0	27	2,3
	Τυπ. απόκλιση	-	-	-	8,3	5,7	4,6	1,1	6,5	3,3
	Δ. Ε. 95%	-	-	-	6,6	4,5	3,6	0,71	4,3	4,5
MBR2	Μέση τιμή	8,0	8076	6803	10426	369	-	-	-	-
	Τυπ. απόκλιση	0,72	1161	1242	1238	-	-	-	-	-
	Δ. Ε. 95%	0,47	860	920	1716	-	-	-	-	-
Ανοξική MBR2	Μέση τιμή	7,7	6984	5900	9561	241	-	-	-	-
	Τυπ. απόκλιση	0,84	1478	1281	765	-	-	-	-	-
	Δ. Ε. 95%	0,73	1449	1255	1060	-	-	-	-	-
Έξοδος MBR2	Μέση τιμή	-	-	-	19	32	14	0,30	18	1,5
	Τυπ. απόκλιση	-	-	-	5,3	11	4,7	0,54	8,3	2,3
	Δ. Ε. 95%	-	-	-	4,2	9,0	4,1	0,40	6,2	2,6

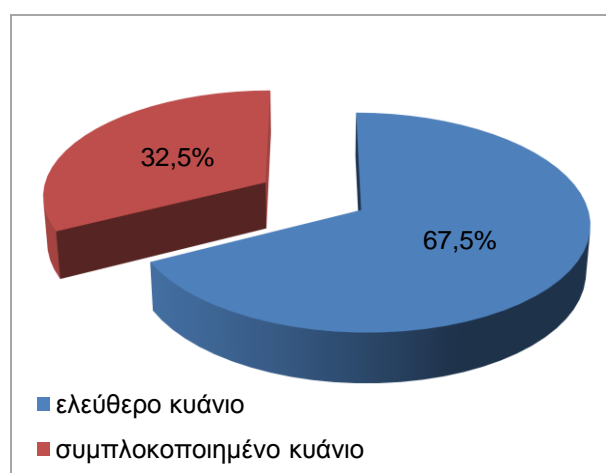
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα αναλύσεων ποιοτικών χημικών παραμέτρων (πλην του κυανίου) στο πιλοτικό σύστημα MBR μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα

Στάδιο επεξεργασίας	Στατιστική παράμετρος	pH (-)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD _t (mg/L)	COD _s (mg/L)	TN _t (mg/L)	N _{org} (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)
Εισροή	Μέση τιμή	-	-	-	947	-	83	29	54	0,51	0,038
	Τυπ. απόκλιση	-	-	-	107	-	7,7	13	13	0,033	0,030
	Δ. Ε. 95%	-	-	-	70	-	5,7	9,5	8,9	0,022	0,029
MBR1	Μέση τιμή	8,4	10529	9338	11567	-	398	-	-	-	-
	Τυπ. απόκλιση	0,48	1525	1429	577	-	89	-	-	-	-
	Δ. Ε. 95%	0,34	1129	1059	377	-	71	-	-	-	-
Έξοδος MBR1	Μέση τιμή	-	-	-	19	-	49	22	0,66	26	0,36
	Τυπ. απόκλιση	-	-	-	4,4	-	14	14	0,39	2,4	0,45
	Δ. Ε. 95%	-	-	-	2,9	-	9,5	9,9	0,26	1,6	0,40
MBR2	Μέση τιμή	8,4	7552	6719	11040	-	386	-	-	-	-
	Τυπ. απόκλιση	0,62	1732	1545	687	-	57	-	-	-	-
	Δ. Ε. 95%	0,43	1131	1010	449	-	46	-	-	-	-
Ανοξική MBR2	Μέση τιμή	8,3	5946	5188	10027	409	358	-	-	-	-
	Τυπ. απόκλιση	0,34	1377	1183	961	28	58	-	-	-	-
	Δ. Ε. 95%	0,29	954	820	628	22	46	-	-	-	-
Έξοδος MBR2	Μέση τιμή	-	-	-	19	-	43	27	0,24	15	0,70
	Τυπ. απόκλιση	-	-	-	3,9	-	15	13	0,33	4,1	0,87
	Δ. Ε. 95%	-	-	-	2,5	-	11	10	0,23	2,7	0,76

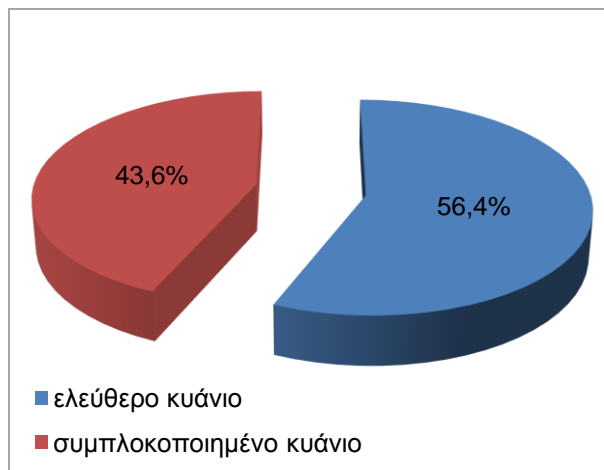
Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα αναλύσεων κυανίου (ελεύθερου και WAD) στο πιλοτικό σύστημα MBR

Στάδιο επεξ/σίας	Στατιστική παράμετρος	FCN (mg/L)	WAD (mg/L)	CN (μg CN/gr SS)
Εισροή	Μέση τιμή	0,941	-	-
	Τυπ. απόκλιση	0,107	-	-
	Δ. Ε. 95%	0,074	-	-
MBR1	Μέση τιμή		0,718	55
	Τυπ. απόκλιση		0,158	25
	Δ. Ε. 95%		0,139	25
Έξοδος MBR1	Μέση τιμή	0,081	0,120	-
	Τυπ. απόκλιση	0,049	0,044	-
	Δ. Ε. 95%	0,034	0,031	-
MBR2	Μέση τιμή	-	0,792	99
	Τυπ. απόκλιση	-	0,165	30
	Δ. Ε. 95%	-	0,144	26
Ανοξική MBR2	Μέση τιμή	-	0,840	119
	Τυπ. απόκλιση	-	0,029	16
	Δ. Ε. 95%	-	0,028	16
Έξοδος MBR2	Μέση τιμή	0,057	0,102	-
	Τυπ. απόκλιση	0,034	0,034	-
	Δ. Ε. 95%	0,023	0,022	-

Στα Σχήματα 5.12 και 5.13 παρουσιάζεται η κατανομή των μορφών κυανίου (ελεύθερου και συμπλοκοποιημένου) στην έξοδο των δύο γραμμών επεξεργασίας MBR1 και MBR2.



Σχήμα 5.12: Κατανομή μορφών κυανίου στην έξοδο του MBR1

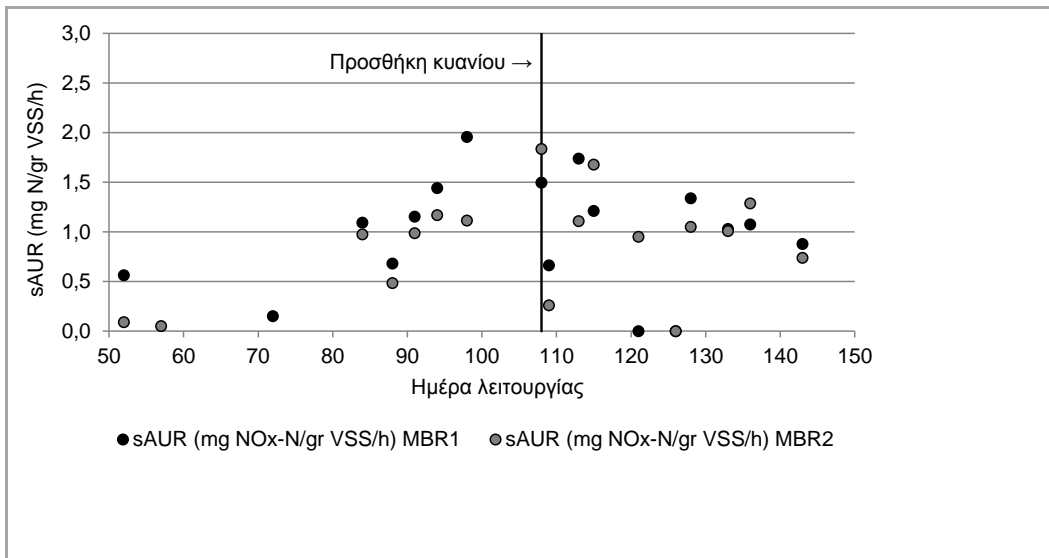


Σχήμα 5.13: Κατανομή μορφών κυανίου στην έξοδο του MBR2

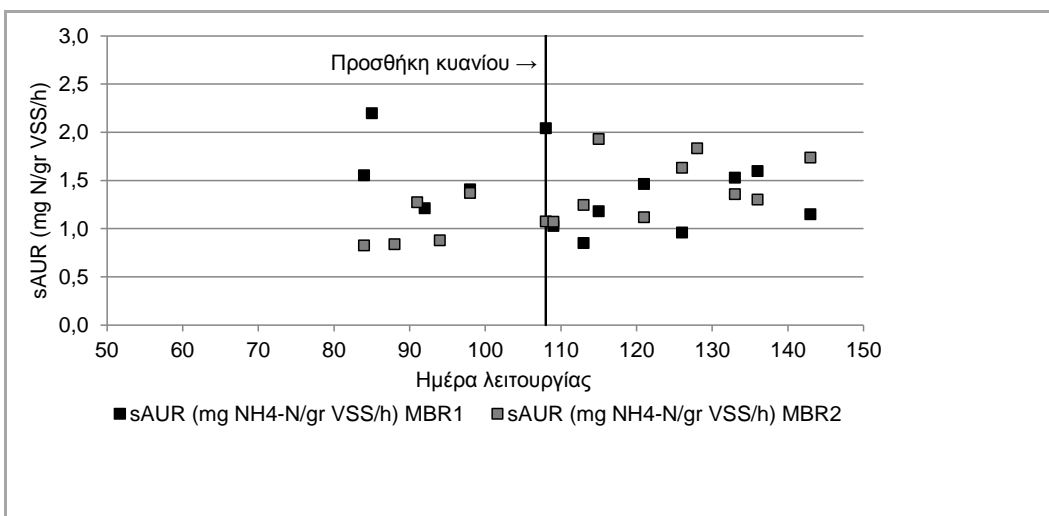
Στην έξοδο του MBR1 (Σχήμα 5.12) το 67,5% του εξερχόμενου κυανίου είναι ελεύθερο κυάνιο, ενώ το 32,5% είναι σε συμπλοκοποιημένη μορφή. Όπως στην έξοδο του MBR1, έτσι και στην έξοδο του MBR2 (Σχήμα 5.13) μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου σε σχέση με το συμπλοκοποιημένο. Συγκεκριμένα, το ελεύθερο κυάνιο είναι το 43,6% της συγκέντρωσης κυανίου εκροής, ενώ το 56,4% αυτής είναι σε συμπλοκοποιημένη μορφή. Οι διαφοροποιήσεις στις δύο γραμμές επεξεργασίας σε ότι αφορά στη μορφή εκρέομενου κυανίου δεν είναι σημαντικές.

Στα Σχήματα 5.14 και 5.15 φαίνεται η μεταβολή του ρυθμού νιτροποίησης της βιομάζας, τόσο σε όρους συνολικής παραγωγής νιτρικού και νιτρώδους αζώτου, όσο και σε κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου. Στην αρχή λειτουργίας του συστήματος είχε γίνει προσθήκη ενεργού ιλύος από την ΕΕΛ Μεγάρων. Μέχρι την 80^η ημέρα λειτουργίας του συστήματος, όμως, η νιτροποίηση φαίνεται να είναι μηδαμινή. Αυτό δείχνει ότι η ενεργός ιλύς από την ΕΕΛ δεν νιτροποιούσε. Έτσι, το σύστημα σταθεροποιείται και ως προς τη νιτροποιητική ικανότητα της βιομάζας μετά την 83^η ημέρα λειτουργίας του. Πιο συγκεκριμένα και σύμφωνα με τον Πίνακα 5.5 (όπου φαίνονται οι ρυθμοί δραστηριότητας της βιομάζας πριν και μετά την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, όπως προέκυψαν από τα πειράματα δραστηριότητας της βιομάζας του πιλοτικού συστήματος), ο ρυθμός νιτροποίησης της βιομάζας του MBR1 πριν την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα υπολογίσθηκε $1,30 \pm 0,43$ mg NO_x-N/gr VSS/h και μετά την προσθήκη κυανίου $0,88 \pm 0,59$ mg NO_x-N/gr VSS/h (αναχαίτιση 32%). Αντίστοιχα, στο MBR2 πριν την προσθήκη κυανίου προέκυψε $1,09$ mg NO_x-N/gr VSS/h και μετά $0,90$ mg NO_x-N/gr VSS/h (αναχαίτιση 18%). Σε γενικές γραμμές λοιπόν, φαίνεται ότι οι ρυθμοί είναι χαμηλότεροι μετά την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα στο σύστημα απόβλητα. Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο, τόσο του MBR1, όσο και του MBR2 είναι πολύ χαμηλή (<1 mg/L), γεγονός που δείχνει την ευχαίρεια με την οποία το πιλοτικό σύστημα καταναλώνει αμμωνιακό άζωτο.

Δεδομένης της παραγωγής αμμωνιακού αζώτου κατά την κατανάλωση κυανίου από τους μικροοργανισμούς, το sAUR συμπεριλαμβάνει, όχι μόνο την κατανάλωση αμμωνιακού αζώτου για τη νιτροποίηση, αλλά και την παραγωγή αμμωνιακού αζώτου από τη βιοχημική διάσπαση κυανίου. Επομένως, ο όρος sAUR σε όρους αμμωνιακού αζώτου (Σχήμα 5.13) δεν είναι δόκιμος για τη μετά την προσθήκη κυανίου στο σύστημα χρονική περίοδο. Παρόλα αυτά, ενδεικτικά αναφέρονται οι ρυθμοί κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου για το MBR1 (πριν την προσθήκη κυανίου: $1,59 \pm 0,52$ mg NH₄-N/gr VSS/h, μετά: 1,34 mg NH₄-N/gr VSS/h) και το MBR2 (πριν: 1,09 mg NH₄-N/gr VSS/h, μετά: 1,47 mg NH₄-N/gr VSS/h).

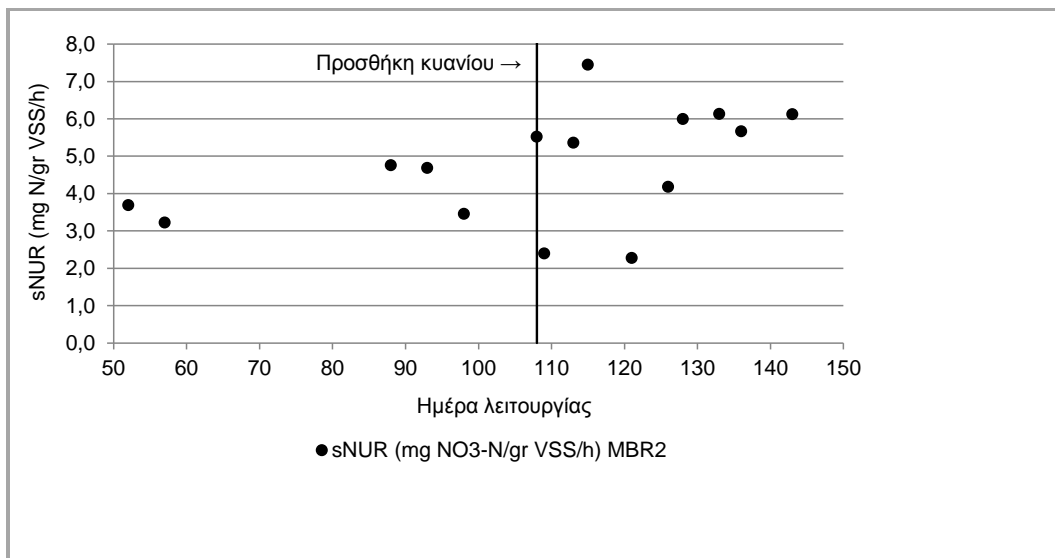


Σχήμα 5.14: Χρονική μεταβολή του ρυθμού νιτροποίησης (sAUR) σε όρους νιτρικού και νιτρώδους αζώτου από τη βιομάζα των MBR1 και MBR2



Σχήμα 5.15: Χρονική μεταβολή του ρυθμού νιτροποίησης (sAUR) σε όρους αμμωνιακού αζώτου από τη βιομάζα των MBR1 και MBR2

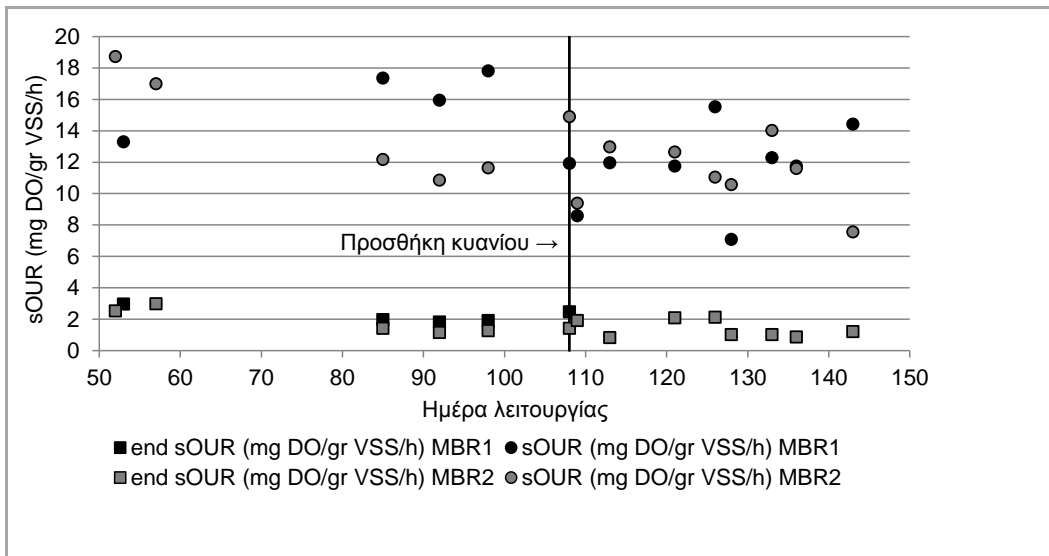
Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης νιτρικού αζώτου υπό ανοξικές συνθήκες λόγω απονιτροποίησης και, προφανώς, αναφέρεται στη γραμμή επεξεργασίας MBR2. Πριν την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα στο πιλοτικό σύστημα υγρά απόβλητα ο ρυθμός απονιτροποίησης της βιομάζας ήταν $4,60 \pm 0,86$ mg NO₃-N/gr VSS/h. Την πρώτη ημέρα μετά την προσθήκη κυανίου ο ρυθμός απονιτροποίησης μειώθηκε σε 2,40 mg NO₃-N/gr VSS/h, τιμή που δείχνει παροδική αναχαίτιση 48% συγκριτικά με τη μέση τιμή που προαναφέρθηκε. Στην πορεία λειτουργίας του συστήματος, όμως, ο ρυθμός απονιτροποίησης της βιομάζας αυξήθηκε, με μέση τιμή τα $5,06 \pm 1,77$ mg NO₃-N/gr VSS/h, αύξηση στατιστικά αμελητέα (περίπου 10%). Οι παραπάνω ρυθμοί καταγράφονται στον Πίνακα 5.5.



Σχήμα 5.16: Χρονική μεταβολή του ρυθμού απονιτροποίησης (sNUR) από τη βιομάζα του MBR2

Στο Σχήμα 5.17 φαίνεται η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου από τους αερόβιους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς του ανάμικτου υγρού των δύο γραμμών επεξεργασίας. Από τις τιμές των sOUR στις πρώτες ημέρες λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος είναι φανερό ότι οι αερόβιοι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί σταθεροποιήθηκαν ταχύτερα από τους αυτοτροφικούς και τους ανοξικούς μικροοργανισμούς. Επίσης, μετά την προσθήκη κυανίου στην είσοδο του πιλοτικού MBR, οι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν χαμηλότερους ρυθμούς κατανάλωσης οξυγόνου, γεγονός που προδίδει την αναχαίτιση τους και την τοξική δράση του ελεύθερου κυανίου σε αυτούς. Συγκεκριμένα και όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.5, στο MBR1 η μέγιστη κατανάλωση οξυγόνου από $15,7 \pm 2,67$ mg DO/gr VSS/h πριν την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα στο σύστημα υγρά απόβλητα μειώθηκε σε $11,7 \pm 2,76$ mg DO/gr VSS/h μετά την προσθήκη κυανίου. Η μείωση αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό 26% που είναι στατιστικά σημαντικό. Αντίστοιχα, στο MBR2 από $12,4 \pm 1,76$ mg DO/gr VSS/h μειώθηκε σε $11,2 \pm 2,08$

mg DO/gr VSS/h (ποσοστό μείωσης 9,7%), η οποία είναι μεταβολή στατιστικά μη αξιόλογη. Έτσι, φαίνεται ότι η δράση των ετεροτροφικών μικροοργανισμών υπό αερόβιες συνθήκες στο MBR2 δεν αναχαιτίζεται σε σημαντικό βαθμό, σε αντίθεση με τη δράση των ίδιων μικροοργανισμών στο MBR1. Όσον αφορά στον ενδογενή ρυθμό κατανάλωσης οξυγόνου, παρουσιάζει σημαντική μεταβολή στο MBR1 μετά την προσθήκη κυανίου στην είσοδο του πιλοτικού συστήματος, αφού από $2,04 \pm 0,29$ mg DO/gr VSS/h μεταβάλλεται σε $1,43 \pm 0,49$ mg DO/gr VSS/h (μείωση 30%). Αντίθετα, η μεταβολή της ενδογενούς κατανάλωσης οξυγόνου στο MBR2 είναι μηδαμινή (από $1,31 \pm 0,13$ mg DO/gr VSS/h μεταβάλλεται σε $1,38$ mg DO/gr VSS/h).



Σχήμα 5.17: Χρονική μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου (sOUR) από τη βιομάζα των MBR1 και MBR2

Όπως ήδη αναφέρθηκε, στον Πίνακα 5.5 καταγράφονται τα στατιστικά μεγέθη για τις παραμέτρους που χαρακτηρίζουν τη δραστηριότητα της βιομάζας (sAUR, sNUR, sOUR), τόσο για το διάστημα πριν, όσο και για το διάστημα μετά την προσθήκη κυανίου στην είσοδο του πιλοτικού συστήματος. Επίσης, στον ίδιο Πίνακα υπολογίσθηκε και καταγράφεται ο ρυθμός κατανάλωσης των κυανιούχων ενώσεων από τις δυο γραμμές επεξεργασίας του συστήματος. Σε ότι αφορά στην απομάκρυνση ελεύθερου κυανίου από την υγρή φάση, κατά τη δραστηριότητα των ετεροτροφικών βακτηρίων υπό ανοξικές συνθήκες (sNUR) φαίνεται να απομακρύνονται ταχύτερα οι κυανιούχες ενώσεις, με ρυθμό $9,84$ $\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$ σε σύγκριση με την αερόβια φάση του MBR2 ($6,84$ $\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$ στο sAUR και $0,50$ $\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$ στο sOUR) και του MBR1 ($3,61$ $\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$ στο sAUR και $1,29$ $\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$). Επίσης, στη γραμμή επεξεργασίας MBR2, η ωριαία κατανάλωση ελεύθερου κυανίου σε αερόβιες συνθήκες νιτροποίησης είναι σχεδόν διπλάσια από τη γραμμή MBR1. Σε αντίθεση με την γρήγορη κατανάλωση των κυανιούχων ενώσεων υπό ανοξικές συνθήκες, οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί υπό αερόβιες συνθήκες καταναλώνουν τα

κυανιούχα με χαμηλό ρυθμό, της τάξης των 0,50 $\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$ στο MBR1 και των 1,29 $\mu\text{g/gr VSS/h}$ στο MBR2.

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα πειραμάτων δραστηριότητας της βιομάζας του συστήματος πριν και μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα

Στάδιο επεξεύσεως	Στατιστική παράμετρος	Αερόβιες συνθήκες για πείραμα sAUR				Ανοξικές συνθήκες για πείραμα sNUR			Αερόβιες συνθήκες		
		sAUR (mg $\text{NO}_x\text{-N/gr VSS/h}$)	sAUR (mg $\text{NH}_4\text{-N/gr VSS/h}$)	CN-UR ($\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$)	WAD-UR ($\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$)	sNUR (mg $\text{NO}_3\text{-N/gr VSS/h}$)	CN-UR ($\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$)	WAD-UR ($\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$)	End. sOUR	sOUR	
									sOUR (mg DO/gr VSS/h)	sOUR (mg DO/gr VSS/h)	CN-UR ($\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$)
MBR1	Μέση τιμή	1,30	1,58	-	-	-	-	-	2,04	15,7	-
	Τυπική απόκλιση	0,43	0,52	-	-	-	-	-	0,29	2,67	-
	Δ.Ε. 95%	0,30	0,45	-	-	-	-	-	0,28	2,62	-
	Προσθήκη κυανίου										
	Μέση τιμή	0,88	1,34	3,61	0,70	-	-	-	1,43	11,7	1,29
	Τυπική απόκλιση	0,58	0,38	1,79	-	-	-	-	0,49	2,76	0,02
	Δ.Ε. 95%	0,38	0,26	2,03	-	-	-	-	0,34	1,91	0,02
MBR2	Μέση τιμή	1,09	1,09	-	-	4,60	-	-	1,31	12,4	-
	Τυπική απόκλιση	0,44	0,23	-	-	0,86	-	-	0,13	1,76	-
	Δ.Ε. 95%	0,35	0,21	-	-	0,68	-	-	0,13	1,72	-
	Προσθήκη κυανίου										
	Μέση τιμή	0,90	1,47	6,84	6,38	5,06	9,84	2,52	1,38	11,2	0,50
	Τυπική απόκλιση	0,51	0,32	4,44	5,71	1,77	7,84	-	0,56	2,08	0,30
	Δ.Ε. 95%	0,33	0,21	4,36	7,92	1,15	6,27	-	0,39	1,44	0,42

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των παραπάνω Πινάκων πραγματοποιήθηκε ισοζύγιο μάζας εισόδου – εξόδου για το ολικό COD (COD_t), το ολικό άζωτο (TN_t), το αμμωνιακό άζωτο (NH_4-N), το σύνολο του νιτρικού και νιτρώδους αζώτου (NO_x-N) και τις διάφορες μορφές κυανίου στις δύο γραμμές επεξεργασίας του συστήματος και για τις δυο περιόδους λειτουργίας του (πριν και μετά την προσθήκη κυανίου).

Η βασική εξίσωση για τον υπολογισμό της μάζας M μιας ουσίας, δεδομένης της παροχής Q με την οποία εισρέει/εκρέει στο/από το σύστημα και της συγκέντρωσης της C είναι:

$$M = Q * C \quad (5.2)$$

Από το ισοζύγιο αυτό, και σε ότι αφορά στους αερόβιους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς υπολογίσθηκαν:

- το ποσοστό του εισερχόμενου COD_t που καταλήγει σε σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού (Σχέση (5.3)):

$$E_{H, \text{ σύνθεση}} = M^{\text{COD}_{\text{σύνθεση}}} / M^{\text{COD}_{\text{είσοδος}}} * 100 \quad (5.3)$$

όπου,

$M^{\text{COD}_{\text{είσοδος}}}$, η μάζα ολικού COD που εισρέει στο σύστημα

$M^{\text{COD}_{\text{σύνθεση}}}$, η μάζα COD που καταλήγει σε σύνθεση

- το ποσοστό του εισερχόμενου COD_t που καταλήγει στην έξοδο κάθε μονάδας επεξεργασίας (Σχέση (5.4)):

$$\% \text{ COD}_{\text{έξοδος}} = M^{\text{COD}_{\text{έξοδος}}} / M^{\text{COD}_{\text{είσοδος}}} * 100 \quad (5.4)$$

όπου,

$M^{\text{COD}_{\text{έξοδος}}}$, η μάζα ολικού COD που εκρέει από το σύστημα ως διήθημα

$M^{\text{COD}_{\text{είσοδος}}}$, η μάζα ολικού COD που εισρέει στο σύστημα

- το ποσοστό του εισερχόμενου COD_t που καταλήγει στη λάσπη κάθε μονάδας επεξεργασίας (Σχέση (5.5)):

$$\% \text{ COD}_{\text{λάσπη}} = M^{\text{CODt}}_{\text{λάσπη}} / M^{\text{CODt}}_{\text{είσοδος}} * 100 \quad (5.5)$$

όπου,

$M^{\text{CODt}}_{\text{λάσπη}}$, η μάζα ολικού COD που εκρέει από το σύστημα ως διήθημα

$M^{\text{CODt}}_{\text{είσοδος}}$, η μάζα ολικού COD που εισρέει στο σύστημα

Σε ότι αφορά στους αερόβιους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς υπό ανοξικές συνθήκες υπολογίσθηκαν:

- το ποσοστό του εισερχόμενου αζώτου που απονιτροποιείται (Σχέση (5.6)):

$$E_d = M_{\text{απονιτρ.}} / M^{\text{TNt}}_{\text{είσοδος}} * 100 \quad (5.6)$$

όπου,

$M^{\text{TNt}}_{\text{είσοδος}}$, η μάζα ολικού αζώτου που εισρέει στο σύστημα

$M_{\text{απονιτρ.}}$, η μάζα αζώτου που απονιτροποιείται. Υπολογίζεται από τη Σχέση (5.7):

$$M_{\text{απονιτρ.}} = M^{\text{TNt}}_{\text{είσοδος}} - M^{\text{TNt}}_{\text{έξοδος}} - M^{\text{TNt}}_{\text{λάσπη}} \quad (5.7)$$

όπου,

$M^{\text{TNt}}_{\text{είσοδος}}$, η μάζα ολικού αζώτου που εισρέει στο σύστημα

$M^{\text{TNt}}_{\text{έξοδος}}$, η μάζα ολικού αζώτου που εκρέει από το σύστημα ως διήθημα

$M^{\text{TNt}}_{\text{λάσπη}}$, η μάζα ολικού αζώτου που εκρέει από το σύστημα με την περίσσεια λάσπη

- το ποσοστό του αζώτου που δυνητικά θα μπορούσε να απονιτροποιηθεί σύμφωνα με τα εισερχόμενα στο σύστημα φορτία αζώτου, σύμφωνα με τη Σχέση (5.10):

$$E_{dd} = M_{\text{απονιτρ.}} / (M_{\text{νιτρ.}} + M^{\text{NOx-N}}_{\text{είσοδος}}) * 100 \quad (5.8)$$

όπου,

$M_{\text{απονιτρ.}}$, η μάζα αζώτου που απονιτροποιείται (Σχέση 5.7)

$M_{\text{είσοδος}}^{\text{NOx-N}}$, η μάζα νιτρικού και νιτρώδους αζώτου που εισρέει στο σύστημα

Η μάζα αζώτου που νιτροποιείται $M_{\text{νιτρ.}}$ μπορεί να ευρεθεί από τη Σχέση (5.9) και αφορά στους αερόβιους αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς του συστήματος. Έτσι, για τους ίδιους μικροοργανισμούς, τελικά, υπολογίσθηκαν:

- το ποσοστό του εισερχόμενου αζώτου που νιτροποιείται από τη Σχέση (5.9):

$$E_n = M_{\text{νιτρ.}} / M_{\text{είσοδος}}^{\text{TNt}} * 100 \quad (5.9)$$

όπου,

$M_{\text{είσοδος}}^{\text{TNt}}$, η μάζα ολικού αζώτου που εισρέει στο σύστημα

$M_{\text{νιτρ.}}$, η μάζα αζώτου που νιτροποιείται. Δίνεται από τη Σχέση (5.10):

$$M_{\text{νιτρ.}} = M_{\text{απονιτρ.}} + M_{\text{έξοδος}}^{(\text{NOx-N})} + M_{\text{λάσπη}}^{(\text{NOx-N})} - M_{\text{είσοδος}}^{(\text{NOx-N})} \quad (5.10)$$

όπου,

$M_{\text{απονιτρ.}}$, η μάζα αζώτου που απονιτροποιείται και δίνεται στη Σχέση (5.7)

$M_{\text{έξοδος}}^{(\text{NOx-N})}$, η μάζα νιτρικού και νιτρώδους αζώτου που εκρέει στην έξοδο του συστήματος ως διήθημα

$M_{\text{λάσπη}}^{(\text{NOx-N})}$, η μάζα νιτρικού και νιτρώδους αζώτου που εκρέει στην έξοδο του συστήματος με την περίσσεια λάσπη

$M_{\text{είσοδος}}^{(\text{NOx-N})}$, η μάζα νιτρικού και νιτρώδους αζώτου που εισρέει στο σύστημα

- το ποσοστό του εισερχόμενου αζώτου που καταλήγει στην έξοδο του πιλοτικού συστήματος (Σχέση (5.11)).

$$\% N_{\text{έξοδος}} = M_{\text{έξοδος}}^{\text{TNt}} / M_{\text{είσοδος}}^{\text{TNt}} \quad (5.11)$$

όπου,

$M_{\text{έξοδος}}^{\text{TNt}}$, η μάζα ολικού αζώτου που εκρέει από το σύστημα ως διήθημα

$M^{TNt}_{\text{είσοδος}}$, η μάζα ολικού αζώτου που εισρέει στο σύστημα

- το ποσοστό του εισερχόμενου αζώτου που καταλήγει στη λάσπη κάθε μονάδας επεξεργασίας (Σχέση (5.12)):

$$\% N_{\text{λάσπη}} = M^{TNt}_{\text{λάσπη}} / M^{TNt}_{\text{είσοδος}} * 100 \quad (5.12)$$

όπου,

$M^{TNt}_{\text{λάσπη}}$, η μάζα ολικού COD που εκρέει από το σύστημα ως διήθημα

$M^{TNt}_{\text{είσοδος}}$, η μάζα ολικού COD που εισρέει στο σύστημα

- το ποσοστό αζώτου στο κύτταρο του μικροοργανισμού, μέσω της Σχέσης (5.13):

$$N_{\text{cell}} = [TN_{\text{σωματ.}}] / [MLVSS] \quad (5.13)$$

όπου,

$[TN_{\text{σωματ.}}]$, η συγκέντρωση σωματιδιακού αζώτου στο ανάμικτο υγρό. Ουσιαστικά αποτελεί το «καθαρό» άζωτο της βιομάζας, αν από αυτό αφαιρεθεί η συγκέντρωση διαλυτού αζώτου

$[MLVSS]$, η συγκέντρωση πτητικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό του βιοαντιδραστήρα

Σε ότι αφορά στις διάφορες μορφές κυανίου στο πιλοτικό σύστημα MBR, υπολογίσθηκαν:

- το ποσοστό του εισερχόμενου κυανίου που καταναλώνεται, μέσω της Σχέσης (5.14):

$$\%CN_{\text{καταναλώνεται}} = (M^{CN}_{\text{είσοδος}} - M^{CN}_{\text{έξοδος}} - M^{CN}_{\text{λάσπη}}) / M^{CN}_{\text{είσοδος}} \quad (5.14)$$

όπου,

$M^{CN}_{\text{είσοδος}}$, η μάζα κυανίου που εισρέει στο σύστημα

$M^{CN}_{\text{έξοδος}}$, η μάζα κυανίου που εκρέει από το σύστημα ως διήθημα

$M_{\text{λάσπη}}^{\text{CN}}$, η μάζα κυανίου που εκρέει από το σύστημα με την περίσσεια λάσπη

- το ποσοστό του κυανίου που καταλήγει στην έξοδο του συστήματος, σύμφωνα με τη Σχέση (5.15):

$$\% \text{CN}_{\text{έξοδο}} = M_{\text{έξοδος}}^{\text{CN}} / M_{\text{είσοδος}}^{\text{CN}} \quad (5.15)$$

όπου,

$M_{\text{έξοδος}}^{\text{CN}}$, η μάζα κυανίου που εκρέει από το σύστημα ως διήθημα

$M_{\text{είσοδος}}^{\text{CN}}$, η μάζα κυανίου που εισρέει στο σύστημα

- το ποσοστό του κυανίου που καταλήγει στη λάσπη κάθε μονάδας επεξεργασίας (Σχέση (5.16)):

$$\% \text{CN}_{\text{λάσπη}} = M_{\text{λάσπη}}^{\text{CNt}} / M_{\text{είσοδος}}^{\text{CNt}} * 100 \quad (5.16)$$

όπου,

$M_{\text{λάσπη}}^{\text{CNt}}$, η μάζα κυανίου που εκρέει από το σύστημα ως διήθημα

$M_{\text{είσοδος}}^{\text{CNt}}$, η μάζα κυανίου που εισρέει στο σύστημα

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα είναι πινακοποιημένα στον Πίνακα 5.6 που ακολουθεί.

Από τον Πίνακα αυτό και σε ότι αφορά στους αερόβιους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς του συστήματος στη χρονική περίοδο λειτουργίας πριν την προσθήκη ελεύθερου κυανίου, το ποσοστό του εισερχόμενου οργανικού φορτίου που καταλήγει σε αναπνοή αυτών, είναι πολύ χαμηλό (<10%). Αντίθετα, για την περίοδο λειτουργίας μετά την προσθήκη κυανίου, το αντίστοιχο ποσοστό είναι μεταξύ 20% και 30%, όπως είναι λογικό και αναμενόμενο. Τα χαμηλά ποσοστά αναπνοής πιθανότατα οφείλονται σε σφάλματα των μετρήσεων.

Σε ότι αφορά στους αερόβιους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς υπό ανοξικές συνθήκες, για τη γραμμή MBR2, τόσο τα εν δυνάμει, όσο και τα πραγματικά ποσοστά απονιτροποίησης υπερέχουν των αντιστοίχων στη γραμμή MBR1, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στα υψηλότερα φορτία αζώτου που δέχεται η γραμμή MBR2, δεδομένης της υψηλής ποιότητας εκροής. Επίσης, στη γραμμή MBR1 φαίνεται να πραγματοποιείται σημαντική απονιτροποίηση (24,9% πριν την προσθήκη κυανίου και 15,0% μετά), λόγω της ύπαρξης μικρού χώρου στην αερόβια δεξαμενή, όπου δεν υπήρχε επαρκής αερισμός. Μάλιστα, η

απονιτροποίηση που φαίνεται να υπάρχει πριν την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα είναι ισάξια με αυτή στη γραμμή MBR2, όπου υπήρχε ανοξική δεξαμενή. Επομένως, μάλλον έχει υπερεκτιμηθεί η ποσότητα αζώτου του MBR1 που καταλήγει σε απονιτροποίηση, επειδή δεν «έκλεινε» το ισοζύγιο μαζών αζώτου σε αυτό. Μετά την προσθήκη κυανίου στις δυο γραμμές επεξεργασίας, φαίνεται ότι η απονιτροποίηση του MBR1 μειώθηκε κατά 40% (από 24,9% σε 15,0%) και του MBR2 κατά 19% (από 28,8% σε 23,4%). Αντίθετα, στο MBR2 η απονιτροποιητική ικανότητα της βιομάζας μετά την προσθήκη κυανίου αυξήθηκε κατά 7% (από 51,8% σε 55,2%). Το παραπάνω ποσοστό συμφωνεί με τη μεταβολή του ρυθμού sNUR της βιομάζας του MBR2 μετά την προσθήκη κυανίου, ο οποίος αυξήθηκε κατά 10%. Προφανώς, το αντίστοιχο ποσοστό του συστήματος φαίνεται μικρότερο, επειδή η βιομάζα δεν απονιτροποιεί συνεχώς με το μέγιστο ρυθμό. Στην πραγματικότητα, πριν την προσθήκη κυανίου στο MBR2, η πραγματική απονιτροποίηση απέιχε από την απονιτροποιητική ικανότητα κατά 23%, ενώ μετά την προσθήκη κυανίου κατά 32%. Άρα, μάλλον η αύξηση της απονιτροποιούμενης μάζας αζώτου είναι πλασματική και ορθότερη είναι η σύγκρισή της με τη μέγιστη απονιτροποιητική ικανότητα του συστήματος. Τα αντίστοιχα ποσοστά για το MBR1 είναι σταθερά, πριν και μετά την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα απόβλητα.

Η νιτροποίηση E_n μειώθηκε κατά 28% στο MBR1 και κατά 24% στο MBR2, λόγω της προσθήκης κυανίου στα εισερχόμενα στο πιλοτικό σύστημα υγρά απόβλητα. Επίσης, από τους Πίνακες 5.2 και 5.3, προκύπτει ότι το οργανικό άζωτο στην εκροή του MBR1 πριν την προσθήκη κυανίου ήταν $5,8 \pm 4,6$ mg/L, ενώ μετά την προσθήκη κυανίου 22 ± 14 mg/L. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για το αμμωνιακό άζωτο ήταν $1,0 \pm 1,1$ mg/L και $0,66 \pm 0,39$ mg/L. Στο MBR2 πριν την προσθήκη κυανίου η συγκέντρωση οργανικού αζώτου ήταν $14 \pm 4,7$ mg/L και μετά την προσθήκη 27 ± 13 mg/L. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για το αμμωνιακό άζωτο ήταν $0,30 \pm 0,54$ mg/L και $0,24 \pm 0,33$ mg/L. Επομένως, φαίνεται ότι τα ποσοστά αναχαίτισης της νιτροποίησης που αναφέρθηκαν αφορούν κυρίως στην αναχαίτιση της αμμωνιοποίησης του οργανικού αζώτου (υδρόλυση οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο). Επίσης, τα ποσοστά αυτά συμφωνούν με την αναχαίτιση των ρυθμών sAUR που προέκυψε για τη βιομάζα των MBR1 και MBR2 μετά την προσθήκη κυανίου (μείωση 32% και 18%, αντίστοιχα), αν και η αναχαίτιση των ρυθμών στα sAUR αφορά στην απευθείας κατανάλωση αμμωνιακού αζώτου από τη βιομάζα. Το ποσοστό της μάζας αζώτου που καταλήγει στην έξοδο της γραμμής MBR2 είναι μικρότερο από της MBR1, πράγμα αναμενόμενο, αφού υπάρχει σημαντική απονιτροποίηση στο MBR2. Τα ποσοστά αζώτου που αφαιρούνται με την περίσσεια λάσπη είναι περίπου ίδια και για τις δυο γραμμές επεξεργασίας, αλλά και για τις δυο περιόδους λειτουργίας του συστήματος (περίπου 30%). Τέλος, το ποσοστό του αζώτου στο κύτταρο είναι της τάξης του 4% στο MBR1 και του 5% στο MBR2. Λαμβάνοντας υπόψη το βασικό χημικό εμπειρικό τύπο του κυττάρου που συναντάται στα αστικά λύματα ($C_5H_7O_2N$), προκύπτει ότι το αναμενόμενο ποσοστό αζώτου στο κύτταρο θα ήταν περίπου 12%.

Πίνακας 5.6: Παράμετροι του συστήματος που προκύπτουν από ισοζύγιο μάζας πριν και μετά την προσθήκη κυανίου στην είσοδό του (είσοδος, έξοδος, λάσπη, αναπνοή, σύνθεση, νιτροποίηση, απνιτροποίηση, σύσταση κυττάρου, αφομοίωση κυανίου)

Παράμετρος			MBR1		MBR2	
			Πριν	Μετά	Πριν	Μετά
Αερόβιοι ετεροτροφικοί	Αερόβιες συνθήκες	E_H , σύνθεσης	85,1%	74,5%	87,2%	70,3%
		% COD _{έξοδος}	2,9%	1,8%	2,5%	1,9%
		% COD _{λάσπη}	88,0%	76,4%	89,7%	72,2%
	Ανοξικές συνθήκες	* E_d	24,9%	15,0%	28,8%	23,4%
		E_{dd}	38,9%	32,4%	51,8%	55,2%
Αερόβιοι αυτοτροφικοί		E_n	63,2%	45,5%	54,8%	41,7%
		*% $N_{έξοδος}$	45,9%	55,2%	40,5%	48,0%
		*% $N_{λάσπη}$	29,2%	29,9%	30,8%	28,7%
		% N_{cell}	4,2%	4,0%	4,9%	5,1%
		*Άθροισμα	100%	100%	100%	100%
Κυάνιο		*% $CN_{καταναλώνεται}$	-	87,5%	-	89,5%
		*% $CN_{έξοδος}$	-	11,7%	-	9,9%
		*% $CN_{λάσπη}$	-	0,8%	-	0,6%
		*Άθροισμα		100%		100%

*: το άθροισμα αφορά κάθε φορά μόνο στα μεγέθη που σημειώνονται με αστερίσκο

Σε ότι αφορά στα εισερχόμενα φορτία κυανίου, από το ισοζύγιο μάζας που πραγματοποιήθηκε φαίνεται ότι ένα ποσοστό αυτών «χάνεται». Αυτό το ποσοστό αντικατοπτρίζει τη μάζα κυανίου που βιοαποδομείται, με συνέπεια την παραγωγή αμμωνιακού αζώτου. Για το MBR1 είναι 87,5% και για το MBR2 89,5%. Η διαφορά των δύο συστημάτων δεν είναι στατιστικά σημαντική, αλλά δείχνει ότι ίσως το MBR2 επιτυγχάνει καλύτερη αφομοίωση της εισερχόμενης συγκέντρωσης κυανίου. Δεδομένων, μάλιστα, των μαζών VSS των βιοαντιδραστήρων, η μέση ωριαία κατανάλωση κυανίου προκύπτει 3,9 μg CN/gr VSS/h για τη γραμμή MBR1 και 5,6 μg CN/gr VSS/h για τη γραμμή MBR2. Ο υψηλότερος ρυθμός βιοδιάσπασης των κυανιούχων ενώσεων στο MBR2 συμφωνεί με τα αποτελέσματα από τη δραστηριότητα βιομάζας (βλ. Πίνακα 5.5), από τα οποία είχε προκύψει πολλαπλάσια κατανάλωση κυανιούχων σε αυτή τη γραμμή επεξεργασίας.

Στον Πίνακα 5.7 καταγράφεται η απόδοση κάθε γραμμής επεξεργασίας ως προς το COD_t, το NH₄-N, το N_{org} και το κυάνιο, πριν και μετά την προσθήκη κυανίου στην είσοδο του πιλοτικού συστήματος. Οι αποδόσεις προέκυψαν από τον τύπο της Σχέσης (5.17):

$$\eta = (M_{\text{εισόδου}} - M_{\text{εξόδου}}) / M_{\text{εισόδου}} \quad (5.17)$$

όπου,

M_{εισόδου}, η μάζα της εκάστοτε ουσίας που εισρέει στο σύστημα

M_{εξόδου}, η μάζα της εκάστοτε ουσίας που εκρέει από το σύστημα ως διήθημα

Από τον Πίνακα 5.7, προκύπτει ότι η εισροή ελεύθερου κυανίου συγκέντρωσης περίπου 1 (mg/L) δεν φαίνεται να επηρέασε σημαντικά την απόδοση του συστήματος MBR. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση COD και αμμωνιακού αζώτου παρέμεινε υψηλή, ακόμη και μετά την προσθήκη 1 mg CN/L. Αντίθετα, όσον αφορά στο ολικό άζωτο, στο MBR1 η απόδοση του συστήματος μειώθηκε κατά 17% (από 54,1% σε 44,8%) μετά την προσθήκη κυανίου και στο MBR2 κατά 13% (από 59,5% σε 52,0%). Επίσης, όσον αφορά στο οργανικό άζωτο, στο MBR1 η απόδοση του συστήματος μειώθηκε κατά 66% (από 85,3% σε 28,9%) και στο MBR2 κατά 80% (από 64,5% σε 12,7%). Έτσι, φαίνεται ότι η μείωση της απόδοσης των δύο γραμμών επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση ολικού αζώτου οφείλεται στη μείωση της απόδοσής τους ως προς την απομάκρυνση οργανικού αζώτου. Τέλος, και όσον αφορά στην απομάκρυνση κυανίου, η απόδοση του MBR2 φαίνεται να είναι υψηλότερη κατά 5% από την απόδοση του MBR1, ποσοστό μη επαρκές, ώστε να είναι αναμφίβολη η υπεροχή του MBR2 έναντι του MBR1.

Πίνακας 5.7: Απόδοση των δύο γραμμών επεξεργασίας του συστήματος ως προς το COD_t, το TN_t, το NH₄-N και το (FCN+WAD), πριν και μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου

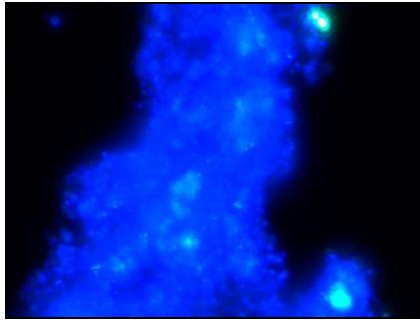
Παράμετρος	MBR1		MBR2	
	πριν	μετά	πριν	μετά
COD _t	97,1%	98,2%	97,5%	98,1%
TN _t	54,1%	44,8%	59,5%	52,0%
NH ₄ -N	97,5%	98,8%	99,2%	99,6%
N _{org}	85,3%	28,9%	64,5%	12,7%
κυάνιο	-	88,3%	-	90,1%

Σε ότι αφορά στους μικροοργανισμούς που παρατηρήθηκαν στις δύο γραμμές επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος με τη μέθοδο FISH, τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 5.7. Τα είδη μικροοργανισμών εντοπίστηκαν, αρχικά μέσω της ανίχνευσης ολόκληρου του πληθυσμού των μικροοργανισμών του δείγματος και έπειτα μέσω της στόχευσης στον επιθυμητό πληθυσμό. Στα Σχήματα 5.18 – 5.31 δίνονται ενδεικτικά οι φωτογραφίες από την ανίχνευση και στόχευση του επιθυμητού πληθυσμού στην αερόβια δεξαμενή MBR1.

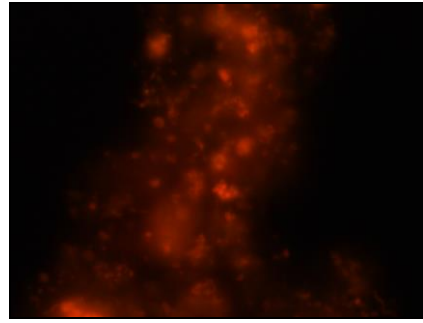
Πίνακας 5.8: Μικροοργανισμοί που παρατηρήθηκαν στο σύστημα με τη μέθοδο FISH

Μικροοργανισμοί	MBR1		MBR2	
	Μέση τιμή	Τυπική Απόκλιση	Μέση τιμή	Τυπική Απόκλιση
Eubacteria	78%	0,1%	78%	4%
Archaea	16%	-	14%	-
α-Proteobacteria	16%	3%	15%	4%
β-Proteobacteria	33%	4%	35%	3%
γ-Proteobacteria	19%	4%	18%	2%
<i>Pseudomonas spp.</i>	1%	1%	5%	3%
<i>Bacillus spp.</i>	8%	3%	23%	5%

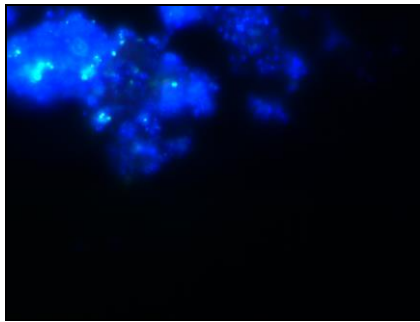
Αναλυτικότερα, και στις δύο γραμμές επεξεργασίας, τα Eubacteria υπερέχουν πληθυσμιακά έναντι των Archaea. (βλ. Σχήματα 5.18, 5.19, 5.20, 5.21). Από το σύνολο των Eubacteria, υπερέχουν τα β-Proteobacteria (βλ. Σχήματα 5.24, 5.25) έναντι των α- και γ-Proteobacteria (βλ. Σχήματα 5.22, 5.23, 5.25, 5.26), των οποίων τα ποσοστά είναι περίπου ίδια και στις δυο γραμμές επεξεργασίας. Τα *Pseudomonas spp.* δεν συναντώνται σε σημαντικό ποσοστό (βλ. Σχήματα 5.28, 5.29), ενώ οι Gram+ *Bacillus spp.* αποτελούν τη σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των μικροοργανισμών των MBR1 και MBR2. Στο MBR1 δεν έχουν μεγάλο πληθυσμό, μόλις 8%, ενώ στο MBR2 συναντώνται σε ποσοστό 23%. Πιθανότατα σε αυτούς οφείλεται ο υψηλότερος ρυθμός κατανάλωσης κυανίου στις δοκιμές δραστηριότητας της βιομάζας του MBR2, συγκριτικά με του MBR1, άρα και η καλύτερη απόδοση του πρώτου συστήματος ως προς την κατανάλωση κυανίου. Για το λόγο αυτό, έχουν δοθεί τα Σχήματα 5.30 έως 5.33, τα οποία απεικονίζουν την ανίχνευση των συγκεκριμένων μικροοργανισμών και την πληθυσμιακή διαφοροποίησή τους στους δύο βιοαντιδραστήρες.



Σχήμα 5.18: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)



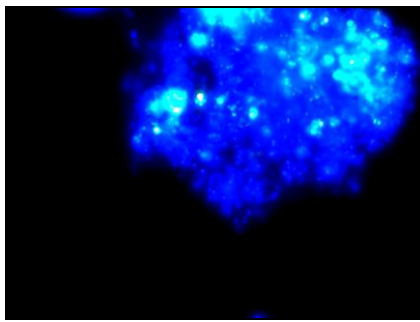
Σχήμα 5.19: Ανίχνευση Eubacteria δείγματος (MBR1)



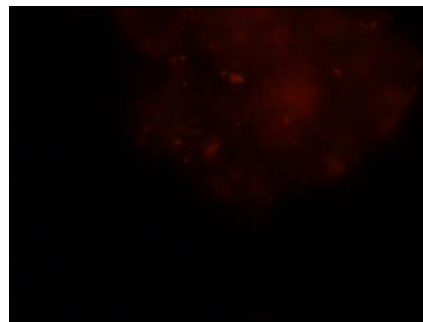
Σχήμα 5.20: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)



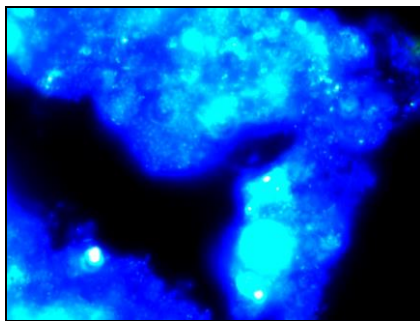
Σχήμα 5.21: Ανίχνευση Archaea δείγματος (MBR1)



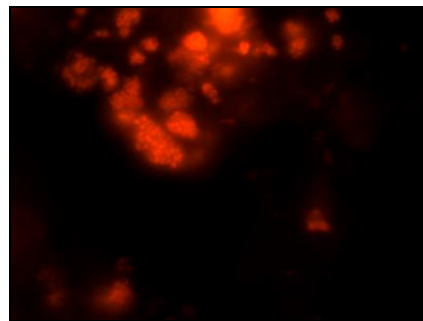
Σχήμα 5.22: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)



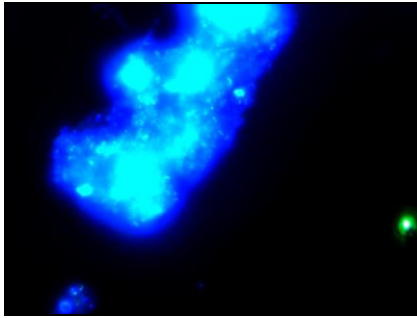
Σχήμα 5.23: Ανίχνευση α-Proteobacteria δείγματος (MBR1)



Σχήμα 5.24: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)



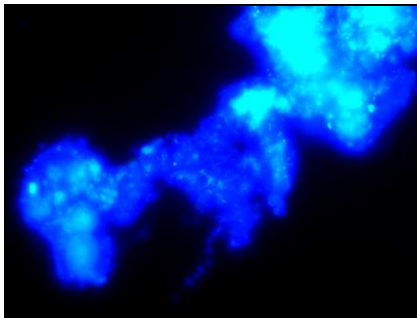
Σχήμα 5.25: Ανίχνευση β-Proteobacteria δείγματος (MBR1)



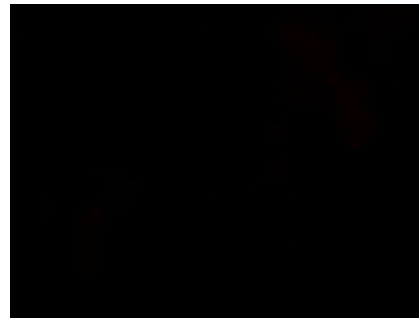
Σχήμα 5.26: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)



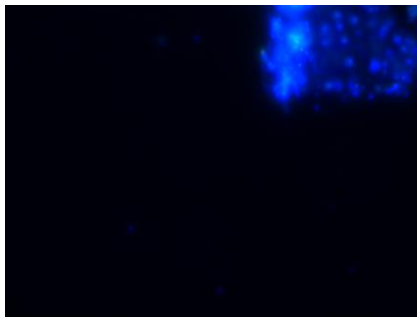
Σχήμα 5.27: Ανίχνευση γ-Proteobacteria δείγματος (MBR1)



Σχήμα 5.28: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)



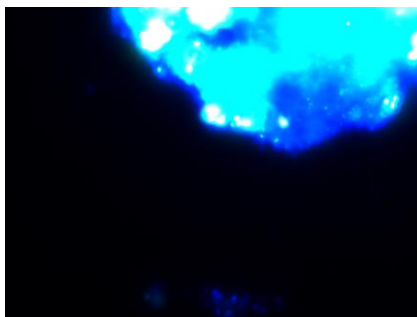
Σχήμα 5.29: Ανίχνευση *Pseudomonas spp.* δείγματος (MBR1)



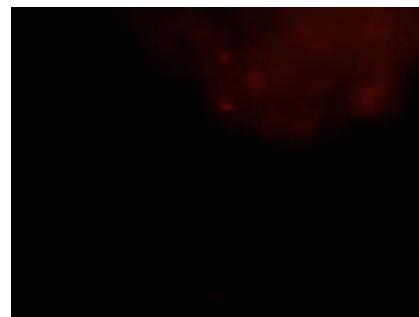
Σχήμα 5.30: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR1)



Σχήμα 5.31: Ανίχνευση *Bacillus spp.* δείγματος (MBR1)



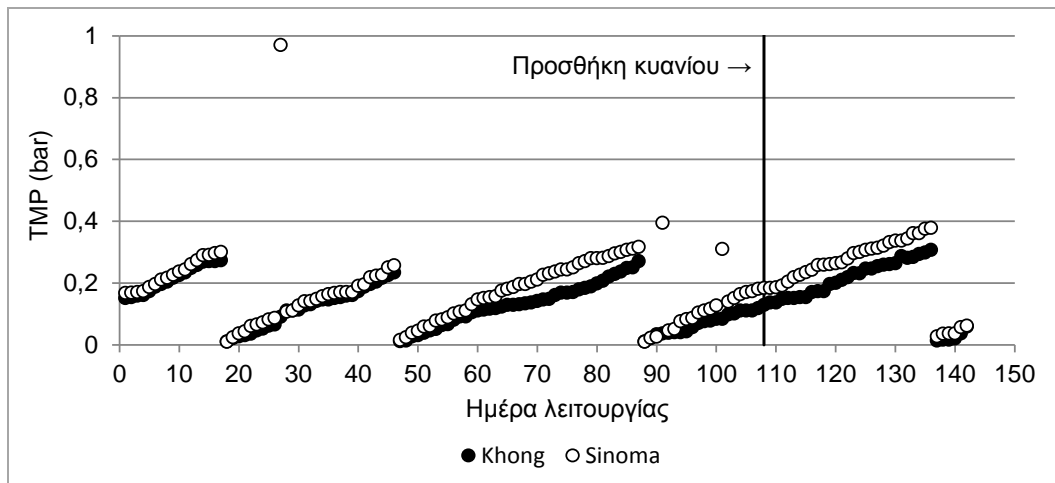
Σχήμα 5.32: Ανίχνευση πληθυσμού βακτηρίων δείγματος (MBR2)



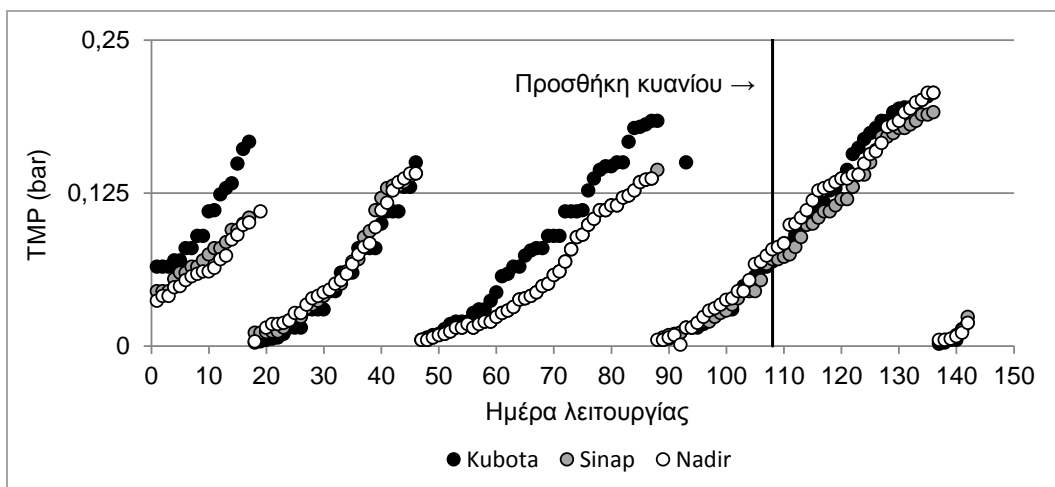
Σχήμα 5.33: Ανίχνευση *Bacillus spp.* δείγματος (MBR2)

Πέραν των χημικών και μικροβιολογικών παραμέτρων του πιλοτικού συστήματος MBR, κατά τη διάρκεια λειτουργίας του παρακολουθήθηκε και η μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) κάθε τύπου μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκε στις γραμμές επεξεργασίας MBR1 και MBR2.

Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4, το πιλοτικό σύστημα μεμβρανών MBR ήταν σταθερής ροής και μεταβλητής πίεσης και οι τύποι μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν στο MBR1 ήταν οι Khong και Sinoma (μεμβράνες κοίλων ινών). Στο MBR2 χρησιμοποιήθηκαν οι μεμβράνες Kubota, Sinap και Nadir (επίπεδες μεμβράνες). Έτσι, στα Σχήματα 5.34 και 5.35 απεικονίζεται η χρονική μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης για τους τύπους μεμβρανών κοίλων ινών που χρησιμοποιήθηκαν στο MBR1 και για τους τύπους επίπεδων μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν στο MBR2.



Σχήμα 5.34: Χρονική μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης για τους τύπους μεμβρανών κοίλων ινών Khong και Sinoma του MBR1



Σχήμα 5.35: Χρονική μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης για τους τύπους επίπεδων μεμβρανών Kubota, Sinap και Nadir του MBR2

Προκειμένου να ευρεθεί η κλίση της διαπερατότητας των μεμβρανών συναρτήσει του χρόνου, για κάθε τύπο μεμβρανών και για κάθε χρονικό διάστημα μεταξύ δύο διαδοχικών χημικών καθαρισμών των μεμβρανών, αρχικά υπολογίσθηκε η διαπερατότητα L . Η τιμή της διαπερατότητας, ανηγμένη σε θερμοκρασία 20°C, δίνεται από τη Σχέση (5.18), με δεδομένη την παροχή διήθησης ($L/m^2/h$) και τη διαμεμβρανική πίεση TMP (bar):

$$L_{20} = J_{20} / TMP \quad (5.18)$$

όπου,

TMP, η διαμεμβρανική πίεση σε bar

J_{20} , η ροή διήθησης διαμέσου της μεμβράνης σε $L/m^2/h$ και ανηγμένη σε θερμοκρασία 20°C μέσω της Σχέσης (5.19):

$$J_{20} = J_T * 1,025^{(20-T)} \quad (5.19)$$

Η μετρημένη μέση παροχή διήθησης J_T για κάθε τύπο μεμβράνης δίνεται στον Πίνακα 5.9. Έτσι, διαμορφώθηκαν τα Σχήματα 5.36 έως και 5.40, στα οποία φαίνεται η μεταβολή της διαπερατότητας συναρτήσει του χρόνου για κάθε τύπο μεμβράνης.

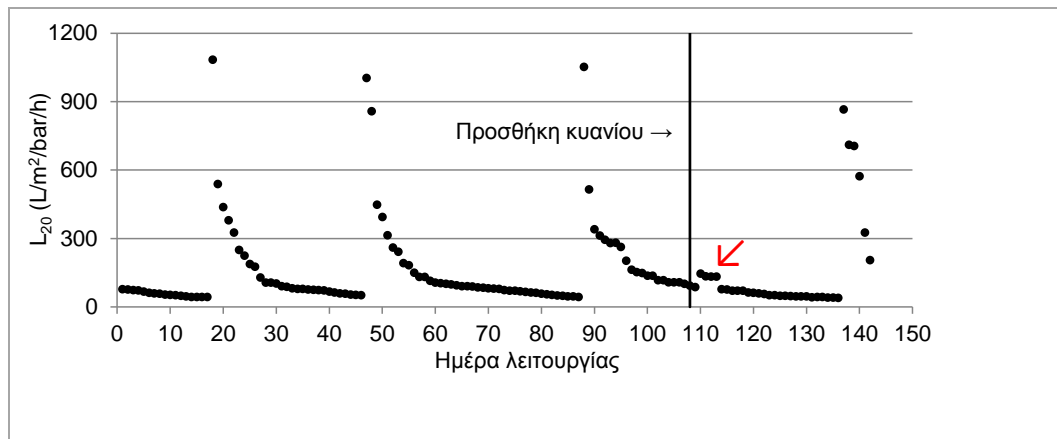
Πίνακας 5.9: Μετρημένη παροχής διήθησης J_T για κάθε τύπο μεμβρανών του πιλοτικού συστήματος

Τύπος μεμβράνης	Khong	Sinoma	Kubota	Sinap	Nadir
J_T ($L/m^2/h$)	12,2	1,17	10,2	11,2	10,7

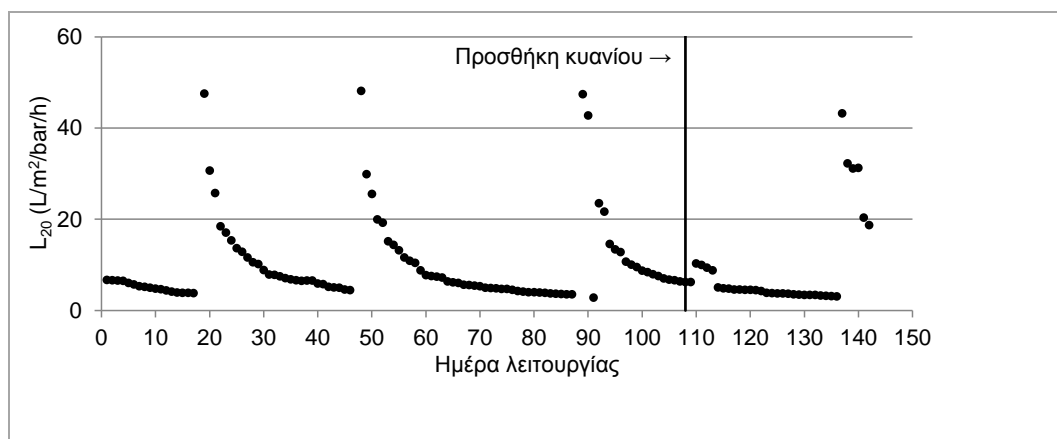
Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.36 – 5.40, υπολογίσθηκε ο ρυθμός μείωσης της διαπερατότητας για κάθε τύπο μεμβράνης και κάθε κύκλο λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Οι ρυθμοί μείωσης της διαπερατότητας υπολογίσθηκαν για κάθε ολοκληρωμένο κύκλο λειτουργίας των μεμβρανών μεταξύ διαδοχικών χημικών καθαρισμών. Δηλαδή, λήφθηκαν υπόψη οι καμπύλες από (α) τη μηδενική έως την 20^η ημέρα λειτουργίας του συστήματος (β) την 20^η έως την 50^η περίπου ημέρα λειτουργίας του συστήματος, (γ) την 50^η έως την 90^η και (δ) την 90^η έως την 140^η. Δεδομένου ότι, για να προσδιορισθεί ο ρυθμός μείωσης της διαπερατότητας δεν λαμβάνονται υπόψη οι πρώτες υψηλές τιμές της διαπερατότητας μετά τον χημικό καθαρισμό, η καμπύλη (δ) αναφέρεται στη χρονική περίοδο λειτουργίας του συστήματος μετά την προσθήκη κυανίου στα

εισερχόμενα υγρά απόβλητα. Σημειώνεται ότι δεν έχουν συμπεριληφθεί στον υπολογισμό του ρυθμού μείωσης της διαπερατότητας τα σημεία που σημειώνονται με κόκκινο βελάκι στο Σχήμα 5.36, καθώς και τα αντίστοιχα σημεία στα Σχήματα 5.37 – 5.40 (προσωρινή αύξηση της διαπερατότητας εξαιτίας της προσαρμογής του συστήματος στις νέες συνθήκες λειτουργίας). Η υστέρηση στην εμφάνιση των αυξημένων τιμών διαπερατότητας οφείλεται στον υδραυλικό χρόνο παραμονής του συστήματος, ο οποίος ήταν 24 h.

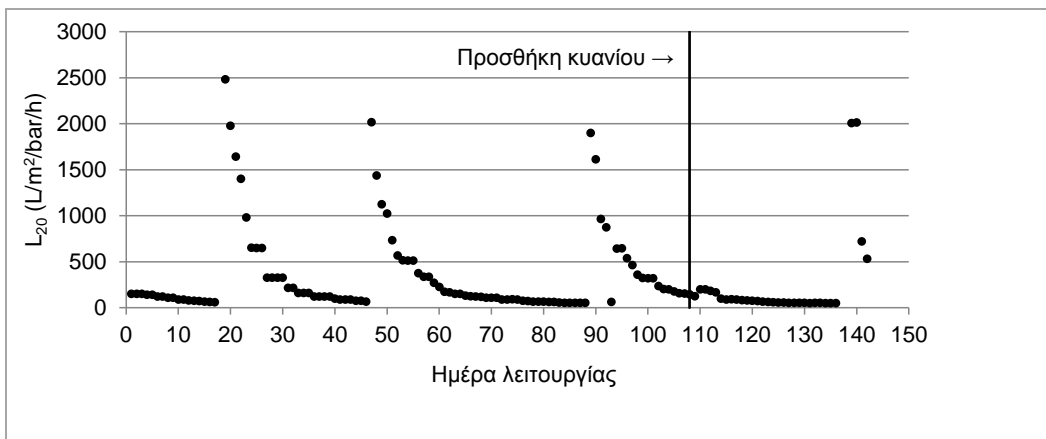
Στον Πίνακα 5.10 καταγράφονται τα αποτελέσματα (μέση τιμή και τυπική απόκλιση) από τη στατιστική επεξεργασία των τιμών του ρυθμού μείωσης της διαπερατότητας κάθε τύπου μεμβράνης πριν την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα. Για τη χρονική περίοδο μετά την προσθήκη κυανίου καταγράφεται η τιμή του ρυθμού μείωσης της διαπερατότητας για την καμπύλη (δ).



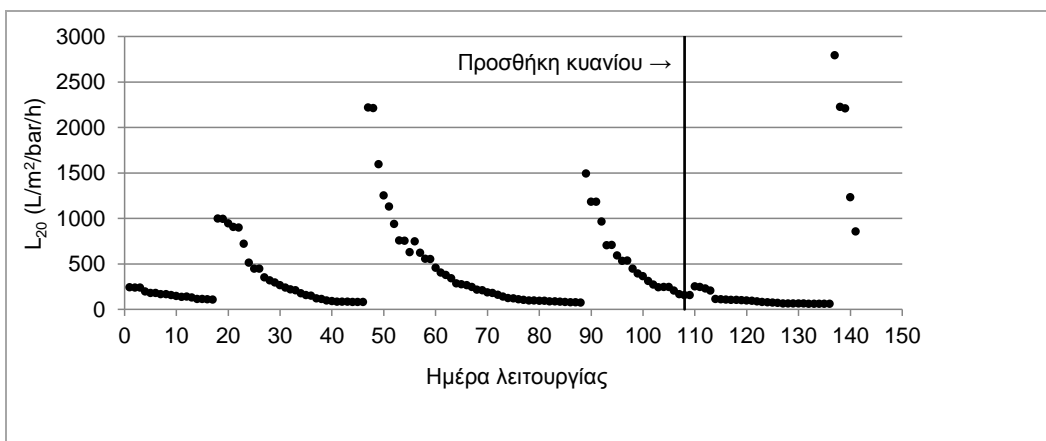
Σχήμα 5.36: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο μεμβρανών κοίλων ινών Khong του MBR1



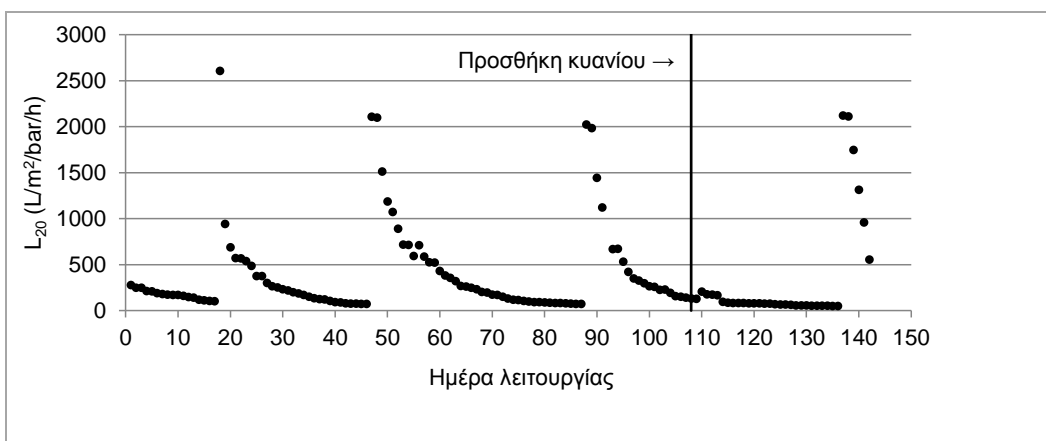
Σχήμα 5.37: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο μεμβρανών κοίλων ινών Sinoma του MBR1



Σχήμα 5.38: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο επίπεδων μεμβρανών Kubota του MBR2



Σχήμα 5.39: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο επίπεδων μεμβρανών Sinar του MBR2



Σχήμα 5.40: Χρονική μεταβολή της διαπερατότητας L_{20} για τον τύπο επίπεδων μεμβρανών Nadir του MBR2

Πίνακας 5.10: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση του ρυθμού μείωσης της διαπερατότητας L_{20} για κάθε τύπο μεμβρανών

dL_{20}/dt (L/m ² /bar/h/d)		Khong	Sinoma	Kubota	Sinap	Nadir
Πριν την προσθήκη κυανίου	Καμπύλη (α)	2,4	0,21	6,5	8,7	10,1
	Καμπύλη (β)	2,8	0,24	6,0	18,4	14,8
	Καμπύλη (γ)	2,3	0,14	4,6	14,1	14,7
	Μέση τιμή	2,5	0,20	5,7	13,8	13,2
	Τυπ. απόκλιση	0,26	0,054	1,0	4,9	2,7
Μετά την προσθήκη κυανίου	Καμπύλη (δ)	2,3	0,14	5,0	11,3	10,9

Από τον Πίνακα 5.10 και σε ότι αφορά στα αποτελέσματα από τον ρυθμό μείωσης της διαπερατότητας των καμπυλών (α), (β) και (γ), φαίνεται ότι, η τιμή του μεγέθους dL/dt των μεμβρανών κοίλων ινών είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με αυτή των επιπέδων μεμβρανών. Αυτό δείχνει ότι ο ρυθμός έμφραξης για τις επίπεδες μεμβράνες (6 – 14 L/m²/bar/h/d) είναι κατά πολύ ταχύτερος σε σχέση με τις μεμβράνες κοίλων ινών (μικρότερος από 2,2 L/m²/bar/h/d) . Επίσης, μεταξύ των μεμβρανών κοίλων ινών Khong και Sinoma, οι Khong έχουν μεγαλύτερο ρυθμό έμφραξης. Αντίθετα, οι Sinoma εμφανίζουν πολύ μικρό ρυθμό έμφραξης, 0,054 L/m²/bar/h/d) . Αυτό, προφανώς, οφείλεται στο γεγονός ότι οι Sinoma λειτουργούσαν σε πολύ χαμηλή παροχή διήθησης, μόλις 1,52 L/m²/h. Η παροχή αυτή διήθησης είναι πολύ χαμηλή και μη ρεαλιστική, ενώ οδηγεί σε αναμενόμενα χαμηλούς ρυθμούς μείωσης της διαπερατότητας ή, αλλιώς, σε χαμηλούς ρυθμούς έμφραξης.

Σε ότι αφορά στα αποτελέσματα που αφορούν στη χρονική περίοδο πριν και μετά την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα στο πιλοτικό σύστημα υγρά απόβλητα (μέση τιμή των (α), (β), (γ) και καμπύλη (δ)), ο ρυθμός μείωσης της διαπερατότητας δεν εμφανίζει σημαντική μεταβολή. Η παρατήρηση αυτή αφορά τόσο στις μεμβράνες κοίλων ινών, όσο και στις επίπεδες.

Παρακάτω ακολουθεί μια σύντομη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν στην παρούσα διπλωματική εργασία και των στοιχείων της βιβλιογραφικής ανασκόπησης του Κεφαλαίου 4. Από τη σύγκριση αυτή προκύπτει ότι υπάρχουν πολλά κοινά στοιχεία που αφορούν στην κατανάλωση κυανίου στα συστήματα MBR, αλλά και στο είδος των μικροοργανισμών που εντοπίστηκαν στο σύστημα.

Συγκεκριμένα, οι Fatone et al. (2009) λειτούργησαν σύστημα MBR κοίλων ινών με προαπονιτροποίηση – νιτροποίηση για την επεξεργασία πετροχημικών υγρών αποβλήτων, από το οποίο συμπέραναν ότι η απομάκρυνση του κυανίου ήταν 78%. Το ποσοστό αυτό συμφωνεί πλήρως με τα αντίστοιχα ποσοστά που προέκυψαν από το πιλοτικό MBR της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τα οποία ήταν 78% για το MBR1 και 80% για το MBR2. Επίσης, ο ρυθμός κατανάλωσης κυανίου προέκυψε 0,3 (μg CN/gr VSS/d) στο MBR των Fatone et al. (2009) και 0,23 (μg CN/gr VSS/d) στο MBR2 (προαπονιτροποίηση – νιτροποίηση) της παρούσας εργασίας.

Στον Πίνακα 5.11 συνοψίζονται όλα τα στοιχεία των συστημάτων MBR που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία. Σε όλα τα συστήματα αυτά πραγματοποιούνταν νιτροποίηση και απονιτροποίηση. Επομένως, μόνο η γραμμή MBR2 του πιλοτικού συστήματος της παρούσας εργασίας είναι συγκρίσιμη με αυτά ως προς τα χαρακτηριστικά της. Επίσης, σημειώνεται ότι, από τις δύο γραμμές επεξεργασίας που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4 σχετικά με το σύστημα που μελέτησε η Di Fabio (2012), στον Πίνακα 5.11 καταγράφονται μόνο τα χαρακτηριστικά εκείνης της γραμμής που είχε ίδια οργανική φόρτιση F/M με το MBR2.

Πίνακας 5.11: Σύγκριση της απόδοσης της γραμμής επεξεργασίας MBR2 της παρούσας διπλωματικής εργασίας με παρόμοια συστήματα MBR της βιβλιογραφίας

Παράμετρος	MBR2 παρούσας εργασίας	Xuewen et al. (2013)	Di Fabio (2012)	Fatone et al. (2009)
[CN] _{εισοδου} (mg/L)	0,941	8,3	0,05	-
E _n (%)	47%	-	77%	-
E _d (%)	26%	-	84%	-
OUR (mg DO/gr VSS/h)	11,2	-	7,8	-
NUR (mg N/gr VSS/h)	5,1	-	1,0	-
AUR (mg N/gr VSS/h)	0,90	-	0,15	-
Απόδοση COD (%)	98%	87%	85%	-
Απόδοση TN (%)	55%	53%	63%	-
Απόδοση CN (%)	85%	51%	-	>80%
F/M (kg COD/kg VSS/d)	0,09	-	0,09	χαμηλή
HRT (h)	24	3,5	6	-
SRT (d)	15	-	70	-

Από τον Πίνακα 5.11 προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ρυθμοί των βιολογικών διεργασιών στο σύστημα της Di Fabio (2012) είναι αρκετά χαμηλότεροι από αυτούς που υπολογίσθηκαν στο πιλοτικό σύστημα της παρούσας εργασίας. Αυτό οφείλεται στο αρκετά χαμηλότερο φορτίο εισόδου (οργανικό και αζώτου) του συστήματος της Di Fabio. Επιπροσθέτως, συγκρίνοντας το παρόν σύστημα επεξεργασίας MBR2 με αυτό των Fatone et al. (2009) προκύπτει παρόμοια απόδοση ως προς την απομάκρυνση κυανίου. Αντίθετα, στο σύστημα MBR των Xuewen et al. (2013) η αντίστοιχη απόδοση είναι χαμηλότερη, μόλις 51%.

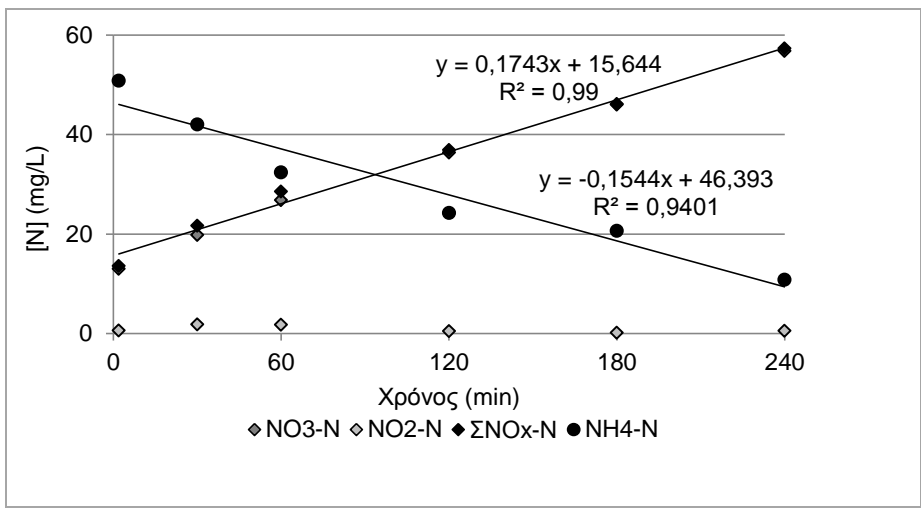
Τέλος, σε ότι αφορά στο είδος των μικροοργανισμών που εντοπίστηκαν στο παρόν σύστημα επεξεργασίας, σε αντίθεση με όσα αναφέρει η πλειοψηφία των βιβλιογραφικών πηγών, δεν εντοπίστηκε μεγάλος πληθυσμός των βακτηρίων *Pseudomonas spp.*. Αντίθετα, εντοπίστηκε αυξημένος πληθυσμός *Bacillus spp.* στο MBR2. Τρεις βιβλιογραφικές πηγές αναφέρουν ότι οι *Bacillus spp.* μπορούν να βιοαποδομήσουν το κυάνιο (Atkinson, 1975; Castric & Strobel, 1969; Skowronski and Strobel, 1969), ενώ σε περίπου δέκα καταγράφονται είδη *Pseudomonas spp.*. Ενδεικτικά, οι πιο πρόσφατες είναι αυτές των Akcil et al. (2003), Cipollone et al. (2004), Kunz et al. (2001), Luque-Almagro et al. (2005), Mekuto et al. (2016) και Patil and Paknikar (2000). Επίσης, τόσο στη γραμμή επεξεργασίας MBR1, όσο και στη γραμμή επεξεργασίας MBR2, εντοπίστηκε σημαντικός πληθυσμός Proteobacteria, τα οποία αναφέρονται μόνο σε μία βιβλιογραφική πηγή σχετικά με την κατανάλωση κυανίου (Sorokin et al., 2001).

5.3 Αποτελέσματα αναχαίτισης της δραστηριότητας μη εγκλιματισμένης βιομάζας λόγω προσθήκης ελεύθερου κυανίου

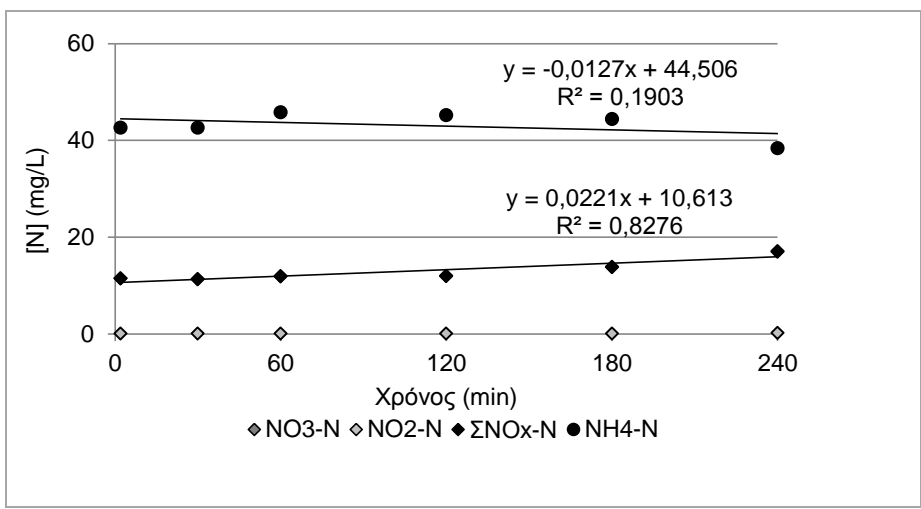
Προκειμένου να προσδιορισθεί η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων ελεύθερου κυανίου στη δραστηριότητα μη εγκλιματισμένης βιομάζας, πραγματοποιήθηκε σειρά εργαστηριακών δοκιμών (batch tests). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα αφορούν όλα τα είδη μικροοργανισμών (αυτοτροφικούς και ετεροτροφικούς). Σε κάθε δοκιμή προσδιορίσθηκε και ο ρυθμός απομάκρυνσης ελεύθερου κυανίου.

Στα Σχήματα 5.41 έως 5.46 που ακολουθούν δίνονται ενδεικτικά ορισμένα από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές τοξικότητας με προσθήκη ελεύθερου κυανίου.

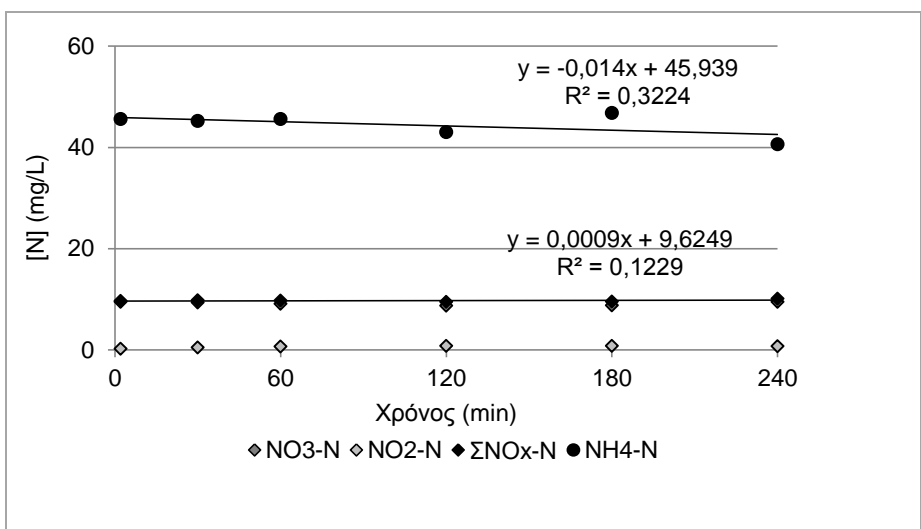
Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.41 φαίνεται ο ρυθμός νιτροποίησης (sAUR), σε όρους κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου και σε όρους παραγωγής νιτρικού και νιτρώδους αζώτου χωρίς προσθήκη ελεύθερου κυανίου. Στο αμέσως επόμενο Σχήμα 5.42 φαίνεται το sAUR με προσθήκη ελεύθερου κυανίου 0,85 mg/L και στο Σχήμα 5.43 με προσθήκη 8,5 mg/L. Παρατηρείται ότι ακόμη και η προσθήκη μικρής συγκέντρωσης ελεύθερου κυανίου στον αντιδραστήρα αναχαιτίζει σημαντικά τους αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς της βιομάζας που προέρχεται από ΕΕΛ. Για συγκέντρωση 8,5 mg FCN/L δε, φαίνεται να αναστέλλεται πλήρως η νιτροποιητική ικανότητα των βακτηρίων του αντιδραστήρα.



Σχήμα 5.41: Πείραμα sAUR με [FCN]=0 (mg/L)

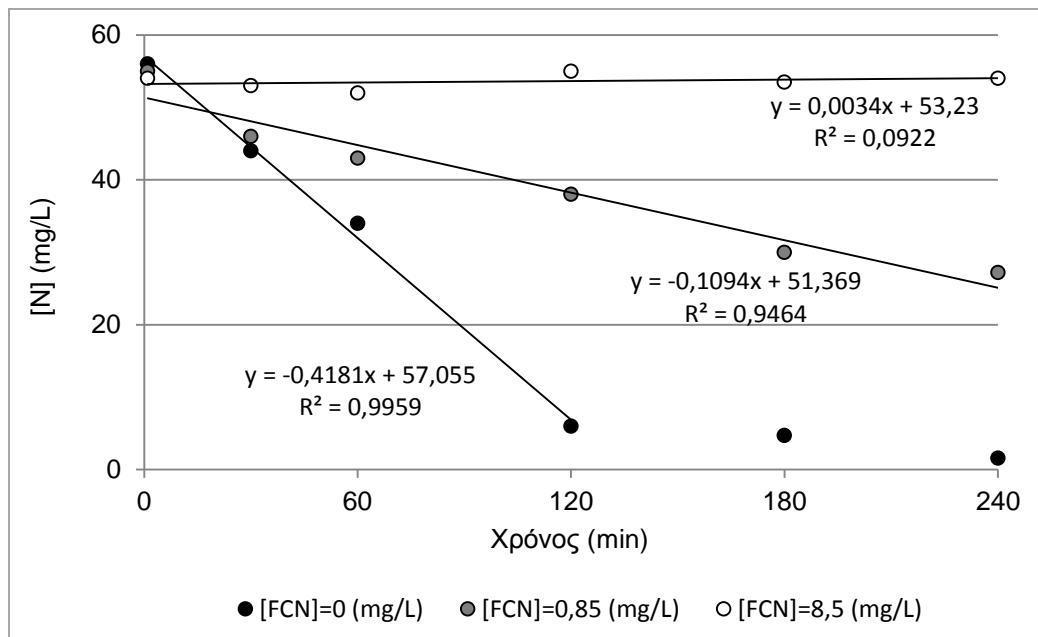


Σχήμα 5.42: Πείραμα sAUR με [FCN]=0,85 (mg/L)



Σχήμα 5.43: Πείραμα sAUR με [FCN]=8,5 (mg/L)

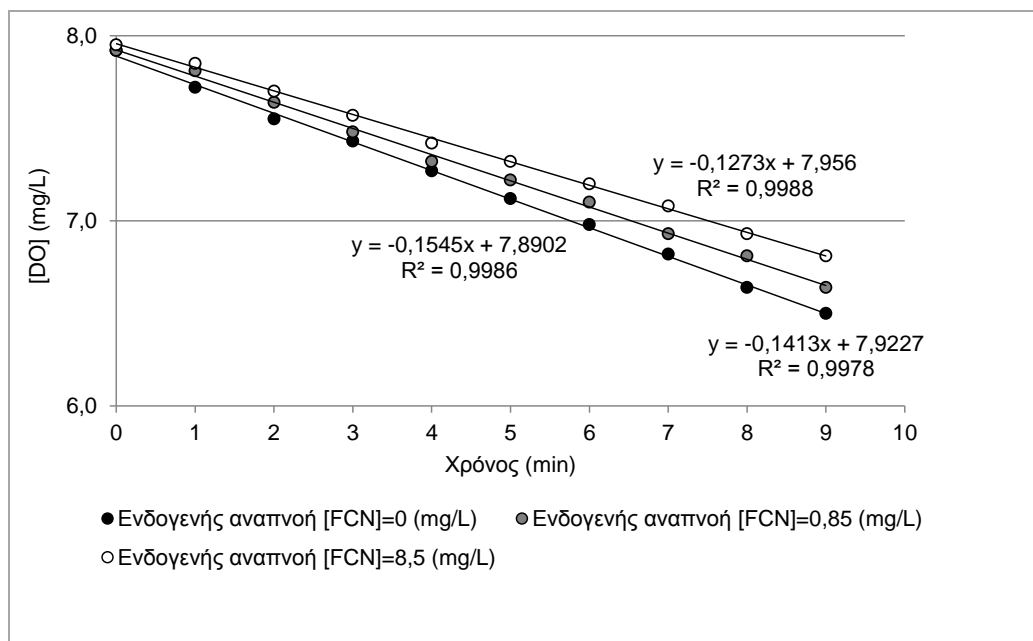
Στο Σχήμα 5.44 φαίνεται ο ρυθμός απονιτροποίησης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών της βιομάζας για τις διάφορες συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου που εξετάζονται. Και στην περίπτωση των ετεροτροφικών μικροοργανισμών φαίνεται ότι με την αύξηση της προστιθέμενης συγκέντρωσης ελεύθερου κυανίου στον αντιδραστήρα, μειώνεται ο ρυθμός απονιτροποίησης, μέχρι την πλήρη αναχαίτισή της για συγκέντρωση κυανίου 8,5 mg/L.



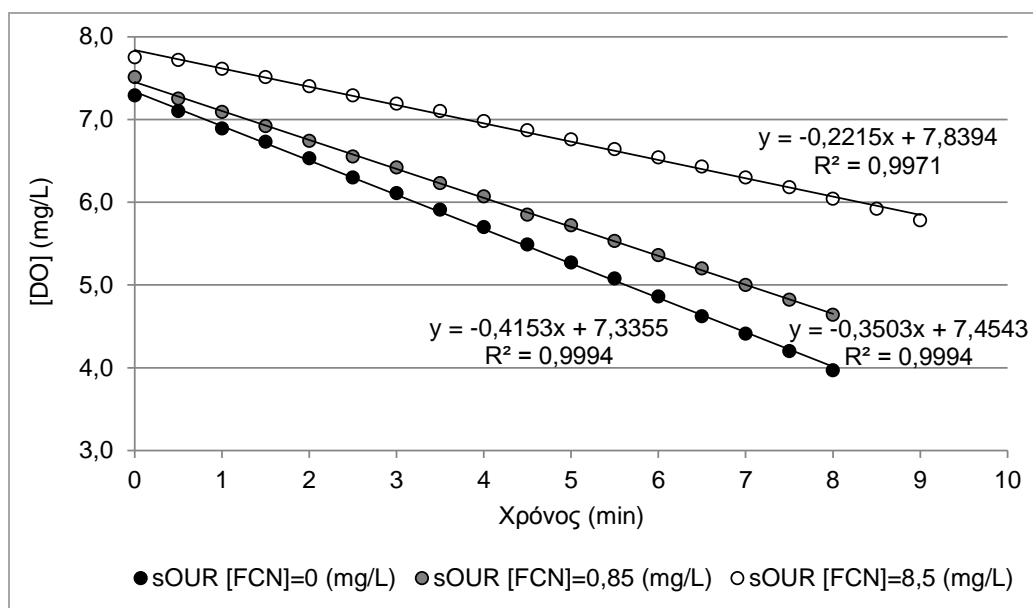
Σχήμα 5.44: Πειράματα sNUR για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις FCN

Στα Σχήματα 5.45 και 5.46 απεικονίζεται ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης διαλυτού οξυγόνου για την ενδογενή αναπνοή και για συνθήκες μέγιστης κατανάλωσης τροφής. Σε ό,τι αφορά στην ενδογενή αναπνοή, η τοξικότητα του ελεύθερου κυανίου δεν φαίνεται να έχει έντονη επίδραση. Αντιθέτως, το ελεύθερο κυάνιο επιδρά ριζικά στον μέγιστο ρυθμό sOUR, μειώνοντάς τον σημαντικά για [FCN] = 0,85 (mg/L) και ακόμη περισσότερο για [FCN] = 8,5 (mg/L).

Προκειμένου να υπάρξει ποσοτικοποίηση των παραπάνω δεδομένων, στον Πίνακα 5.12 παρατίθενται τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των πειραμάτων της δραστηριότητας της βιομάζας. Σύμφωνα με τον Πίνακα αυτόν, επιβεβαιώνονται οι ποιοτικές παρατηρήσεις. Πιο συγκεκριμένα, είναι φανερή η αναχαίτιση της νιτροποιητικής (sAUR) και απονιτροποιητικής (sNUR) δραστηριότητας των μικροοργανισμών, αλλά και της μέγιστης δραστηριότητας των ετεροτροφικών μικροοργανισμών σε αερόβιες συνθήκες (sOUR). Επίσης, μικρή αναχαίτιση πραγματοποιήθηκε στην ενδογενή κατανάλωση τροφής των ετεροτροφικών μικροοργανισμών (endogenous sOUR). Έτσι, υπολογίσθηκαν τα ποσοστά αναχαίτισης της κάθε διεργασίας για κάθε συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου και καταγράφηκαν στον Πίνακα 5.13.



Σχήμα 5.45: Πειράματα ενδογενούς sOUR για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις FCN



Σχήμα 5.46: Πειράματα sOUR για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις FCN

Από τον Πίνακα 5.13 φαίνεται ότι οι αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί, καθώς και η απονιτροποιητική ικανότητα των ετεροτροφικών μικροοργανισμών βλάπτονται σημαντικά, ακόμη και από την προσθήκη χαμηλής συγκέντρωσης ελεύθερου κυανίου στον αντιδραστήρα. Τα ποσοστά αναχαίτισης της νιτροποίησης είναι 88% για 0,85 mg FCN/L και 97% για 8,5 mg FCN/L, σε όρους $\text{NO}_x\text{-N}$. Αντίθετα, σε όρους $\text{NH}_4\text{-N}$ τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 94% και 91%. Σε ότι αφορά στα ετεροτροφικά βακτήρια, υπό ανοξικές συνθήκες εμφανίζουν αναχαίτιση περίπου 73% για 0,85 mg FCN/L και σχεδόν πλήρη αναχαίτιση (94%) για 8,5 mg FCN/L.

Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί υπό αερόβιες συνθήκες αναχαιτίζονται λιγότερο από την προσθήκη 0,85 mg FCN/L (46,1%). Σε αντίθεση με τη χαμηλή συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου, όμως, για 8,5 mg FCN/L η αναχαιτίση των ετεροτροφικών μικροοργανισμών είναι υψηλή (71%). Ακόμη και ο ενδογενής ρυθμός αναπνοής αναχαιτίστηκε κατά 18% από την προσθήκη 8,5 mg FCN/L. Η αναχαιτίση για 0,85 mg FCN/L είναι αρκετά χαμηλή, μόλις 4,6%. Έτσι, από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.12 φαίνεται ότι η σειρά αναχαιτίσης των διεργασιών είναι $sAUR > sNUR > sOUR$, με τα ετεροτροφικά βακτήρια υπό αερόβιες συνθήκες να είναι τα λιγότερο ευπαθή.

Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα δοκιμών τοξικότητας του ελεύθερου κυανίου σε βιομάζα που προέρχεται από ΕΕΛ αστικών λυμάτων

Συγκέντρωση [FCN] (mg/L)	Στατιστική παράμετρος	sAUR		sNUR	End. sOUR	sOUR
		(mg NO _x -N/gr VSS/h)	(mg NH ₄ -N/gr VSS/h)	(mg NO ₃ -N/gr VSS/h)	(mg DO/gr VSS/h)	(mg DO/gr VSS/h)
0	Μέση τιμή	2,92	2,86	8,35	2,44	12,2
	Τυπ. απόκλιση	0,257	0,067	0,598	0,237	2,43
	Δ.Ε. 95%	0,252	0,066	0,677	0,233	2,39
0,85	Μέση τιμή	0,362	0,166	2,27	2,32	6,59
	Τυπ. απόκλιση	0,222	0,097	0,023	0,300	2,24
	Δ.Ε. 95%	0,218	0,095	0,026	0,294	2,19
8,5	Μέση τιμή	0,094	0,264	0,516	1,99	3,60
	Τυπ. απόκλιση	0,059	0,173	0,413	0,368	1,03
	Δ.Ε. 95%	0,058	0,169	0,468	0,361	1,01

Πίνακας 5.13: Ποσοστά αναχαίτισης της δραστηριότητας της βιομάζας για τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου

Δοκιμή		[FCN]=0,85 (mg/L)	[FCN]=8,5 (mg/L)	
sAUR	(mg NO _x -N/gr VSS/h)	87,6%	96,8%	
	(mg NH ₄ -N/gr VSS/h)	94,2%	90,8%	
sNUR	(mg NO ₃ -N/gr VSS/h)	72,8%	93,8%	
OUR	ενδογενές	(mg DO/gr VSS/h)	4,6%	18,1%
	sOUR	(mg DO/gr VSS/h)	46,1%	70,6%

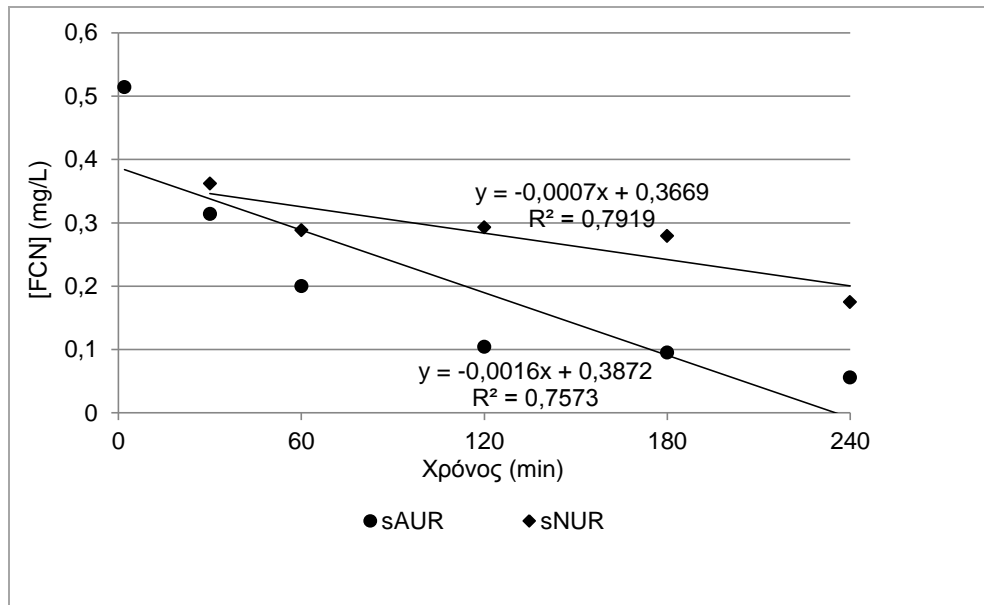
Δεδομένου ότι ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιούνταν η αναπνοή, η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση δεν ήταν κάθε φορά ο ίδιος, υπάρχουν διαφοροποιήσεις ως προς την αναχαίτιση της καθεμιάς. Για παράδειγμα, στο πείραμα sAUR, η αρχική ταχύτητα νιτροποίησης των μικροοργανισμών κυμαινόταν μεταξύ 2,60 – 3,23 mg NO_x-N/gr VSS/h και τα ποσοστά αναχαίτισης από 80,5% έως 98,3% για [FCN] = 0,85 mg/L και από 83,8% έως 97,2% για [FCN] = 8,5 mg/L. Αντίστοιχα, για το sNUR, η αρχική απονιτροποιητική ικανότητα των μικροοργανισμών κυμαινόταν μεταξύ 7,80 – 8,99 mg NO₃-N/gr VSS/h και τα ποσοστά αναχαίτισης για [FCN] = 0,85 mg/L και 8,5 mg/L κυμαίνονταν μεταξύ 70,6% και 74,6% και μεταξύ 88,6% και 99,2%, αντίστοιχα. Σε ότι αφορά στην ενδογενή αναπνοή με αρχικές τιμές ρυθμών κατανάλωσης οξυγόνου 2,13 – 2,71 mg DO/gr VSS/h, η αναχαίτιση κυμάνθηκε από 0% έως 19,3% για [FCN] = 0,85 mg/L και από 10,4% έως 35,1% για [FCN] = 8,5 mg/L. Στο sOUR με αρχικές τιμές να κυμαίνοντα μεταξύ 9,71 – 15,5 mg DO/gr VSS/h, τα ποσοστά αναχαίτισης ήταν από 21,3% έως 64,7% και από 49,4% έως 81,7% για συγκεντρώσεις κυανίου 0,85 mg FCN/L και 8,5 mg FCN/L, αντίστοιχα.

Επίσης, σε κάθε δοκιμή δραστηριότητας βιομάζας (sAUR, sNUR, sOUR) προσδιορίστηκε ο ρυθμός απομάκρυνσης κυανίου από την υγρή φάση. Στα Σχήματα 5.47 έως 5.50 απεικονίζονται ενδεικτικά αποτελέσματα για προσθήκη [FCN] 0,85 mg/L και 8,5 mg/L. Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα του ρυθμού απομάκρυνσης ελεύθερου κυανίου που ακολουθούν αντιστοιχούν στα αποτελέσματα δραστηριότητας βιομάζας των Σχημάτων 5.41 έως 5.46.

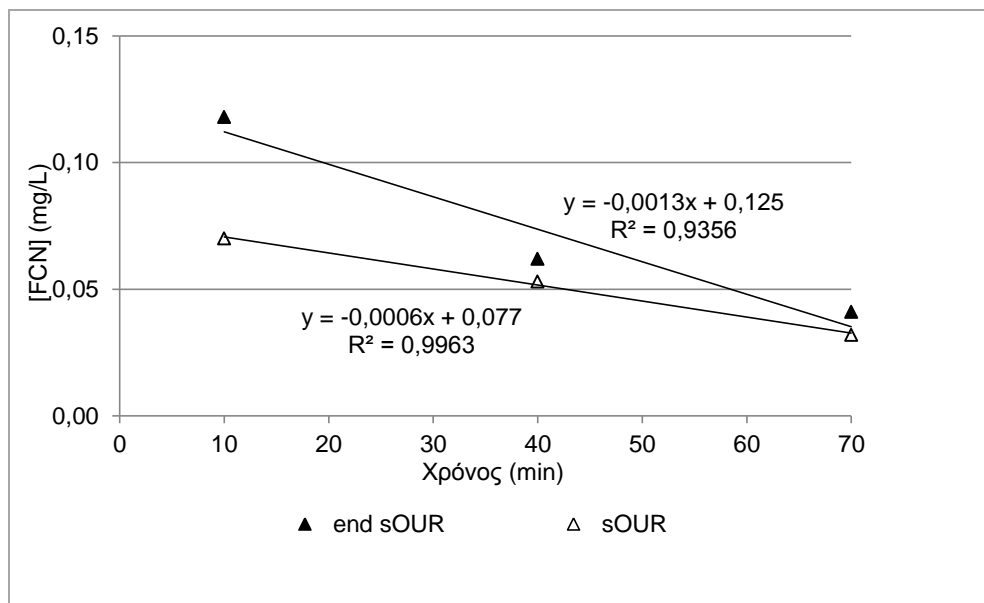
Στο Σχήμα 5.47 φαίνεται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης κυανίου (κλίση ευθείας) είναι μεγαλύτερος για τους αερόβιους αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς (sAUR). Στο Σχήμα 5.48 απεικονίζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης ελεύθερου κυανίου για την ενδογενή και μέγιστη αναπνοή.

Στα Σχήματα 5.49 και 5.50 απεικονίζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης ελεύθερου κυανίου σε ενδεικτικά πειράματα δραστηριότητας της βιομάζας για αρχική συγκέντρωση κυανίου 8,5 mg/L. Και σε αυτή την περίπτωση, κατά τη διάρκεια

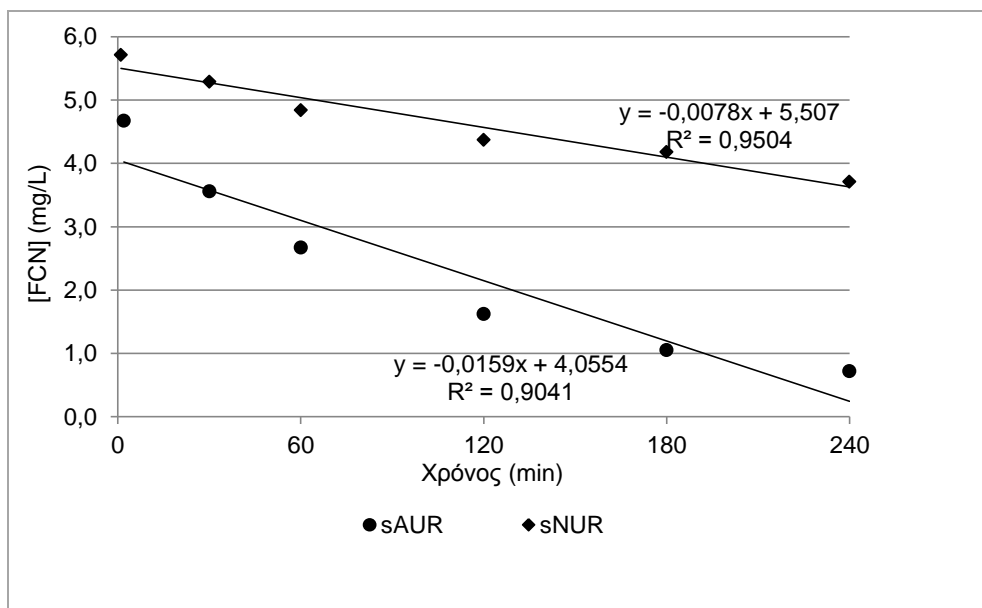
του AUR το κυάνιο απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση με ταχύτερο ρυθμό σε σύγκριση με τον ρυθμό με τον οποίο απομακρύνεται κατά τη διάρκεια του sNUR. Η διαφοροποίηση έγκειται στα sOUR, όπου πλέον κατά το μέγιστο sOUR γίνεται ξεκάθαρα μεγαλύτερη απομάκρυνση κυανίου από ότι στο ενδογενές sOUR. Αυτό ίσχυσε σε όλες τις επαναλήψεις του sOUR που πραγματοποιήθηκαν.



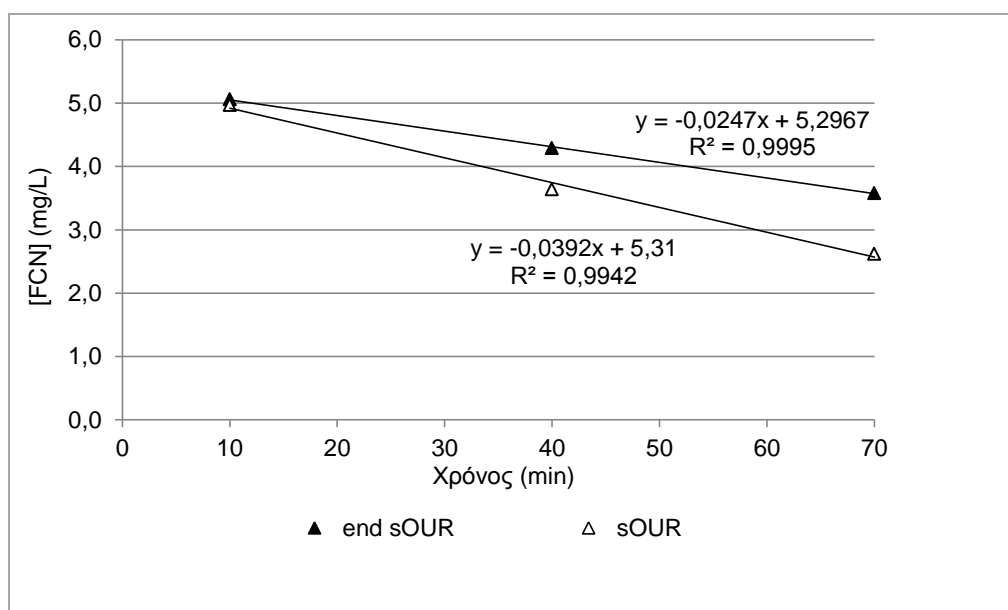
Σχήμα 5.47 : Ρυθμός απομάκρυνσης ελεύθερου κυανίου στις δοκιμές sAUR και sNUR για [FCN]=0,85 mg/L



Σχήμα 5.48: Ρυθμός απομάκρυνσης κυανίου στις δοκιμές sOUR για [FCN]=0,85 mg/L



Σχήμα 5.49: Ρυθμός απομάκρυνσης ελεύθερου κυανίου στα πειράματα AUR και NUR για [FCN]=8,5 mg/L



Σχήμα 5.50: Ρυθμός απομάκρυνσης κυανίου στα πειράματα sOUR για [FCN]=8,5 mg/L

Εκείνο το οποίο αξίζει να επισημανθεί και αφορά στα Σχήματα 5.47 έως και 5.50 είναι η χαμηλή συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου που προσμετράται στα πρώτα λεπτά των πειραμάτων sAUR, sNUR και μέγιστου sOUR. Ύστερα από παρατήρηση των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στα πρώτα 1 – 2 min των sAUR, προέκυψε ότι η μέση τιμή εκκίνησης του πειράματος είναι 0,50 mg FCN/L, όταν γίνεται προσθήκη 0,85 mg FCN/L, και 5,04 mg FCN/L, όταν γίνεται προσθήκη 8,5 mg FCN/L. Αντίστοιχα στα sNUR, ύστερα από προσθήκη 0,85 mg FCN/L, η μέση προσμετρούμενη συγκέντρωση ήταν 0,49 mg FCN/L, ενώ ύστερα

από προσθήκη 8,5 mg FCN/L, ήταν 5,13 mg FCN/L. Έτσι, προκύπτει το συμπέρασμα ότι κατά τη νιτροποιητική και απονιτροποιητική διαδικασία, τα ποσοστά άμεσης απομάκρυνσης του ελεύθερου κυανίου από τη διαλυτή φάση είναι 40% – 42% της αρχικά προστιθέμενης συγκέντρωσης ελεύθερου κυανίου. Σε ότι αφορά στις δοκιμές sOUR, η πρώτη μέτρηση γίνεται στα 10 min από την εκκίνηση του πειράματος. Στο χρονικό αυτό σημείο και για προσθήκη 0,85 mg FCN/L μετρήθηκε μέση συγκέντρωση 0,16 mg FCN/L στο ενδογενές sOUR και 0,15 mg FCN/L στο μέγιστο sOUR. Δηλαδή, η μέση απομάκρυνση ελεύθερου κυανίου ανέρχεται στο ποσοστό του 81% με 82% της αρχικά προστιθέμενης συγκέντρωσης στα πρώτα 10 min των πειραμάτων. Αντίστοιχα, η τιμή 10λέπτου για τα 8,5 mg FCN/L στο ενδογενές sOUR μετρήθηκε 4,88 mg FCN/L και στο μέγιστο sOUR 4,91 mg FCN/L. Επίσης, τόσο στην περίπτωση προσθήκης 0,85 mg FCN/L, όσο και στην περίπτωση προσθήκης 8,5 mg FCN/L στον αντιδραστήρα, στην αρχή του πειράματος η απομάκρυνση ελεύθερου κυανίου είναι μεγαλύτερη και ολοένα και μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.

Ακολούθως, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές δραστηριότητας της βιομάζας του πιλοτικού συστήματος MBR συγκρίνονται με τα αποτελέσματα των batch δοκιμών δραστηριότητας. Όμως, οι ρυθμοί νιτροποίησης / απονιτροποίησης / αναπνοής των βακτηρίων στο πιλοτικό σύστημα MBR και στις ΕΕΛ από τις οποίες προήλθε η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε στα batch πειράματα διαφέρουν σημαντικά, λόγω των διαφορετικών λειτουργικών συνθηκών και της φύσης των εισερχόμενων αποβλήτων. Επομένως, είναι άτοπο να γίνει σύγκριση μεταξύ των ρυθμών των βιολογικών διεργασιών, πριν και μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου. Η σύγκριση, λοιπόν, θα πραγματοποιηθεί μεταξύ των ποσοστών αναχαίτισης που προκλήθηκε στη δραστηριότητα της βιομάζας, λόγω της προσθήκης ελεύθερου κυανίου. Στον Πίνακα 5.14 καταγράφονται τα ποσοστά μεταβολής (αναχαίτισης/επιτάχυνσης) των βιολογικών διεργασιών, λόγω της τελικής προσθήκης 0,94 mg FCN/L στα εισερχόμενα απόβλητα του πιλοτικού συστήματος MBR και της προσθήκης 0,85 mg/L FCN στα batch πειράματα. Σημειώνεται ότι δεν έγινε σύγκριση μεταξύ των AUR σε όρους αμμωνιακού αζώτου, επειδή τα αποτελέσματα δεν θεωρούνται αξιόπιστα.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 5.14, στα batch πειράματα πραγματοποιήθηκε αποκλειστικά αναχαίτιση όλων των διεργασιών, με τη μέγιστη να εμφανίζεται στους αυτοτροφικούς αερόβιους μικροοργανισμούς. Τη μικρότερη αναχαίτιση, η οποία είναι μάλλον στατιστικά μη αποδεκτή, λαμβανομένων υπόψη των σφαλμάτων των αναλύσεων, παρουσιάζει η ενδογενής αναπνοή. Τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων μάλλον είναι περισσότερο συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα του MBR2, αφού στις ΕΕΛ από τις οποίες προήλθε η βιομάζα με την οποία πραγματοποιήθηκαν (Ψυτάλεια και Μέγαρα) πραγματοποιείται νιτροποίηση – απονιτροποίηση. Έτσι, ο ρυθμός νιτροποίησης δείχνει να βελτιώνεται σε πιλοτικό επίπεδο, με την αναχαίτισή του από 88% στα batch να μειώνεται στο 18% στο σύστημα. Επίσης, βελτίωση σε πιλοτικό επίπεδο

παρουσιάζει και ο μέγιστος ρυθμός αναπνοής των ετεροτροφικών βακτηρίων (από 46%, η αναχαίτιση μειώθηκε στο 9%). Καμία στατιστική μεταβολή δεν παρουσιάζει η ενδογενής αναπνοή, η οποία μάλλον φαίνεται ότι τείνει να βελτιωθεί σε μεγαλύτερη κλίμακα. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, η απονιτροποιητική διαδικασία, όχι μόνο δεν έχει υποστεί αναχαίτιση σε πιλοτική κλίμακα, αλλά έχει επιταχυνθεί κιόλας κατά 10%. Τελικά, ο «εγκλιματισμός» των μικροοργανισμών του MBR2 στις νέες συνθήκες εισροής κυανίου προκάλεσε βελτίωση των αναμενόμενων πειραματικών δεδομένων απονιτροποίησης συνολικά κατά $[73\%+10\%] = 83\%$. Τα αποτελέσματα του MBR1 δείχνουν σίγουρα βελτιωμένα, με εξαίρεση την ενδογενή αναπνοή, αν θέλαμε να τα συγκρίνουμε με τα πειραματικά αποτελέσματα των batch, παρόλο που κάτι τέτοιο θα ήταν μάλλον καταχρηστικό.

Πίνακας 5.14: Σύγκριση της μεταβολής του ρυθμού των βιολογικών διεργασιών στο πιλοτικό MBR και στα batch πειράματα, λόγω της προσθήκης ελεύθερου κυανίου

	sAUR	sNUR	End. sOUR	sOUR
	(mg NO _x -N/ gr VSS/h)	(mg NO ₃ -N/ gr VSS/h)	(mg DO/ gr VSS/h)	(mg DO/ gr VSS/h)
MBR1	-32%	-	-30%	-30%
MBR2	-18%	+10%	+5%	-9%
batch	-88%	-73%	-5%	-46%

Με «-» σημειώνεται η αναχαίτιση και με «+» η επιτάχυνση

Στον Πίνακα 5.15 φαίνονται οι ρυθμοί κατανάλωσης ελεύθερου κυανίου για τα MBR και τα batch πειράματα. Στον Πίνακα αυτόν φαίνεται ότι ο ρυθμός κατανάλωσης ελεύθερου κυανίου στα batch πειράματα είναι κατά πολύ μεγαλύτερος σε σύγκριση με τους ρυθμούς των δύο γραμμών επεξεργασίας MBR. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι, όταν πραγματοποιούνταν οι δοκιμές δραστηριότητας για τα MBR1 και MBR2, δεν γινόταν προσθήκη κυανίου μεγαλύτερη από αυτή που ήδη υπήρχε στο ανάμικτο υγρό. Η συγκέντρωση αυτή μετρήθηκε σε όλες τις δοκιμές δραστηριότητας μικρότερη των 0,27 mg/L και, μάλιστα, στην εκκίνηση του πειράματος. Αντίθετα, η αρχική συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου που προσδιοριζόταν στα batch ήταν περίπου 0,50 mg/L. Επομένως, στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για κατανάλωση κυανίου υπό διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Λαμβάνοντας, μάλιστα, υπόψη τα αποτελέσματα από την προσθήκη ελεύθερου κυανίου 8,5 mg/L στα batch, από τα οποία φαίνεται ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου στο ανάμικτο υγρό, τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός κατανάλωσής του, μάλλον αυτή είναι η αιτία για τη μεγάλη διαφοροποίηση στους ρυθμούς του Πίνακα 5.15. Εκείνο, πάντως, που αξίζει να επισημανθεί είναι η υπεροχή του

ρυθμού κατανάλωσης κυανίου κατά τη διάρκεια του NUR έναντι του AUR, στο MBR2. Στα batch, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.15, οι αυτοτροφικοί (sAUR) κατανάλωναν ταχύτερα το κυάνιο σε σχέση με τους ετεροτροφικούς υπό ανοξικές συνθήκες (sNUR). Αυτό είναι ένα ακόμη στοιχείο που επιβεβαιώνει ότι οι μικροοργανισμοί που «κάνουν τη διαφορά» στο MBR2, τόσο σε ότι αφορά στην μεγαλύτερη απόδοσή του συγκριτικά με το MBR1, όσο και σε ότι αφορά στη μεταβολή των ρυθμών κατανάλωσης κυανίου συγκριτικά με τα πειράματα batch, είναι μάλλον οι *Bacillus spp.*

Πίνακας 5.15: Σύγκριση της μεταβολής του ρυθμού κατανάλωσης ελεύθερου κυανίου στο πιλοτικό MBR και στα batch πειράματα (όλοι οι ρυθμοί κατανάλωσης σε $\mu\text{g FCN/gr VSS/h}$)

	AUR	NUR	End. OUR	sOUR
MBR1	3,61	-	-	1,29
MBR2	6,84	9,84	-	0,50
batch	29,9	14,1	33,8	38,8

Σε βιβλιογραφικές πηγές καταγράφεται ότι η νιτροποίηση αναστέλλεται για κάθε συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου στο ανάμικτο υγρό υψηλότερη των 0,11 mg/L (Neufeld et al., 1984). Επίσης, οι Kim and Kim (2003) υποστήριξαν ότι, όταν η συγκέντρωση κυανίου στον βιοαντιδραστήρα είναι μεγαλύτερη των 0,5 mg/L, τότε μειώνεται η μικροβιακή δραστηριότητα στη δεξαμενή αερισμού. Όντως, από την παρούσα διπλωματική εργασία προέκυψε το συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση των 0,85 mg FCN/L στον batch αντιδραστήρα αναχαιτίζει τις βιολογικές διεργασίες, λιγότερο μεν των ετεροτροφικών αερόβιων μικροοργανισμών (46%), περισσότερο δε των αερόβιων αυτοτροφικών μικροοργανισμών (88%). Οι Kim et al. (2008) μάλλον φαίνεται να συμφωνούν με αυτό το συμπέρασμα, αφού στο πείραμά τους η προσθήκη 1 mg/L αναχαιτίσε πλήρως τη νιτροποιητική διαδικασία. Το ίδιο υποστήριξε και ο Mekuto (2004) σχετικά με τα AOB (ammonia oxidising bacteria). Οι Inglezakis et al. (2015) από την άλλη, πρόσθεσαν ακριβώς την ίδια συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου (0,85 mg/L) σε αντιδραστήρα batch και κατέληξαν στο γεγονός ότι η αναχαιτίση του sOUR είναι υψηλότερη σε σύγκριση με του sNUR και αυτή υψηλότερη από του sAUR. Πιο συγκεκριμένα, η αναχαιτίση των sOUR και sNUR είναι 85% και 50%, αντίστοιχα, σύμφωνα με τους Inglezakis et al. (2015) και 46% και 73%, αντίστοιχα, σύμφωνα με την παρούσα διπλωματική εργασία. Επίσης, η αναχαιτίση του sAUR ύστερα από προσθήκη 1 mg/L στον αντιδραστήρα batch προέκυψε 41% σύμφωνα με τους Inglezakis et al. (2015). Η αντίστοιχη αναχαιτίση για προσθήκη 0,85 mg/L προέκυψε 88% στην παρούσα διπλωματική εργασία. Τα παραπάνω συνοψίζονται στον Πίνακα 5.16 που ακολουθεί.

Πίνακας 5.16: Αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών, όπως προκύπτει από τους Inglezakis et al. (2015) και την παρούσα διπλωματική εργασία

	Inglezakis et al. (2015)	Παρούσα εργασία
sOUR	85%	46%
sNUR	50%	73%
sAUR	41%	88%

Σε ότι αφορά στον ρυθμό κατανάλωσης κυανίου, η Di Fabio (2012) παρατήρησε ότι αρχικά υπάρχει απότομη μείωση της συγκέντρωσής του στον αντιδραστήρα, λόγω της προσρόφησής του από τα κύτταρα των μικροοργανισμών. Στη συνέχεια, όμως, και υπό αερόβιες συνθήκες, μειώνεται ο αριθμός των διαθέσιμων για προσρόφηση κυττάρων, με αποτέλεσμα η κατανάλωση κυανίου να γίνεται με μικρότερο ρυθμό. Επίσης, η ίδια συγγραφέας ανέφερε ότι, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου, τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός απομάκρυνσής του. Τα ίδια συμπεράσματα προέκυψαν και από την παρούσα εργασία, τόσο για τις αερόβιες, όσο, όμως, και για τις ανοξικές συνθήκες. Οι ρυθμοί κατανάλωσης κυανίου που καταγράφονται στη διατριβή της Di Fabio (2012) είναι 6 – 11 μg CN/gr VSS/h για συγκεντρώσεις κυανίου 30, 50 και 140 μg/L. Αντίστοιχα, οι Fatone et al. (2009) αναφέρουν ρυθμούς κατανάλωσης 0,30 μg CN/gr VSS/h για συγκεντρώσεις κυανίου μικρότερες των 10 μg/L και ρυθμούς 150 – 450 μg CN/gr VSS/h για συγκεντρώσεις 50 – 300 μg/L. Από τη παρούσα διπλωματική εργασία προέκυψαν ρυθμοί κατανάλωσης κυανίου 14 – 39 μg FCN/gr VSS/h για συγκέντρωση κυανίου 0,85 mg/L ή 850 μg/L και 4,5 – 152 μg FCN/gr VSS/h για συγκέντρωση 8,5 mg/L ή 8500 μg FCN/L. Τόσο οι Fatone et al. (2009), όσο και η Di Fabio (2012) αναφέρονται σε αερόβιες συνθήκες και σε «εγκλιματισμένη» λάσπη. Επίσης, σε ότι αφορά στην παρούσα διπλωματική εργασία, στον Πίνακα 5.17 ως ρυθμός κατανάλωσης κυανίου υπό αερόβιες συνθήκες θεωρήθηκε το άθροισμα των αντίστοιχων ρυθμών που προέκυψαν από τα sAUR και τα sOUR. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων φαίνεται η διαφορά που υπάρχει στους ρυθμούς, λόγω του «εγκλιματισμού» της βιομάζας στην παρουσία τοξικών ενώσεων, όπως το κυάνιο. Έτσι, στην εγκλιματισμένη βιομάζα των Fatone et al. (2009) και για αρχική συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου μικρότερη των 850 μg/L, ο ρυθμός κατανάλωσης κυανίου προέκυψε πολύ μεγαλύτερος σε σύγκριση με αυτόν της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, όσον αφορά στην αναχαίτιση που παρατηρείται μεταξύ της μη εγκλιματισμένης και της εγκλιματισμένης σε κυανιούχα απόβλητα βιομάζας, οι Han et L. (2014) ανέφεραν ότι στις 75 ημέρες λειτουργίας του συστήματος MBR που παρακολουθούσαν, ο περιορισμός της αναχαίτισης ήταν εμφανής. Η συγκέντρωση ολικού κυανίου στην είσοδο του συστήματος που μελέτησαν κυμάνθηκε από 1,2 έως 9,6 mg/L. Από την παρούσα διπλωματική εργασία

προέκυψε ότι, για εισερχόμενη συγκέντρωση κυανίου 0,941 mg/L, το πιλοτικό σύστημα MBR τείνει να σταθεροποιηθεί στις 36 ημέρες λειτουργίας του.

Πίνακας 5.17: Ρυθμός κατανάλωσης κυανίου, όπως προκύπτει από βιβλιογραφικές πηγές και την παρούσα διπλωματική εργασία

Συνθήκες στον αντιδραστήρα	Αρχική [CN] (μg/L)	Ρυθμός κατανάλωσης CN (μg/gr VSS/h)	Πηγή
Αερόβιες	<10	0,30	Fatone et al. (2009)
	30, 50 και 140	6 – 11	Di Fabio (2012)
	50 – 300	150 – 450	Fatone et al. (2009)
	850	68,7	Παρούσα διπλωματική εργασία
	8500	1245	Παρούσα διπλωματική εργασία
Ανοξικές	850	14,1	Παρούσα διπλωματική εργασία
	8500	140	Παρούσα διπλωματική εργασία

6. Συμπεράσματα

6.1 Συμπεράσματα από τη λειτουργία του πιλοτικού συστήματος MBR και τη δραστηριότητα της βιομάζας

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εξέταση του πιλοτικού συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) είναι:

- Το πιλοτικό σύστημα λειτούργησε συνολικά για 143 ημέρες, ενώ την 108^η ημέρα έγινε προσθήκη ελεύθερου κυανίου συγκέντρωσης 0,941 mg/L στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα. Στην έξοδο του MBR1 (αερόβιος αντιδραστήρας) η συγκέντρωση του κυανίου είχε μέση τιμή 0,120 mg/L και στην έξοδο του MBR2 (αερόβιος και ανοξικός αντιδραστήρας) 0,102 mg/L, παρουσιάζοντας μέση απομάκρυνση κυανίου 88,3% και 90,1%, αντίστοιχα.
- Η απομάκρυνση του κυανίου από το σύστημα MBR οφείλεται κυρίως στη βιοδιάσπαση του κυανίου. Συγκεκριμένα, η βιοαποδόμηση του ελεύθερου κυανίου ήταν το 87,5% του εισερχόμενου κυανίου στο MBR1 και 89,5% στο MBR2. Φαίνεται, δηλαδή, ότι στο σύστημα MBR όπου υπάρχει εναλλαγή αερόβιων – ανοξικών συνθηκών η βιοδιάσπαση του κυανίου είναι κάπως υψηλότερη.
- Το ποσοστό ελεύθερου κυανίου στην υγρή φάση του ανάμικτου υγρού είναι μεγαλύτερο από 55% και στους δύο βιοαντιδραστήρες, ενώ στη στερεή φάση η συγκέντρωση κυανίου του MBR2 είναι σχεδόν διπλάσια σε σύγκριση με του MBR1 (MBR1: 55 μg CN/gr SS και MBR2: 99 μg CN/gr SS στην αερόβια και 119 μg CN/gr SS στην ανοξική).
- Δεν παρατηρήθηκε πτητικοποίηση του ελεύθερου κυανίου από την επιφάνεια των βιοαντιδραστήρων MBR1 και MBR2.
- Από τα batch εργαστηριακά πειράματα παρακολούθησης δραστηριότητας της βιομάζας του συστήματος παρατηρήθηκε ότι ο μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης ελεύθερου κυανίου πραγματοποιείται υπό ανοξικές συνθήκες (NUR), δηλαδή στο MBR2. Ο ρυθμός αυτός είναι 9,84 μg FCN/gr VSS/h. Η εναλλαγή αερόβιων – ανοξικών συνθηκών φαίνεται να ευνοεί τη βιοαποδόμηση κυανίου. Στα πειράματα sOUR προέκυψαν χαμηλότεροι ρυθμοί κατανάλωσης κυανίου, συγκεκριμένα 1,29 μg FCN/gr VSS/h για το MBR1 και 0,50 μg FCN/gr VSS/h για το MBR2. Εν κατακλείδι, το ελεύθερο κυάνιο φαίνεται να καταναλώνεται με υψηλότερο ρυθμό υπό ανοξικές συνθήκες, σε σύγκριση με τις αερόβιες συνθήκες.
- Σε ότι αφορά στους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, η συνολική απομάκρυνση COD και στις δυο γραμμές επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος MBR ήταν 97% για τη χρονική περίοδο πριν την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα. Το αντίστοιχο ποσοστό για τη χρονική περίοδο μετά την προσθήκη κυανίου ήταν 98%.

Επομένως, και οι δυο γραμμές επεξεργασίας ήταν το ίδιο αποτελεσματικές ως προς την απομάκρυνση ολικού COD, ενώ η προσθήκη κυανίου στην είσοδο δεν επηρέασε καθόλου την απόδοση αυτή.

- Από τα πειράματα της δραστηριότητας της αερόβιας ετεροτροφικής βιομάζας προέκυψε ότι ο μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου (sOUR) αναχαιτίσθηκε κατά 26% στο MBR1, εξαιτίας της προσθήκης 0,941 mg/L ελεύθερου κυανίου (από 15,7 σε 11,7 mg DO/gr VSS/h). Στο ίδιο ποσοστό αναχαιτίσθηκε και ο ενδογενής ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου του MBR1. Η αναχαιτίση του sOUR για το MBR2 ήταν μόνο 9,7% (από 12,4 σε 11,2 mg DO/gr VSS/h), ενώ ο ενδογενής ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου παρέμεινε αμετάβλητος.
- Στη γραμμή επεξεργασίας MBR1, παρόλο που δεν υπήρχε ανοξικός αντιδραστήρας, τα ισοζύγια μάζας έδειξαν ότι πραγματοποιείται κάποια απονιτροποίηση. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη μικρού χώρου στην αερόβια δεξαμενή, όπου ο αερισμός ήταν ανεπαρκής. Η απομάκρυνση ολικού αζώτου πριν την προσθήκη κυανίου στην είσοδο ήταν 54,1%, ενώ μετά την προσθήκη κυανίου 44,8% (μείωση 17%). Η απομάκρυνση αζώτου από το MBR1 μειώθηκε λόγω της παρουσίας κυανίου. Αντίστοιχα, στο MBR2 η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση ολικού αζώτου ήταν 59,5% πριν την προσθήκη κυανίου και 52,0% μετά (μείωση 13%).
- Η απόδοση των δύο γραμμών επεξεργασίας του πιλοτικού συστήματος MBR ως προς την απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου δεν εμφάνισε σημαντική μεταβολή μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα και κυμάνθηκε από 97,5% έως 99,6%.
- Έπειτα από την προσθήκη κυανίου, η απόδοση του MBR1 ως προς την απομάκρυνση οργανικού αζώτου μειώθηκε κατά 66% (από 85,3% σε 28,9%) και του MBR2 κατά 80% (από 64,5% σε 12,7%). Συγκεκριμένα, πριν την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα, η συγκέντρωση οργανικού αζώτου σε αυτά ήταν 37 mg/L, ενώ στην έξοδο του MBR1 5,8 mg/L και του MBR2 22 mg/L. Μετά την προσθήκη κυανίου, η συγκέντρωση οργανικού αζώτου στην είσοδο ήταν 29 mg/L και στην έξοδο του MBR1 14 mg/L και του MBR2 27 mg/L. Έτσι, φαίνεται ότι η μείωση της απόδοσης του πιλοτικού MBR ως προς την απομάκρυνση ολικού αζώτου οφείλεται στην παρουσία σημαντικών συγκεντρώσεων οργανικού αζώτου στην έξοδο έπειτα από την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα.
- Από τα batch πειράματα της δραστηριότητας της βιομάζας των δύο γραμμών επεξεργασίας προέκυψε το συμπέρασμα ότι η νιτροποίηση στο MBR1 αναχαιτίσθηκε κατά 32% (από 1,30 σε 0,88 mg N/gr VSS/h) και στο MBR2 κατά 18% (από 1,09 σε 0,90 mg N/gr VSS/h). Σημειώνεται ότι τα παραπάνω ποσοστά είναι σε όρους νιτρικού αζώτου. Αντίθετα με τη νιτροποίηση, η απονιτροποίηση αυξήθηκε κατά 10%, ύστερα από την προσθήκη ελεύθερου κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα,

επιβεβαιώνοντας και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το ισοζύγιο στο πιλοτικό σύστημα. Συγκεκριμένα, από 4,60 mg N/gr VSS/h αυξήθηκε σε 5,06 mg N/gr VSS/h.

- Από τα αποτελέσματα των μικροβιολογικών αναλύσεων FISH προέκυψε η ύπαρξη σημαντικών πληθυσμών Eubacteria (α -, β - και γ - Proteobacteria) και Archaea, στο ίδιο ποσοστό (περίπου 15%), και στις δύο γραμμές επεξεργασίας. Επίσης, προέκυψε μικρός πληθυσμός των βακτηρίων *Pseudomonas spp.* στα MBR1 και MBR2. Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο γραμμών προέκυψε λόγω της παρουσίας των *Bacillus spp.* στη γραμμή MBR2, σε ποσοστό 23% του συνολικού βακτηριακού πληθυσμού. Αντίθετα, στο MBR1 το ποσοστό των *Bacillus spp.* ήταν μόνο 8%. Οι *Bacillus spp.* είναι μικροοργανισμοί οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να διασπών βιολογικά το κυάνιο και, επομένως, να βελτιώνουν τη λειτουργία MBR σε σχέση με την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις κυανίου.
- Μετά την προσθήκη κυανίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα ο ρυθμός έμφραξης των μεμβρανών δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή, τόσο στο σύστημα μεμβρανών κοίλων ινών (MBR1), όσο και στο σύστημα επίπεδων μεμβρανών (MBR2).

Από τα batch πειράματα μέτρησης της αναχαίτισης του ελεύθερου κυανίου σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα αστικών αποβλήτων προκύπτουν τα εξής:

- Η νιτροποιητική ικανότητα των μικροοργανισμών στον βιοαντιδραστήρα που περιείχε μηδενική συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου είχε μέγιστο ρυθμό από 2,60 – 3,23 mg NO_x-N/gr VSS/h, με μέση τιμή 2,92 mg NO_x-N/gr VSS/h. Μετά την προσθήκη 0,85 mg/L ελεύθερου κυανίου, ο μέσος ρυθμός της μέγιστης νιτροποιητικής ικανότητας των βακτηρίων μειώθηκε στα 0,362 mg NO_x-N/gr VSS/h. Αναχαιτίστηκε, δηλαδή, κατά 88%, με ποσοστά αναχαιτίσεων που κυμάνθηκαν από 80,5% έως 98,3%. Αντίστοιχα, μετά την προσθήκη 8,5 (mg/L) ελεύθερου κυανίου, η αναχαίτιση ήταν σχεδόν πλήρης (97%), με μέση τιμή του ρυθμού νιτροποίησης 0,094 mg NO_x-N/gr VSS/h και ποσοστά αναχαίτισης που κυμάνθηκαν από 83,8% έως 97,2%.
- Η απονιτροποιητική ικανότητα των ετεροτροφικών βακτηρίων προσδιορίστηκε μεταξύ 7,80 και 8,99 mg NO₃-N/gr VSS/h, με μέση τιμή 8,35 mg NO₃-N/gr VSS/h. Ο ρυθμός αυτός μειώθηκε σε 2,27 mg NO₃-N/gr VSS/h μετά την προσθήκη ελεύθερου κυανίου σε συγκέντρωση 0,85 mg/L στον batch αντιδραστήρα. Η μείωση αυτή αντιστοιχεί σε αναχαίτιση 73%, ενώ τα ποσοστά αναχαίτισης κυμάνθηκαν μεταξύ 70,6% και 74,6%. Η προσθήκη 8,5 mg/L ελεύθερου κυανίου επέφερε στην απονιτροποιητική ικανότητα των μικροοργανισμών αναχαίτιση από 88,6% έως 99,2% μέση τιμή 94%, με μέσο μέγιστο ρυθμό απονιτροποίησης 0,516 mg NO₃-N/gr VSS/h.

- Από τις δοκιμές δραστηριότητας sOUR προέκυψε ότι ο μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου κυμάνθηκε μεταξύ 9,71 και 15,5 mg DO/gr VSS/h, με μέση τιμή 12,2 mg DO/gr VSS/h. Ύστερα από προσθήκη 0,85 mg/L ελεύθερου κυανίου, οι τιμές του ρυθμού μέγιστης κατανάλωσης οξυγόνου μειώθηκαν κατά 46% (ποσοστά από 21,3% - 64,6%), με μέσο μέγιστο ρυθμό 6,59 mg DO/gr VSS/h. Η αντίστοιχη αναχαίτιση λόγω της προσθήκης 8,5 mg/L ελεύθερου κυανίου προέκυψε 71% (ποσοστά αναχαίτισης 49,4% - 81,7%), με μέση τιμή μέγιστου ρυθμού 3,60 mg DO/gr VSS/h.
- Σε αντίθεση με την υψηλή αναχαίτιση που προκάλεσαν οι συγκεντρώσεις των 0,85 και 8,5 mg/L ελεύθερου κυανίου στον μέγιστο ρυθμό κατανάλωσης οξυγόνου της αερόβιας ετεροτροφικής βιομάζας, η ενδογενής κατανάλωση οξυγόνου αναχαιτίστηκε μόλις 4,6% για συγκέντρωση 0,85 mg FCN/L και 18% για συγκέντρωση 8,5 mg FCN/L.

Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων εγκλιματισμένης βιομάζας σε κυανίο του πιλοτικού συστήματος και των batch δοκιμών τοξικότητας σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα με προσθήκη 0,85 mg FCN/L φαίνεται ότι:

- Στη μη εγκλιματισμένη βιομάζα υπήρξε αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών, με τη μέγιστη να παρατηρείται στους αυτοτροφικούς αερόβιους μικροοργανισμούς. Τη μικρότερη αναχαίτιση, η οποία είναι στατιστικά μη αξιόλογη, παρουσιάζει η ενδογενής αναπνοή.
- Ο ρυθμός νιτροποίησης βελτιώνεται στην εγκλιματισμένη βιομάζα, με την αναχαίτισή του από 88% σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα να μειώνεται σε 18% στο σύστημα.
- Η προσθήκη 0,941 mg/L ελεύθερου κυανίου δεν αναχαιτίζει την απονιτροποίηση σε εγκλιματισμένη βιομάζα του MBR.
- Η μικροσκοπική εξέταση με FISH έδειξε ότι στο πιλοτικό σύστημα MBR2 υπάρχει σημαντικά υψηλότερο ποσοστό *Bacillus spp.* (23%, έναντι 8% στο MBR1). Οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί έχουν τη δυνατότητα να διασπούν το κυανίο. Πιθανότατα η υψηλότερη απομάκρυνση κυανίου στο MBR2 οφείλεται στο υψηλότερο ποσοστό των μικροοργανισμών αυτών.
- Η απόδοση του MBR1 ως προς την απομάκρυνση οργανικού αζώτου μειώθηκε κατά 66% και του MBR2 κατά 80%. Συγκεκριμένα, πριν την προσθήκη κυανίου στα υγρά απόβλητα, η συγκέντρωση οργανικού αζώτου σε αυτά ήταν 37 mg/L, ενώ στην έξοδο του MBR1 5,8 mg/L και του MBR2 22 mg/L. Μετά την προσθήκη κυανίου, η συγκέντρωση οργανικού αζώτου στην είσοδο ήταν 29 mg/L και στην έξοδο του MBR1 14 mg/L και του MBR2 27 mg/L. Η μείωση της απομάκρυνσης οργανικού αζώτου στο πιλοτικό MBR οφείλεται στην αναχαίτιση της υδρόλυσης του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο, εξαιτίας της τοξικής επίδρασης του κυανίου στην αερόβια αυτοτροφική βιομάζα.

6.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Προκειμένου να προκύψουν σαφέστερα και πιο ευρεία συμπεράσματα σχετικά με την βιοαποδόμηση ελεύθερου κυανίου σε βιοαντιδραστήρα MBR, μπορούν να διερευνηθούν:

- Ο πιθανός σχηματισμός ισχυρότερων συμπλόκων του κυανίου με μέταλλα, εκτός των WAD. Για το λόγο αυτό κρίνεται αναγκαίο να προσδιορίζεται πειραματικά η συγκέντρωση ολικού κυανίου στο πιλοτικό σύστημα.
- Τα συγκεκριμένα είδη *Bacillus spp.* που αναπτύχθηκαν στον βιοαντιδραστήρα MBR2.
- Η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων ελεύθερου κυανίου στην είσοδο του πιλοτικού συστήματος MBR και η παρακολούθηση των χημικών και μικροβιολογικών παραμέτρων του.
- Η προσθήκη συγκέντρωσης 1 mg/L κυανίου σε άλλη μορφή (όχι ελεύθερο), για παράδειγμα θειοκυανιούχων ή ισχυρών συμπλόκων του κυανίου με μέταλλα.

Βιβλιογραφία

www.chem.uoa.gr (http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_HCN.htm)

www.cyanidecode.org (<http://www.cyanidecode.org/cyanide-facts/sample-analysis>)

www.novamem.com (<http://www.novamem.com/services-2/>)

ΚΥΑ Υ2/2600/2001, ΦΕΚ 892^B/11-7-2001

ΚΥΑ 46399/4352/1986, ΦΕΚ 438^B/3-7-1986

Οδηγία 98/83/ΕΚ, Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης

ΠΔ 51/2007, ΦΕΚ 54^A/8-3-2007)

Μαλαμής Σ. Α., *Βιολογική Επεξεργασία Λυμάτων με Χρήση Μεμβρανών*, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα, 2009

Τριανταφυλλίδης Γ., Η Παραγωγή Χρυσού με Κυάνωση Πετρωμάτων στη Μακεδονία και τη Θράκη: Μία Βιομηχανική Ανάπτυξη Καίρια Αντίθετη με το Πνεύμα της Βιώσιμης Ανάπτυξης, Εισήγηση, *Ημερίδα ΤΕΕ: Σύγχρονες Εξελίξεις και Προοπτικές του Κλάδου Μεταλλευτικής και Μεταλλουργίας*, Περιφερειακό Τμήμα Θράκης Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας, 2003 (http://library.tee.gr/digital/m1915/m1915_triantafilidis.pdf)

Χατζηγιάννου Θ. Π., *Ποιοτική Ανάλυση και Χημική Ισορροπία*, Αθήνα, 1972

Adjei M. D. & Ohta Y., Purification and Properties of a Cyanide – Degrading Enzyme from Burkholderia cepacia strain C-3, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Volume 16, Pages 171 – 175, 2000

Ahmed Z., Cho J., Lim B. R., Song K. G. & Ahn K.-H., Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, Volume 287, Issue 2, Pages 211 – 218, 2007

Aimar P., Meireles M. & Sanchez V., A contribution to the translation of retention curves into pore size distributions for sieving membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 54, Issue 3, Pages 321 – 338, 1990

Aimar P., Baklouti S. & Sanchez V., Membrane – Solute Interactions: Influence on Pure Solvent Transfer During Ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, Volume 29, Pages 207 – 224, 1986

Aimar P. & Sanchez V., A Novel Approach to Transfer Limiting Phenomena during Ultrafiltration of Macromolecules, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Volume 25, Pages 789 – 798, 1986

- Akcil A., Karahan A. G., Ciftci H. & Sagdic O., Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas* sp.), *Minerals Engineering*, Volume 16, Pages 643 – 649, 2003
- Al-Zoubi H., Hilal N., Darwish N. A., Mohammad A. W., Rejection and Modelling of Sulphate and Potassium Salts by Nanofiltration Membranes: Neural Network and Spiegler–Kedem model, *Desalination*, Volume 206, Pages 42 – 60, 2007
- Andreadakis A. D., Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Floc, *Water Research*, Volume 27, Issue 12, Pages 1707 – 1714, 1993
- Ang W. S., Lee S. & Elimelech M., Chemical and physical aspects of cleaning of organic fouled reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 272, Issue 1, Pages 198 – 210, 2006
- Annachatre A. P. & Amornkaew A., Toxicity and degradation of cyanide in batch methanogenesis, *Environmental Technology*, Volume 21, Pages 135 – 145, 2000
- Atkinson A., Bacterial cyanide detoxification, *Biotechnology and Bioengineering*, Volume 17, Pages 457 – 460, 1975
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), *Toxicological Profile for Cyanide*, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, 2006 (<http://www.atsdr.cdc.gov>)
- Babu G. R. V., Wolfram J. H. & Chatpatwala K. D., Conversion of sodiumcyanide to carbon dioxide and ammonia by immobilised cells of *Pseudomonas putida*, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Volume 9, Pages 235 – 238, 1992
- Bacchin P., Aimar P. & Field R. W., Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, *Journal of Membrane Science*, Volume 281, Issues 1 – 2, Pages 42 – 69, 2006
- Bae T. H. & Tak T. M., Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor, *Journal of Membrane Science*, Volume 264, Pages 151 – 160, 2005
- Bae T. H., Han S. S. & Tak T. M., Membrane Sequencing Batch Reactor System for the Treatment of Dairy Industry Wastewater, *Process Biochemistry*, Volume 39, Issue 2, Pages 221 – 231, 2003
- Barclay M., Hart A., Knowles C. J., Meeussen J. C. L. & Tett V. A., Biodegradation of metal cyanides by mixed and pure cultures of fungi, *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 22, Pages 223 – 231, 1998
- Barros S. T. D., Nadrade C. M. G., Mendes E. S. & Peres L., Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, Volume 215, Pages 213 – 224, 2003

- Bartlett M., *Chemical Cleaning of Fouled Membrane Systems*, Ph.D Thesis, Chemical Engineering Department, University of Bath, Bath, 1998
- Bartlett M., Bird M. R. & Howell J. A., An Experimental Study for the Development of a Qualitative Membrane Cleaning Model, *Journal of Membrane Science*, Volume 105, Pages 147 – 157, 1995
- Basheer S., Kut O.M., Prenosil J.E.& Bourne J.R., Kinetics of enzymatic degradation of cyanide, *Biotechnology and Bioengineering*, Volume 39, Pages 629 – 634, 1992
- Baxter J & Cummings S., The Current Applications of Microorganism in the Bioremediation of Cyanide Contamination, *Antonie van Leeuwenhoek*, Volume 90, Pages 1 – 17, 2006
- Belfort G.; Davis R. H. & Zydney A. L., The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, Volume 96, Issues 1 – 58, 1994
- Bian R., Yamamoto K. & Watanabe Y., *The Effect of Shear Rate on Controlling the Concentration Polarization and Membrane Fouling*, Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Volume 1, Pages 421 – 432, 2000
- Bird M. R. & Bartlett M., Measuring and Modelling Flux Recovery during the Chemical Cleaning of MF Membranes for the Processing of Whey Protein Concentrate, *Journal of Food Engineering*, Volume 53, Pages 143 – 152, 2002
- Botz M. M., T. I. Mudder and A. U. Akcil, *Developments in Gold Ore Processing*, Chapter 6.2.1, Pages 672 – 802 (1027 Pages), Elsevier, Amsterdam, 2005
- Botz M. M., *Overview of Cyanide Treatment Methods*, Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., Pages 28-30, London UK, 2001
- Bouhabila E. H., Aim R. B. & Buisson H., Fouling Characterisation in Membrane Bioreactors, *Separation and Purification Technology*, Volume 22 – 23, Pages 123 – 132, 2001
- Bowen W. R., Calvo J. I. & Hernandez A., Steps of Membrane Blocking in Flux Decline during Protein Microfiltration, *Journal of Membrane Science*, Volume 101, Pages 153 – 165, 1995
- Bowen W. R., Kingdon R. S. & Saubuni H. A. M., Electrically enhanced separation processes: The basis of in situ intermittent electrolytic membrane cleaning (IEMR) and in situ electrolytic membrane restoration (IEMR), *Journal of Membrane Science*, Volume 40, Pages 219 – 229, 1989
- Brookes A., Jefferson B., Guglielmi G. & Judd S.J., Sustainable flux fouling in a membrane bioreactor: Impact of flux and MLSS, *Separation Science and Technology*, Volume 41, Issue 7, Pages 1279 – 1291, 2006

- Brujin I. D., Venegas A. & Borquez R., Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality, *Desalination*, Volume 148, Pages 131 – 136, 2002
- Campos M. G., Pereira P. & Roseiro J. C., Packed-bed reactor for the integrated biodegradation of cyanide and formamide by immobilised *Fusarium oxysporum* CCMI 876 and *Methylobacterium* sp. RXM CCMI 908, *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 38, Pages 848 – 854, 2006
- Caldin E., *Mechanisms of Fast Reaction in Solution*, IOS Press, Amsterdam (The Netherlands), Pages 51 – 52, 2001
- Capannelli G., Bottino A., Gekas V. & Trägårdh G., Protein fouling behaviour of Ultrafiltration membranes prepared with varying degrees of hydrophilicity, *Process Biochemistry International*, Volume 25, Issue 6, Pages 221 – 224, 1990
- Castric P. A. & Strobel G. A., Cyanide metabolism by *Bacillus megaterium*, *Journal of Biological Chemistry*, Volume 244, Pages 4089 – 4094, 1969
- Chae S. R., Ahn Y. T., Kang S. T. & Shin H. S., Mitigated membrane fouling in a vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR), *Journal of Membrane Science*, Volume 280, Issues 1 – 2, Pages 572 – 581, 2006
- Chai X., Kobayashi T. & Fujii N., Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment, *Separation and Purification Technology*, Volume 15, Pages 139 – 146, 1999
- Chang J. S., Chang C. Y., Chen A. C., Erdei L. & Vigneswaran S., Long-term operation of submerged membrane bioreactor for the treatment of high strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) wastewater: effect of hydraulic retention time, *Desalination*, Volume 191, Issues 1 – 3, Pages 45 – 51, 2006
- Chang I. S. & Kim S. N., Wastewater treatment using membrane filtration - Effect of biosolids concentration on cake resistance, *Process Biochemistry*, Volume 40, Issues 3 – 4, Pages 1307 – 1314, 2005
- Chang S. & Fane A. G., Filtration of biomass with laboratory-scale submerged hollow fibre modules - Effect of operating conditions and module configuration, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 77, Issue 9, Pages 1030 – 1038, 2002
- Chang I. S., Lee C. H. & Ahn K. H., Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system: The effect of floc structure on membrane fouling, *Separation Science and Technology*, Volume 34, Issue 9, Pages 1743 – 1758, 1999
- Chang I. S. & Lee C. H., Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system - The effect of physiological states of

- activated sludge on membrane fouling, *Desalination*, Volume 120, Issue 3, Pages 221 – 233, 1998
- Chapatwala K. D., Babu G. R. V., Vijaya O. K., Kumar K. P. & Wolfram J. H., Biodegradation of cyanides, cyanates and thiocyanates to ammonia and carbon dioxide by immobilised cells of *Pseudomonas putida*, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Volume 20, Pages 28 – 33, 1998
- Chen C. Y., Kao C. M. & Chen S. C., Application of *Klebsiella oxytoca* immobilized cells on the treatment of cyanide wastewater, *Chemosphere*, Volume 71, Pages 133 – 139, 2008
- Chen J. P., Kim S. L. & Ting Y. P., Optimization of Membrane Physical and Chemical Cleaning by a Statistically Designed Approach, *Journal of Membrane Science*, Volume 219, Pages 27 – 45, 2003
- Cheng T.W. & Wu J.G., Modified Boundary Layer Resistance Model for Membrane Ultrafiltration, *Journal of Science and Engineering*, Volume 4, Pages 111 – 117, 2001
- Cho J., Song K. G., Hyup Lee S. & Ahn K. H., Sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) pilot plant for advanced wastewater treatment, *Desalination*, Volume 178, Issues 1 – 3, Pages 219 – 225, 2005a
- Cho J., Song, K. G. & Ahn K. H., The activated sludge and microbial substances influences on membrane fouling in submerged membrane bioreactor: unstirred batch cell test, *Desalination*, Volume 183, Issues 1 – 3, Pages 425 – 429, 2005b
- Cho J., Song K.G., Yun H., Ahn K.H., Kim J.Y. & Chung T.H., Quantitative analysis of biological effect on membrane fouling in submerged membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, Volume 51, Issues 6 - 7, Pages 9 – 18, 2005c
- Choe T. B., Masse P., Verdier A. & Clifton M. J., Membrane Fouling in the Ultrafiltration of Polyelectrolyte Solutions: Polyacrylic Acid and Bovine Serum Albumin, *Journal of Membrane Science*, Volume 26, Pages 17 – 30, 1986
- Choi H., Zhang K., Dionysiou D. D., Oerther D. B. & Sorial G. A., Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, Volume 45, Issue 1, Pages 68 – 78, 2005
- Chua H. C., Arnot T. C. & Howell J. A., Controlling Fouling in Membrane Bioreactors Operated with a Variable Throughput, *Desalination*, Volume 149, Issues 1 – 3, Pages 225 – 229, 2002
- Cicek N., Franco J. P., Suidan M. T., Urbain V. & Manem J., Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated

Sludge System in the Treatment of Wastewater Containing High Molecular Weight Compounds, *Water Environment Research*, Volume 71, Issue 1, Pages 64 – 70, 1999

Cipollone R., Bigotti M. G., Frangipani E. Ascenzi P. & Visca P., Characterization of a rhodanese from the cyanogenic bacterium *Pseudomonas aeruginosa*, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, Volume 325, Pages 85 – 90, 2004

Cluness M. J., Turner P. D., Clements E., Brown D. T. & Reilly C., Purification and Properties of Cyanide Hydratase from *Fusarium Lateritium* and Analysis of the Corresponding Chy 1 Gene, *Journal of General Microbiology*, Volume 139, Pages 1807 – 1815, 1993

Costa A. R., de Pinho M. N. & Elimelech M., Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, Volume 281, Issues 1 – 2, Pages 716 – 725, 2006

Cui Z. F., Chang S. & Fane A. G., The use of gas bubbling to enhance membrane processes, *Journal of Membrane Science*, Volume 221, Issues 1 – 2, Pages 1 – 35, 2003

Daigger G. T. & Sadick T. E., Evaluation of Methods to Detect and Control Nitrification Inhibition with Specific Application to Incinerator Flue-gas Scrubber Water, *Water Environment Resources*, Volume 70, Issue 7, Pages 1248 – 1257, 1998

Dash R. R., A. Gaur and C. Balomajumder, Cyanide in Industrial Wastewaters and its Removal: A Review on Biotreatment, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 163, Pages 1 – 11, 2009

Dash R. R., Majumderbalo C. & Kumar A., Cyanide Removal by combined adsorption and biodegradation process, *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, Volume 3, Issue 2, Pages 91 – 96, 2006

Defrance L., Jaffrin M.Y., Gupta B., Paullier P. & Geaugey V., Contribution of Various Constituents of Activated Sludge to Membrane Bioreactor Fouling, *Bioresource Technology*, Volume 73, Issue 2, Pages 105 – 112, 2000

Defrance L. & Jaffrin M. Y., Comparison Between Filtrations at Fixed Transmembrane Pressure and Fixed Permeate Flux: Application to a Membrane Bioreactor Used for Wastewater Treatment, *Journal of membrane Science*, Volume 152, Issue 2, Pages 203 – 210, 1999a

Defrance L. & Jaffrin M.Y., Reversibility of fouling formed in activated sludge filtration, *Journal of Membrane Science*, Volume 157, Issue 1, Pages 73 – 84, 1996b

Di Fabio S., *Membrane Bioreactors for Advanced Treatment of Wastewaters from a Large Petrochemical Industrial Area*, Ph.D Thesis, Dipartimento di Biotecnologie, Universita' Degli Studi di Verona, Italy, 2012

- Drews A., Mante J., Iversen V., Vocks M., Lesjean B. & Kraume M., Impact of ambient conditions on SMP elimination and rejection in MBRs, *Water Research*, Volume 41, Issue 17, Pages 3850 – 3858, 2007
- Dubey S. K. and D. S. Holmes, Biological Cyanide Destruction Mediated by Microorganisms, *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, Volume 11, Pages 257 – 265, 1995
- Ducom G., Puech F. P. & Cabassud C., Air sparging with flat sheet nanofiltration: a link between wall shear stresses and flux enhancement, *Desalination*, Volume 145, Issues 1 – 3, Pages 97 – 102, 2002
- Dumestre A., Chone T., Portal J. & Berthelin J., Cyanide degradation under alkaline conditions by a strain of *Fusarium solani* isolated from contaminated soils, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 63, Pages 2729 – 2734, 1997
- Duriyabunleng H., Petmune J. & Muangnapoh C., Effects of the Ultrasonic waves on microfiltration in plate and frame module, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Volume 34, Pages 985 – 989, 2001
- Dursun A. Y., Alik A. C. & Aksu Z., Degradation of ferrous (II) cyanide complex ion by *Pseudomonas fluorescens*, *Process Biochemistry*, Volume 34, Pages 901 – 908, 1999
- Ebbs S., Biological Degradation of Cyanide Compounds, *Current Opinion in Biotechnology*, Volume 15, Pages 231 – 236, 2004
- Elimelech M. & Bhattacharjee S., A Novel Approach for Modeling Concentration Polarization in Crossflow Membrane Filtration based on the Equivalence of Osmotic Pressure Model and Filtration Theory, *Journal of Membrane Science*, Volume 145, Pages 223 – 241, 1998
- Evans P. J., *Membrane – Solute – Cleaning Agent Interaction During the Ultrafiltration of Black Tea Liquor*, Ph.D Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Bath, Bath, 2008
- Evenblij H., *Filtration Characteristics in Membrane Bioreactors*, Ph.D. Thesis, Delft Technical University, Delft, 2006
- Ezzi-Mufaddal I. & Lynch J. M., Biodegradation of cyanide by *Trichoderma* spp. and *Fusarium* spp., *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 36, Pages 849 – 854, 2005
- Fan F., *Fouling mechanisms and control strategies for improving membrane bioreactor processes*, University of Guelph, Ph.D Thesis, 2005
- Fan F. S. & Zhou H. D., Interrelated effects of aeration and mixed liquor fractions on membrane fouling for submerged membrane bioreactor process in wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*, Volume 41, Issue 7, Pages 2523 – 2528, 2007

- Fan F., Zhou H. & Husain H., Use of chemical coagulants to control fouling potential for wastewater membrane bioreactor processes, *Water Environment Research*, Volume 79, Issue 9, Pages 952 – 957, 2007
- Fan F., Zhou H. & Husain H., Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes, *Water Research*, Volume 40, Issue 2, Pages 205 – 212, 2006
- Fane A. G., Yeo A., Law A., Parameshwaran K., Wicaksana F. & Chen, V., Low pressure membrane processes – doing more with less energy, *Desalination*, Volume 185, Issues 1 – 3, Pages 159 – 165, 2005
- Fang H. H. P. & Shi X., Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge, *Journal of Membrane Science*, Volume 264, Issues 1 – 2, Pages 161 – 166, 2005
- Fane A. G. & Fell C. J. D., A Review of Fouling and Fouling Control in Ultrafiltration, *Desalination*, Volume 62, Pages 117-136, 1987
- Fatone F., S. Di Fabio, F. Aulenta, M. Majone, A. Tapparo, F. Cecchi, G. Vecchiato, M. Busetto, Removal and fate of total and free cyanide treating real low loaded petrochemical wastewater in a pilot membrane bioreactor (MBR), *Chemical Engineering Transactions*, Volume 17, Pages 215-220, 2009
- Field R. W., Wu D., Howell J. A. & Gupta B. B., Critical flux concept for microfiltration fouling, *Journal of Membrane Science*, Volume 100, Issue 3, Pages 259 – 272, 1995
- Figueira M. M., Ciminelli V. S. T., Andrade de M. C. & Linardi V. R., Cyanide degradation by an Escherichia coli strain, *Canadian Journal of Microbiology*, Volume 42, Pages 519 – 523, 1996
- Flemming H. C. & Wingender J., Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs), Part I, Structural and ecological aspects, *Water Science & Technology*, Volume 43, Issue 6, Pages 1 – 8, 2006
- Foley G., A review of factors affecting filter cake properties in dead-end microfiltration of microbial suspensions, *Journal of Membrane Science*, Volume 274, Pages 38 – 46, 2005
- Fox J. T., Brandriff C. J. & Bott C. B., *Assessing the Potential for Nitrification Inhibition at Wastewater Treatment Facilities as a Result of Zinc Orthophosphate Addition to Potable Water Distribution Systems*, Proceedings of the Water Environmental Federation (WEF), Session 81 through Session 94, Pages 6593 – 6622, 2006
- Franken A. C. M., *Prevention and Control of Membrane Fouling: Practical Implications and Examining Recent Innovations*, Membraan Applicatie Centrum Twente b.v., 2009 (www.ispt.eu/media/CS-01-02-Final-report-Prevention-and-reduction-of-membrane-fouling.pdf)

- Fry W. E. & Mills R. L., Cyanide Degradation by an Enzyme from *Stemphyllum loti*, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Volume 161, Pages 468 – 474, 1972
- Gander M., Jefferson B. & Judd S., Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations, *Separation and Purification Technology*, Volume 18, Issue 2, Pages 119 – 130, 2000a
- Gantzer C. J. & Maier W. J., *Biological degradation of cyanide by nitrogen-fixing Cyanobacteria*, EPA/600/S2-90/34, risk reduction engineering laboratory, Cincinnati, O.H., 1990
- Gekas V., Trägårdh G., Capannelli C. & Bottino A., Correlation of Direct Porosimetric Data and performance of Ultrafiltration membranes, *Process Biochemistry International*, Volume 25, Issue 4, Pages 111 – 116, 1990
- Geng Z. & Hall E.R., A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes, *Water Research*, Volume 41, Issue 19, Pages 4329 – 4338, 2007
- Gerardi M., *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process*, Wastewater Microbiology Series, Environmental Protection Magazine Series, Wiley Interscience: John Wiley and Sons Inc. Publication, New York, 2002
- Germain E., Stephenson T. & Pearce P., Biomass characteristics and membrane aeration: Toward a better understanding of membrane fouling in submerged membrane bioreactors (MBRs), *Biotechnology and Bioengineering*, Volume 90, Issue 3, Pages 316 – 322, 2005
- Gernaey K., Maffei D., Vanrolleghem P. & Verstraete W., A New pH-Based Procedure to Model Toxic Effects on Nitrifiers in Activated Sludge, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 74, Pages 679 – 687, 1999
- Gunder B., *The Membrane-coupled Activated Sludge Process in Municipal Wastewater Treatment*, Technomic Publishing Co., Lancaster PA, 2001
- Gunder B. & Krauth K., Replacement of secondary clarification by membrane separation - results with plate and hollow fibre modules, *Water Science and Technology*, Volume 38, Issues 4 – 5, Pages 383 – 393, 1999
- Gurbuz F., Ciftci H. & Akcil A., Biodegradation of Cyanide Containing Effluents by *Scenedesmus Obliquus*, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 162, Pages 74 – 79, 2009
- Hai F. I., Yamamoto K. & Fukushi K., Different fouling modes of submerged hollow-fiber and flat-sheet membranes induced by high strength wastewater with concurrent biofouling, *Desalination*, Volume 180, Issues 1 – 3, Pages 89 – 97, 2005

- Han Y., Jin X., Wang F., Liu Y. & Chen X., Successful Startup of a Full – Scale Acrylonitrile Wastewater Biological Treatment Plant (ACN – WWTP) by Eliminating the Inhibitory Effects of Toxic Compounds on Nitrification, *Water Science & Technology*, Volume 69, Issue 3, Pages 553 – 559, 2014
- Han Y., Jin X., Wang F., Liu Y. & Chen X., Inhibitory Effect of Cyanide on Nitrification Process and its Eliminating Method in a Suspended Activated Sludge Process, *Environmental Science and Pollution Research*, Volume 21, Issue 4, 2013
- Han S. S., Bae T. H., Jang G. G. & Tak T. M., Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system, *Process Biochemistry*, Volume 40, Issue 7, Pages 2393 – 2400, 2005
- Hasar H., Kinaci C., Ünlü A., Togrul H. & Ipek U., Rheological properties of activated sludge in a SMBR, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 20, Issue 91, Pages 1 – 6, 2004
- He S. B., Xue G. & Kong H. N., Zeolite powder addition to improve the performance of submerged gravitation-filtration membrane bioreactor, *Journal of Environmental Sciences*, Volume 18, Issue 2, Pages 242 – 247, 2006
- He Y., Xu P., Li C. & Zhang B., High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor, *Water Research*, Volume 39, Issue 17, Pages 4110 – 4118, 2005
- Hoek E. M. V., Bhattacharjee S. & Elimelech M., Effect of membrane surface roughness on colloid-membrane DLVO interactions, *Langmuir*, Volume 19, Pages 4836 – 4847, 2003
- Hoek E. M. V. & Elimelech M., Cake-enhanced concentration polarization: a new fouling Mechanism for salt rejecting membranes, *Environmental Science and Technology*, Volume 37, Pages 5581–5588, 2003
- Hoek E. M. V., Kim A. S. & Elimelech M., Influence of cross-flow membrane filter geometry and shear rate on colloidal fouling in reverse osmosis and nanofiltration separations, *Environmental Engineering Science*, Volume 19, Issue 6, Pages 357 – 372, 2002
- Holbrook R. D., Higgins M. J., Murthy S. N., Fonseca A. D., Fleischer E. J., Daigger G. T., Grizzard T. J., Love N. G. & Novak J. T., Effect of alum addition on the performance of submerged membranes for wastewater treatment, *Water Environment Research*, Volume 76, Issue 7, Pages 2699 – 2702, 2004
- Hong S. P., Bae T. H., Tak T. M., Hong S. & Randall A., Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors, *Desalination*, Volume 143, Issue 3, Pages 219 – 228, 2002

- Horan N.J. & Eccles C. R., Purification and characterization of extracellular polysaccharide from activated sludges, *Water Research*, Volume 20, Issue 11, Pages 1427 – 1432, 1986
- Hsieh K.M., Murgel G.A., Lion L.W. & Shuler M.L., Interactions of Microbial Biofilms with Toxic Trace Metals: 2. Prediction and Verification of an Integrated Computer Model of Lead (II) Distribution in the Presence of Microbial Activity, *Biotechnology and Bioengineering*, Volume 44, Issue 2, Pages 232 – 239, 1994
- Huang X., Gui P., & Qian Y., Effect of Sludge Retention Time on Microbial Behavior in a Submerged Membrane Bioreactor, *Process Biochemistry*, Volume 36, Pages 1001 – 1006, 2001
- Huub J. G., Elisabeth B. & Henry F., Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic waste water treatment, *Water Research*, Volume 34, Pages 2447 – 2454, 1999
- Ibrahim K. K., Syed M. A., Shukor M. Y. & Ahmad S. A., Biological Remediation of Cyanide: A Review, *Biotropia*, Volume 22, Issue 2, Pages 151 – 163, 2015
- Inglezakis V. J. , Malamis S. , Omirkhana A., Nauruzbayevaa J., Makhtayevaa Z., Seidakhmetova T., Kudarovaa A., *Investigating the inhibitory effect of phenol and cyanide in the activated sludge process employed for the treatment of petroleum wastewater*, Proceedings of the IWWATV Conference, Athens, May 2015
- Ingvorsen K., Hojerpetersen B. & Godtfredsen S. E., Novel Cyanide – Hydrolysing Enzyme from *Alcaligenes Xylosoxidans* subsp. *Denitrificans*, *Applied and Environmental Microbiology*., Volume 57, Pages 1783 – 1789, 1991
- Iritani E., Mukai Y., Tanaka Y. & Murase T., Flux decline behaviour in deadend microfiltration of protein solutions, *Journal of Membrane Science*, Volume 103, Issues 1 – 2, Pages 181 – 191, 1995
- Itonaga, T., Kimura K. & Watanabe Y., Influence of Suspension Viscosity and Colloidal Particles on Permeability of Membrane Used in Membrane Bioreactor (MBR), *Water Science and Technology*, Volume 50, Issue 12, Pages 301 – 309, 2004
- Jang N. Ren X., Choi K. & Kim I. S., Comparison of membrane biofouling in nitrification and denitrification for the membrane bio-reactor (MBR), *Proceedings of the IWA on Aspire*, Singapore, 2005
- Ji J., Qiu J., Wong F. S. & Li Y., Enhancement of filterability in MBR achieved by improvement of supernatant and floc characteristics via filter aids addition, *Water Research*, Volume 42, Issue 14, Pages 3611 – 3622, 2008

- Ji L. & Zhou J., Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, Volume 276, Issues 1 – 2, Pages 168 – 177, 2006
- Jiang T., Kennedy M. D., Guinzbourg B. F., Vanrolleghem P. A. & Schippers J. C., Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism, *Water Science and Technology*, Volume 51, Issues 6 – 7, Pages 19 – 25, 2005
- Jin X., Li E., Lu S., Qiu Z. & Sui Q., Coking Wastewater Treatment for Industrial Reuse Purpose: Combining Biological Processes with Ultrafiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis, *Journal of Environmental Sciences*, Volume 25, Issue 8, Pages 1565 – 1574, 2013
- Jin Y. L., Lee W. N., Lee C. H., Chang I. S., Huang X. & Swaminathan T., Effect of DO concentration on biofilm structure and membrane filterability in submerged membrane bioreactor, *Water Research*, Volume 40, Issue 15, Pages 2829 – 2836, 2006
- Jones S., *The Application of Enhanced Fluid Dynamic Gauging as a Fouling Sensor for Pressure Driven Membrane Separations in the Food Industry*, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Bath, Bath, 2012
- Jönsson G., Boundary Layer Phenomena during Ultrafiltration of Dextran and Whey Protein Solutions, *Desalination*, Volume 51, Pages 61 – 77, 1984
- Jönsson A. S. & Trägårdh G., Fundamental Principles of Ultrafiltration, *Chemical Engineering and Processing*, Volume 27, Pages 67 – 81, 1990
- Judd S., *The MBR Book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*, Elsevier, Oxford, UK, 2006
- Judd S., A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment, *Water Science and Technology*, Volume 49, Issue 2, Pages 229 – 235, 2004
- Judd S. J., Robinson T., Holdner J., Alvarez-Vazquez H. & Jefferson B., Impact of membrane material on membrane bioreactor permeability, *Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference*, Seoul, Korea, 2004
- Kaewkannetra P., Imai T., Garcia G. F. J. & Chiu T. Y., Cyanide removal from cassava mill wastewater using *Azotobacter vinelandii* TISTR 1094 with mixed microorganisms in activated sludge treatment system, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 172, Pages 224 – 228, 2009
- Kang I. J., Lee C. H. & Kim K. J., Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system, *Water Research*, Volume 37, Issue 5, Pages 1192 – 1197, 2003

- Kao C. M., Liu J. K., Lou H. R., Lin C. S. & Chen S. C., Biotransformation of cyanide to methane and ammonia by *Klebsiella oxytoca*, *Chemosphere*, Volume 50, Pages 1055 – 1061, 2003
- Karamba K. I., Shukor M. Y., Syed M. A., Zulkharnain A., Yasid N. A., Khalil K. A. & Ahmad S. A., Isolation, screening and characterisation of cyanide-degrading *Serratia marcescens* strain aq07, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, Volume 8, Pages 401 – 406, 2015
- Kilduff J. E., Mattaraj S., Sensibaugh J., Pieracci J. P., Yuan Y. X. & Belfort G., Modeling flux decline during nanofiltration of NOM with poly(arylsulfone) membranes modified using UV-assisted graft polymerization, *Environmental Engineering Science*, Volume 19, Issue 6, Pages 477 – 495, 2002
- Kim Y. M., Park D., Lee D. S. & Park J. M., Inhibitory Effects of Toxic Compounds on Nitrification Process for Cokes Wastewater Treatment, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 152, Pages 915 – 921, 2008
- Kim H. Y., Yeon K. M., Lee C. H., Lee S. & Swaminathan T., Biofilm structure and extracellular polymeric substances in low and high dissolved oxygen membrane bioreactors, *Separation Science and Technology*, Volume 41, Issue 7, Pages 1213 – 1230, 2006
- Kim J., Jang M., Chio H. & Kim S., *Characteristics of membrane and module affecting membrane fouling, Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference*, Seoul, Korea, 2004a
- Kim S. S., Kim H. J., Impact and threshold concentration of toxic materials in the stripped gas liquor on nitrification, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Volume 20, Pages 1103 – 1110, 2003
- Kim K. J., Sun P. S., Chen V., Wiley D. E. & Fane A. G., The Cleaning of Ultrafiltration Membranes Fouled by Protein, *Journal of Membrane Science*, Volume 80, Pages 241 – 249, 1993
- Kimura K., Yamato N., Yamamura H. & Watanabe Y., Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, *Environmental Science and Technology*, Volume 39, Issue 16, Pages 6293 – 6299, 2005
- Kjeldsen P., Behaviour of cyanide in soil and groundwater: A Review, *Water, Air & Soil Pollution*, Volume 115, Pages 279–307, 1999
- Koseoglu H., Yigit N. O., Iversen V., Drews A., Kitis M., Lesjean B. & Kraume M., Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors, *Journal of Membrane Science*, Volume 320, Issues 1 – 2, Pages 57 – 64, 2008

- Kowalski M., Bodzek M. & Bohdziewicz J., Biodegradation of phenols and cyanides using membranes with immobilised organisms, *Process Biochemistry*, Volume 33, Pages 189 – 197, 1998
- Kumar A., *Bioseparation Engineering: A Comprehensive DSP Volumen*, I K International Publishing House, 2009
- Kunz D. A., Fernandez R. F. & Parab P., Evidence that Bacterial Cyanide Oxygenase is a Pterin – Dependant Hydroxylase, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, Volume 287, Pages 514 – 518, 2001
- Kwon H. K., Woo S. H. & Park J. M., Thiocyanate degradation by *Acremonium strictum* and inhibition by secondary toxicants, *Biotechnology Letters*, Volume 24, Pages 1347 – 1351, 2002a
- Kwon H. K., Woo S. H. & Park J. M., Degradation of Tetracyanonickelate(II) by *Cryptococcus humicolus* MCN2, *FEMS Microbiology Letters*, Volume 214, Pages 211 – 216, 2002b
- Laspidou C. S. & Rittmann B. E., A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass, *Water Research*, Volume 36, Issue 11, Pages 2711 – 2720, 2002
- Le-Clech P., Chen V. & Fane T. A. G., Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, Volume 284, Issues 1-2, Pages 17 – 53, 2006
- Le-Clech P., Jefferson B. & Judd S. J., A comparison of submerged and sidestream tubular membrane bioreactor configurations, *Desalination*, Volume 173, Issue 2, Pages 113 – 122, 2005
- Le-Clech P., Jefferson B. & Judd S. J., Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, Volume 218, Issues 1 – 2, Pages 117 – 129, 2003
- Lee S. & Elimelech M., Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces, *Environmental Science & Technology*, Volume 40, Pages 980 – 987, 2006
- Lee W., Kang S. & Shin H., Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, Volume 216, Pages 217 – 227, 2003
- Lee J.C., Kim J.S., Kang I.J., Cho M.H., Park P.K. & Lee C.H., Potential and limitations of alum or zeolite addition to improve the performance of a submerged membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, Volume 43, Issue 11, Pages 59 – 66, 2001

- Lesage N., Spérandio M. & Cabassud C., Performances of a hybrid adsorption/submerged membrane biological process for toxic waste removal, *Water Science and Technology*, Volume 51, Issues 6 – 7, Pages 173 – 180, 2005
- Li J., Li Y., Ohandja D.-G., Yang F., Wong F. S. & Chua H. C., Impact of filamentous bacteria on properties of activated sludge and membrane-fouling rate in a submerged MBR, *Separation and Purification Technology*, Volume 59, Issue 3, Pages 238 – 243, 2008
- Li X. Y. & Wang X. M., Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, Volume 278, Issues 1 – 2, Pages 151 – 161, 2006
- Li Y. Z., He Y. L., Liu Y. H., Yang S. C. & Zhang G. J., Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors, *Desalination*, Volume 174, Issue 3, Pages 305 – 314, 2005
- Li Q. & Elimelech M., Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms, *Environmental Science & Technology*, Volume 38, Pages 4683 – 4693, 2004
- Liang S., Liu C. & Song L., Soluble microbial bioreactor operation: behaviors, characteristics and fouling potential, *Water Research*, Volume 41, Issue 1, Pages 95 – 101, 2007
- Lim B. S., Choi B. C., Yu S. W. & Lee C. G., Effects of operational parameters on aeration on/off time in an intermittent aeration membrane bioreactor, *Desalination*, Volume 202, Issues 1 – 3, Pages 77 – 82, 2007
- Lin J. C. T., Lee D. J. & Huang C., Membrane fouling mitigation: Membrane cleaning. *Separation Science and Technology*, Volume 45, Pages 858 – 872, 2010
- Liu R., Huang X., Sun Y. F. & Qian Y., Hydrodynamic effect on sludge accumulation over membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, Volume 39, Issue 2, Pages 157 – 163, 2003
- Liu C., Caothien S., Hayes J., Caothuy T., Otoyoto T. & Ogawa T., *Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science*, Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference, San Antonio, Texas, USA, 4 – 7 March 2001 (<http://www.pall.com/pdfs/Water-Treatment/mtcpaper.pdf>)
- Lubbecke S., Vogelpohl A. & Dewjanin W., Wastewater treatment in a biological high-performance system with high biomass concentration, *Water Research*, Volume 29, Issue 3, Pages 793 – 802, 1995

- Luonsi A., Laitinen N., Beyer K., Levanen E., Poussade Y. & Nystrom M., Separation of CTMP mill-activated sludge with ceramic membranes, *Desalination*, Volume 146, Issues 1 – 3, Pages 399 – 404, 2002
- Luque-Almagro V. M., Blasco R., Huertas M. J., Martinez- Luque M., Moreno-Vivia C., Castillo F. & Rolda M. D., Alkaline cyanide biodegradation by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344, *Biochemical Society Transactions*, Volume 33, Pages 168 – 169, 2005
- Lyko S., Wintgens T. & Melin T., Comparative Investigation on the impact of polymeric substances on membrane fouling during sub-critical and critical flux operation of a municipal membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, Volume 58, Issue 9, Pages 1849 – 1855, 2008
- Maartens A., Jacobs E. P. & Swart P., UF of Pulp and Paper Effluent: Membrane Fouling-Prevention and Cleaning, *Journal of Membrane Science*, Volume 209, Pages 81 – 92, 2002
- Maegala N. M., Fridelina S., Abdullatif I. & Anthony E. G., Cyanide degradation by immobilised cells of *Rhodococcus* UKMP-5M, *Biologia*, Volume 67, Issue 5, Pages 837 – 844, 2012
- Maegala N. M., Fridelina S. & Abdullatif I., *Biodegradation of cyanide by Rhodococcus strains isolated in Malaysia*, International Conference for Food Engineering and Biotechnology, Volume 9, Pages 21 – 25, 2011
- Magara Y. & Itoh M., The effect of operational factors on solid/liquid separation by ultra-membrane filtration in a biological denitrification system for collected human excreta treatment plants, *Water Science and Technology*, Volume 23, Issues 7 - 9, Pages 1583 – 1590, 1991
- Mallevalle J., Odendaal P. E. & Wiesener M. R., *Water Treatment Membrane Processes*, Chapter 10, McGraw Hill, UK, 1996
- Marshall A. D., Munro P. A. & Tragardh G., The Effect of Protein Fouling in Microfiltration and Ultrafiltration on Permeate Flux, Protein Retention and Selectivity - A Literature-Review, *Desalination*, Volume 91, Pages 65 – 108, 1993
- Masse A., Sperandio M. & Cabassud C., Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time, *Water Research*, Volume 40, Issue 12, Pages 2405 – 2415, 2006
- Masselin I., Chasseray X., Durand-Bourlier L., Laine J. M., Syzaret P. Y. & Lemordant D., Effect of sonication on polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 181, Issue 2, Pages 213 – 220, 2001
- Matthiasson E., The Role of Macromolecular Adsorption in Fouling of Ultrafiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 16, Pages 23 – 36, 1983

- Meien O. F. V. & Nobrega R., Ultrafiltration model for partial solute rejection in the limiting flux region, *Journal of Membrane Science*, Volume 95, Pages 277 – 287, 1994
- Meireles M., Lavoute E. & Bacchin P., Filtration of a bacterial fermentation broth: harvest conditions effects on cake hydraulic resistance, *Bioprocess Biosystems. Engineering*, Volume. 25, Pages 309 – 314, 2003
- Mekuto L., *Biodegradation of Cyanide and Subsequent Nitrification-Aerobic Denitrification in Cyanide Containing Wastewater*, Thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree Master of Technology, Cape Peninsula University of Technology, Cape Town, 2014
- Melin T., Jefferson B., Bixio D., & Thoeye C., De Wilde W., De Koning J., Van der Graaf J. & Wintgens T., Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment and Reuse, *Desalination*, Volume 187, Issues 1 – 3, Pages 271 – 282, 2006
- Meng F., Chae S.-R., Drews A., Kraume M, Shin H.-S. & Yang F., Recent Advances in Membrane Bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Research*, Volume 43, Issue 6, Pages 1489 – 1512, 2009
- Meng F., Yang F., Shi B. & Zhang H., A comprehensive study on membrane fouling in submerged membrane bioreactors operated under different aeration intensities, *Separation and Purification Technology*, Volume 59, Issue 1, Pages 91 – 100, 2008
- Meng F. & Yang F., Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, Volume 305, Pages 48 – 56, 2007
- Meng F., Shi B., Yang F. & Zhang H., Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, Volume 30, Issue 5, Pages 359 – 367, 2007
- Meng F., Zhang H., Yang F., Zhang S., Li Y. & Zhang X., Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors, *Separation and Purification Technology*, Volume 51, Issue 1, Pages 95 – 103, 2006a
- Meng F., Yang F., Xiao J., Zhang H. & Gong Z., A new insight into membrane fouling mechanism during membrane filtration of bulking and normal sludge suspension, *Journal of Membrane Science*, Volume 285, Issues 1 – 2, Pages 159 – 165, 2006b
- Metcalf & Eddy Inc., *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (4th Edition), McGraw-Hill Companies Inc., New York, 2003

- Metsämuuronen S., *Critical Flux and Fouling in Ultrafiltration of Proteins*, Doctoral Dissertation, Lappeenranta University of Technology, 2003
- Metzger U., Le-Clech P., Stuetz R.M., Frimmel F.H. & Chen V., Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes, *Journal of Membrane Science*, Volume 301, Issues 1 – 2, Pages 180 – 189, 2007
- Min K. N., Ergas S. J. & Mermelstein A., *Impact of dissolved oxygen concentration on membrane filtering resistance and soluble organic matter characteristics in membrane bioreactors*, 4th IWA International Membranes Conference, Harrogate, 15 – 17 May, 2007, 2007
- Mores W. D. & Davis R. H., Direct observation of membrane cleaning via rapid backpulsing, *Desalination*, Volume 146, Pages 135 – 140, 2002
- Mosher J. B. & Figueroa L., Biological Oxidation of Cyanide: A Viable Treatment Option for the Minerals Processing Industry?, *Minerals Engineering*, Volume 9, Issue 5, Pages 573 – 581, 1996
- Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology* (2nd Edition), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1996
- Munson McGee S. H., Effect of particle-size and pore-size distribution in crossflow filtration, *Separation and Purification Technology*, Volume 37, Issue 3, Pages 413 – 513, 2002
- Nagaoka H. & Nemoto H., Influence of extracellular polymeric substance on nitrogen removal in an intermittently-aerated membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, Volume 51, Issue 11, Pages 151 – 158, 2005
- Nagaoka H., Yamanishi S. & Miya A., Modeling of biofouling by extracellular polymers in a membrane separation activated sludge system, *Water Science and Technology*, Volume 38, Issues 4 – 5, Pages 497 – 504, 1998
- Naveen D., Majumder C. B. , Mondal P. & Shubha D., Biological Treatment of Cyanide Containing Wastewater, *Research Journal of Chemical Sciences*, Volume 1, Issue 7, Pages 15 – 21, 2011
- Nazly N., Knowles C. J., Beardsmore A. J., Naylor W. T. & Corcoran E. G., Detoxification of Cyanide by Immobilized Fungi, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 33B, Pages 119 – 126, 1983
- Ndinisa N. V., Fane A. G. & Wiley D. E., Fouling control in a submerged flat sheet membrane system: Part I: Bubbling and hydrodynamic effects, *Separation Science and Technology*, Volume 41, Issue 7, Pages 1383 – 1409, 2006a
- Ndinisa N. V., Fane A. G., Wiley D. E. & Fletcher D. F., Fouling control in a submerged flat sheet membrane system: Part II: Two-Phase flow characterization and CFD simulations, *Separation Science and Technology*, Volume 41, Issue 7, Pages 1411 – 1445, 2006b

- Neufeld R. D., Greenfield J. H., Rieder C. B., Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition, *Water Research*, Volume 20, Issue 5, Pages 633 – 642, 1986
- Neufeld R. D., Greenfield J. H., Hill A. J., Rieder C. B. & Adekoya D. O., *Nitrification Inhibition Biokinetics (Project Summary)*, Industrial Environmental Research Laboratory, Environmental Protection Agency (EPA), United States, January 1984
- Ng H. Y., Tan T. W. & Ong S. L., Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors, *Environmental Science and Technology*, Volume 40, Issue 8, Pages 2706 – 2713, 2006a
- Ng C. A., Sun D. & Fane A. G., Operation of membrane bioreactor with powdered activated carbon addition, *Separation Science and Technology*, Volume 41, Issue 7, Pages 1447 – 1466, 2006b
- Ng C. A., Sun D., Zhang J., Chua H. C., Bing W., Tay S. & Fane A., *Strategies to improve the sustainable operation of membrane bioreactors*, Proceedings of the International Desalination Association Conference, Singapore, 2005
- Nielsen P.H., Jahn A. & Palmgren R., Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms, *Water Science & Technology*, Volume 36, Issue 1, Pages 11 – 19, 1997
- Nigam M. O., Bansal N. B. & Chen X. D., Fouling and Cleaning of Whey Protein Concentrate Fouled Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, Volume 218, Pages 313 – 322, 2008
- Noble R.D. & Stern S.A., *Membrane Separations Technology: Principles and Applications* (1st Edition), Membrane Science and Technology Series 2, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995
- Nolan L. M., Harnedy P. A. Turner P., Hearne A. B. & O'Reilly C., The Cyanide Hydratase Enzyme of *Fusarium Lateritium* also has Nitrilase Activity, *FEMS Microbiology Letters*, Volume 221, Pages 161 – 165, 2003
- Nuengjamnong C., Kweon J. H., Cho J., Polprasert C. & Ahn K. H., Membrane fouling caused by extracellular polymeric substances during microfiltration processes, *Desalination*, Volume 179, Issues 1 – 3, Pages 117 – 124, 2005
- Ognier S., Wisniewski C. & Grasmick A., Characterisation and modelling of fouling in membrane bioreactors, *Desalination*, Volume 146, Issues 1 – 3, Pages 141 – 147, 2002
- Okamoto Y., Ohmori K. & Glatz C. E., Harvest time effects on membrane cake resistance of *Escherichia coli* broths, *Journal of Membrane Science*, Volume 190, Pages 93 – 106, 2001

- Orantes J. C. Wisniewski C., Heran M. & Grasmick A., *Influence of total sludge retention on the performance of a submerge membrane bioreactor*, Proceedings of the Water Environment - Membrane Technology Conference, Seoul, Korea, 2004
- Ozaki N. & Yamamoto K., Hydraulic Effects on Sludge Accumulation on Membrane Surface in Crossflow Filtration, *Water Research*, Volume 35, Issue 13, Pages 3137 – 3146, 2001
- Paixao M. A., Tavares C. R. G., Bergamasco R., Bonifacio A. L. E. & Costa R. T., Anaerobic digestion from residue of industrial cassava industrialisation with acidogenic and methanogenic physical separation phases, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Volumes 84 – 86, Pages 809 – 819, 2000
- Pang C.M., Hong P., Guo H. & Liu W.T., Biofilm formation characteristics of bacterial isolates retrieved from a reverse osmosis membrane, *Environmental Science and Technology*, Volume 39, Issue 19, Pages 7541 – 7550, 2005
- Park J. S., Yeon K. M. & Lee C. H., Hydrodynamics and microbial physiology affecting performance of a new MBR, membrane-coupled high-performance compact reactor, *Desalination*, Volume 172, Issue 2, Pages 181 – 188, 2005
- Patil Y. B., Paknikar K. M., Development of a process for biodegradation of metal cyanides from waste waters, *Process Biochemistry*, Volume 35, Pages 1139 – 1151, 2000
- Persson A., Jonsson A. S. & Zacchi G., Transmission of BSA during crossflow microfiltration: influence of pH and salt concentration, *Journal of Membrane Science*, Volume 223, Pages 11 – 21, 2003
- Plessis du C. A., Barnard P., Muhlbauer R. M. & Naldrett K., Empirical model for the autotrophic biodegradation of thiocyanate in an activated sludge reactor, *Letters in Applied Microbiology*, Volume 32, Pages 103 – 107, 2001
- Popović S. S., Tekić M. N. & Djurić M. S., Kinetic Models for Alkali and Detergent Cleaning of Ceramic Tubular Membrane Fouled with Whey Proteins, *Journal of Food Engineering*, Volume 94, Pages 307 – 315, 2009
- Potivichayanon S. & Kitleartpornpaioat R., Biodegradation of cyanide by novel cyanide degrading bacterium, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Volume 42, Pages 1362 – 1365, 2010
- Prieske H., Drews A. & Kraume M., Prediction of the circulation velocity in a membrane bioreactor, *Desalination*, Volume 231, Issues 1 – 3, Pages 219 – 226, 2008

- Psoch C. & Schiewer S., Long-term study of an intermittent air sparged MBR for synthetic wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, Volume 260, Issues 1 – 2, Pages 56 – 65, 2005
- Ramesh A., Lee D.J. & Lai J.Y., Membrane biofouling by extracellular polymeric substances or soluble microbial products from membrane bioreactor sludge, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Volume 74, Issue 3, Pages 699 – 707, 2007
- Robinson C. W., Siegel M. H., Condemine A., Fee C., Fahidy T. Z. & Glick B. R., Pulsedelectricfield crossflow ultrafiltration of bovine serum albumin, *Journal of Membrane Science*, Volume 80, Pages 209 – 220, 1993
- Rosenberger S., Laabs C., Lesjean B., Gnirss R., Amy G., Jekel M. & Schrotter J. C., Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, *Water Research*, Volume 40, Issue 4, Pages 710 – 720, 2006
- Rosenberger S. & Kraume M., Filterability of activated sludge in membrane bioreactors, *Desalination*, Volume 151, Issue 2, Pages 195 – 200, 2003
- Santos B. A. Q., Ntwampe S. K. O. & Doughari J. H., *Environmental Biotechnology - New Approaches and Prospective Applications* (Chapter 6: Continuous Biotechnological Treatment of Cyanide Contaminated Waters by Using a Cyanide Resistant Species of *Aspergillus awamori*), INTECH, Croatia, 2013
- Sato T. & Ishii Y., Effects of activated sludge properties on water flux of ultrafiltration membrane used for human excrement treatment, *Water Science & Technology*, Volume 23, Issues 7 – 9, Pages 1601 – 1608, 1991
- Schaep J., Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Wilms D., Influence of Ion Size and Charge in Nanofiltration, *Separation and Purification Technology*, Volume 14, Pages 155 – 162, 1998
- Schäfer A.I., Waite T.D., Fane A.G., *Nanofiltration – Principles and Applications*, Elsevier, Chapter 9, 2004
- Scott K., *Handbook of Industrial Membranes* (1st Edition), Elsevier Advanced Technology, Oxford (UK), 2006
- Scott K. & Hughes R., *Industrial Membrane Separation Technology* (1st Edition), Blackie Academic & Professional, London, UK, 1996
- Shan M., Zhang Y. & Kou L., Nitrogen Balance & Transformation in the Nitrification Process of Coking Wastewater and the Influence on Nitrification Kinetics, *Water Science & Technology*, Volume 69, Issue 7, Pages 1541 – 1545, 2014
- Sherwood T. K., Brian P. L. T., Fisher R. E., Dresner L., Salt concentration at phase boundaries in desalination by reverse osmosis, *Industrial and*

- Engineering Chemistry Fundamentals*, Volume 4, Issue 2, Pages 113 – 118, 1965
- Shirazi S., Lin C. J., Chen D., Inorganic Fouling of Pressure Driven Membrane Processes – A Critical Review, *Desalination*, Volume 250, Issue 1, Pages 236 – 248, 2010
- Shivaraman N., Parhad N. M., Biodegradation of cyanide by *Pseudomonas acidovarans* and influence of pH and phenol, *Indian Journal of Environmental Health*, Volume 27, Pages 1 – 8, 1985
- Shorrock C. J. & Bird M. R., Membrane Cleaning: Chemical Enhanced Removal of Deposits Formed During Yeast Cell Harvesting, *Food and Bioproducts Processing*, Volume 76, Pages 30 – 38, 1998
- Singh G. & Song L., Quantifying the effect of ionic strength on colloidal fouling potential in membrane filtration, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 284, 2005
- Skowronski B & Strobel G. A., Cyanide resistance and cyanide utilisation by a strain of *Bacillus pumilus*, *Canadian Journal of Microbiology*, Volume 15, Pages 93 – 98, 1969
- Smith S. R., Taha T. & Cui Z. F., *Using an improved 1D boundary layer model with CFD for flux prediction in gas-sparged tubular membrane ultrafiltration*, Proceedings of the Water Environment Membrane Technology Conference, Seoul, Korea, 2004
- Song L., A new model for the calculation of the limiting flux in ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, Volume 144, Pages 173 – 85, 1998
- Song K. G., Kim Y. & Ahn K. H., Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, Volume 221, Issues 1 – 3, Pages 467 – 474, 2008
- Song L., Chen K. L., Ong S. L. & Ng W. J., A new normalization method for determination of colloidal fouling potential in membrane processes, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 271, Pages 426 433, 2004
- Song L. & Elimelech M., Theory of Concentration Polarization in Crossflow Filtration, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, Volume 91, Issue 19, Pages 3389 – 3398, October 1995
- Sorokin D. Y., Tourova T. P., Lysenko A. M. & Kuenen J. G., Microbial thiocyanate utilisation under highly alkaline conditions, *Applied Biochemistry and Microbiology*, Volume 67, Pages 528 – 538, 2001
- Spiegler K. S. & Kedem O., Thermodynamics of Hyperfiltration (Reverse Osmosis): Criteria for Efficient Membranes, *Desalination*, Volume 1, Pages 311 – 326, 1966

- Sponza D. T., Investigation of extracellular polymer substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions, *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 32, Issues 3-4, Pages 375 – 385, 2003
- Stephenson T., Judd S., Jefferson B. & Brindle K., *Membrane Bioreactors for Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK, 2000
- Stumm W., *Chemistry of the Solid-Water Interface* (1st Edition), Wiley Inter – science, New York, 1992
- Suh Y., Park J. M., Yang J., Biodegradation of cyanide compounds by *Pseudomonas fluorescens* immobilized on zeolite, *Enzyme and Microbial Technology Journal*, Volume 16, Pages 529 – 533, 1994
- Tajchakavit S., Boye J. I. & Couture R., Effect of processing on postbottling haze formation in apple juice, *Food Research International*, Volume 34, Pages 415 – 424, 2001
- Tarabara V. V., Koyuncu, I. & Wiesner, M. R., Effect of hydrodynamics and solution ionic strength on permeate flux in crossflow filtration: direct experimental observation of filter cake crosssections, *Journal of Membrane Science*, Volume 241, Pages 65 – 78, 2004
- Tarazaga C. C., Campderros M. E. & Padilla A. P., Physical Cleaning by Means of Electric Field in the Ultrafiltration of a Biological Solution, *Journal of Membrane Science*, Volume 278, Pages 219 – 224, 2006
- Tracey E. M. & Davis R. H., Protein Fouling of Track-Etched Polycarbonate Microfiltration Membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 167, Pages 104 – 116, 1994
- Trussell R.S., Merlo R.P., Hermanowicz S.W. & Jenkins D., The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater, *Water Research*, Volume 40, Issue 14, Pages 2675 – 2683, 2006
- Trussell R. S., *The Effect of Organic Loading on process Performance and Membrane Fouling in a Submerged Membrane Bioreactor Treating Municipal Wastewater*, Ph.D thesis, University of California Berkley, USA, 2004
- Turker M. & Hubble J., Membrane fouling in a constant flux ultrafiltration cell, *Journal of Membrane Science*, Volume 34, Pages 267 – 281, 1987
- Tzeng W. C. & Zall R. R., Combining polymers with chemical, thermal, and turbulent conditions to clean an Ultrafiltration Membrane Fouled with milk, *Process Biochemistry*, Volume 25, Issue 3, Pages 71 – 78, 1990

- Ueda T., Hata K., Kikuoka Y. & Seino O., Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor, *Water Research*, Volume 31, Issue 3, Pages 489 – 494, 1997
- Urbain V., Block J.C. & Manem J., Biofloculation in activated sludge: An analytic approach, *Water Research*, Volume 27, Issue 5, Pages 829 – 838, 1993
- Väisänen P., *Characterisation of Clean and Fouled Polymeric Membrane Materials*, Doctoral Dissertation, Lappeenranta University of Technology, 2004
- Valentas K. J., Rotsein E. & Singh R. P., *Handbook of Food Engineering Practice*, CRC Press, New York, 1997
- Van Den Berg G. B. & Smolders C. A., Flux Decline in Ultrafiltration Processes, *Desalination*, Volume 77, Pages 101 – 133, 1990
- Van der Roest H. F., Lawrence D. P. & Van Bentem A. G. N., *Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK, 2002
- Vazquez I., J. Rodriguez, E. Maranon, L. Castrillon, Y. Fernandez, Simultaneous Removal of Phenol, Ammonium and Thiocyanate from Coke Wastewater by Aerobic Biodegradation, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 137, Pages 1773 – 1780, 2006
- Vernhet A. & Moutounet M., Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties, *Journal of Membrane Science*, Volume 201, Pages 103 – 122, 2002
- Visvanathan C., Ben Aim R. & Parameshwaran K., Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Volume 30, Issue 1, Pages 1 – 48, 2000
- Vladisavljevic G. T., Vukosavljevic P. & Bukvic B., Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes, *Journal of Food Engineering*, Volume 60, Pages 241 – 247, 2003
- Wang Z., Wu Z. & Tang S., Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *Water Research*, Volume 43, Issue 9, Pages 2504 – 2512, 2009
- Wang S., Guillen G. & Hoek E.M.V., Direct observation of microbial adhesion to membranes, *Environmental Science and Technology*, Volume 39, Issue 17, Pages 6461 – 6469, 2005
- Wang B., He S., Wang L. & Shuo L., *Simultaneous Nitrification and Denitrification in MBR*, IWA Conference, Marrakech, Morocco, 19 – 24 September 2004

- Wang P., Matthews D. E. & Vanetten H. D., Purification and Characterization of Cyanide Hydratase from the Phytopathogenic Fungus *Gloeocercospora Sorghi*, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Volume 298, Pages 569 – 575, 1992
- Watanabe A., Yano K., Ikebukuro K. and Karube I., Cyanide Hydrolysis in a Cyanide-Degrading Bacterium *Pseudomonas Stutzeri* AK61 by Cyanidase, *Microbiology*, Volume 144, Pages 1677 – 1682, 1998
- Weis A., Bird M. R. & Nyström M., The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles, *Journal of Membrane Science*, Volume 216, Pages 67 – 79, 2003
- Weis A., Bird M. R., Nyström M. & Wright C., The influence of morphology, hydrophobicity and charge upon the longterm performance of ultrafiltration membranes fouled with spent sulphite liquor, *Desalination*, Volume 175, Pages 73 – 85, 2005
- Wen X. H., Xing C. H. & Qian Y., A Kinetic Model for the Prediction of Sludge Formation in a Membrane Bioreactor, *Process Biochemistry*, Volume 35, Pages 249 – 254, 1999
- White D. M. & Schnabel W., Treatment of cyanide waste in a sequencing batch biofilm reactor, *Water Research*, Volume 32, Pages 254 – 257, 1998
- Wicaksana F., Fane A. G. & Chen V., Fibre movement induced by bubbling using submerged hollow fibre membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 271, Issues 1 – 2, Pages 186 – 195, 2006
- Wijmans J.G., Nakao, S., Van Den Berg J.W.A., Troelstra F.R. & Smolders C.A., Hydrodynamic Resistance of 'Concentration Polarization Boundary Layers in Ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, Volume 22, Pages 117 – 135, 1985
- Wingender J., Neu T.R. & Flemming H. C., *Microbial extracellular polymeric substances: characterization, structure and function*, Springer, Berlin, Germany, 1999
- Wisniewski C., Leon Cruz A. & Grasmick A., Kinetics of Organic Carbon Removal by a Mixed Culture in a membrane Bioreactor, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 3, Pages 61 – 69, 1999
- Wisniewski C. & Grasmick A., Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 138, Issues 2 – 3, Pages 403 – 411, 1998
- Wu D. & Bird M. R., The Fouling and Cleaning of Ultrafiltration Membranes During the Filtration of Model Tea Component Solutions, *Journal of Food Process Engineering*, Volume 30, Pages 293 – 323, 2007

- Wu J., Chen F., Huang X., Geng W. & Wen X., Using inorganic coagulants to control membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, Volume 197, Issues 1 – 3, Pages 124 – 136, 2006
- Xuwen J., Li Enchao, Lu Shuguang, Qiu Zhaofu, Sui Qian, Coking Wastewater Treatment for Industrial Reuse Purpose: Combining Biological Processes with Ultrafiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis, *Journal of Environmental Sciences*, Volume 25, Pages 1565 – 1574, 2013
- Yamato N., Kimura K., Miyoshi T., Watanabe Y., Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials, *Journal of Membrane Science*, Volume 280, Issues 1 – 2, Pages 911 – 919, 2006
- Yamasaki M., Matsushita Y., Namura M., Nyunoya H. & Katayama Y., Genetic and immunochemical characterization of thiocyanate-degrading bacteria in lakewater, *Applied Biochemistry and Microbiology*, Volume 68, Pages 942 – 946, 2002
- Yeh H. M., Wu H. P. & Dong J. F., Effects of design and operating parameters on the declination of permeate flux for membrane ultrafiltration along hollowfiber modules, *Journal of Membrane Science*, Volume 213, Issue 1, Pages 33 – 44, 2003
- Yeo A. & Fane A. G., Performance of individual fibers in a submerged hollow fiber bundle, *Water Science and Technology*, Volume 51, Issues 6 – 7, Pages 165 – 172, 2005
- Yeom I. T., Lee K. R., Choi Y. G., Kim H. S. & Lee Y., *Evaluation of a membrane bioreactor system coupled with sludge pretreatment for aerobic sludge digestion*, Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference, Seoul, Korea, 2004
- Yoon S. H. & Collins J. H., A novel flux enhancing method for membrane bioreactor (MBR) process using polymer, *Desalination*, Volume 191, Issues 1 – 3, Pages 52 – 61, 2006
- You H. S., Huang C. P., Pan J. R. & Chang S. C., Behavior of membrane scaling during crossflow filtration in the anaerobic MBR system, *Separation Science and Technology*, Volume 41, Issue 7, Pages 1265 – 1278, 2006
- Zeman L. J., Adsorption Effects in Rejection of Macromolecules by Ultrafiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 15, Pages 213 – 230, 1983
- Zhang G., Ji S., Gao X. & Liu Z., Adsorptive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 309, Issues 1 – 2, Pages 28 – 35, 2008a

- Zhang H. F., Sun B. S., Zhao X. H. & Gao Z. H., Effect of ferric chloride on fouling in membrane bioreactor, *Separation and Purification Technology*, Volume 63, Issue 2, Pages 341 – 347, 2008b
- Zhang J.S., Chuan C.H., Zhou J.T. & Fane A.G., Effect of sludge retention time on membrane bio-fouling intensity in a submerged membrane bioreactor, *Separation Science and Technology*, Volume 41, Issue 7, Pages 1313 – 1329, 2006c
- Zhang S. T., Qu Y. B., Liu Y. H., Yang F. L., Zhang X. W., Furukawa K. & Yamada Y., Experimental study of domestic sewage treatment with a metal membrane bioreactor, *Desalination*, Volume 177, Issues 1 – 3, Pages 83 – 93, 2005
- Zhu X. & Elimelech M., Fouling of Reverse Osmosis Membranes by Aluminium Oxide Colloids, *Journal of Environmental Engineering*, Volume 121, Pages 884 – 89, 1995