



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πειραματική διερεύνηση της απόδοσης διβάθμιων συστημάτων αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος



Πατέρα Αιμιλία

Επιβλέπων καθηγητής: Δ. Μαμάης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πειραματική διερεύνηση της απόδοσης διβάθμιων συστημάτων αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος

Πατέρα Αιμιλία

Επιβλέπων καθηγητής: Δ. Μαμάης, Αναπληρωτής Καθηγητής

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

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

Ευχαριστίες

Θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Δανιήλ Μαμάη, για την ευκαιρία που μου προσέφερε, να διεξάγω την εργασία μου στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, αποκτώντας μια πολύτιμη εμπειρία και γνώσεις. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω επίσης για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε, σε κάθε προβληματισμό που προέκυπτε κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, για τη συμβολή του στην παρακολούθηση της προόδου της εργασίας.

Ευχαριστώ τον Νίκο Κουρή, για την πολύτιμη βοήθεια του, σε όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της διπλωματικής μου. Η καθοδήγηση, εκπαίδευση και ο χρόνος που αφιέρωσε υπήρξαν ανεκτίμητης αξίας, και χωρίς τα στοιχεία αυτά η ολοκλήρωση της εργασίας θα ήταν ανέφικτη.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω την Κορίνα Αντωνίου για τις απαραίτητες για την εργασία, εργαστηριακές μετρήσεις των VFAs και την άψογη συνεργασία που είχαμε. Την ευχαριστώ επίσης για τη σημαντική βοήθειά της και προθυμία της να με στηρίξει σε οποιαδήποτε προβληματισμό που προέκυπτε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω από τις ευχαριστίες μου τους υπεύθυνους του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας, Μαριάννα Γιολδάση, Γιάννη Μαντζιάρα και Κλαίρη Γκέγκα, με τους οποίους είχαμε όχι μόνο μια εξαιρετική συνεργασία αλλά μοιραστήκαμε επίσης μια ευχάριστη καθημερινότητα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης όλους τους συμφοιτητές μου, με τους οποίους είχα την τύχη να συνεργαστώ κατά την παραμονή μου στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας. Όντας συνοδοιπόροι σε μια απαιτητική διαδρομή, είχαμε την ευκαιρία να μοιραστούμε δύσκολες και ευχάριστες στιγμές και να αποκομίσουμε πολύτιμα στοιχεία από τη μεταξύ μας συνεργασία.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω το σύνολο της προσπάθειάς μου στη μνήμη του πατέρα μου, για τις ανεκτίμητες παιδικές μνήμες, στον αδελφό μου που αποτέλεσε πρότυπο για τις προσπάθειές μου και στη μητέρα μου, η οποία κατάφερε να κάνει εύκολα, τα δύσκολα χρόνια και δεν έπαψε στιγμή να με στηρίζει.

Περίληψη

Τα οφέλη της πρωτοβάθμιας καθίζησης είναι ήδη γνωστά, εφόσον η εφαρμογή της είναι ευρέως διαδεδομένη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Ένα σημαντικό τμήμα του οργανικού φορτίου, απομακρύνεται μέσω της πρωτοβάθμιας καθίζησης και συνεπώς οφείλει να διευθετηθεί η περεταίρω διαχείρισή του, ενώ συγχρόνως στις διεργασίες βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου και αζώτου, που έπονται, υπάρχει η ανάγκη παρουσίας μιας εύκολα βιοδιασπάσιμης οργανικής πηγής. Οι δύο αυτές ανάγκες ικανοποιούνται ταυτόχρονα, μέσω της χρησιμοποίησης των προϊόντων της αναερόβιας χώνευσης πρωτοβάθμιας ιλύος, η οποία αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Με τη χρήση των προϊόντων της αναερόβιας χώνευσης στις διεργασίες βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου και φωσφόρου, αποτρέπεται το επιπλέον κόστος της προσθήκης μιας εξωτερικής πηγής, εύκολα βιοδιασπάσιμου άνθρακα (αιθανόλη, οξικό οξύ) ενώ συγχρόνως μειώνεται η ποσότητα της ιλύος, για την οποία απαιτείται περεταίρω επεξεργασία. Όλα τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης.

Η αναερόβια χώνευση συνιστά μια σύνθετη βιοχημική διεργασία, η οποία διακρίνεται στα εξής επιμέρους στάδια: την υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και μεθανογένεση. Επηρεάζεται από μια σειρά παραμέτρων, με κυριότερες τη θερμοκρασία, το pH, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, το χρόνο παραμονής στερεών, τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενης ιλύος, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και τη συγκέντρωση τοξικών ουσιών. Με τον έλεγχο των ανωτέρω παραμέτρων, είναι δυνατό οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης να περιοριστούν στα στάδια της υδρόλυσης και οξεογένεσης, ώστε να μην καταναλωθεί μέρος του παραχθέντος, εύκολου βιοδιασπάσιμου οργανικού υλικού, κατά το τελευταίο στάδιο της μεθανογένεσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, επιχειρείται η διερεύνηση της επίδρασης της επανακυκλοφορίας και του υδραυλικού χρόνου παραμονής στην απόδοση των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης. Για το σκοπό αυτό λειτούργησε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, σύστημα αναερόβιας χώνευσης. Τα πειράματα που διεξήχθησαν είχαν διάρκεια έξι περίπου μήνες, και η αντίστοιχη περίοδος λειτουργίας διακρίθηκε σε δύο επιμέρους φάσεις, μία για κάθε υδραυλικό χρόνο παραμονής που εξετάστηκε (Hydraulic Retention Time, HRT), (1^η φάση: HRT= 2 ημέρες, 2^η φάση: HRT= 1 ημέρα), ενώ ο χρόνος παραμονής στερεών (Solids Retention Time, SRT) παρέμεινε σταθερός κατά τις δύο φάσεις (SRT = 4 ημέρες). Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από τον αναερόβιο αντιδραστήρα

υδρόλυσης, ο οποίος βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση και τους παχυντές, όπου πραγματοποιούνταν η καθίζηση της ιλύος που εξάγονταν από τον αναερόβιο αντιδραστήρα. Η καθημερινή τροφοδοσία του συστήματος, πραγματοποιούνταν με πρωτοβάθμια ιλύ, η οποία προέρχονταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ).

Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η εφαρμογή της επανακυκλοφορίας επέφερε σημαντική αύξηση στην απόδοση των διεργασιών της υδρόλυσης, οξεογένεσης και αμμωνιοποίησης. Παράλληλα, η απόδοση των διεργασιών της υδρόλυσης και της οξεογένεσης μειώθηκαν με τον υποδιπλασιασμό του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Συγκεκριμένα, για HRT= 2 ημέρες και SRT= 4 ημέρες η απόδοση της υδρόλυσης και της οξεογένεσης ήταν αντιστοίχως, 223 mg SCOD/ gr VSS και 170 mg SCOD/ gr VSS, ενώ για HRT= 1ημέρα και SRT= 4 ημέρες ήταν 179 mg SCOD/ gr VSS και 109 mg SCOD/ gr VSS, αντίστοιχα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος του εργαστηρίου. Όσον αφορά την αμμωνιοποίηση, η απόδοσή της δε φάνηκε να μεταβάλλεται με τη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, εφόσον ο χρόνος παραμονής στερεών διατηρήθηκε σταθερός.

Σε σύγκριση που πραγματοποιήθηκε με παλαιότερες έρευνες που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. το σύστημα αναερόβιας χώνευσης με επανακυκλοφορία παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένη απόδοση. Συγκεκριμένα, κατά τη λειτουργία του με HRT= 2 ημέρες και SRT= 4 ημέρες, παρουσίασε απόδοση 223 mg SCOD/ gr VSS, ενώ με χαρακτηριστικά HRT= 1 ημέρα και SRT= 4 ημέρες, είχε απόδοση 179 mg SCOD/ gr VSS , τιμές σημαντικά υψηλότερες από εκείνη της απόδοσης υδρόλυσης με HRT= SRT= 4 ημέρες (116.4 mg SCOD/ gr VSS, Πολυμέρου, 2016) ή ακόμα με HRT= SRT= 4, υπό την επίδραση θερμοκρασίας 34 ° C (107.8 mg SCOD/ gr VSS, Τριδήμας, 2001) με τον αναερόβιο αντιδραστήρα να καταλαμβάνει σημαντικά μειωμένο όγκο (υποδιπλάσιο και υποτετραπλάσιο όγκο, αντίστοιχα).

Abstract

The benefits of primary sedimentation are already known, since its application is widespread in wastewater treatment plants. A significant part of the organic load is removed by primary sedimentation and therefore has to undergo further treatment, while the following, biological phosphorus and nitrogen removal processes, demand a readily biodegradable organic source. These two needs are met simultaneously, through the use of anaerobic digestion of primary sludge product, which is the subject of this paper. By using the anaerobic digestion products on nutrient removal processes, the additional cost of adding an external source of readily biodegradable carbon (ethanol, acetic acid) can be avoided, while the amount of sludge which requires further process is reduced. The previous points stated, result in the reduction of the operating costs of the facility.

The anaerobic digestion consists of a complex biochemical process which includes the following individual steps: hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis. The process can be influenced by a number of factors, the most important of them being: pH, hydraulic retention time, solids retention time, the attributes of the incoming sludge, the redox potential and the concentration of toxic substances. By controlling the above parameters, it is possible to confine sludge fermentation to the acidogenic and acetogenic phase. In this way, the consumption of the easily biodegradable organic source produced, is prevented, during the final stage of sludge fermentation, methanogenesis.

This thesis attempts to investigate the effect of recirculation and the hydraulic retention time in the performance of the anaerobic digestion. In order to accomplish that, an anaerobic digestion system functioned in the Sanitary Engineering Laboratory of the Civil Engineering Department of the N.T.U.A. The experiments conducted, lasted about six months, and the corresponding session was distinguished into two phases, one for each hydraulic retention time (HRT) tested (1st phase: HRT = 2 days, 2nd phase : HRT = 1 day), while the solids retention time (SRT) was stable during the two phases (SRT = 4 days). The experimental setup consisted of the anaerobic hydrolysis reactor, which was under constant stirring and thickeners, where the precipitation of the sludge that was exerted from the anaerobic reactor, was taking place. The daily supply of the system, being primary sludge, came from the Wastewater Treatment Plant of Psytalia.

The experimental results showed that the application of the recirculation lead to a significant increase in the performance of hydrolysis, acidogenesis and ammoniation. At the same time, the performance of the processes of hydrolysis and acidogenesis declined, when HRT, was reduced: While applying HRT = 2 days and SRT = 4 days, the efficiency of hydrolysis and acidogenesis were respectively, 223 mg SCOD / gr VSS and 170 mg SCOD / gr VSS, while, when HRT = 1 day and SRT = 4 days, were 179 mg SCOD / gr VSS and 109 mg SCOD / gr VSS, respectively, in the laboratory ambient temperature. The performance of the ammonification process did not seem be influenced by reducing the HRT, since the solids retention time did not changed.

Compared with previous research conducted at the Sanitary Engineering Laboratory of NTUA, the anaerobic digestion system with recirculation shows significantly improved performance. Specifically, operation with HRT = 2 days, and SRT = 4 days, showed a yield of 223 mg SCOD / gr VSS, while HRT = 1 day and SRT = 4 days showed a yield of 179 mg SCOD / gr VSS, values significantly higher than the hydrolysis performance shown when was applied HRT = SRT = 4 days (116.4 mg SCOD / gr VSS, Polymerou, 2016) or even HRT = SRT = 4, under the influence of the temperature of 34 ° C (107.8 mg SCOD / gr VSS, Tridimas , 2001) while the anaerobic reactor occupied considerably less volume (from 4lt to 2 or 1lt).

Περιεχόμενα

Κατάλογος Πινάκων	14
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	15
Κατάλογος Εικόνων.....	17
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή	19
1.1 Γενικά	19
1.2 Σκοπός- Αντικείμενο εργασίας της εργασίας	20
1.3 Διάρθρωση της εργασίας	21
Κεφάλαιο 2 ^ο : Θεωρητικό υπόβαθρο- Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	22
2.1. Εισαγωγή	22
2.2. Χαρακτηριστικά Πρωτοβάθμιας Ιλύος	28
2.3 Αναερόβια επεξεργασία πρωτοβάθμιας ιλύος	31
2.3.1 Περιγραφή αναερόβιου μεταβολισμού	31
2.3.2 Ρυθμός υδρόλυσης.....	37
2.3.3 Μικροβιολογία υδρόλυσης	38
2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια ζύμωση	39
2.4.1 Χρόνος παραμονής στερεών /Υδραυλικός χρόνος παραμονής	39
2.4.2 Θερμοκρασία	42
2.4.3 pH	43
2.4.4 Χαρακτηριστικά εισερχόμενης ιλύος (τύπος, VSS, προέλευση, εποχιακή διακύμανση).....	46
2.4.5 Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP).....	47
2.5 Απόδοση υδρόλυσης	48
2.5.1 Παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων	48
2.5.2 Μεθανογένεση	49
2.5.3 Έκλυση αζώτου και φωσφόρου κατά την υδρόλυση.....	49
2.6 Λειτουργικά Σχήματα Δεξαμενών Υδρόλυσης	51
Κεφάλαιο 3 : Πειραματικό Πρωτόκολλο και Μέθοδοι Ανάλυσης	54
3.1 Περιγραφή Εργαστηριακής Διάταξης	54
3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά στοιχεία	56

3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	61
3.4 Περιγραφή Αναλυτικών Μεθόδων	63
3.4.1 Προσδιορισμός θερμοκρασίας και ενεργού οξύτητας (pH).....	63
3.4.2 Προσδιορισμός δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP).....	64
3.4.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS).....	66
3.4.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS & VSS) ..	66
3.4.5 Ολικό και Διαλυτό COD.....	69
3.4.6 Προσδιορισμός αμμωνιακού και ολικού Kjeldahl αζώτου (NH ₄ -N & TKN).....	74
3.4.7 Πτητικά Λιπαρά Οξέα	79
3.4.8 Μέτρηση ταχύτητας αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate – OUR).....	85
Κεφάλαιο 4: Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	89
4.1. Εισαγωγή	89
4.2 Χαρακτηριστικά εισερχόμενης πρωτοβάθμιας ιλύος	90
4.3 Αποτελέσματα πρώτης φάσης λειτουργίας (HRT= 2 ημέρες).....	95
4.4 Αποτελέσματα δεύτερης φάσης λειτουργίας (HRT = 1 ημέρα).....	105
4.5 Παρουσίαση συγκριτικών αποτελεσμάτων.....	115
4.6 Σύγκριση με παλαιότερες εργαστηριακές έρευνες.....	122
Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα	128
Βιβλιογραφία	131

Κατάλογος Πινάκων

Αρίθμηση	Τίτλος	Σελίδα
2.2.1	Τυπικά χαρακτηριστικά πρωτοβάθμιας ιλύος	30
2.3.1	Κύρια οξέα και αλκοόλες που παράγονται στο δεύτερο στάδιο	35
2.3.2	Μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αναερόβιας χώνευσης	40
2.6.1	Εναλλακτικά Σχήματα Υδρόλυσης	54
3.2.1	Χαρακτηριστικά φάσεων λειτουργίας συστήματος υδρόλυσης	61
3.4.1	Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (ORP) και κυτταρική δραστηριότητα	66
4.1.1	Χαρακτηριστικά διαφορετικών φάσεων λειτουργίας του συστήματος αναερόβιας χώνευσης	90
4.2.1	Χαρακτηριστικά εισερχόμενης ιλύος	92
4.2.2	Στοιχεία πτητικών λιπαρών οξέων εισερχόμενης ιλύος	95
4.3.1	Λειτουργικές παράμετροι πρώτης φάσης	97
4.3.2	Πτητικά λιπαρά οξέα κατά την πρώτη φάση λειτουργίας	101
4.3.3	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού στραγγιδίων κατά την πρώτη φάση λειτουργίας	104
4.3.4	Απόδοση συστήματος κατά την πρώτη φάση λειτουργίας	105
4.4.1	Λειτουργικές παράμετροι δεύτερης φάσης	107
4.4.2	Πτητικά λιπαρά οξέα κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος	111
4.4.3	Αποτέλεσμα χαρακτηρισμού στραγγιδίων 04/04/2016 κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος	114
4.4.4	Αποτέλεσμα χαρακτηρισμού στραγγιδίων 19/04/2016 κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος	115
4.4.5	Απόδοση συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας	115
4.5.1	Απόδοση συστήματος για τις δύο φάσεις λειτουργίας	117
4.5.2	Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος	122
4.6.1	Σύνοψη λειτουργικών παραμέτρων των συστημάτων αναερόβιας χώνευσης πρωτοβάθμιας ιλύος που μελετήθηκαν	124

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Αρίθμηση	Τίτλος	Σελίδα
2.1.1	Η κλασματοποίηση του συνολικού COD στα εισερχόμενα ανεπεξεργαστα λύματα σε μεγάλες Σκανδιναβικές ΕΕΛ (Lina Fulk, Master Thesis 2015)	28
2.4.1	Σχέση ρυθμού υδρόλυσης με το χρόνο παραμονής στερεών (Πηγή: Ristow et al. (2005))	41
2.4.2	Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (% COD _{VFAS} /SCOD) και την παραγωγή του διαλυτού COD (gr SCOD/gr VSS _{COD}) (Πηγή: Ahn και Speece (2006))	44
2.4.3	Επίδραση του pH στο ρυθμό υδρόλυσης βάσει των πειραμάτων των Ristow et al. (2005)	46
2.4.4	Αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης με την αύξηση του οργανικού άνθρακα στην εισερχόμενη ιλύ (Πηγή: Ristow et al. (2005))	47
3.4.1	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το οξικό οξύ	84
3.4.2	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το προπιονικό οξύ	84
3.4.3	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το ισοβουτυρικό οξύ	85
3.4.4	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το βουτυρικό οξύ	85
3.4.5	Χαρακτηρισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου σε λύματα με μέτρηση της ταχύτητας αποξυγόνωσης (Πηγή: Μαμάης, 2009)	88
4.2.1	Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικών και πτητικών στερεών της εισερχόμενης ιλύος	92
4.2.2	Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού και διαλυτού COD της εισερχόμενης ιλύος	93
4.2.3	Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου της εισερχόμενης ιλύος	93
4.2.4	Ποσοστά πτητικών λιπαρών οξέων ως προς το συνολικό διαλυτό COD	95
4.3.1	Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια κατά τη λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες	98
4.3.2	Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια κατά τη λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες	99
4.3.3	Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και στραγγίδια κατά τη λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες	100
4.3.4	Κατανομή κλασμάτων του διαλυτού COD στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια για υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες	102

4.3.5	Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου στραγγιδίων μέσω προσδιορισμού ταχύτητας αποξυγόνωσης κατά τη 1 ^η φάση λειτουργίας	103
4.4.1	Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια του συστήματος κατά τη λειτουργία του με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα	108
4.4.2	Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια του συστήματος κατά τη λειτουργία του με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα	109
4.4.3	Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος κατά τη λειτουργία του με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα	110
4.4.4	Κατανομή κλασμάτων του διαλυτού COD στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια κατά τη λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα	112
4.4.5	Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου στραγγιδίων μέσω προσδιορισμού ταχύτητας αποξυγόνωσης κατά τη 2 ^η φάση λειτουργίας- 04/04/2016	113
4.4.6	Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου στραγγιδίων μέσω προσδιορισμού ταχύτητας αποξυγόνωσης κατά τη 2 ^η φάση λειτουργίας- 19/04/2016	114
4.5.1	Απόδοση υδρόλυσης ως προς τα πτητικά αιωρούμενα στερεά για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος	118
4.5.2	Απόδοση υδρόλυσης ως προς το σωματιδιακό COD εισόδου για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος	119
4.5.3	Απόδοση οξεογένεσης για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος	119
4.5.4	Απόδοση αμμωνιοποίησης για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος	120
4.5.5	Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια του συστήματος για τις δύο φάσεις λειτουργίας	121
4.6.1	Απόδοση υδρόλυσης σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (ημέρες) και θερμοκρασίες (° C)	126
4.6.2	Απόδοση οξεογένεσης σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (ημέρες) και θερμοκρασίες (° C)	127
4.6.3	Αμμωνιοποίηση σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (ημέρες) και θερμοκρασίες (° C)	128

Κατάλογος Εικόνων

Αρίθμηση	Τίτλος	Σελίδα
2.1.1	Μέθοδοι επεξεργασίας και διάθεσης ιλύος (Πηγή: Davis and Cornwell (1985), Metcalf and Eddy (1991))	24
2.1.2	Βασικές Διεργασίες Ενεργού Ιλύος (Πηγή: Μελίδης)	25
2.1.3	Schematic representation of the Eastman and Biochemical and physical-chemical reactions in the ADM1 model Ferguson (1981) model.(Batstone et al., 2002)	27
2.3.1	Τα μονοπάτια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης (Lina Fulk, Master Thesis, 2015)	33
2.3.2	Οι αντιδράσεις υδρόλυσης της αιθανόλης, του προπιονικού και βουτυρικού οξέος (Πηγή: Wastewater Microbiology, Gabriel Bitton)	38
2.6.1	Διαμόρφωση των μονάδων υδρόλυσης ιλύος σε σύγχρονη μονάδα ΕΕΛ (Rybicki, 2014)	53
3.1.1	Αναερόβιος αντιδραστήρας για HRT= 1 ημέρα	56
3.1.2	Αναερόβιος αντιδραστήρας για HRT= 2 ημέρες	56
3.1.3	Παχυντές	56
3.1.4	Τροφοδοσία πρωτοβάθμιας ιλύος από ΕΕΛΨ	57
3.1.5	Blender ομογενοποίησης	57
3.1.6	Ομογενοποιημένη ιλύς	57
3.4.1	Φορητό πεχάμετρο	64
3.4.2	Συσκευή μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής	66
3.4.3	Φυγοκέντρηση δείγματος	82
3.4.4	Διήθηση δείγματος	82
3.4.5	Συντήρηση διηθήματος	82
3.4.6	Σχηματική αναπαράσταση πειράματος μέτρησης ταχύτητας αποξυγόνωσης (Πηγή: Τριδήμας 2001)	89

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Η πρωτοβάθμια καθίζηση αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη διεργασία, χρησιμοποιούμενη στην επεξεργασία λυμάτων. Η απομάκρυνση ενός σημαντικού ποσοστού από το εισερχόμενο οργανικό φορτίο, κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας καθίζησης, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των απαιτήσεων στα συμβατικά, επακόλουθα στάδια που περιλαμβάνονται στην βιολογική επεξεργασία, ενώ συνολικά επιτρέπει τη συνολική βελτιστοποίηση μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων, σε όρους απομάκρυνσης οργανικού φορτίου (Hatziconstantinou et al., 1996).

Παράλληλα, η βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών (Biological Nutrient Removal, BNR) έχει προταθεί ως ένας αποτελεσματικός τρόπος για την απομάκρυνση των θρεπτικών από τα λύματα, η οποία απαιτείται στα επόμενα στάδια της επεξεργασίας λυμάτων. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να εξεταστεί ως μια αποτελεσματική διέξοδος, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων οργανικού υλικού της πρωτοβάθμιας ιλύος και της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης των παραγόμενων κατά την οξεογένεση, πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) στη διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου και φωσφόρου (Li et al., 2009). Ειδικότερα, μικροοργανισμοί για να είναι σε θέση να προσλάβουν το φώσφορο (P) και το άζωτο (N) κατά τις διεργασίες BNR, χρειάζονται μια επαρκή συγκέντρωση άνθρακα, διαθέσιμη στα λύματα (Abu-ghararah and Randall, 1991). Το φαινόμενο της απουσίας επαρκούς πηγής άνθρακα αποτελεί σύνηθες πρόβλημα στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Μηχανικοί και επιστήμονες έχουν εστιάσει την προσοχή τους στην εύρεση οικονομικών πηγών άνθρακα ή ακόμα εναλλακτικών τεχνολογιών οι οποίες εξασφαλίζουν συγκεντρώσεις θρεπτικών στην έξοδο, εντός των επιτρεπτών ορίων (Li et al., 2009).

Με δεδομένο ότι η απομάκρυνση θρεπτικών με βιολογικές διεργασίες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη μιας εύκολα βιοδιασπώμενης οργανικής πηγής, οφείλουν να διερευνηθούν εναλλακτικές πρακτικές, ώστε η οργανική αυτή πηγή να είναι άμεσα διαθέσιμη. Σημαντικό ποσοστό του εύκολα βιοδιασπώμενου άνθρακα που ενυπάρχει στα αστικά λύματα καταναλώνεται κατά τη διέλευση τους από το δίκτυο αποχέτευσης. Ωστόσο, η προσθήκη εξωτερικών διαλυτών οργανικών ενώσεων (όπως μεθανόλη, οξικό οξύ) αυξάνει τόσο το λειτουργικό κόστος, όσο και την παραγωγή ιλύος σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ).

Κατ' αυτό τον τρόπο, κατά την χρησιμοποίηση των διεργασιών βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών, οι αυξημένες απαιτήσεις σε οργανικό άνθρακα στη βιολογική βαθμίδα αντιμάχονται τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης της πρωτοβάθμιας ιλύος έρχονται να

διευθετήσουν την αντίθεση αυτή, εφόσον μέσω αυτής παράγεται μια σημαντική ποσότητα εύκολα βιοδιασπώμενου άνθρακα, τόσο κατά το στάδιο της υδρόλυσης, όσο και κατά το στάδιο της οξειγένεσης και οξικογένεσης, όπως θα αναλυθεί εκτενώς σε επόμενα κεφάλαια. Όλα τα παραπάνω, συντελούν, τελικά, στην ελαχιστοποίηση του λειτουργικού κόστους της εκάστοτε εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων, καθώς έχει πλέον εξασφαλιστεί μια εύκολα βιοδιασπώμενη οργανική πηγή, ενώ συγχρόνως έχει μειωθεί ο όγκος της παραγόμενης ιλύος, για την οποία απαιτείται περεταίρω επεξεργασία.

1.2 Σκοπός- Αντικείμενο εργασίας της εργασίας

Τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από μια σειρά από παράγοντες, οι κυριότεροι από του οποίους είναι: το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής στερεών (Solids Retention Time, SRT), ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT), τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενη ιλύος (προέλευση, τύπος, συγκέντρωση στερεών και εποχιακή διακύμανση) καθώς επίσης και η ύπαρξη τοξικών ουσιών ή ακόμα η ύπαρξη ουσιών σε συγκεντρώσεις που μπορούν να αποβούν τοξικές.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας συνιστά η χρήση των προϊόντων της αναερόβιας χώνευσης στις διεργασίες βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών. Για το λόγο αυτό, εξετάστηκε η επίδραση της επανακυκλοφορίας καθώς και η μεταβολή του υδραυλικού χρόνου παραμονής στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. Για την εξέταση των παραμέτρων αυτών, κατασκευάστηκε μονάδα αναερόβιας χώνευσης πρωτοβάθμιας ιλύος στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από τα εξής επιμέρους τμήματα:

- Τον αντιδραστήρα υδρόλυσης, ο οποίος συνίσταντο σε έναν περιέκτη όγκου 2 λίτρων (κατά την εξέταση υδραυλικού χρόνου παραμονής 2 ημερών) ή 1 λίτρου (κατά την εξέταση υδραυλικού χρόνου παραμονής 1 ημέρας). Στον αντιδραστήρα εξασφαλιζονταν αναερόβιες συνθήκες ενώ βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση
- Του παχυντές, όπου πραγματοποιούνταν η καθίζηση μέρους του περιεχομένου του αναερόβιου αντιδραστήρα, και αποτελούνταν από δύο ογκομετρικούς κυλίνδρους, όγκου 1 λίτρου.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας διήρκησε περίπου 6 μήνες, από το Νοέμβριο του 2015 έως τον Απρίλιο του 2016 και το αντίστοιχο διάστημα λειτουργίας του διακρίθηκε σε δύο επιμέρους φάσεις, μία για κάθε υδραυλικό χρόνο παραμονής που εξετάστηκε (1^η φάση: HRT= 2 ημέρες, 2^η φάση: HRT= 1 ημέρα). Η καθημερινή τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα προέρχονταν από το Κέντρο

Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ) της ΕΥΔΑΠ στην Αττική. Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία (° C)
- pH
- Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (ORP)
- Ολικό και διαλυτό, χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (TCOD, SCOD)
- Ολικά και πτητικά στερεά (VS, TS)
- Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS)
- Αμμωνιακό και ολικό (Kjeldahl) άζωτο ($\text{NH}_4^+\text{-N}$, TKN)
- Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Ταυτόχρονα, για κάθε υδραυλικό χρόνο παραμονής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch), για τον προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου (COD).

1.3 Διάρθρωση της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία, πέραν της εισαγωγής, περιλαμβάνει άλλα τέσσερα κεφάλαια, καθώς και την παράθεση βιβλιογραφικών αναφορών.

Κατά το δεύτερο κεφάλαιο, πραγματοποιείται η βιβλιογραφική ανασκόπηση, κατά την οποία αποτυπώνονται οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης. Στο ίδιο κεφάλαιο, αναφέρονται οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η αναερόβια χώνευση, καθώς και ο τρόπος με τον οποίο, καθένας από αυτούς επιδρά στα επιμέρους στάδιά της.

Στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφεται η εργαστηριακή διάταξη, η διαδικασία που ακολουθούνταν για την καθημερινή τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα, το πρόγραμμα των αναλύσεων που πραγματοποιούνταν, καθώς και το χρονοδιάγραμμα των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Περιγράφονται επίσης οι μέθοδοι βάσει των οποίων πραγματοποιούνταν οι εργαστηριακές αναλύσεις.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων, οι οποίες διεξήχθησαν σε κάθε φάση λειτουργίας του συστήματος. Πραγματοποιείται επίσης σύγκριση των δύο φάσεων λειτουργίας του συστήματος, ως προς την απόδοση των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης, ενώ ακόμα, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, συγκρίνονται με εκείνα προγενέστερων εργασιών που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π.

Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο, συνοψίζονται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων που συνθέτουν την παρούσα διπλωματική εργασία.

Κεφάλαιο 2^ο : Θεωρητικό υπόβαθρο- Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1. Εισαγωγή

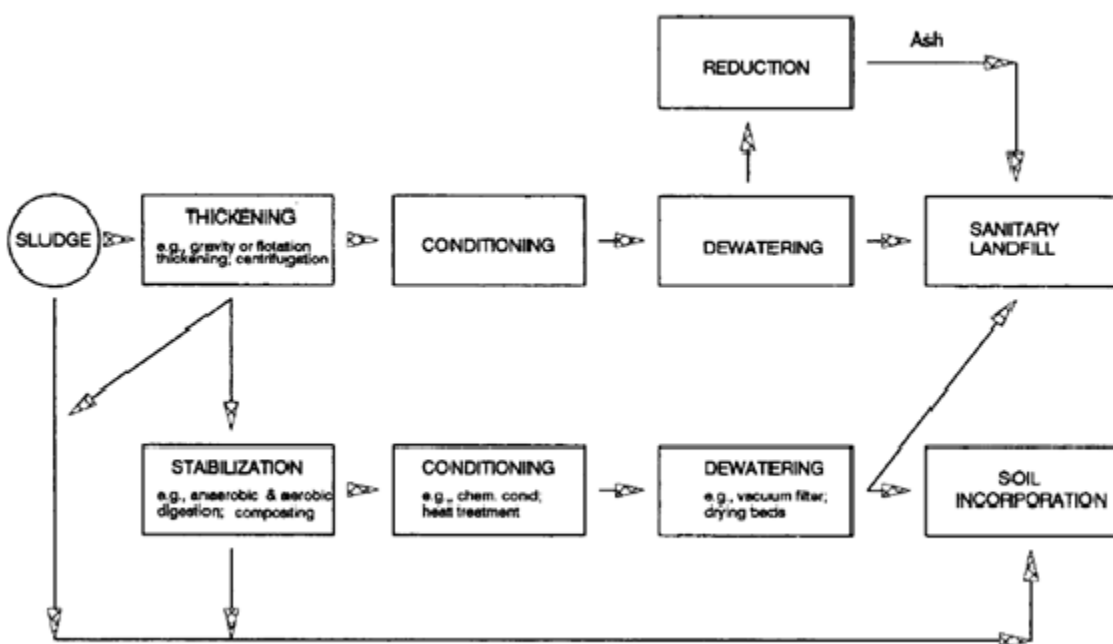
Η επεξεργασία λυμάτων παρουσιάζει πολλές προκλήσεις. Η βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών (Biological Nutrient Removal, BNR) έχει μελετηθεί εκτενώς και εφαρμογές σε μεγάλη κλίμακα έχουν υλοποιηθεί παγκοσμίως εξαιτίας των σημαντικών επιπτώσεων που επιφέρει η παρουσία τους σε αποδέκτες: Υψηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών σε ποτάμια έχουν επισημανθεί ως υπεύθυνες για ευτροφισμό, μείωση του διαθέσιμου οξυγόνου στο νερό των ποταμών και τη διέγερση της ανάπτυξης αλγών (Mulkerrins et al. 2003).

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την απομάκρυνση των θρεπτικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης φυσικοχημικές μέθοδοι, όπως χημική κατακρήμνιση φωσφόρου. Η βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών, ωστόσο, έχει προταθεί ως ένας αποτελεσματικός τρόπος για την απομάκρυνση των θρεπτικών από τα λύματα. Η εναλλακτική της υδρόλυσης μπορεί να εξεταστεί, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων οργανικού υλικού της πρωτοβάθμιας ιλύος και της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης των παραγόμενων κατά την οξεογένεση, πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) στη διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου και φωσφόρου (Li et al., 2009). Ειδικότερα, μικροοργανισμοί για να είναι σε θέση να προσλάβουν το φώσφορο (P) και το άζωτο (N) κατά τις διεργασίες BNR, χρειάζονται μια επαρκή συγκέντρωση άνθρακα, διαθέσιμη στα λύματα (Abu-ghararah and Randall, 1991). Το φαινόμενο της απουσίας επαρκούς πηγής άνθρακα αποτελεί σύνηθες πρόβλημα στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Μηχανικοί και επιστήμονες έχουν εστιάσει την προσοχή τους στην εύρεση οικονομικών πηγών άνθρακα ή ακόμα εναλλακτικών τεχνολογιών οι οποίες εξασφαλίζουν συγκεντρώσεις θρεπτικών στην έξοδο, εντός των επιτρεπτών ορίων (Li et al., 2009).

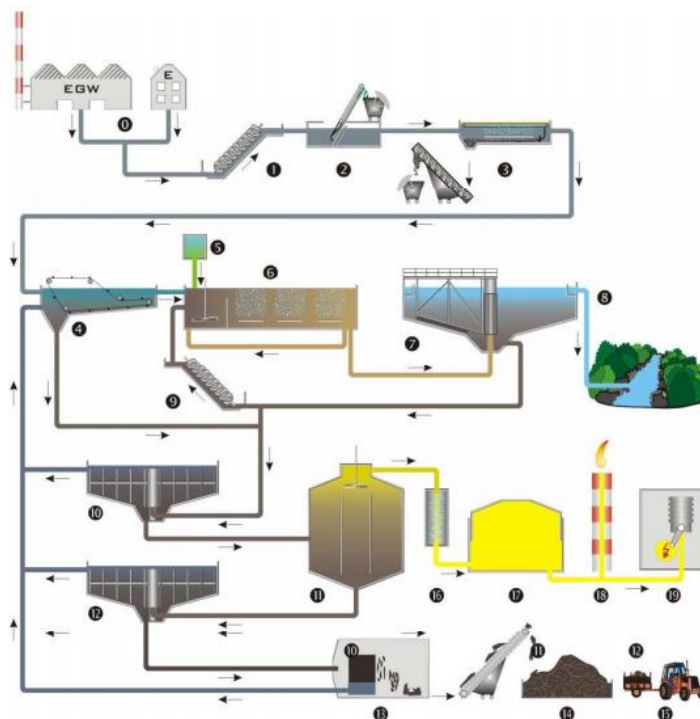
Η σημασία της απομάκρυνσης θρεπτικών με βιολογικές διεργασίες είναι στενά συνδεδεμένη με την παρουσία μιας εύκολα βιοδιασπώμενης οργανικής πηγής, η οποία συχνά είναι και ο περιοριστικός παράγοντας. Σημαντικό ποσοστό του εύκολα βιοδιασπώμενου άνθρακα που ενυπάρχει στα αστικά λύματα καταναλώνεται κατά τη διέλευση τους από το δίκτυο αποχέτευσης. Συνεπώς, καθίσταται απαραίτητη η προσθήκη μιας εύκολα βιοδιασπώμενης οργανικής πηγής στη διαδικασία της επεξεργασίας, ώστε να καλυφθούν οι απαιτήσεις της απομάκρυνσης θρεπτικών με βιολογικές διεργασίες. Ωστόσο, η προσθήκη εξωτερικών διαλυτών οργανικών ενώσεων (όπως μεθανόλη, οξικό οξύ) αυξάνει τόσο το λειτουργικό κόστος, όσο και την παραγωγή ιλύος σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ).

Η παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων ιλύος αποτελεί, εξορισμού, αναπόφευκτη τροχοπέδη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας ενεργού ιλύος. Η παραγόμενη ιλύς κατατάσσεται σε κατηγορίες, ανάλογα με το στάδιο της επεξεργασίας από το οποίο αυτή προκύπτει. Συνεπώς, διακρίνονται η πρωτοβάθμια ιλύς, η οποία παράγεται κατά το στάδιο της πρωτοβάθμιας καθίζησης, η βιολογική ή δευτεροβάθμια ιλύς, που παράγεται κατά το στάδιο της δευτεροβάθμιας καθίζησης, η μικτή ιλύς, που πρόκειται για την ιλύ η οποία προκύπτει από τη μίξη της πρωτοβάθμιας με τη βιολογική ιλύ και τέλος η τριτοβάθμια ιλύς, η οποία είναι το αποτέλεσμα της τριτοβάθμιας ή προχωρημένης επεξεργασίας λυμάτων (Κ.Πάκου, 2010).

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι βασικές μέθοδοι επεξεργασίας και διάθεσης της ενεργού ιλύος.



Εικόνα 2.1.1 Μέθοδοι επεξεργασίας και διάθεσης ιλύος (Πηγή: Davis and Cornwell (1985), Metcalf and Eddy (1991))



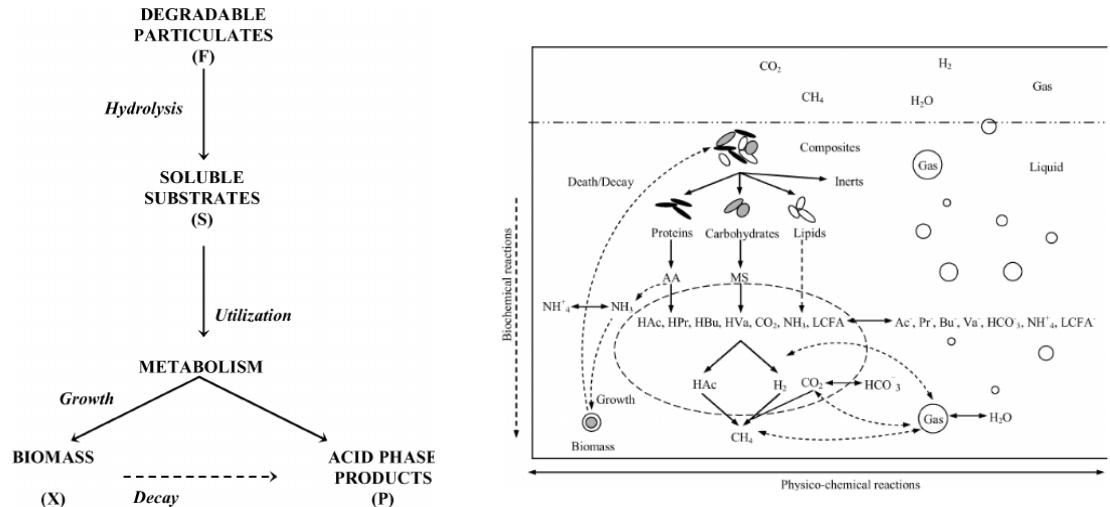
Εικόνα 2.1.2 Βασικές Διεργασίες Ενεργού Ιλύος (Πηγή: Μελίδης)

Η περαιτέρω διαχείριση της ιλύος αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά ζητήματα που καλείται διευθετήσει ένας μηχανικός, εφόσον ποικίλοι παράγοντες καθιστούν ανεπίτρεπτη την άμεση διάθεσή της: η ύπαρξη παθογόνων μικροοργανισμών και συνθετικών οργανικών, οσμές και υψηλά ποσοστά υγρασίας (98-99%) (Φουντουλάκης 2012). Κατ' αυτό τον τρόπο, οι ενέργειες για την περαιτέρω διαχείριση της ιλύος έχουν ως στόχο τη μείωση του οργανικού φορτίου, γεγονός που έχει ως απόρροια την εξάλειψη των δυσάρεστων οσμών, την αδρανοποίηση της, η οποία είναι συνυφασμένη με την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών καθώς και την απομάκρυνση της υγρασίας, η οποία συνεπάγεται τη μείωση του όγκου του τελικού προϊόντος (Κ.Πάκου, 2010, Φουντουλάκης 2012).

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι το κόστος της περαιτέρω επεξεργασίας της παραγόμενης ιλύος αντιστοιχεί στο 60% του συνολικού κόστους διαχείρισης μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (Hogan, 1990). Συγχρόνως, η εφαρμογή αυστηρότερων ορίων, όσον αφορά τη συγκέντρωση θρεπτικών στην έξοδο, έχει καταστήσει αναγκαία την αναβάθμιση υπαρχόντων ΕΕΛ, οι οποίες πραγματοποιούν μόνο πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια επεξεργασία. Καθώς ο διαθέσιμος χώρος σε μια ΕΕΛ είναι συχνά περιορισμένος, οι απαιτούμενες διεργασίες που θα βελτιώσουν την απόδοσή της, οφείλουν να καταλαμβάνουν τον ελάχιστο δυνατό χώρο. (Brinch et al., 1994).

Στη περίπτωση της βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών, οι αυξημένες απαιτήσεις σε οργανικό άνθρακα στη βιολογική βαθμίδα αντιμάχονται τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Η αντίθεση αυτή επιλύεται με την αναερόβια υδρόλυση της πρωτοβάθμιας λάσπης η οποία έχει ως στόχο την παραγωγή εύκολα βιοδιασπώμενου άνθρακα, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δότης ηλεκτρονίων, επιταχύνοντας τη βιολογική απομάκρυνση τόσο του φωσφόρου, όσο και του αζώτου (Rybicki, 2014). Συγχρόνως, τα οικονομικά οφέλη από την εφαρμογή της διεργασίας αυτής, σύμφωνα με τους Ahn και Speece (2006) εκτιμώνται σε \$ 67 ανά 1000 m³ λυμάτων, αν εξαιρεθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις, ενώ αναμένονται μεγαλύτερα οφέλη κατά την ξηρή περίοδο. Επιπλέον, τα αποτελέσματα των ίδιων μελετών, έδειξαν ότι η διεργασία παρουσιάζει ποικίλα πρόσθετα πλεονεκτήματα, όπως σταθεροποιημένη, ως προς τα στερεά, ιλύς και απαλλαγμένη από παθογόνους παράγοντες, εξαιρετος έλεγχος στερεών (Ahn and Speece, 2006). Επισημαίνεται ότι ο παραγόμενος άνθρακας βρίσκεται με τη μορφή λιπαρών πτητικών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs).

Οι απαιτήσεις σε άνθρακα για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε άζωτο είναι της τάξεως 4.5- 5.0 mg COD/ mg NO₃-N (Canziani et al., 1995), ενώ για την απομάκρυνση του φωσφόρου απαιτούνται 6-9 mg VFAs/ mg PO₄³⁻-P (Elefsiniotis and Oldham, 1994, Bouzas et al., 2007). Οι Elefsiniotis et al. (2004) πραγματοποίησαν μελέτες που αφορούν το ρυθμό απονιτροποίησης με χρήση διαφορετικών οργανικών υποστρωμάτων, όπως οξικό, προπιονικό, βαλερικό οξύ, μεθανόλη. Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές, κατά τις ίδιες συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων, οι νιτροποιητές προτιμούν το οξικό οξύ σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη VFAs. Ακολουθούν βουτυρικό οξύ και προπιονικό οξύ ενώ το βαλερικό οξύ καταναλώνεται μόνο αφού τα προαναφερθέντα είδη VFAs βρεθούν σε έλλειψη. Συμπεραίνεται ακόμα, ότι τα VFAs είναι προτιμητέα σε σχέση με άλλες διαλυτές, οργανικές μορφές άνθρακα.



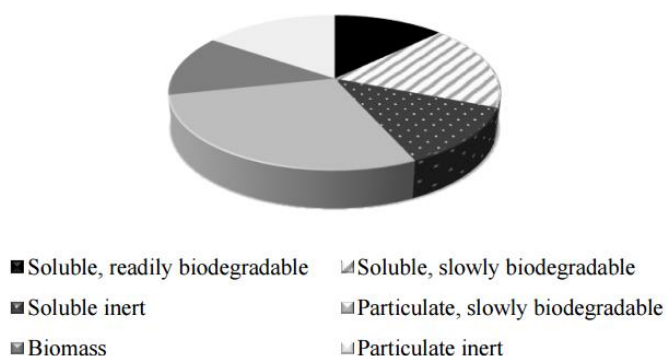
Εικόνα 2.1.3 Schematic representation of the Eastman and Biochemical and physical-chemical reactions in the ADM1 model Ferguson (1981) model.(Batstone et al., 2002).

Ελέγχοντας τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) και θερμοκρασία κατά τη διάρκεια επεξεργασίας της ιλύος είναι εφικτό να περιοριστεί η αναερόβια χώνευση στη φάση της οξεογένεσης και οξικογένεσης (Eastman and Ferguson, 1981) και η διεργασία περιγράφεται από τους όρους υδρόλυση και/ή αναερόβια χώνευση. Η υδρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (Primary Sedimentation Tanks, PST's) σε αντιδραστήρες πλήρους μίξης ή παχυντές βαρύτητας. Τα παραγόμενα διαλυτά οργανικά, αποτελούμενα κυρίως από πτητικά λιπαρά οξέα μπορούν να διαχωριστούν από τη λάσπη με φυσικά ή μηχανικά μέσα. Στην πρώτη περίπτωση, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω της βαρύτητας στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης ή παχυντές καθώς πραγματοποιείται επανακυκλοφορία της λάσπης. Η μέθοδος αυτή αποδεικνύεται να είναι ωφέλιμη καθώς επιτρέπει χρόνους παραμονής λάσπης υψηλότερους από τους αντίστοιχους υδραυλικούς, με αποτέλεσμα τη διατήρηση των απαραίτητων ενζύμων για τη διεργασία. Ο διαχωρισμός με μηχανολογικά μέσα επιτυγχάνεται πιο συχνά με φυγοκέντρηση, όπου δεν εφαρμόζεται επανακυκλοφορία (Hatziconstantinou et al., 1996)

Οι παράμετροι από τους οποίους εξαρτάται η διαστασιολόγηση της μονάδας υδρόλυσης είναι το pH, η θερμοκρασία (Temperature, T), ο τύπος και η συγκέντρωση της εισερχόμενης ιλύος, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) και ο χρόνος παραμονής ιλύος/στερεών (Solids/ Sludge Retention Time, SRT) για τα συστήματα με επανακυκλοφορία. Η απόδοση της υδρόλυσης ιλύος μπορεί έμμεσα να προσδιοριστεί σε όρους διαλυτού, χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Soluble Chemical Oxygen Demand, SCOD) ως προς το ολικό, χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Total Chemical Oxygen Demand, TCOD) της ιλύος. Παραγωγή της τάξεως του 20% διαλυτού

COD επιτυγχάνεται σε υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα και θερμοκρασία 37° C (Karlsson and Smith, 1990) ενώ σε υδραυλικούς χρόνους παραμονής που κυμαίνονται από 2 έως 3 ημέρες και θερμοκρασία 25° C η απόδοση κυμαίνεται από 10 έως 15% (Brinch et al, 1992). Υδραυλικός χρόνος παραμονής 1 ημέρα επέφερε απόδοση από 3% (T< 15° C) έως 9% (T=30° C) ενώ υδραυλικός χρόνος παραμονής 2 ημερών αντιστοιχεί σε παραγωγή διαλυτού COD από 8% (T<15° C) έως 13% (T=30° C) (Kristensen et al, 1992).

Ενδεικτικά, παρατίθεται το γράφημα της Εικόνας 2, όπου απεικονίζονται τα ποσοστά των διαφορετικών κλασμάτων του συνολικού, χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Στο γράφημα παρουσιάζονται: Soluble, readily biodegradable: Διαλυτό εύκολα βιοδιασπάζσιμο κλάσμα, Soluble, slowly biodegradable: Διαλυτό, αργά βιοδιασπάζσιμο, Soluble inert: Διαλυτό αδρανές, Particulate, slowly biodegradable: Σωματιδιακό, αργά βιοδιασπάζσιμο, Biomass: Βιομάζα, Particulate inert: Σωματιδιακό αδρανές.



Διάγραμμα 2.1.1 Η κλασματοποίηση του συνολικού COD στα εισερχόμενα ανεπεξέργαστα λύματα σε μεγάλες Σκανδιναβικές ΕΕΛ (Lina Fulk, Master Thesis 2015)

Οι βέλτιστες συνθήκες για τη διεξαγωγή της υδρόλυσης όσον αφορά την παραγωγή διαλυτού άνθρακα είναι ένας χρόνος παραμονής στερεών της τάξεως 2-3 ημέρες και θερμοκρασία κατά προσέγγιση 25° C. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 5.3-6.0. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η παραγωγή διαλυτού εύκολα διασπώμενου άνθρακα φθίνει σημαντικά, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται αμελητέα αύξηση της απόδοσης. Η επίδραση της χαμηλής θερμοκρασίας στην διεργασία της υδρόλυσης αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στη διαστασιολόγηση εφόσον εξαρτάται από το κλίμα της εκάστοτε περιοχής και την ποσότητα του απευθείας βιοδιασπώμενου άνθρακα που απαιτείται για την επιτυχή απομάκρυνση των θρεπτικών. (Brinch et al., 1994).

2.2. Χαρακτηριστικά Πρωτοβάθμιας Ιλύος

Ως πρωτοβάθμια ιλύς ορίζεται το προϊόν που προκύπτει στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης υπό την επίδραση της βαρύτητας και συνίσταται κατά κύριο λόγο από καθιζήσιμα αιωρούμενα στερεά (Volatile Solids, VS) που περιέχονται στα λύματα. Στα τυπικά συστήματα ενεργού ιλύος, τα στερεά της πρωτοβάθμιας ιλύος συνιστούν το 50-70% των συνολικών αιωρούμενων σωματιδίων, των οποίων τα κύρια συστατικά, σύμφωνα με αναφορές (Ucisik and Henze,2008),είναι πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λιπίδια. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές παράμετροι της πρωτοβάθμιας ιλύος.

Πίνακας 2.2.1 Τυπικά χαρακτηριστικά πρωτοβάθμιας ιλύος

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

Οι δύο τύποι ιλύων, πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη σύστασή τους: Η πρωτοβάθμια ιλύς χαρακτηρίζεται από την παρουσία σωματιδιακού, βιοδιασπάσιμου άνθρακα, ενώ στη δευτεροβάθμια παρατηρούνται υψηλά ποσοστά πρωτεΐνης. Συγχρόνως, η φύση των δύο ιλύων είναι διαφορετική: Η πρωτοβάθμια ιλύς συντίθεται κυρίως από καθιζήσιμα σωματίδια ποικίλων μεγεθών ενώ η φύση της δευτεροβάθμιας ιλύος είναι κατά βάση κολλοειδής. Τα χαρακτηριστικά αυτά στην πρωτοβάθμια αλλά και δευτεροβάθμια ιλύ να επηρεάσουν την μετέπειτα διάσπασή τους κατά την αναερόβια χώνευση (Yasui et al., 2007). Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τα συμπεράσματα ερευνών που διεξήχθησαν από τους Ucisik και Henze (2008) ιλύς προερχόμενες από διαφορετικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων παρουσιάζουν διαφορετικά ποσοστά πρωτεϊνών και υδατανθράκων. Συγχρόνως, ο ρυθμός με τον οποίο επιτελείται η διάσπαση των

στερεών, εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η υδρόλυση, όσο και από τη φύση της ίδιας της ένωσης. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Yasui et al. (2007) τα διασπώμενα οργανικά στην πρωτοβάθμια ιλύ περιέχουν τουλάχιστον τρεις διακριτές, κινητικά διαφορίσιμες, συναρτήσεις, κάθε μία από τις οποίες εκφράζει τον εκάστοτε ρυθμό διάσπασης της πρωτοβάθμιας ιλύος. Ειδικότερα, η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων φαίνεται να εξαρτάται ουσιαστικά από τον τύπο της ιλύος: Οι Ucisik και Henze (2008), έδειξαν ότι η ζύμωση της πρωτοβάθμιας ιλύος παρήγαγε πάντα υψηλότερα ποσοστά VFAs σε σχέση με την ενεργό ιλύ, ίδιας προέλευσης. Συγκεκριμένα, οι Ucisik και Henze (2008) πραγματοποίησαν μελέτες ζύμωσης χρησιμοποιώντας πρωτοβάθμια και ενεργή ιλύ από δύο διαφορετικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και κατέληξαν στις ακόλουθες παραγωγές VFAs: 197.2 και 255.7 mgCOD/grVSS για την πρωτοβάθμια ιλύ, και 23 και 11.3 mgCOD/grVSS για ενεργή ιλύ στο τέλος των πειραμάτων, με χρόνο παραμονής 5 ημέρες.

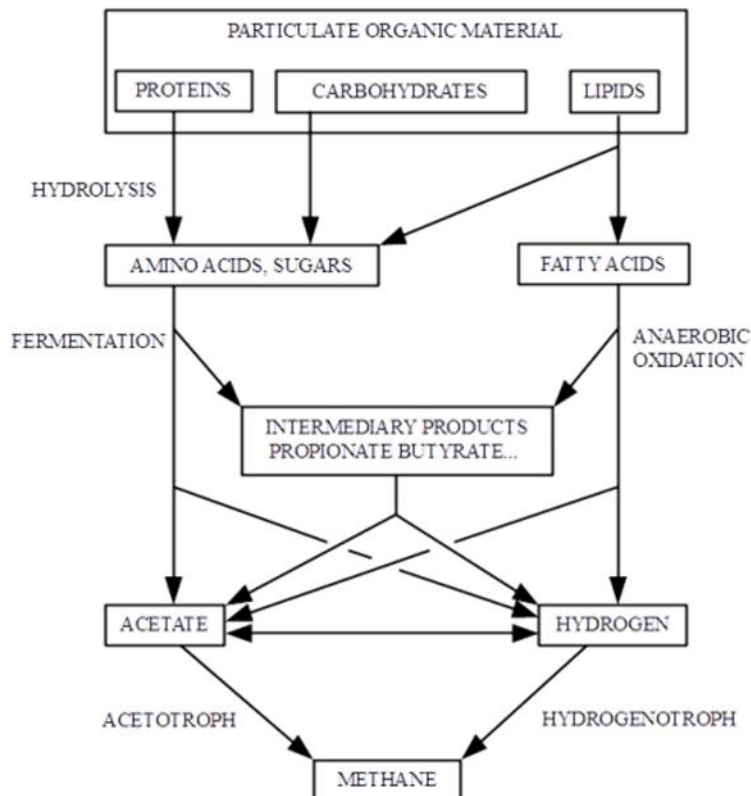
Βάσει των παραπάνω στοιχείων, γίνεται κατανοητή η εξάρτηση του βαθμού απόδοσης της υδρόλυσης κατά την αναερόβια ζύμωση, από τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενης ιλύος. Άλλες παράμετροι, καθοριστικές για την απόδοση είναι το κλάσμα του διαλυτού COD ως προς το ολικό, η συγκέντρωση των VFAs ως προς το διαλυτό COD και η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Fatty Acids, VSS) ως προς τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids, TSS) (Ahn & Speece, 2006, Bouzas et al., 2007). Παράλληλα, η συγκέντρωση του ολικού COD ως προς τα πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS) αποτελεί κριτήριο, βάσει του οποίου μπορεί να προσδιοριστεί η αναλογία με την οποία βρίσκονται τα κύρια συστατικά της ιλύος: Για λόγο κατά προσέγγιση ίσο με 1, οι υδαάνθρακες απαντώνται σε μεγαλύτερο ποσοστό, από 1.42 έως 1.48 πρωτεύον συστατικό της ιλύος είναι οι πρωτεΐνες ενώ όταν η τιμή του λόγου προσεγγίζει το 2 τα λιπίδια βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό (Ucisik & Henze, 2008).

2.3 Αναερόβια επεξεργασία πρωτοβάθμιας ιλύος

2.3.1 Περιγραφή αναερόβιου μεταβολισμού

Κατά τον Hey, 2013, ως αναερόβια χώνευση ορίζεται η αποδόμηση του οργανικού υλικού από μια μικροβιακή κοινότητα, απουσία οξυγόνου, μέσω παράλληλων βιοχημικών οδών. Κατά τη διεργασία αυτή, ένα μεγάλος αριθμός διαφορετικών μικροοργανισμών αλληλεπιδρούν, κατά τη διάσπαση σωματιδιακής οργανικής ύλης, όπως είναι οι υδατάνθρακες και οι πρωτεΐνες, σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Οι διεργασίες που συνιστούν την αναερόβια βιολογική αποσύνθεση κατατάσσονται σε τρία στάδια: υδρόλυση, οξικογένεση και μεθανογένεση, όπως παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 2. Στα αποτελέσματα της αναερόβιας χώνευσης συγκαταλέγονται η διαλυτοποίηση του σωματιδιακού οργανικού υλικού καθώς και η μετέπειτα σταθεροποίησή του, ως απόρροια της μείωσης της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της ποσότητας των οργανικών στερεών (Liet al., 2009).

Κατά τη φάση της υδρόλυσης, τα VSS αποτελούμενα κυρίως από πρωτεΐνες (κατά προσέγγιση 30%), υδατάνθρακες (κατά προσέγγιση 40%) και λιπίδια (κατά προσέγγιση 30%) υδρολύονται υπό την επίδραση εξωκυταρικών ενζύμων σε αμινοξέα, σάκχαρα και λιπαρά οξέα (Long Chain Fatty Acids, LCFA) αντίστοιχα. Στη φάση της οξικογένεσης, τα προϊόντα της υδρόλυσης υφίστανται ζύμωση με αποτέλεσμα την παραγωγή πτητικών οξέων. Ακολουθεί η φάση της οξικογένεσης, όπου μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα καθώς και πτητικά λιπαρά οξέα (εκτός από οξικό οξύ) αποσυντίθενται μέσω της β- οξειδωσης. Κατά το τελευταίο στάδιο παράγεται μεθάνιο (Mamaïs et al., 2000, Brinch et al., 1994). Σημειώνεται ότι, αν και τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης φαίνονται να πραγματοποιούνται διαδοχικά, είναι δυνατό να λαμβάνουν χώρα και συνεργατικά (Mackenzie, 2010).



Εικόνα 2.3.1 Τα μονοπάτια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης (Lina Fulk, Master Thesis, 2015)

Παρακάτω περιγράφονται εκτενέστερα τα σημαντικότερα στάδια κατά τα οποία επιτελείται η αναερόβια χώνευση του οργανικού υλικού.

Υρόλυση

Υδρόλυση είναι η διεργασία κατά την οποία μεγαλύτερα σωματίδια, τα πολυμερή αποσυντίθενται σε μικρότερα, τα μονομερή. Η ετυμολογία του όρου, ύδωρ (=νερό)+ λύσις (= διαχωρισμός), υπαινίσσεται τη διάσπαση των μακρομοριακών αλυσίδων με την προσθήκη μορίων νερού (Persson et al., 2010). Η πρόσληψη και συνεπώς η αντίδραση με το νερό επιταχύνεται από την παραγωγή εξωκυτταρικών ενζύμων, όπως είναι οιαμυλάσες, πρωτεάσες και λιπάσες, τα οποία συμμετέχουν στην αποσύνθεση των υδατανθράκων σε σάκχαρα, των πρωτεϊνών σε αμινοξέα και των λιπιδίων σε λιπαρά οξέα, αντίστοιχα (Persson et al., 2010). Τα παράγωγα της υδρόλυσης βρίσκονται πλέον σε τέτοια μορφή ώστε να μπορούν να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών (Οικονομόπουλος, 2012, Ristow et al., 2005).

Στη διεργασία της υδρόλυσης διακρίνονται δύο επιμέρους στάδια (βήματα) : ο κατακερματισμός και η εξωκυτταρική λύση (Bouzas et al., 2007). Κατά το πρώτο στάδιο, τα υδρολυτικά βακτήρια, τα οποία δύναται να είναι αναερόβιοι και αερόβιοι μικροοργανισμοί δρουν, διαμορφώνοντας μια στρώση γύρω από το σωματίδιο (Hey, 2013). Στο δεύτερο βήμα, εκλύουν τα ένζυμα εξωκυτταρικά, με αποτέλεσμα να σπάνε αυτούς τους δεσμούς και να προκαλούν τη λύση των μεγαλομοριακών ενώσεων παράγοντας απλές οργανικές ενώσεις και υδρογόνο (Ristow et al., 2005, Mackenzie, 2010). Ακολουθεί το δεύτερο βήμα, κατά το οποίο τα υδρολυτικά βακτήρια εκλύουν τα ένζυμα εξωκυτταρικά, με αποτέλεσμα οι δεσμοί να σπάνε και να επέρχεται η λύση των μεγαλομοριακών ενώσεων, με ταυτόχρονη παραγωγή απλούστερων οργανικών ενώσεων και υδρογόνο (Ristow et al., 2005, Mackenzie, 2010).

Οι μικροοργανισμοί για να βρίσκονται σε θέση να καταναλώσουν τα οργανικά πολυμερή, θα πρέπει αυτά να βρίσκονται σε μορφή τέτοια ώστε μπορούν να διέλθουν από την κυτταρική μεμβράνη. Κατά τον Gerardi, 2003 οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια ορίζονται ως μεγαλομοριακές αδιάλυτες ενώσεις, αποτελούμενες από επαναλαμβανόμενες απλές μονάδες, ταμικρομόρια, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με χαρακτηριστικούς χημικούς δεσμούς (Gerardi, 2003). Ειδικότερα, οι υδατάνθρακες αποτελούνται από μεγάλο πλήθος μονομερών σακχάρων, ενώ στα λύματα αποτελούνται κυρίως από λιγνίνη, ημικυτταρίνη και κυτταρίνη (Gerardi, 2003, Φουντουλάκης, 2005). Η κυτταρίνη ανήκει στην κατηγορία των πολυσακχαριτών, αποτελείται από γλυκόζη και δε διαλύεται στο νερό . Αποτελεί συστατικό της ιλύος σε ποσοστό 15% των ολικών στερεών ενώ κατά την υδρόλυσή της προκύπτουν οι κελλοβιόζη και γλυκόζη (Gerardi, 2003).

Η ημικυτταρίνη κατά την υδρόλυσή της μετατρέπεται σε πεντόζη, εξόζη και ουρονικό οξύ ενώ η λιγνίνη συνιστά μίγμα οργανικών ενώσεων φαινολικού χαρακτήρα και διασπάται με αργούς ρυθμούς. Συνεπώς, η λιγνίνη είναι η ένωση από την οποία εξαρτάται ο ρυθμός με τον οποίο υδρολύονται οι υδατάνθρακες. (Φουντουλάκης, 2005).

Οι πρωτεΐνες είναι σύνθετες, υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις, στις οποίες αποδίδεται η παρουσία του οργανικού αζώτου στην ιλύ. Τα δομικά στοιχεία των πρωτεϊνών είναι τα μονομερή αμινοξέα τα οποία σχηματίζουν είτε ευθείες αλυσίδες (αλειφατικά) είτε δαχτυλίδια (κυκλικά). Παρουσιάζουν επίσης μια σχετικά μεγάλη επιφάνεια ενώ δε διαλύονται στο νερό (Gerardi, 2003). Η υδρόλυση των πρωτεϊνών επιτελείται υπό την επίδραση εξωκυτταρικών ενζύμων, τις πρωτεάσες με αποτέλεσμα να προκύπτουν πολυπεπτίδια και αμινοξέα. Τα αμινοξέα αυτά παράγονται από περιορισμένο αριθμό οργανισμών σε σημαντικές ποσότητες ώστε να πραγματοποιηθεί η υδρόλυση των πρωτεϊνών. Για να μπορεί ο μικροοργανισμός να συνθέσει τις πρωτεάσες είναι απαραίτητη η ύπαρξη μιας εύκολα βιοδιασπάσιμης πηγής αζώτου (Φουντουλάκης, 2005).

Τα λιπίδια είναι οργανικές ενώσεις ευθείας αλυσίδας των οποίων διακριτικό χαρακτηριστικό είναι η τελική καρβοξυλική ομάδα (-COOH) που περιέχουν (Gerardi, 2003). Όσον αφορά τα λιπίδια που παρουσιάζονται στην ιλύ, αποτελούνται κυρίως από αφυδατωμένα λίπη και λιπαρά οξέα μακρικής αλυσίδας (Long Chain Fatty Acids, LCFAs) (Mahmoud et al., 2004). Τα ένζυμα παρουσία των οποίων πραγματοποιείται η υδρόλυση των λιπών είναι οι λιπάσες, η δράση των οποίων επικεντρώνεται στη μετατροπή των αφυδατωμένων λιπών σε λιπαρά οξέα και ενώσεις που περιέχουν γλυκερόλη και γαλακτόζη (Φουντουλάκης, 2005, Mahmoud et al., 2004).

Ένα ποσοστό σωματιδιακού COD παραμένει αδρανές εφόσον δεν υδρολύεται λόγω της δομής του και των μη διασπώμενων χημικών δεσμών. Η προέλευση της ιλύος καθώς και η προεπεξεργασία που έχει υποστεί καθορίζει το ποσοστό του αδρανούς σωματιδιακού COD (Οικονομόπουλος, 2012). Εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης αυτού του κλάσματος στα λύματα, η υδρόλυση είναι συχνά ο περιοριστικός παράγοντας της διαδικασίας (Eastman & Ferguson, 1981).

Οξεογένεση /Οξικογένεση

Κατά το στάδιο της οξεογένεσης οι ενώσεις, που παρήχθησαν κατά το κατά την υδρόλυση, διασπώνται από μικροοργανισμούς οι οποίοι είναι είτε αναερόβιοι είτε αναερόβιοι, σε οργανικά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, αέριο υδρογόνο, ενώσεις οργανικού αζώτου και θείου (Gerardi, 2003). Τα κύρια προϊόντα που παράγονται κατά το στάδιο αυτό είναι τα πτηνικά λιπαρά οξέα, των οποίων τα μόρια αποτελούνται από 2 έως 5 άτομα άνθρακα (Chen et al., 2007). Στον Πίνακα 2.3.1 παρουσιάζονται τα κύρια οξέα που προκύπτουν κατά το στάδιο της οξεογένεσης.

Πίνακας 2.3.1 Κύρια οξέα και αλκοόλες που παράγονται στο δεύτερο στάδιο

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

Πηγή: Αντωνίου, 2008

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids), γνωστά και ως λιπαρά οξέα μικρής αλυσίδας (Short Chain Fatty Acids), ανήκουν στην κατηγορία των αλειφατικών μονοκαρβοξυλικών οξέων και τα μόριά τους συνίσταται από 6 ή λιγότερα άτομα άνθρακα και ένα καρβοξύλιο (-COOH). Τα οξέα φορμικό (C1), οξικό (C2), προπιονικό (C3), βουτυρικό (C4), βαλερικό (C5) και καπροϊκό (C6) καθώς και τα αντίστοιχα ισομερή τους κατατάσσονται σε αυτή την ομάδα (Hey, 2013). Η συγκέντρωση των πτητικών στερεών στην εισερχόμενη ιλύ καθορίζει την παραγωγή των VFAs εφόσον υψηλή συγκέντρωση στερεών συνεπάγεται αυξημένη παραγωγή VFAs. Συγχρόνως, η παραγωγή VFAs επιδρά στην αλκαλικότητα και συνεπώς το pH του χωνευτή, καθώς με αύξηση της παραγωγής των VFAs επέρχεται μείωση του pH (Gerardi, 2003).

VFAs μικρού μοριακού βάρους όπως είναι τα οξέα οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και ισοβουτυρικό αποτελούν παράγωγα της ζύμωσης των υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπιδίων ενώ τα οξέα βαλερικό και ισοβαλερικό προκύπτουν από τη ζύμωση των πρωτεϊνών (Ji et al., 2010). Η αντιστοιχία αυτή εξηγείται από το γεγονός ότι λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους παράγονται σε μικρότερα ποσοστά κατά την οξεογένεση υποστρωμάτων μη πρωτεϊνικής φύσεως.

Συνήθως, τα VFAs με μικρό μοριακό βάρος όπως το οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και ισοβουτυρικό οξύ παράγονται από τη ζύμωση υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπιδίων, ενώ το βαλερικό και το ισοβαλερικό οξύ παράγεται κυρίως από τη ζύμωση πρωτεϊνών (Ji et al., 2010), εφόσον η οξεογένεση μη-πρωτεϊνικών υποστρωμάτων έχει παρατηρηθεί ότι παράγει σε μικρότερο ποσοστό λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους. Το βαλερικό και το ισοβαλερικό οξύ μπορούν να σχηματιστούν μέσω της απαμίνωσης των αμινοξέων, το προϊόν της υδρόλυσης των πρωτεϊνών ή μέσω της Stickland αντίδρασης που σχετίζεται με την οξειδοαναγωγή αμινοξέων (Chen et al., 2007).

Η υδρόλυση των πρωτεϊνών σε αμινοξέα που λαμβάνει χώρα κατά το δεύτερο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να συμβάλλει στην αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας, του θείου, του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου (Mahmoud et al., 2004, Hey, 2013). Το προϊόν της υδρόλυσης των υδατανθράκων, η γλυκόζη, παράγει πυροσταφυλικό οξύ μέσω της βιοχημικής οδού Embden-Meyerhof-Parnas (EMP). Το πυροσταφυλικό οξύ στη συνέχεια οδηγεί στην παραγωγή φορμικού, οξικού, προπιονικού, βουτυρικού, γαλακτικού οξέος, αλκοολών, κετόνων και αλδεϋδων. Τέλος, η γλυκερόλη που παράγεται από την υδρόλυση λιπών μετατρέπεται σε οξικό οξύ, ενώ τα LCFAs διασπώνται περαιτέρω μέσω της β-οξειδωσης σε οξικό, προπιονικό και βουτυρικό οξύ (Hey, 2013, Madigan et al., 2011, Mahmoud et al., 2004).

Το οξικό είναι εκείνο από τα οξέα που παράγονται σε μεγαλύτερο ποσοστό, καθώς αποτελεί κατά προσέγγιση το 85 % των πτητικών οξέων που παράγονται σε έναν

αναερόβιο χωνευτή (Gerardi, 2003). Αξίζει να αναφερθεί επίσης,ότι το οξικό οξύ αποτελεί το βασικό υπόστρωμα για τα μεθανογόνααρχαιοβακτήρια, τα οποία δρουν κατά το τρίτο στάδιο. Ορισμένα από τα λιπαρά οξέα, οι αλκοόλες και άλλες οργανικές ενώσεις δύνανται να χρησιμοποιηθούν από τα μεθανογόνααρχαιοβακτήρια άμεσα, όπως είναι το οξικό οξύ, η μεθανόλη και το μυρμηκικό οξύ, ενώ ενώσεις όπως η αιθανόλη, το βουτυρικό οξύ και το προπιονικό οξύ χρησιμοποιούνται έμμεσα, εφόσον προηγείται η μετατροπή τους σε οξικό οξύ. Κατ' αυτό τον τρόπο, η παραγωγή του οξικού οξέος πραγματοποιείται είτε κατά τη ζύμωση των διαλυτών οργανικών συστατικών, είτε κατά το στάδιο της οξικογένεσης, το οποίο περιλαμβάνει τη μετατροπή των διάφορων ενδιάμεσων προϊόντων σε οξικό οξύ, παρουσία οξικογόνων βακτηρίων.

Μεθανογένεση

Κατά το τελευταίο στάδιο της μεθανογένεσης, παράγεται βιοαέριο, το οποίο πρόκειται για μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, υπό την επίδραση αναερόβιων μικροοργανισμών, των μεθανογόνων αρχαιοβακτηρίων (Mackenzie, 2010). Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, ανάλογα με το υπόστρωμα που χρησιμοποιούν για την παραγωγή μεθανίου, διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:τους υδρογονοτροφικούς, οξικοτροφικούς και μεθυλοτροφικούς.Οιυδρογονοτροφικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το υδρογόνο, του οποίου η συγκέντρωση, κατά την υδρογονοτροφική μεθανογένεσηδιατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. Οι οξικοτροφικοί, μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το οξικό οξύ, με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων υδρογόνου να επηρεάζει αρνητικά τη διεργασία της β-οξειδωσης και την οξικοτροφική μεθανογένεση (Gerardi, 2003).Κατ' αυτό τον τρόπο, η υδρόλυση των λιπών και των πρωτεϊνών υποβοηθείται από την παρουσία της μεθανογόνου δραστηριότητας (Miron et al., 1999).

Στην περίπτωση κατά την οποία η υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος στοχεύει στην ανάκτηση μιας εύκολα βιοδιασπάσιμης πηγής και ακολούθως στην χρήση της για τη βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών, η διεργασία της μεθανογένεσης λειτουργεί ανασταλτικά, εφόσον καταναλώνει τον παραγόμενη, εύκολα βιοδιασπάσιμη τροφή. Αναφέρεται ότι η διεργασία της απονιτροποίησης χρειάζεται εύκολα βιοδιασπάσιμο COD (Readily Biodegradable Chemical Oxygen Demand, RBCOD) ως πηγή άνθρακα, ενώ απαιτούνται πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)από τους μικροοργανισμούς που συσσωρεύουν φώσφορο (Phosphorus Accumulating Organisms, PAO) για τη βελτιωμένη βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών (Enhanced Biological Nutrient Removal, EBNR) (Chen et al., 2006).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι η παραγωγή μιας εύκολα βιοδιασπάσιμης πηγής και συνεπώς η επιτυχία της απομάκρυνσης των θρεπτικών, εξαρτάται από τον έλεγχο της ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Η εφαρμογή ενός κατάλληλου χρόνου παραμονής στερεών μπορεί να υποβοηθήσει μια

διεργασία της υδρόλυσης περιγράφεται με κινητική πρώτης τάξης (Miron et al., 1999), ενώ καθοριστικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία, η επίδραση της οποίας περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius (Mahmoud et al., 2004). Από τις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης, σύμφωνα με τον Hey (2013), θεωρείται ότι ταχύτερα εξελίσσεται η οξεογένεση, η οποία επίσης μπορεί να περιγραφεί με κινητική πρώτης τάξης, με βάση τα πειράματα των Aih και Speece (2006).

2.3.3 Μικροβιολογία υδρόλυσης

Η αναερόβια χώνευση της ιλύος είναι μια σύνθετη διεργασία βιολογικής αποσύνθεσης, η διεξαγωγή της οποίας εξαρτάται από τη δράση μιας μεγάλης ποικιλίας μικροοργανισμών. Μπορεί να εξεταστεί ως ένα σύστημα όπου ομάδες ποικίλων μικροοργανισμών, των οποίων οι δράσεις αλληλοεξαρτώνται, μετατρέπουν το σύνθετο οργανικό υλικό, πέρα από νέο κυτταρικό υλικό σε προϊόντα όπως μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο, νερό και αμμωνία (Φουντουλάκης, 2012). Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορούν να διακριθούν σε οξεογόνους και μεθανογόνους (Li et al., 2009). Οι πρώτοι παρουσιάζουν πολλές υποκατηγορίες και αναπτύσσονται με γρήγορο ρυθμό ενώ δεν επηρεάζονται σημαντικά από τοξικές και περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Oxidation Reduction Potential, ORP) (Li et al., 2009). Πρόκειται είτε για αναερόβια είτε για αερόβια βακτήρια (Mackenzie, 2010). Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των προς επεξεργασία αποβλήτων είναι εκείνα τα οποία καθορίζουν την ύπαρξη, τον αριθμό, τον τύπο και το είδος των μικροοργανισμών αυτών κάτω από αναερόβιες συνθήκες (Φουντουλάκης, 2012). Στον Πίνακα 2.3.2 παρουσιάζονται διάφορα είδη μη μεθανογόνων μικροοργανισμών που έχουν καταγραφεί στην αναερόβια χώνευση.

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί μπορούν να υπάρξουν αποκλειστικά κάτω από αναερόβιες συνθήκες, παρουσιάζουν μικρή ποικιλία και αναπτύσσονται με χαμηλούς ρυθμούς, ενώ είναι εξαιρετικά ευάλωτοι στις αλλαγές των περιβαλλοντικών συνθηκών (Li et al., 2009).

Πίνακας 2.3.2 Μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αναερόβιας χώνευσης

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

Πηγή: Αντωνίου, 2008

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια ζύμωση

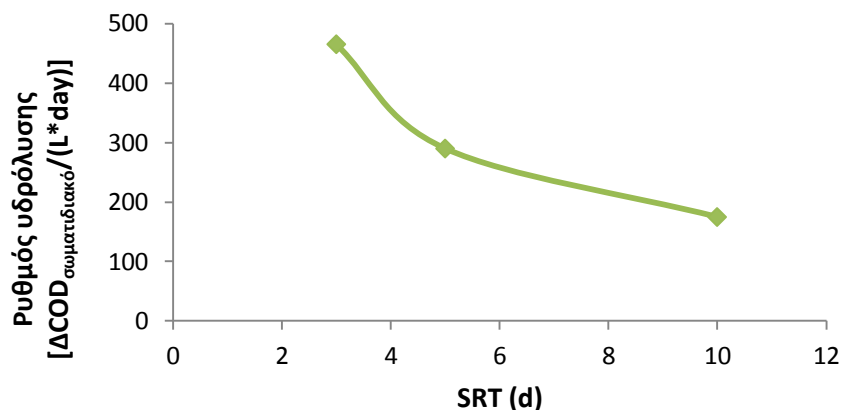
2.4.1 Χρόνος παραμονής στερεών (SRT)/Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Ο χρόνος παραμονής στερεών (Solids Retention Time, SRT) αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια ζύμωση, εφόσον αυτός καθορίζει τον τύπο και το ρυθμό των διεργασιών (Miron et al., 1999). Σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο ο χρόνος παραμονής στερεών επηρεάζει την απόδοση της υδρόλυσης, τα δεδομένα που προκύπτουν από τη βιβλιογραφία παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ τους: Elefsiniotis και Oldham (1991) αναφέρουν ότι μέγιστος ρυθμός παραγωγής των πτητικών λιπαρών οξέων παρατηρείται σε χρόνους παραμονής στερεών μεταξύ 15 και 20 ημερών και υδραυλικό χρόνο παραμονής 12 ώρες ενώ σύμφωνα με τους Ahn & Speece (2006) βέλτιστος είναι ο χρόνος παραμονής των 5 ημερών καθώς η αντίστοιχη παραγωγή COD κυμαινόταν σε ποσοστό 78- 84%.

Σημειώνεται ότι ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία καθώς και τη συγκέντρωση στερεών της εισερχόμενης ιλύος (Hey, 2013).

Όσον αφορά στην απόδοση της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας είναι συγκεχυμένα και με μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους. Για παράδειγμα οι Elefsiniotis και Oldham (1991) παρατήρησαν ότι ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής των πτητικών λιπαρών οξέων ήταν σε χρόνους παραμονής στερεών μεταξύ 15 και 20 ημερών και υδραυλικό χρόνο 12 ώρες, ενώ οι Ahn & Sreece (2006) θεώρησαν ότι ο βέλτιστος χρόνος παραμονής είναι οι 5 μέρες, αφού παραγόταν το 78-84% του διαλυτού COD. Σημειώνεται ότι ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία καθώς και τη συγκέντρωση στερεών της εισερχόμενης ιλύος (Hey, 2013). Συγχρόνως, η υδρόλυση των σωματιδίων επιδρά στην καθίζηση: η εφαρμογή υψηλού χρόνου παραμονής μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την καθίζηση του οργανικού υλικού ενώ σε τιμές του χρόνου παραμονής της τάξεως των 8 ημερών παρατηρείται αυξημένη παραγωγή VFAs (Bouzas et al., 2007). Κατά τους Mahmoud et al., 2004, το σημαντικότερο ποσοστό της υδρόλυσης των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων και των λιπιδίων πραγματοποιείται στις πρώτες 15 με 10 μέρες σε θερμοκρασία 25° C και 35°C. Στον αντίποδα, οι Ji et al. (2010) διαπίστωσαν ότι ο χρόνος παραμονής στερεών των 6 ημερών εξασφαλίζει μέγιστη διαλυτοποίηση των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων. Οι έρευνες των Gomez et al. (2002) έδειξαν ότι ο ρυθμός παραγωγής διαλυτού COD είναι υψηλότερος κατά τις πρώτες 5 μέρες, ενώ φαίνεται να φθίνει σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής. Τα τελευταία αποτελέσματα φαίνονται να συνάδουν με αυτά των Moser-Engeler et al. (1998), σύμφωνα με τα οποία, στις πρώτες ημέρες ζύμωσης παρήχθη το 17% του ολικού COD, ενώ στις 5 ημέρες που ακολούθησαν δε σημειώθηκε σημαντική αύξηση στην παραγωγή διαλυτού COD (Soluble Chemical Oxygen Demand, SCOD) (αύξηση του ποσοστού παραγωγής κατά 5%).

Η επίδραση της αύξησης του χρόνου παραμονής στο ρυθμό υδρόλυσης φαίνεται στο Σχήμα 1, με αποτελέσματα από τα πειράματα των Ristow et al. (2005).



Διάγραμμα 2.4.1 Σχέση ρυθμού υδρόλυσης με το χρόνο παραμονής στερεών (Πηγή: Ristow et al. (2005))

Η μέγιστη απόδοση της διεργασίας της υδρόλυσης, όσον αφορά την παραγωγή διαλυτών οργανικών επιτυγχάνεται συνήθως με την εφαρμογή χαμηλών χρόνων παραμονής στερεών. Με τη λειτουργία των αντιδραστήρων σε χαμηλούς χρόνους παραμονής και τον έλεγχο της θερμοκρασίας προλαμβάνεται η ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών και η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης δύναται να περιοριστεί στα στάδια της υδρόλυσης, της οξεογένεσης και της οξικογένεσης (Eastman and Ferguson, 1981). Σύμφωνα με δοκιμές των Brinch et al, 1994, οι βέλτιστες συνθήκες για τη διεξαγωγή της διεργασίας της υδρόλυσης, ώστε να ευνοείται η παραγωγή διαλυτού άνθρακα είναι ένας χρόνος παραμονής 2-3 ημέρες και θερμοκρασία περίπου 25°C, με τις τιμές του pH να κυμαίνονται μεταξύ 5.3 και 6.0. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ίδιων δοκιμών, διεξαγωγή της διεργασίας σε χαμηλότερη θερμοκρασία η παραγωγή διαλυτού, εύκολα βιοδιασπάσιμου άνθρακα φθίνει σημαντικά, ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία σημειώνεται αμελητέα αύξηση της παραγωγής. Αξίζει να αναφερθεί ότι η επίδραση της χαμηλής θερμοκρασίας στη διεργασία της υδρόλυσης αποτελεί σημαντικό σχεδιαστικό παράγοντα, ο οποίος μπορεί να είναι καθοριστικός, εφόσον εξαρτάται από το κλίμα της περιοχής και την ποσότητα του απευθείας, εύκολα βιοδιασπάσιμου άνθρακα που απαιτείται για την επιτυχή απομάκρυνση των θρεπτικών (Brinch et al., 1994).

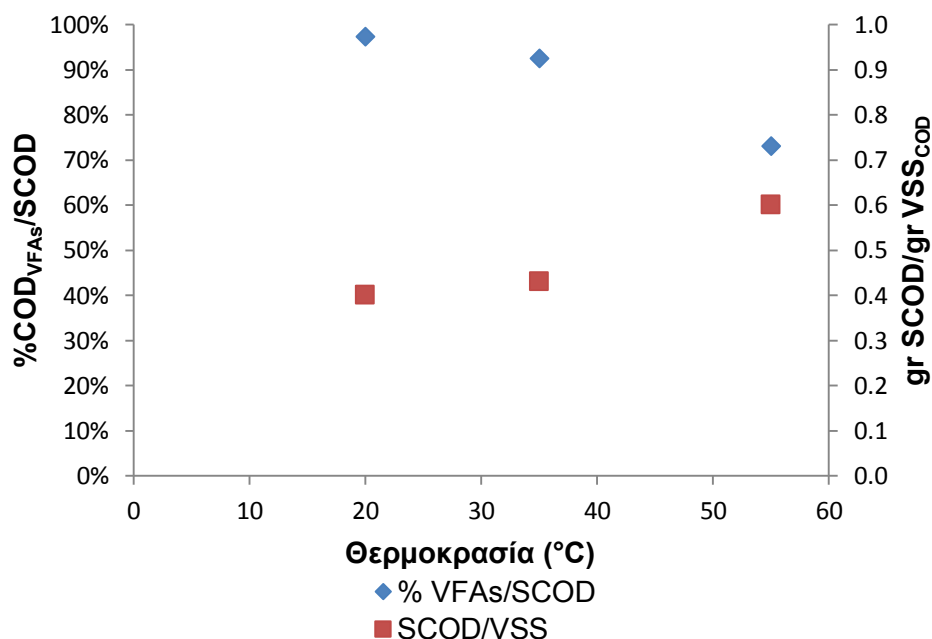
Επισημαίνεται ότι εφόσον στόχος της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος είναι η μετέπειτα αξιοποίηση του οργανικού υλικού, η παραγωγή μεθανίου δεν επιδιώκεται σε καμία περίπτωση, καθώς συνεπάγεται την κατανάλωση οξικού οξέος, το οποίο αποτελεί την πλέον κατάλληλη πηγή άνθρακα για τη διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου. Συνεπώς, ο έλεγχος της ανάπτυξης των οξικογόνων μεθανογόνων, η απομόνωση των οξικογόνων μεθανογόνων βακτηρίων από τα οξεογόνα βακτήρια αποτελούν ουσιαστικούς παράγοντες για τον επιτυχή χειρισμό συστημάτων που στοχεύουν στην ανάκτηση του εύκολα βιοδιασπάσιμου άνθρακα. Με τον έλεγχο του

υδραυλικού χρόνου παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) συγχρόνως με το χρόνο παραμονής στερεών (Solids Retention Time, SRT) και το ποσοστό της ιλύος επανακυκλοφορίας μπορεί να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των μεθανογόνων και των οξεογόνων μικροοργανισμών, εφόσον αυτοί αναπτύσσονται με διαφορετικό ρυθμό (Li et al., 2009). Συγκεκριμένα, οι Miron et al. (1999) διαπίστωσαν ότι επικρατούν οξεογενείς συνθήκες σε ένα χρόνο παραμονής στερεών 8 ημερών, ενώ παράταση του χρόνου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βιοαερίου. Ο βέλτιστος χρόνος παραμονής θεωρείται ότι κυμαίνεται από 3 έως 5 ημέρες, καθώς στα πλαίσια αυτού του χρόνου περιορίζεται η μεθανογένεση και επομένως παρεμποδίζεται η κατανάλωση του εύκολα βιοδιασπάσιμου άνθρακα (Hey, 2013).

2.4.2 Θερμοκρασία

Η εξίσωση Arrhenius περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας στην υδρόλυση και την παραγωγή οξέων (Hey, 2013). Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία εντός ενός σχετικά περιορισμένου εύρους, επέρχεται αύξηση των ειδικών ρυθμών ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Η επικράτηση θερμοκρασιών περιβάλλοντος έχει ως αποτέλεσμα χαμηλούς ρυθμούς υδρόλυσης και παραγωγή ιλύος για τελική διάθεση η οποία περιέχει υψηλό αριθμό παθογόνων μικροοργανισμών (Ahn & Speece, 2006). Η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων και η αύξηση των βιολογικών και χημικών ρυθμών μπορεί να επιτευχθεί με τη μεσόφιλη (35°C) και τη θερμόφιλη επεξεργασία (55°C) (Zhang et al., 2009). Όσον αφορά τη θερμόφιλη επεξεργασία, επιφέρει μεγαλύτερη καταστροφή οργανικών στερεών, διευκολύνει το διαχωρισμό των στερεών από το υγρό και συμβάλλει στην αύξηση της καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών (Ahn & Speece, 2006), αυξάνοντας ωστόσο το κόστος της λειτουργίας της εγκατάστασης. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα των ερευνών των Eastman και Ferguson (1981), ως βέλτιστη θερμοκρασία για τη διεργασία της υδρόλυσης θεωρείται εκείνη των 37°C. Στον αντίποδα, οι Ahn και Speece κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο υψηλότερος ρυθμός υδρόλυσης επιτυγχάνεται σε θερμόφιλες συνθήκες (55°C). Συγχρόνως όμως, με την αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης κατά 50%, η θερμόφιλη επεξεργασία επιφέρει μείωση του ρυθμού παραγωγής οξέων σε σχέση με τη μεσόφιλη και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε ποσοστό της τάξεως 10%. Παρατίθεται το Σχήμα 2, στο οποίο παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή διαλυτού, χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Soluble Chemical Oxygen Demanded, SCOD) καθώς και των πτητικών λιπαρών οξέων, όπως αυτή προέκυψε από τα πειράματα των Ahn και Speece (2006). Οι έρευνες των Maharaj και Elefsiniotis (2001) κατέδειξαν μείωση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων κατά 60% και 80%, η οποία επήλθε με τη μείωση της θερμοκρασίας από 25°C σε 16°C και 8°C, αντιστοίχα. Παράλληλα, στα πλαίσια του ίδιου πειράματος, παρατηρήθηκαν τα εξής: Με αύξηση της θερμοκρασίας από 10°C σε

20°C, παρατηρήθηκε μείωση του ποσοστού του οξικού οξέος ως προς το σύνολο των πτητικών λιπαρών οξέων, ενώ για θερμοκρασία κυμαινόμενη μεταξύ 20°C και 24°C δε σημειώθηκε κάποια μεταβολή. Σύμφωνα με τους Brinch et al. (1994) η βέλτιστη θερμοκρασία για την παραγωγή διαλυτού άνθρακα κυμαίνεται στους 25°C.



Διάγραμμα 2.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (% COD_{VFAs}/SCOD) και την παραγωγή του διαλυτού COD (gr SCOD/gr VSS_{COD}) (Πηγή: Ahn και Speece (2006))

2.4.3 pH

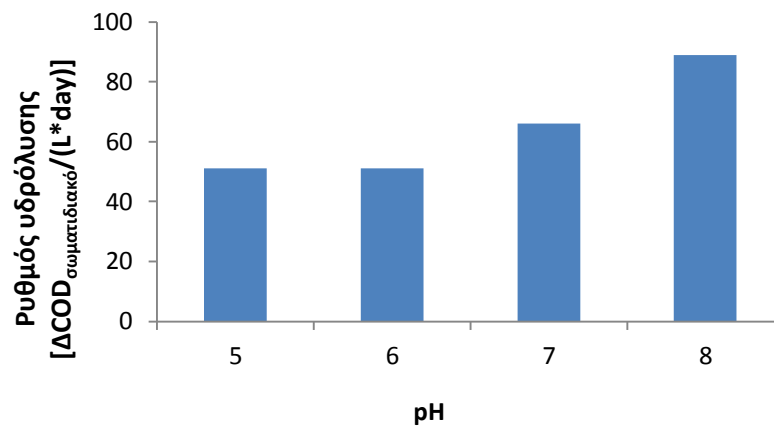
Το pH συνιστά σημαντικό παράγοντα για το σύνολο των βιολογικών διεργασιών: Είναι ικανό να αναχαιτίσει τα ένζυμα, η δράση των οποίων καθορίζει το ρυθμό με τον οποίο θα επιτελεστούν οι διεργασίες αυτές. Σε τιμές pH πάνω από 5, τα βακτήρια παραγωγής οξέων αποδίδουν ικανοποιητικά, ενώ η ενζυματική δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι βέλτιστη σε τιμές pH πάνω από 6.2 (Gerardi, 2003). Σύμφωνα με τους Eastman και Ferguson (1981), σε τιμές pH χαμηλότερες από 6.8 η μεθανογένεση περιορίζεται. Γίνεται συνεπώς κατανοητό ότι με τη ρύθμιση του pH είναι δυνατό να επιτευχθεί η μείωση της μεθανογένεσης και συνακόλουθα, η υψηλή συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής. Κατ' αυτό τον τρόπο, η ρύθμιση του pH σε κατάλληλες τιμές συμβάλλει στην αύξηση της παραγωγής του εύκολα βιοδιασπάσιμου άνθρακα, ο οποίος προορίζεται για τις διεργασίες απομάκρυνσης

θρεπτικών. Επιπλέον, ο η ρύθμιση του pH μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες αποδόσεις όσον αφορά την παραγωγή διαλυτού, χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, SCOD) (Canziani et al., 1995). Σύμφωνα με τα συμπεράσματα των ερευνών των Chen et al. (2007), η απόδοση της υδρόλυσης και της οξεογένεσης της ενεργού ιλύος (Waste Activated Sludge, WAS) επηρεάζεται από το pH: Τόσο σε όξινο pH (pH= 4.0, 5.0) όσο και σε αλκαλικό pH (pH= 9.0, 10.0 και 11.0) παρατηρήθηκε βελτίωση της συγκέντρωσης SCOD. Ωστόσο, η συγκέντρωση του διαλυτού COD υπό αλκαλικές συνθήκες ήταν σημαντικά υψηλότερη από τις αντίστοιχες που παρατηρήθηκαν σε διαφορετικές τιμές pH. Αξίζει να αναφερθεί ότι, οι διαλυτές πρωτεΐνες και υδατάνθρακες ήταν τα κύρια συστατικά του διαλυτού COD και οι συγκεντρώσεις τους ήταν επίσης υψηλότερες σε αλκαλικό pH. Περαιτέρω έρευνες έδειξαν ότι η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, στα στάδια της υδρόλυσης και οξεογένεσης της ιλύος, επίσης επηρεάζεται από την τιμή του pH: Αύξηση του pH στο διάστημα 8.0-11.0 δύναται να αυξήσει σημαντικά την παραγωγή VFAs. Ακόμα, στα πλαίσια της ίδιας έρευνας, διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις τιμές pH που εξετάστηκαν, τα οξέα οξικό, προπιονικό και ισοβαλερικό ήταν τα τρία κύρια VFAs. Οι Ahn και Speece (2006) εστίασαν τις έρευνές τους στην επίδραση του pH (για τιμές pH= 7.0-11.0) σε θερμοφιλικές και μεσόφιλικές συνθήκες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ερευνών, σημειώθηκε αύξηση της διαλυτότητας του οργανικού υλικού στην πρωτοβάθμια ιλύ, υπό αλκαλικές συνθήκες. Το γεγονός αυτό εξηγείται από την επίδραση των αλκαλικών συνθηκών στη διεργασία της υδρόλυσης, όπου τα οξέα διασπώνται σε πρωτεΐνες και υδατάνθρακες, οι αρνητικά φορτισμένες ουσίες απωθούνται, με αποτέλεσμα η διαλυτότητα των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων να αυξάνεται (Chen et al., 2007). Ταυτόχρονα, με την επικράτηση αλκαλικών συνθηκών η ενζυματική δραστηριότητα της υδρόλυσης δύναται να ανασταλεί και η διαλυτοποίηση να επιτευχθεί από μη-βιολογικές διεργασίες, όπως φυσικοχημικές μεθόδους (Ahn & Speece, 2006, Cokgor et al., 2009).

Οι Cokgor et al. (2009) υπέδειξαν ότι η ρύθμιση του pH δύναται να επηρεάσει αρνητικά την οξεογένεση, είτε επιβραδύνοντας τη διεργασία, είτε συντελώντας στη μείωση της παραγωγής οξέων. Ειδικότερα, με αύξηση του pH στο 7.5, το ποσοστό του διαλυτού COD αυξήθηκε κατά 26%, γεγονός που υποδεικνύει θετική επίδραση στη διεργασία της υδρόλυσης, χωρίς όμως ταυτόχρονα να βελτιώνεται η απόδοση στο στάδιο της οξεογένεσης. Παράλληλα, μείωση του pH σε εύρος τιμών 5.5- 6.0 είχε ως αποτέλεσμα μείωση της απόδοσης στο στάδιο της υδρόλυσης.

Σε αντίθεση με τα προηγούμενα, έρχονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων των Zhang et al. (2009), σύμφωνα με τα οποία η απόδοση της υδρόλυσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ για τιμές pH από 7 έως 9 η παραγωγή οξέων μεγιστοποιείται. Σημειώνεται ωστόσο, ότι οι τιμές της ελεύθερης αμμωνίας σε αλκαλικές συνθήκες οφείλουν να είναι υπό έλεγχο έτσι ώστε να μην υπάρξει κίνδυνος τοξικότητας.

Στο Διάγραμμα 2.4.3 παρουσιάζεται η βελτίωση του ρυθμού υδρόλυσης με την αύξηση pH από το 5 στο 8, όπως προκύπτει από τα πειράματα των Ristow et al. (2005).

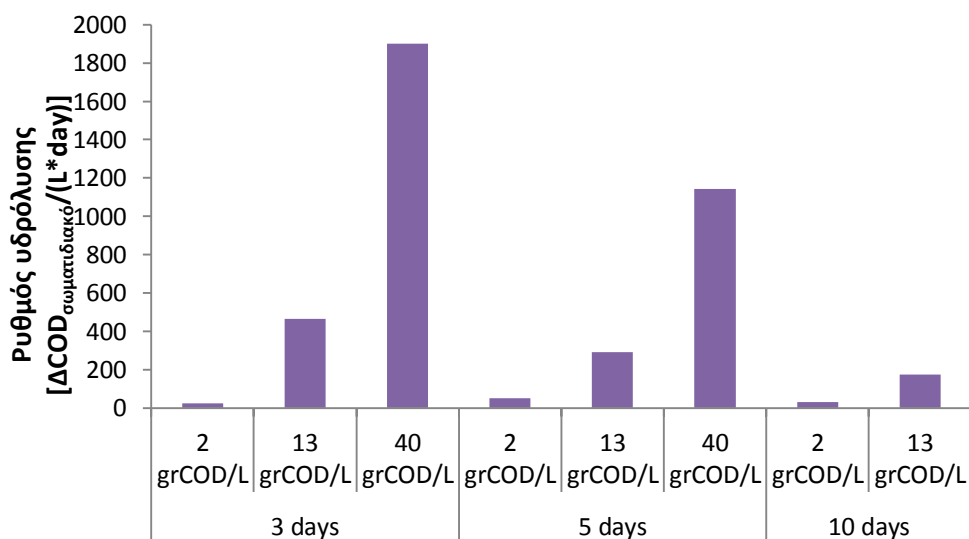


Διάγραμμα 2.4.3 Επίδραση του pH στο ρυθμό υδρόλυσης βάσει των πειραμάτων των Ristow et al. (2005)

2.4.4 Χαρακτηριστικά εισερχόμενης ιλύος (τύπος, VSS, προέλευση, εποχιακή διακύμανση)

Μια καθοριστική παράμετρος όσον αφορά τα στάδια της υδρόλυσης και παραγωγής οξέων αποτελεί η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS), ως δείκτης του βιοδιασπώμενου υποστρώματος. Ο ρυθμός τόσο της υδρόλυσης όσο και της παραγωγής οξέων αποδεικνύεται να είναι ανάλογος του αρχικού διαθέσιμου υποστρώματος, εφόσον σε υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις πτητικών στερεών παρατηρήθηκε υψηλότερη παραγωγή VFAs (Cokgor et al., 2009). Προς την ίδια κατεύθυνση συγκλίνουν τα αποτελέσματα των ερευνών των Eastman και Ferguson (1981), κατά τα οποία οι τελικές συγκεντρώσεις του διαλυτού προϊόντος μεταβάλλονται γραμμικά με την αρχική συγκέντρωση COD, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι υπάρχει εξάρτηση μεταξύ του ρυθμού υδρόλυσης και του COD της τροφής.

Στο Σχήμα 4, φαίνεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στερεών στο ρυθμό υδρόλυσης, σύμφωνα με τα δεδομένα των Ristow et al. (2005).



Διάγραμμα 2.4.4 Αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης με την αύξηση του οργανικού άνθρακα στην εισερχόμενη ιλύ (Πηγή: Ristow et al. (2005))

Με βάση τα αποτελέσματα των ερευνών των Ucisik και Henze (2008), η συγκέντρωση των στερεών της ιλύος που προορίζεται για υδρόλυση καθορίζει τη σύσταση του εύκολα βιοδιασπώμενου άνθρακα. Οι Ucisik και Henze (2008) πραγματοποίησαν πειράματα σε δύο πρωτοβάθμιες ιλύες με διαφορετική προέλευση και παρατήρησαν ότι στην ιλύ με τη χαμηλότερη συγκέντρωση (της τάξεως των 7.4 gr/L) επικρατούσε σε μεγαλύτερο ποσοστό το οξικό οξύ (48% του συνόλου VFAs) ενώ σε ιλύ συγκέντρωσης VSS 28 gr/L το προπιονικό οξύ κυριαρχούσε σε ποσοστό 41-50%. Στα πλαίσια των ίδιων πειραμάτων, παρατηρήθηκε ακόμα ότι η πρωτοβάθμια ιλύς διαφορετικής προέλευσης, αλλά παρόμοιας συγκέντρωσης στερεών δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική διαφορά στην παραγωγή των VFAs, εφόσον το πείραμα διεξάγεται στις ίδιες λειτουργικές συνθήκες.

Συγχρόνως, η απόδοση της υδρόλυσης αποδεικνύεται να μην επηρεάζεται από τις εποχιακές διακυμάνσεις (Rybicki et al., 2014). Αξίζει να αναφερθεί ότι οι Aih και Sreece (2006) παρατήρησαν κατά τη βροχερή περίοδο την απόδοση της υδρόλυσης να φθίνει, γεγονός το οποίο ενδεχομένως να οφείλεται στη χαμηλότερη συγκέντρωση πτητικών στερεών της εισερχόμενης ιλύος.

Όσον αφορά τον τύπο της ιλύος, η πρωτοβάθμιας ιλύς αποδεικνύεται να αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή σε σχέση με τη δευτεροβάθμια ιλύ ή ένα μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, για τη μέγιστη παραγωγή VFAs (Ucisik & Henze, 2008). Η υψηλότερη παραγωγή VFAs αποδίδεται κυρίως στη διαφορετική φύση της ιλύος: Η πρωτοβάθμια ιλύς συνίσταται κυρίως από πρωτεΐνες και υδατάνθρακες ενώ κύριο συστατικό της δευτεροβάθμιας είναι η βιομάζα με συνέπεια η αποδόμηση να συντελείται αργά: Η συσσώρευση κυτταρικών καταλοίπων καθώς και αιωρούμενων αδρανών υλικών στη δευτεροβάθμια ιλύ, την καθιστά πρακτικά μη βιοδιασπάσιμη, υπό τις συμβατικές συνθήκες διεξαγωγής των διεργασιών.

2.4.5 Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP)

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

2.5 Απόδοση υδρόλυσης

2.5.1 Παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων

Οι διεργασίες της απομάκρυνσης του αζώτου και του φωσφόρου επηρεάζονται από τη σύνθεση των πτητικών λιπαρών οξέων (Ji et al., 2010). Ο τύπος της πηγής άνθρακα καθορίζει το ρυθμό της απονιτροποίησης. Ο πιο αργός ρυθμός απονιτροποίησης αποδίδεται στην ενδογενή φθορά, ενώ στα λύματα, το οξικό οξύ, τη μεθανόλη ή την αιθανόλη η απονιτροποίηση επιτελείται με υψηλότερους ρυθμούς. Όσον αφορά τις διεργασίες της απονιτροποίησης και της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, το οξικό οξύ αποτελεί την καταλληλότερη πηγή άνθρακα (Bouzas et al., 2007, Hey, 2013, Moser-Engeler et al., 1998). Ωστόσο, ορισμένα πτητικά λιπαρά οξέα είναι σε θέση να αναχαιτίσουν τις διεργασίες της απομάκρυνσης θρεπτικών, μερικώς ή και πλήρως. Ως τοξικότερα θεωρούνται τα ισομερή προϊόντα, με τη συγκέντρωσή τους να καθορίζει το βαθμό τοξικότητάς τους. Παρατίθενται, κατά φθίνουσα σειρά τα πιο τοξικά πτητικά λιπαρά οξέα: ισοβαλερικό>ισοβουτυρικό>βαλερικό>προπιονικό>καπρωϊκό οξύ (Hey, 2013).

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της υδρόλυσης επιδρούν στη σύνθεση του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD, καθώς καθορίζουν τον τύπο των σωματιδίων τα οποία επρόκειτο να υδρολυθούν (Ucisik & Henze, 2008). Καθώς το pH αυξάνεται ως την τιμή 7.5 κατά την υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος, το ποσοστό του οξικού οξέος ως προς το σύνολο των VFAs μειώνεται ενώ παράλληλα σημειώνεται αύξηση του ποσοστού του προπιονικού οξέος καθώς και των οξέων τα οποία συνίστανται από 4 και 5 άτομα άνθρακα (Cokgor et al., 2009). Τα αποτελέσματα των Ahn και Speece (2006) κινούνται στα ίδια πλαίσια, εφόσον έδειξαν τα ποσοστά του οξικού οξέος ήταν υψηλότερα σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες από ότι σε ουδέτερο pH. Ιλύες με υψηλότερη συγκέντρωση πτητικών στερεών παρουσιάζουν χαμηλότερα ποσοστά οξικού οξέος και υψηλότερα ποσοστά προπιονικού οξέος (Bouzas et al., 2007, Ucisik & Henze, 2008, Ristow et al., 2005). Επισημαίνεται ότι υψηλή η συγκέντρωση στερεών όταν συνδυάζεται με ένα μεγάλο χρόνο παραμονής καταλήγει σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου με αποτέλεσμα να αναχαιτίζεται η διεργασία της β-οξειδωσης. Η αναχαιτίση αυτή συνεπάγεται τη διακοπή της παραγωγής οξικού οξέος και την ταυτόχρονη προώθηση της παραγωγής και συσσώρευσης οξέων μεγαλύτερου μοριακού βάρους (Bouzas et al., 2007). Σύμφωνα με τους Ji et al. (2010) ο λόγος του άνθρακα ως προς το άζωτο (C/N) καθορίζει το ποσοστό των λιπαρών οξέων. Καθώς η παραγωγή του οξικού οξέος κυριάρχησε σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (Chen et al., 2007), μεσόφιλες και θερμόφιλες συνθήκες (Zhang et al., 2009, Ahn & Speece, 2006), η θερμοκρασία αποδεικνύεται να μην επιδρά στη σύνθεση των πτητικών λιπαρών οξέων.

2.5.2 Μεθανογένεση

Η διεργασία της μεθανογένεσης δύναται να πραγματοποιηθεί είτε με κατανάλωση υδρογόνου και επομένως να λαμβάνει χώρα υδρογονοτροφική μεθανογένεση, είτε με κατανάλωση εύκολα βιοδιασπάσιμου άνθρακα (οξικοτροφική/μεθυλοτροφική μεθανογένεση). Κατά την υδρογονοτροφική μεθανογένεση η υδρόλυση υποβοηθείται, καθώς το υδρογόνο διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, χωρίς να αποτελεί κατ'αυτό τον τρόπο, ανασταλτικό παράγοντα για το μονοπάτι της β-οξειδωσης. Στον αντίποδα, η μεθυλοτροφική και ειδικότερα οξικοτροφική μεθανογένεση λειτουργεί ανταγωνιστικά όσον αφορά τη βιολογική απομάκρυνση των θρεπτικών, αζώτου και φωσφόρου. Γίνεται συνεπώς κατανοητό πως η αναερόβια επεξεργασία οφείλει να ελέγχεται μέσω της ρύθμισης των λειτουργικών χαρακτηριστικών του αντιδραστήρα (Li et al., 2009). Μέσω της ρύθμισης του pH είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν οι επιθυμητές διεργασίες: Σε γενικές γραμμές η μεθανογένεση λαμβάνει χώρα σε τιμές pH που κυμαίνονται από 6.5 έως 7.5 ενώ παρουσιάζει βέλτιστη απόδοση στο εύρος τιμών 6.8-7.2 (Mackenzie, 2010), ενώ η διεργασία της οξεοπαραγωγής σε pH μεταξύ 5-8.5 (Li et al., 2009). Σε έρευνες παρατηρήθηκε ανάπτυξη της διεργασίας της μεθανογένεσης σε τιμές pH να κυμαίνονται από 6 έως 8, ωστόσο η δραστηριότητα αυτή παρουσία όξινων (pH<6) και αλκαλικών (pH>8) συνθηκών αναχαιτίστηκε (Ahn & Speece, 2006, Zhang et al., 2009, Chen et al., 2007).

Κατά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τους Jönsson et al. (2009), παρατηρήθηκε ότι η μεθανογόνος δραστηριότητα δεν επηρεάστηκε από την υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος και την παραγωγή εύκολα βιοδιασπάσιμης πηγής COD σε προγενέστερο στάδιο. Στα ίδια πλαίσια κινούνται τα αποτελέσματα των ερευνών των Rybicki et al. (2014), σύμφωνα με τα οποία, σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, η παραγωγή του μεθανίου διατηρήθηκε σταθερή και μετά την υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος.

2.5.3 Έκλυση αζώτου και φωσφόρου κατά την υδρόλυση

Οι συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου που ενυπάρχουν στο υδρόλυμα αποτελούν προσδιοριστικό παράγοντα της ποιότητάς του: αυξημένες συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου είναι σε θέση να αυξήσουν το φορτίο των θρεπτικών στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων (Hey, 2013).

Ειδικότερα, η αμμωνία μπορεί να αποβεί τοξική για τους μικροοργανισμούς. Κατά την αποδόμηση των πρωτεϊνών, απελευθερώνεται άζωτο το οποίο δύναται να βρίσκεται είτε με τη μορφή αμμωνίας (NH₃) είτε με τη μορφή αμμωνιακών (NH₄⁺). Υπό αλκαλικές

συνθήκες, επικρατεί η ελεύθερη αμμωνία (NH_3), η οποία αν βρεθεί σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 150 mg/L μπορεί να έχει τοξική δράση. Ωστόσο, σε τιμές pH που δεν υπερβαίνουν την τιμή 7.2 η μορφή των ανιόντων είναι εκείνη που επικρατεί, με αποτέλεσμα συγκεντρώσεις της τάξεως 3g/L να μην επιδρούν σημαντικά (Τσούρτης, 2000).

Κατά τη ζύμωση της ιλύος, η αποσύνθεση του οργανικού αζώτου και φωσφόρου έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση αμμωνίας, φωσφορικών, καθώς και την παραγωγή οργανικού αζώτου (Ucisik & Henze, 2008). Το άζωτο και ο φώσφορος αποτελούν σημαντικά συστατικά των κυττάρων και των εξωκυτταρικών πολυμερών (Ji et al., 2010). Ωστόσο, δε δημιουργούνται προβλήματα, καθώς τα σωματίδια απομακρύνονται εύκολα κατά το τελικό βήμα σωματιδιακής απομάκρυνσης, που έπεται της απονιτροποίησης. Στα πειράματα που διεξήχθησαν από τους Ucisik και Henze (2008), εξετάστηκαν επίσης οι ποσότητες νιτρικών και βρέθηκαν αμελητέες. Σύμφωνα με τις ίδιες έρευνες, η κύρια πηγή αζώτου που παράγεται κατά τη διεργασία της ζύμωσης είναι $\text{NH}_4^+\text{-N}$, ανεξάρτητα από την προέλευση της ιλύος. Επισημαίνεται ότι $\text{NH}_4^+\text{-N}$ οφείλει να απομακρυνθεί πριν την εφαρμογή του υδρολύματος στις διεργασίες της απονιτροποίησης και της βιολογικής απομάκρυνσης του φωσφόρου.

Κατ' αυτό τον τρόπο, η υδρόλυση των πρωτεϊνών και η αμμωνιοποίηση συνιστούν τις δύο αντιδράσεις από τις οποίες εξαρτάται η έκλυση αζώτου κατά τη ζύμωση της ιλύος (Cokgor et al., 2009, Ahn & Speece, 2006).

Τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενης ιλύος και συνεπώς η ποιότητα των λυμάτων καθορίζουν το μέγεθος της έκλυσης της αμμωνίας και του φωσφόρου (Cokgor et al., 2009). Η έκλυση αυτή ήταν λιγότερο σημαντική στη ζύμωση της πρωτοβάθμιας ιλύος, σε σχέση με άλλους τύπους ιλύος, με την απελευθέρωση των $\text{NH}_4^+\text{-N}$ να είναι υψηλότερη συγκριτικά με την απελευθέρωση των $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (Ucisik & Henze, 2008, Ji et al., 2010).

Σύμφωνα με τους Bouzas et al. (2007), εν γένει, οι τιμές των αμμωνιακών ήταν μεγαλύτερες από αυτές των ορθοφωσφορικών. Συγχρόνως, δεν παρατηρήθηκε κάποια γραμμική συσχέτιση μεταξύ της έκλυσης θρεπτικών και της παραγωγής διαλυτού COD (Norlander, 2008), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5, από τα αποτελέσματα των Bouzas et al. (2007).

Οι Ahn και Speece (2006), καθώς και οι Chen et al. (2007), έδειξαν ότι υπό αλκαλικές συνθήκες, η υδρόλυση παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση ενώ η συγκέντρωση του αζώτου φαίνεται να φθίνει.

2.6 Λειτουργικά Σχήματα Δεξαμενών Υδρόλυσης

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας πρωτοβάθμιας ιλύος που στοχεύουν στην υδρόλυση της και την παραγωγή εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων περιλαμβάνονται ο αντιδραστήρας υδρόλυσης και η εγκατάσταση απόπλυσης των διαλυμένων ουσιών.

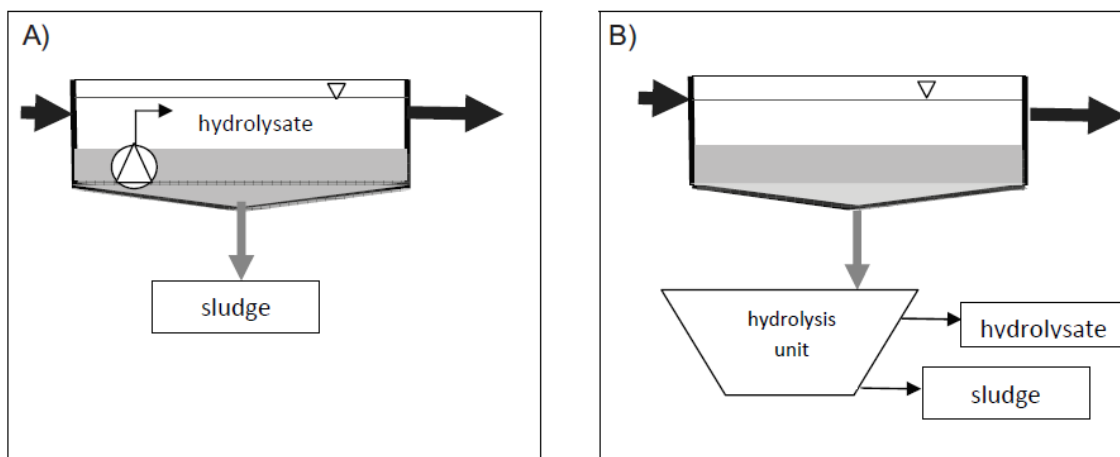
Η διεργασία της υδρόλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε (Hatziconstantinou et al., 1996, Chanona et al., 2006):

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

Ο αναερόβιος όγκος που είναι απαραίτητος για τη διεξαγωγή των διεργασιών, μπορεί να παρέχεται είτε στον πυθμένα της δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης (περίπτωση 1), είτε σε αντιδραστήρες οι οποίοι προορίζονται για το σκοπό αυτό (περίπτωση 2), είτε ακόμα στο στρώμα ιλύος που βρίσκεται στον παχυντή βαρύτητας (περίπτωση 3).

Εφόσον έχει ολοκληρωθεί η διάσπαση του σωματιδιακού οργανικού υλικού της πρωτοβάθμιας ιλύος, σε απλούστερες, εύκολα βιοδιασπάσιμες διαλυτές οργανικές ενώσεις, οι ενώσεις αυτές οφείλουν να διαχωριστούν από την υπόλοιπη ιλύ, ώστε να είναι σε θέση να χρησιμοποιηθούν στη βιολογική βαθμίδα. Ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία διαχωρισμού είναι απόπλυση (elutriation) και μπορεί να επιτευχθεί είτε φυσικά, υπό την επίδραση της βαρύτητας είτε με τη χρήση μηχανικών μέσων (φυγοκέντρωση).

Ο διαχωρισμός του υδρολύματος από την παχυμένη ιλύ υπό την επίδραση της βαρύτητας, μπορεί να πραγματοποιείται είτε στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης είτε σε παχυντή βαρύτητας, όπως παρουσιάζεται σχηματικά την εικόνα:



Εικόνα 2.6.1 Διαμόρφωση των μονάδων υδρόλυσης ιλύος σε σύγχρονη μονάδα ΕΕΛ (Rybicki, 2014)

Με στόχο να εκπλυθούν τα εναπομείναντα στον πυθμένα των δεξαμενών, λιπαρά οξέα, και στις δύο περιπτώσεις η ιλύς που έχει προκύψει από την καθίζηση, ανακυκλοφορείται στην είσοδο των δεξαμενών. Κατ' αυτό τον τρόπο η πλούσια σε παραχθέντα λιπαρά οξέα ιλύς, αναμιγνύεται με το υπερκείμενο υδρόλυμα, με αποτέλεσμα αυτό να εμπλουτίζεται με τις εύκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις, πριν οδηγηθεί στη βιολογική βαθμίδα. Πέραν της προαναφερθείσας λειτουργίας, η ανακυκλοφορία της ιλύος επιδιώκεται, εφόσον προσφέρει περεταίρω πλεονεκτήματα: Μέσω αυτής είναι δυνατή η επίτευξη χρόνων παραμονής στερεών μεγαλύτερων από τον αντίστοιχο υδραυλικό χρόνο παραμονής, δίνοντας έτσι την ευκαιρία στους μικροοργανισμούς που παρέχουν τα κατάλληλα ένζυμα για τις διεργασίες της υδρόλυσης, να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν. Ο διαχωρισμός με τη χρήση μηχανικών μέσων, πραγματοποιείται μέσω φυγοκεντρικών (Hatziconstantinou et al., 1996). Ωστόσο, το υψηλό κόστος τους καθιστά την εφαρμογή τους συνήθη σε περιπτώσεις όπου επιθυμείται η πάχυνση της πρωτοβάθμιας ιλύος με μηχανικά μέσα. Μετά το πέρας του διαχωρισμού, το υδρόλυμα οδηγείται στο βιολογικό αντιδραστήρα, ενώ η παχυμένη ιλύς προς περεταίρω επεξεργασία που στοχεύει στη σταθεροποίησή της.

Στην περίπτωση αυτή, η απόπλυση των παραχθέντων διαλυτών οργανικών ενώσεων από την ιλύ, αποτελεί μια αποτελεσματική λύση, και συνεπώς, για τον λόγο αυτό δεν εφαρμόζεται ανακυκλοφορία προς τον αντιδραστήρα υδρόλυσης.

Η επιλογή του κατάλληλου, για κάθε περίπτωση, σχήματος εξαρτάται από ποικίλες παραμέτρους: Αν πρόκειται για εγκαταστάσεις που σχεδιάζονται και κατασκευάζονται εξ αρχής ή αποτελούν επέκταση/αναβάθμιση υπάρχουσών εγκαταστάσεων και στοχεύουν

στην προσαρμογή τους σε αυστηρότερα όρια ποιότητας εκροών, όσον αφορά την απομάκρυνση θρεπτικών, αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες. Τα εκάστοτε σχήματα εκλέγονται με βάση τα χαρακτηριστικά των υπαρχουσών δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης ή/και παχυντών βαρύτητας, καθώς με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται το κόστος κατασκευής νέων εγκαταστάσεων. Ωστόσο, οι διεργασίες της υδρόλυσης απαιτούν προδιαγραφές όπως αυξημένο βάθος δεξαμενών, το οποίο είναι απαραίτητο για τη δημιουργία του αναερόβιου όγκου υδρόλυσης/αποθήκευσης καθώς και ανθεκτικότερα ξέστρα ιλύος. Κατ' αυτό τον τρόπο, ενδεχομένως να αποτελεί βέλτιστη λύση η κατασκευή ενός νέου αντιδραστήρα υδρόλυσης. Παράγοντες βάσει των οποίων οφείλει να γίνει η τελική επιλογή σχήματος είναι το μέγεθος της διαθέσιμης έκτασης, η αυστηρότητα που διέπει τα όρια εκροής και η ύπαρξη εξειδικευμένου προσωπικού για την παρακολούθηση και λειτουργία των εγκαταστάσεων.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται συνοπτικά ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βασικών τυπικών σχημάτων υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος. Όπως φαίνεται στον πίνακα η λύση με τις ξεχωριστές δεξαμενές για τη ζύμωση της πρωτοβάθμιας ιλύος και με προβλεπόμενη εσωτερική ανακυκλοφορία παχυμένης ιλύος από τους παχυντές βαρύτητας παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα άλλα σχήματα με μόνο μειονέκτημα το υψηλότερο κόστος λόγω της παρουσίας των πρόσθετων δεξαμενών.

Πίνακας 2.6.1 Εναλλακτικά Σχήματα Υδρόλυσης

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

Κεφάλαιο 3 : Πειραματικό Πρωτόκολλο και Μέθοδοι Ανάλυσης

3.1 Περιγραφή Εργαστηριακής Διάταξης

Η λειτουργία και παρακολούθηση του συστήματος υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος διεξήχθη στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π), από τον Οκτώβριο του 2015 έως τον Απρίλιο του 2016.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από δύο τμήματα:

- Τον αναερόβιο αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος και βρίσκεται υπό ανάδευση με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα. Ειδικότερα, ως αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε ένας περιέκτης όγκου 2 λίτρων, κατά την παρακολούθηση του συστήματος για υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες, ενώ για την εφαρμογή υδραυλικού χρόνου παραμονής 1 ημέρας χρησιμοποιήθηκε περιέκτης όγκου 1 λίτρου. Στο πώμα του εκάστοτε περιέκτη είχε προσαρμοστεί το εξάρτημα της μηχανικής ανάδευσης, ώστε να εξασφαλίζονται συνθήκες πλήρους μίξης.
- Τους παχυντές όπου πραγματοποιείται η καθίζηση της ιλύος που απομακρύνεται ημερησίως από τον αναερόβιο αντιδραστήρα, που πρόκειται για 2 ογκομετρικούς σωλήνες, χωρητικότητας 1 λίτρου έκαστος.

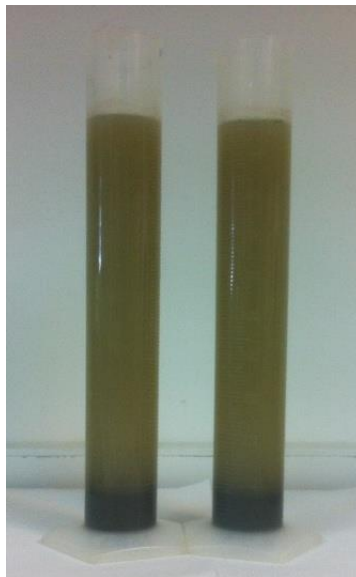
Η λειτουργία του συστήματος έγινε στις 29 Οκτωβρίου 2015 με την τοποθέτηση πρωτοβάθμιας ιλύος σε περιέκτη όγκου 2 λίτρων, η οποία τέθηκε σε ανάδευση. Η πρωτοβάθμια ιλύς προήλθε από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ). Το σύστημα βρισκόταν υπό παρακολούθηση για ένα χρονικό διάστημα διάρκειας περίπου ενός μήνα, το οποίο ήταν ικανό για να εδραιωθούν σταθερές συνθήκες (steady state). Η παρακολούθηση κατά το διάστημα αυτό, περιλάμβανε καθημερινή μέτρηση θερμοκρασίας, pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (Oxidation Reduction Potential, ORP) καθώς και στερεών σε όλα τα σημεία: εισερχόμενη στο σύστημα, πρωτοβάθμια ιλύς (είσοδος συστήματος), εξερχόμενη από τον αναερόβιο αντιδραστήρα υδρολυμένη ιλύς (εξερχόμενη ιλύς), παχυμένη ιλύς η οποία έχει προκύψει από την καθίζηση και τέλος τα προκύπτοντα στραγγίδια. Η λειτουργία του συστήματος ολοκληρώθηκε 22 Απριλίου 2016 μετά το πέρας των μετρήσεων του δεύτερου, υπό εξέταση, χρόνου παραμονής (1 ημέρα).



Εικόνα 3.1.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας για HRT= 1 ημέρα



Εικόνα 3.1.2 Αναερόβιος αντιδραστήρας για HRT= 2 ημέρες



Εικόνα 3.1.3 Παχυντές

3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά στοιχεία

Η ιλύς που χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων προήλθε από τις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας (Ε.Ε.Λ.Ψ), Αττικής. Η χρησιμοποιούμενη πρωτοβάθμια ιλύς μεταφέρονταν από τις εγκαταστάσεις της Ψυττάλειας στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας μία φορά την εβδομάδα, σε ποσότητα ικανή για να καλύψει την τροφοδοσία του συστήματος σε όλη τη διάρκεια της εβδομάδας. Η πρωτοβάθμια ιλύς, αμέσως μετά την άφιξή της στο εργαστήριο, σε πλαστικά δοχεία των 10 λίτρων, όπως φαίνονται στην Εικόνα 3.1.4, ομογενοποιούνταν, με τη χρήση blender της εικόνας. Κατ' αυτό τον τρόπο, το σύστημα τροφοδοτούνταν κάθε ημέρα με μία είσοδο, κοινή σε όλη τη διάρκεια της εβδομάδας. Μετά την ομογενοποίησή της, πρωτοβάθμια ιλύς τοποθετούνταν σε μπουκάλια χωρητικότητας 1.5 λίτρων, παρόμοια με εκείνο της εικόνας, ώστε να διευκολύνεται η καθημερινή χρήση της. Η συντήρηση της πρωτοβάθμιας ιλύος πραγματοποιούνταν σε ψυγεία, σε μια θερμοκρασία περίπου 5°C, ικανή να επιβραδύνει τις διεργασίες της υδρόλυσης που λαμβάνουν χώρα κατά την παραμονή της ιλύος, πριν εισαχθεί στο σύστημα. Παρά το γεγονός ότι η ιλύς συντηρείτο σε μια χαμηλή θερμοκρασία, μέρος του οργανικού υλικού υφίσταται υδρόλυση, με αποτέλεσμα να σημειώνεται μια εμφανής αύξηση στην τιμή του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) με την πάροδο 2-3 ημερών μετά την άφιξη της ιλύος στο εργαστήριο.



Εικόνα 3.1.4 Τροφοδοσία πρωτοβάθμιας ιλύος από ΕΕΛΨ



Εικόνα 3.1.5 Blender ομογενοποίησης



Εικόνα 3.1.6 Ομογενοποιημένη ιλύς

Η τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα με πρωτοβάθμια ιλύ, πραγματοποιούνταν καθημερινά. Κατά την εξέταση του πρώτου χρόνου παραμονής (2 ημέρες) το

περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα είχε όγκο 2 λίτρα, όπως επίσης και το περιεχόμενο των παχυντών (ογκομετρικοί σωλήνες). Η τροφοδοσία πραγματοποιούνταν ως εξής: Με δεδομένο ότι ο χρόνος παραμονής στερεών (Solids Retention Time, SRT) ήταν επιθυμητό να διατηρείται στις 4 ημέρες και στο σύστημα εισέρχονταν καθημερινά 1 λίτρο νέα, πρωτοβάθμια ιλύς, ίσχυε η παρακάτω σχέση:

$$SRT = 4 = m_{\text{συστήματος}} / m_{\text{απομακρυνόμενη}} \quad (1)$$

Όπου, $m_{\text{συστήματος}}$: η μάζα του συστήματος, η οποία ήταν ίση με:

$$m_{\text{συστήματος}} = V_{\text{αντιδραστήρα}} \cdot TS_{\text{αντιδραστήρα}} + V_{\text{στραγγιδίων}} \cdot TS_{\text{στραγγιδίων}} + V_{\text{παχυμένης}} \cdot TS_{\text{παχυμένης}}$$

ή

$$m_{\text{συστήματος}} = (2 \text{ L}) \cdot TS_{\text{αντιδραστήρα}} + V_{\text{στραγγιδίων}} \cdot TS_{\text{στραγγιδίων}} + V_{\text{παχυμένης}} \cdot TS_{\text{παχυμένης}}$$

όπου:

$V_{\text{αντιδραστήρα}}$: ο όγκος του περιεχομένου του αναερόβιου αντιδραστήρα, ο οποίος κατά την εξέταση του χρόνου παραμονής των 2 ημερών, ήταν 2 λίτρα,

$TS_{\text{αντιδραστήρα}}$: τα ολικά στερεά (Total Solids) στον αναερόβιο αντιδραστήρα,

$V_{\text{στραγγιδίων}}$: ο όγκος των στραγγιδίων, τα οποία προκύπτουν από την καθίζηση της εξαγόμενης, από τον αναερόβιο αντιδραστήρα, ιλύος και πραγματοποιείται στους παχυντές,

$TS_{\text{στραγγιδίων}}$: τα ολικά στερεά (Total Solids) των στραγγιδίων,

$V_{\text{παχυμένης}}$: ο όγκος της παχυμένης ιλύος, η οποία προκύπτει από την καθίζηση της εξαγόμενης, από τον αναερόβιο αντιδραστήρα, ιλύος και πραγματοποιείται στους παχυντές,

$TS_{\text{παχυμένης}}$: τα ολικά στερεά (Total Solids) της παχυμένης ιλύος.

Όσον αφορά τον όρο $m_{\text{απομακρυνόμενη}}$, συνιστά τη μάζα η οποία οφείλει να απομακρυνθεί, ώστε να διατηρηθεί ο χρόνος παραμονής στερεών του συστήματος στις 4 ημέρες και υπολογίζεται ως εξής:

$$m_{\text{απομακρυνόμενη}} = V_{\text{στραγγιδίων, απομ.}} \cdot TS_{\text{στραγγιδίων}} + V_{\text{παχυμένης, απομ.}} \cdot TS_{\text{παχυμένης}}$$

ή

$$m_{\text{απομακρυνόμενη}} = (1 - V_{\text{παχυμένης, απομ.}}) \cdot TS_{\text{στραγγιδίων}} + V_{\text{παχυμένης, απομ.}} \cdot TS_{\text{παχυμένης}}$$

όπου:

$V_{\text{στραγγιδίων, απομ.}}$: ο όγκος των στραγγιδίων που απομακρύνεται από το σύστημα, ο οποίος είναι ίσος με τον όρο $1 - V_{\text{παχυμένης, απομ.}}$ εφόσον κάθε φορά στο σύστημα εισέρχονταν 1 λίτρο νέα πρωτοβάθμια ιλύς και ο όγκος του συστήματος διατηρούνταν σταθερός στα 4 λίτρα,

$TS_{\text{στραγγιδίων}}$: τα ολικά στερεά (Total Solids) των στραγγιδίων,

$V_{\text{παχυμένης, απομ.}}$: ο όγκος της παχυμένης ιλύος που απομακρύνεται από το σύστημα,

$TS_{\text{παχυμένης}}$: τα ολικά στερεά (Total Solids) της παχυμένης ιλύος.

Σημειώνεται ότι ο διαχωρισμός των στραγγιδίων από την παχυμένη ιλύ πραγματοποιούνταν με μετάγγιση (elutriation) των στραγγιδίων από τους ογκομετρικούς σωλήνες, σε κατάλληλου όγκου περιέκτες. Ακόμα, οι συγκεντρώσεις των στερεών που χρησιμοποιούνται στη σχέση (1) αντιστοιχούν στην προηγούμενη ημέρα λειτουργίας του συστήματος, εφόσον δεν ήταν εφικτό οι συγκεντρώσεις των στερεών να είναι γνωστές την ίδια μέρα, όπως γίνεται κατανοητό, παρακάτω, κατά την περιγραφή της εργαστηριακής μεθόδου μέτρησης των ολικών στερεών. Η μεταβολή στις συγκεντρώσεις των στερεών του συστήματος μεταξύ δύο διαδοχικών ημερών λειτουργίας του συστήματος ήταν αμελητέα, γεγονός που επέτρεπε τη χρήση της παραδοχής αυτής. Κατ' αυτό τον τρόπο η ακρίβεια των υπολογισμών για τον όγκο της ιλύος που όφειλε να απομακρυνθεί κάθε φορά, ήταν επαρκής ώστε να διατηρηθεί ο χρόνος παραμονής των στερεών στην επιθυμητή τιμή 4.

Καθώς ήταν ήδη γνωστοί οι όροι: $V_{\text{αντιδραστήρα}}$, $TS_{\text{αντιδραστήρα}}$, $V_{\text{στραγγιδίων}}$, $TS_{\text{στραγγιδίων}}$, $V_{\text{παχυμένης}}$, $TS_{\text{παχυμένης}}$, ήταν δυνατό να υπολογιστεί ο όρος $V_{\text{παχυμένης, απομ.}}$ και να πραγματοποιηθεί η τροφοδοσία του συστήματος ως εξής: Από τον αναερόβιο αντιδραστήρα απομακρυνόταν 1 λίτρο από το περιεχόμενό του, συν μια ποσότητα όγκου ίσου με $V_{\text{παχυμένης}} - V_{\text{παχυμένης, απομ.}}$. Η πρωτοβάθμια ιλύς η οποία συντηρούνταν στο ψυγείο, αφού θερμαινόταν σε μια θερμοκρασία παραπλήσια με εκείνη που επικρατούσε στον αναερόβιο αντιδραστήρα, εισάγονταν στον αναερόβιο αντιδραστήρα μαζί με την

εναπομένουσα παχυμένη ιλύ, όγκου $V_{\text{παχυμένης}} - V_{\text{παχυμένης,απομ.}}$. Η ταχύτητα περιστροφής του μηχανικού αναδευτήρα ρυθμιζόταν έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητική ανάδευση στον αντιδραστήρα. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα που απομακρύνονταν οδηγούνταν στους ογκομετρικούς σωλήνες, όπου και αφηνόταν να καθιζάνει. Μετά την πάροδο 2-3 ωρών πραγματοποιούνταν επανακυκλοφορία στο σύστημα: Η παχυμένη ιλύς που είχε προκύψει στους ογκομετρικούς, οδηγούνταν στον αναερόβιο αντιδραστήρα, αφού είχε απομακρυνθεί από αυτόν περιεχόμενο ίσου όγκου. Το περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα που απομακρύνονταν οδηγούταν στους παχυντές, για καθίζηση. Κατ' αυτό τον τρόπο, το σύστημα υδρόλυσης, λειτουργούσε σε υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) (2 ημέρες) διαφορετικό από το χρόνο παραμονής στερεών.

Κατά την εξέταση του δεύτερου υδραυλικού χρόνου παραμονής (1 ημέρα), υπήρξαν τροποποιήσεις σε ορισμένα σημεία: Όπως αναφέρθηκε, ως αναερόβιος αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε περιέκτης χωρητικότητας 1 λίτρου, με συνέπεια ο αριθμητής της σχέσης (1) να μετασχηματιστεί ως εξής:

$$m_{\text{συστήματος}} = (1 \text{ L}) \cdot TS_{\text{αντιδραστήρα}} + V_{\text{στραγγιδίων}} \cdot TS_{\text{στραγγιδίων}} + V_{\text{παχυμένης}} \cdot TS_{\text{παχυμένης}}$$

Παράλληλα, για την τροφοδοσία του συστήματος ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Μετά τον υπολογισμό της παχυμένης ιλύος που όφειλε να απομακρυνθεί $V_{\text{παχυμένης,απομ.}}$, σε ένα πλαστικό δοχείο χωρητικότητας 5 λίτρων αναμιγνύονταν η εναπομένουσα παχυμένη ιλύς, το 1 λίτρο νέας, πρωτοβάθμιας ιλύος (είσοδος συστήματος) καθώς και το περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα, 1 λίτρου. Το περιεχόμενο του πλαστικού δοχείου αναμιγνύονταν και διανέμονταν εκ νέου στα διαφορετικά τμήματα του συστήματος: 1 λίτρο τοποθετούνταν στον αναερόβιο αντιδραστήρα, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα μοιράζονταν στους 2 ογκομετρικούς σωλήνες, όπου και αφήνονταν να καθιζάνουν. Μετά την πάροδο τουλάχιστον 2 ωρών πραγματοποιούνταν επανακυκλοφορία με την ακόλουθη διαδικασία: Η προκύπτουσα από την καθίζηση παχυμένη ιλύς, μαζί με το περιεχόμενο του αντιδραστήρα αναμιγνύονταν στο πλαστικό δοχείο και διαμοιραζόταν, κατά τον ίδιο τρόπο με προηγουμένως, στα τμήματα του συστήματος: 1 λίτρο στον αντιδραστήρα και η υπόλοιπη ποσότητα στους παχυντές. Η τελευταία διαδικασία επαναλαμβανόταν για μια φορά ακόμα μετά την πάροδο τουλάχιστον 2 ωρών. Σημειώνεται ότι το διάστημα των 2 ωρών που μεσολαβούσε μεταξύ των επανακυκλοφοριών, αναφέρεται ως αντιπροσωπευτικό, εφόσον το χρονικό αυτό διάστημα αποτελούσε συνάρτηση της καθιζησιμότητας της εκάστοτε ιλύος. Παρακάτω, παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας όπου παρουσιάζονται τα επιμέρους χαρακτηριστικά των δύο φάσεων λειτουργίας του συστήματος:

Πίνακας 3.2.1 Χαρακτηριστικά φάσεων λειτουργίας συστήματος υδρόλυσης

Φάση λειτουργίας	Διάρκεια	SRT	HRT	Ημερήσια Παροχή Ιλύος (L/ημέρα)	Εβδομαδιαίος Απαιτούμενος Όγκος Ιλύος (L)
1 ^η	50	4	2	1	6
2 ^η	71	4	1	1	6

3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

- *Θερμοκρασία και pH* : Μετριούνταν καθημερινά, στα εξής τρία σημεία: στο περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα, πριν πραγματοποιηθεί η τροφοδοσία του, στην πρωτοβάθμια ιλύ, με την οποία τροφοδοτούνταν ο αντιδραστήρας, καθώς και στα στραγγίδια, αμέσως μετά τη μετάγγισή τους από τους ογκομετρικούς σωλήνες. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονιστεί η σημασία της παρακολούθησης του pH, καθώς οι χαμηλές τιμές ήταν ενδεικτικές της παραγωγής λιπαρών οξέων, και επομένως της αποδοτικής λειτουργίας του συστήματος.
- *Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Oxidation Reduction Potential, ORP)* : Μετριούνταν καθημερινά στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Οι τιμές του δείκτη ORP κατά τη διεξαγωγή του πειράματος κυμαίνονταν σε ορισμένο εύρος τιμών, και ήταν ενδεικτικές της μη επίδρασης του εξωτερικού οξυγόνου στις αναερόβιες συνθήκες που επικρατούσαν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.
- *Ολικά και Πτητικά Στερεά (Total & Volatile Solids, TS/ VS)*: Μετριούνταν καθημερινά στα εξής τέσσερα σημεία: στο περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα, πριν πραγματοποιηθεί η τροφοδοσία του (έξοδος συστήματος), στην πρωτοβάθμια ιλύ, με την οποία τροφοδοτούνταν ο αντιδραστήρας (είσοδος συστήματος), στα στραγγίδια και την παχυμένη ιλύ, που προέκυπταν από την κύρια (πρώτη) τροφοδοσία του συστήματος. Η μέτρηση των ολικών στερεών του συστήματος ήταν απαραίτητη όχι μόνο για τον υπολογισμό της απόδοσης του συστήματος, αλλά και για τον υπολογισμό του όγκου της παχυμένης ιλύος, που όφειλε καθημερινά να απορριφθεί, ώστε να διατηρηθεί ο χρόνος παραμονής στερεών στην τιμή τέσσερα.
- *Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (Total & Volatile Suspended Solids (TSS/VSS)*: Μετριούνταν δύο φορές την εβδομάδα στα στραγγίδια πάχυνσης, για την παρακολούθηση του συστήματος.
- *Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο, Ολικό και Διαλυτό (Chemical Oxygen Demand, Total & Soluble, TCOD, SCOD)*: Γινόταν μέτρηση δύο φορές την εβδομάδα στο περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα, πριν πραγματοποιηθεί η τροφοδοσία του (έξοδος συστήματος), στην πρωτοβάθμια ιλύ, με την οποία τροφοδοτούνταν ο αντιδραστήρας (είσοδος συστήματος) και στα στραγγίδια πάχυνσης. Οι προκύπτουσες τιμές ήταν απαραίτητες για τον υπολογισμό της απόδοσης του

συστήματος, η οποία υποδεικνύει το ποσοστό του σωματιδιακού οργανικού υλικού της εισερχόμενης ιλύος που έχει υποστεί υδρόλυση.

- *Αμμωνιακό και Ολικό Kjeldahl Άζωτο (NH₄-N & TKN)*: Γινόταν μέτρηση μία φορά την εβδομάδα στην εισερχόμενη ιλύ και στα στραγγίδια της πάχυνσης. Σημειώνεται ότι η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου στην πρωτοβάθμια ιλύ με την οποία τροφοδοτούνταν το σύστημα πραγματοποιούνταν την ημέρα της άφιξης της ιλύος στο εργαστήριο. Κατ' αυτό τον τρόπο, παρακολουθούνταν η έκλυση αζώτου κατά τη διεργασία της υδρόλυσης.
- *Πτητικά Λιπαρά Οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs)*: Πραγματοποιούνταν μετρήσεις δύο φορές την εβδομάδα στην εισερχόμενη ιλύ και μια φορά την εβδομάδα στο περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα και τα στραγγίδια, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και της κατανομής των διαφορετικών τύπων λιπαρών οξέων. Επισημαίνεται ότι, η μία από τις δύο εβδομαδιαίες μετρήσεις στην εισερχόμενη ιλύ, πραγματοποιούνταν την ημέρα της άφιξης της ιλύος, από τις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας στο Εργαστήριο. Συνεπώς, μπορούσε να υπάρχει εποπτεία των διεργασιών της υδρόλυσης που λαμβάνουν χώρα κατά την παραμονή της ιλύος στο ψυγείο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.
- *Βιολογικά test χαρακτηρισμού λυμάτων*: Έγιναν μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate, OUR) για το προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου. Οι μετρήσεις αυτές (πειράματα batch) πραγματοποιήθηκαν στα στραγγίδια της πάχυνσης, μία, κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος (υδραυλικός χρόνος παραμονής 2 ημέρες) και δύο, κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας (υδραυλικός χρόνος παραμονής 1 ημέρα).

3.4 Περιγραφή Αναλυτικών Μεθόδων

3.4.1 Προσδιορισμός θερμοκρασίας και ενεργού οξύτητας (pH)

Ενεργός οξύτητα είναι η συγκέντρωση των ιόντων H^+ που περιέχονται σε ένα διάλυμα και αποδίδεται με τον όρο pH, το οποίο ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων H^+ . Ο προσδιορισμός του pH είναι δυνατό να γίνει είτε χρωματομετρικά, είτε ηλεκτρομετρικά. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η μέτρηση του pH γινόταν με το φορητό πεχάμετρο τύπου 315i, της εταιρίας WTW, η λειτουργία του οποίου βασίζεται στην ποτενσιομετρική μέθοδο προσδιορισμού του pH, δηλαδή της μέτρησης της ηλεκτρεγερτικής δύναμης κατάλληλων γαλβανικών στοιχείων. Η αρχή της αναφέρεται στο γεγονός ότι ορισμένα ηλεκτρόδια όταν βυθιστούν μέσα σε διάλυμα με H^+ εμφανίζουν ηλεκτρεγερτική δύναμη με ορισμένη σταθερή τιμή, η οποία εξαρτάται από την ενεργότητα των H^+ του διαλύματος.

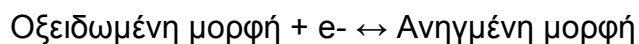
Κατά την παρακολούθηση του συστήματος, το ηλεκτρόδιο της συσκευής βυθιζόταν στο εκάστοτε δείγμα, του οποίου επιθυμούσαν να μετρηθεί η τιμή του pH. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, διαθέτει στοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας, και άρα σε κάθε περίπτωση, ήταν γνωστή, συγχρόνως και η θερμοκρασία.



Εικόνα 3.4.1 Φορητό πεχάμετρο

3.4.2 Προσδιορισμός δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση του Nerst . Μετράται με ευαίσθητα ηλεκτρόδια και εξαρτάται από τη θέση ισορροπίας της αντίδρασης:



Η θέση της ισορροπίας εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του οξειδωτικού και του αναγωγικού σώματος. Το πιο άφθονο και ισχυρό οξειδωτικό στη φύση είναι το οξυγόνο και το ισχυρότερο αναγωγικό θεωρείται το υδρογόνο. Η μεταβολή του pH στο περιβάλλον προκαλεί σημαντική μεταβολή της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής, λόγω της συμμετοχής των ιόντων OH^- στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Γνωρίζοντας τις τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το pH, είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μορφών με τις οποίες βρίσκεται ένα χημικό στοιχείο σε ένα συγκεκριμένο φυσικό περιβάλλον.

Όλες οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μπορούν να παρασταθούν ως ανταγωνισμός μεταξύ δύο συστημάτων για την πρόσληψη των ηλεκτρονίων. Η τάση ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους μπορεί να εκδηλωθεί και να μετρηθεί ως ηλεκτρική τάση, εάν σε ένα δείγμα, που περιέχει τα συστατικά αυτού του ζεύγους, βυθίσουμε το άκρο ενός ηλεκτροδίου/σύρματος από αδρανές μέταλλο (συνήθως Pt). Το διάλυμα, τότε, παρουσιάζει την τάση να αφαιρεί ηλεκτρόνια από το μέταλλο, το ελεύθερο άκρο του οποίου αποκτά με αυτό τον τρόπο, ένα δυναμικό τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η οξειδωτική τάση του διαλύματος, (η τάση, δηλαδή, να συμβεί η ημιαντίδραση αναγωγής στο διάλυμα). Η τάση αυτή καλείται δυναμικό οξειδοαναγωγής του συγκεκριμένου οξειδωτικού μείγματος.

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής κυμαίνονται από -300 έως +400 mV (miliVolt) . Όσον αφορά τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, μέτρηση τιμών που κινούνται στο διάστημα από +50 και άνω, συνεπάγεται την παρουσία ισχυρού οξειδωτικού παράγοντα, με επικρατέστερο το οξυγόνο. Για τιμές από -50 έως +50mV, δεν υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο, ωστόσο, νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ήπια οξειδωτικά ενώ σε χαμηλότερες τιμές επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Στον πίνακα, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά, οι τιμές ORP, οι εκάστοτε φορείς αποδόμησης καθώς και οι αντίστοιχες επικρατούσες συνθήκες:

Πίνακας 3.4.1 Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (ORP) και κυτταρική δραστηριότητα

Περίπου ORP mV	Μόριο φορέα για αποδόμηση Οργανικών Χημικών Ενώσεων	Συνθήκη
>+50	O ₂	Οξική
+50 se -50	NO ₃ ⁻ ή NO ₂ ⁻	Αναερόβια
<-50	SO ₄ ⁻²	Αναερόβια
<-100	Οργανική Χημική Ένωση	Αναερόβια
<-300	CO ₂	Αναερόβια

Πηγή: Φουντουλάκης, 2012

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετριούνταν με συσκευή της εταιρίας WTW, η οποία παρουσιάζεται στην εικόνα.



Εικόνα 3.4.2 Συσκευή μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής

3.4.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS)

Η μέτρηση των στερεών στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (ALPHA, 1997).

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- Ένας αναλυτικός ζυγός
- Φούρνοι 103 °C και 550 °C
- Ένας ξηραντήρας (εικόνα 3.7)
- Κάψες χωρητικότητας μέχρι 50 mL

Για τη μέτρηση των πτητικών στερεών, η ξηραμένη στους 103 °C κάψα τοποθετούταν σε φούρνο 550 °C για 30 λεπτά περίπου, για την καύση των οργανικών στερεών. Ο φούρνος ήταν τοποθετημένος σε αγωγό απαερίων για την αποφυγή εισπνοής τοξικών καπνών. Στη συνέχεια και αφού η κάψα κρύωνε στον ξηραντήρα, ζυγιζόταν και καταγραφόταν το νέο βάρος της.

Η συγκέντρωση των πτητικών στερεών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$TS \text{ (mg/L)} = (Zύγιση_{105} - Zύγιση_{αρχική}) * 1000 / V_{δείγματος}$$

$$VS \text{ (mg/L)} = (Zύγιση_{105} - Zύγιση_{550}) * 1000 / V_{δείγματος}$$

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

Η διαδικασία προσδιορισμού ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) διεξαγόταν σύμφωνα με τη μέθοδο 2540 D του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Το πεδίο εφαρμογής είναι τα νερά και τα λύματα (επεξεργασμένα και ανεπεξεργαστα).

TSS (Total Suspended Solids) είναι το ποσό των ολικών στερεών που συγκρατούνται από φίλτρο με πόρους διαμέτρου 1,20 μm. Τα TDS (Total Dissolved Solids) είναι το ποσό των στερεών που διέρχονται μέσα από φίλτρο με πόρους 2,0 μm, ή και μικρότερους, ενώ τα TS (Total Solids) είναι το σύνολο των στερεών σε ένα δείγμα (διαλυτά και αιωρούμενα).

Αρχή της μεθόδου

Καλά αναμεμιγμένος όγκος δείγματος διηθείται μέσω φίλτρου, συγκεκριμένου βάρους, και το υπόλειμμα στο φίλτρο ξηραίνεται στους 103-105⁰C έως σταθερού βάρους. Η αύξηση του βάρους του φίλτρου εκπροσωπεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά. Εάν τα αιωρούμενα φράζουν το φίλτρο κι εμποδίζουν τη διήθηση, τότε ίσως είναι απαραίτητο να μειώσουμε τον όγκο του δείγματος. Για να εκτιμήσουμε τα ολικά αιωρούμενα στερεά, μπορούμε επίσης να υπολογίσουμε τη διαφορά μεταξύ ολικών διαλυτών στερεών και ολικών στερεών.

Αντιδραστήρια:

Απιονισμένο H₂O

Εξοπλισμός

- Αναλυτικός Ηλεκτρονικός ζυγός (ακρίβεια ζύγισης 0,0001 g)
- Φούρνος καύσης στερεών (διατήρηση θερμοκρασίας στους 103-105⁰C)
- Συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού
- Ξηραντήρας με κατάλληλο αφυγραντικό μέσο
- Μαγνητική πλάκα ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Φίλτρα διήθησης Whatman GF/C διαμέτρου 47 mm
- Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι
- Αυτόματη πιπέτα
- Ανοξειδωτες μεταλλικές ή πλαστικές λαβίδες

Μέθοδος

Προετοιμασία δείγματος

Χρήση ανθεκτικών γυάλινων ή πλαστικών δοχείων, ώστε το δείγμα να μην αντιδρά με τα τοιχώματα του περιέκτη. Έναρξη ανάλυσης το συντομότερο δυνατόν. Ψύξη δείγματος στους 4 ± 2 °C έως τη στιγμή της ανάλυσης, για ελαχιστοποίηση μικροβιολογικής διάσπασης στερεών. Κατά προτίμηση να μην κρατούνται τα δείγματα πάνω από 24 ώρες και σε καμία περίπτωση πάνω από 7 μέρες. Μεταφορά δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου πριν την ανάλυση και ανάμιξή του με μαγνητικό αναδευτήρα για ομογενοποίησή του.

Διαδικασία ανάλυσης

1. Τοποθετούμε ένα καινούργιο φίλτρο GF/C με χρήση λαβίδας σε ένα κομμάτι αλουμινόχαρτο και το μεταφέρουμε στο πυριαντήριο, σε θερμοκρασία 103-105⁰C, όπου και παραμένει για χρονικό διάστημα 60 min. Κατόπιν το τοποθετούμε στον ξηραντήρα ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να χρησιμοποιηθεί. Σε

περίπτωση που κάνουμε και ανάλυση πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία τοποθετώντας το φίλτρο στον φούρνο των 550°C. Αμέσως πριν τη διήθηση του δείγματος ζυγίζουμε το προξηραμένο φίλτρο και η τιμή αυτή σημειώνεται ως Ζύγιση_{αρχική}.

2. Επιλέγουμε τέτοιο όγκο δείγματος, έτσι ώστε το ξηρό προϊόν να κυμαίνεται μεταξύ 2,5-200 mg. Εάν ο όγκος που έχουμε διηθήσει αποτυγχάνει να μας δώσει το ελάχιστο του ξηρού προϊόντος τότε αυξάνουμε τον όγκο του δείγματος.

3. Τοποθετούμε το προζυγισμένο φίλτρο με χρήση λαβίδας στη μονάδα διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διαβρέχουμε το φίλτρο με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Αναδεύουμε καλά το δείγμα με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για ομογενοποίηση και διηθούμε ποσότητες 50-250 mL για δείγματα νερού και λυμάτων και 2-10 mL όταν πρόκειται για ανάμικτο υγρό. Καταγράφουμε τον όγκο δείγματος που διηθήσαμε ως $V_{\text{δείγματος}}$.

4. Μετά τη διήθηση του δείγματος, ξεπλένουμε τη συσκευή διήθησης εις τριπλούν με λίγο απιονισμένο νερό κάθε φορά, διηθώντας πλήρως κάθε φορά την ποσότητα του νερού έκπλυσης. Η διαδικασία αυτή αποσκοπεί στο να παραληφθούν τυχόν ποσότητες στερεών που παρέμειναν προσκολλημένες στα τοιχώματά της συσκευής κατά τη διήθηση του δείγματος. Έπειτα αφαιρούμε το φίλτρο από τη συσκευή διήθησης με τη βοήθεια λαβίδας, το τοποθετούμε προσεκτικά πάνω σε ένα κομμάτι αλουμινόχαρτο και το μεταφέρουμε στο πυριαντήριο θερμοκρασίας 103-105°C. Σημειώνεται σε κατάλληλο χωροταξικό σχέδιο η θέση του φίλτρου στο πυριαντήριο ή σημειώνουμε με μολύβι κατάλληλο κωδικό στα φίλτρα πριν την αρχική τους ζύγιση, ώστε να αποφευχθεί η περίπτωση σύγχυσης του αναλυτή από την παρουσία και άλλων φίλτρων στο ίδιο πυριαντήριο. Το φίλτρο παραμένει στο πυριαντήριο για 60 min αποφεύγοντας το άνοιγμα της πόρτας του κατά την ξήρανση.

5. Βγάζουμε το φίλτρο από το πυριαντήριο με τη χρήση λαβίδας και το τοποθετούμε στον ξηραντήρα για 10 min, ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ζυγίζουμε το φίλτρο στον αναλυτικό ηλεκτρονικό ζυγό καταγράφοντας την ένδειξή του. Η τιμή αυτή σημειώνεται ως Ζύγιση₁₀₅. Εάν επιθυμούμε να υπολογίσουμε τα VSS, τοποθετούμε το φίλτρο στο πυριαντήριο των 550°C και το αφήνουμε για 15 min. Κατόπιν το τοποθετούμε στον ξηραντήρα μέχρι να κρυώσουμε και ζυγίζουμε. Η τιμή αυτή σημειώνεται ως Ζύγιση₅₅₀.

Εμπειρικές παρατηρήσεις του Εργαστηρίου σχετικά με τη διενέργεια των αναλύσεων

- Έχει παρατηρηθεί σε κάποιες περιπτώσεις, κατά την απόσπαση του φίλτρου από το αλουμινόχαρτο μετά την εξάτμιση, να μένει υπόλειμμα φίλτρου κολλημένο στο αλουμινόχαρτο. Αυτό σαφώς επηρεάζει τη μετρούμενη μάζα, οπότε και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατ' αυτήν τη διαδικασία.

- Από την εμπειρία του εργαστηρίου, σε φίλτρα σταθερής διαμέτρου, σε δείγματα εκροής ΕΕΛ διηθούμε όγκους της τάξεως των 200 mL, σε δείγματα εισόδου ΕΕΛ όγκους τάξεως 50 mL και σε ανάμικτο υγρό όγκους τάξεως 3-5 mL.

Υπολογισμοί

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS, υπολογίζεται βάσει του ακόλουθου τύπου:

$$TSS \text{ (mg/L)} = (Zύγιση_{105} - Zύγιση_{αρχική}) * 1000 / V_{δείγματος}$$

$$VSS \text{ (mg/L)} = (Zύγιση_{105} - Zύγιση_{550}) * 1000 / V_{δείγματος}$$

όπου: Ζύγιση₁₀₅, Ζύγιση₅₅₀, Ζύγιση_{αρχική} μετρώνται σε mg, V_{δείγματος} μετράται σε mL.

Αναφορά αποτελεσμάτων

- Η αναφορά αποτελεσμάτων θα πρέπει να περιλαμβάνει:
- όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την πλήρη ταυτοποίηση του δείγματος
- τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε
- οποιεσδήποτε συνθήκες του πειράματος που δεν αναφέρονται στο συγκεκριμένο Πρότυπο ή θεωρούνται προαιρετικές και οι οποίες ίσως έχουν επίδραση στο αποτέλεσμα της δοκιμής
- το αποτέλεσμα της δοκιμής

Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

- Τα TSS και VSS εκφράζονται σε mg στερεών ανά L δείγματος.
- Ο αριθμός σημαντικών ψηφίων πρέπει να είναι τουλάχιστον 2.

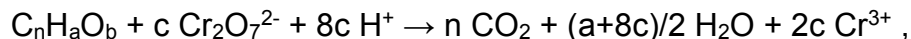
3.4.5 Ολικό και Διαλυτό COD

Το COD (Chemical Oxygen Demand) ορίζεται ως η ποσότητα ενός συγκεκριμένου οξειδωτικού, το οποίο καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα. Αναφέρεται επίσης το COD διαλυτό, το οποίο μετράται ύστερα από διήθηση του δείγματος, δια μέσου μεμβράνης, διαμέτρου πόρων 0,45 μm.

Τα περισσότερα είδη οργανικής ύλης οξειδώνονται από ένα μείγμα χρωμικών και θειικών οξέων. Ένα δείγμα χωνεύεται με διάλυμα ισχυρού οξέος και γνωστή ποσότητα διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇). Κατά τη διάρκεια της χώνευσης το διχρωμικό ιόν οξειδώνει την ύλη που περιέχεται στο δείγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή (αναγωγή) του χρωμίου από εξασθενές ιόν (IV), σε τρισθενές (III). Οι δύο αυτές καταστάσεις του χρωμίου χαρακτηρίζονται από πορτοκαλί και πράσινο χρώμα αντίστοιχα, και εμφανίζουν απορρόφηση σε συγκεκριμένα μήκη κύματος κατά τη φασματοφωτομετρική ανάλυση. Το διχρωμικό ανιόν (Cr₂O₇²⁻) απορροφάται έντονα σε περιοχή της τάξεως των 400 nm, όπου το χρωμικό ιόν (Cr³⁺) απορροφάται ελάχιστα. Το

τελευταίο, απορροφάται στα 600 nm, όπου η απορρόφηση του διχρωμικού είναι μηδενική.

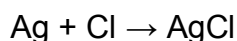
Η στοιχειομετρία της οξειδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται κατωτέρω:



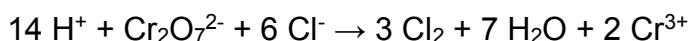
όπου $c=2/3n+a/6-b/3$.

Η ύπαρξη χλωριόντων παρεμβάλλεται στη μέτρηση του COD με δύο τρόπους:

α) τα χλωριόντα δεσμεύουν τον άργυρο και ελαττώνουν έτσι την καταλυτική δράση του $AgSO_4$ σύμφωνα με την αντίδραση:

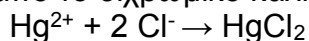


β) τα χλωριόντα οξειδώνονται από το διχρωμικό σε Cl_2 , αυξάνοντας έτσι πλασματικά την τιμή του COD του δείγματος, όπως φαίνεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση 1 mg Cl προκαλεί αύξηση του COD κατά 0,22 mg. Η δοκιμή δεν εφαρμόζεται για συγκεντρώσεις χλωρίου >2000 mg/L.

Η παρεμβολή αυτή απαλείφεται με την προσθήκη $HgSO_4$ και τη δημιουργία σύμπλοκων $HgCl_2$ που δεν είναι οξειδωσιμα από το διχρωμικό κάλιο:



Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με διχρωμικό, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης (περίσσεια) διχρωμικού καλίου ή η μέτρηση του Cr^{3+} που παράχθηκε για τον υπολογισμό της ποσότητας του διχρωμικού που καταναλώθηκε. Η μέτρηση των ανωτέρω γίνεται είτε φασματογραφικά είτε με τιτλοδότηση.

Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια:

- Φιαλίδια COD της LANGE, με κωδικούς LCK314 και LCK 114
- Πρότυπο διάλυμα όξινου φθαλικού καλίου KHP (Kalium Hydrogen Phthalate), 1000 mg/L COD

Εξοπλισμός

- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD
- Φορητό φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACH
- COD TNT plus Reactor Adapter Sleeves
- Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες

- Αυτόματη πιπέττα
- Θερμόμετρο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χώνευσης
- Βάση στήριξης φιαλιδίων πολλαπλών θέσεων
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού, ME 4R, VACUUMBRAND
- Μembrάνες διήθησης 45 mm

Μέθοδος

Προετοιμασία δείγματος

Προτιμάται η συλλογή των δειγμάτων σε γυάλινα δοχεία. Τα ασταθή δείγματα καλύτερα να αναλύονται αμέσως. Εάν η καθυστέρηση είναι αναπόφευκτη, οξυνίζουμε τα δείγματα έως $\text{pH} \leq 2$ με χρήση διαλύματος H_2SO_4 . Ομογενοποιούμε τα δείγματα που περιέχουν αιωρούμενα στερεά πριν την ανάλυση. Πραγματοποιούμε προκαταρκτικές αραιώσεις σε λύματα που περιέχουν υψηλό COD.

Διαδικασία εκτέλεσης

- Ομογενοποιούμε έναν ικανό όγκο δείγματος. Τα δείγματα που προορίζονται για προσδιορισμό χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, θα πρέπει να φυλάσσονται σε γυάλινους περιέκτες και να αναλύονται όσο το δυνατόν συντομότερα από τη στιγμή της δειγματοληψίας. Αν αυτό δεν είναι εφικτό, γίνεται οξύνιση τους με χρήση θειικού οξέος ώστε να επιτευχθεί τιμή $\text{pH} \leq 2$ και φύλαξη σε ψυκτικό θάλαμο θερμοκρασίας 4 ± 2 °C. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η διατήρηση των δειγμάτων το πολύ για 28 ημέρες.
- Ανοίγουμε τη συσκευή χώνευσης και επιλέγουμε το αντίστοιχο πρόγραμμα που επιτυγχάνει $150^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Ελέγχουμε τη θερμοκρασία του χωνευτή πριν την είσοδο των δειγμάτων και κατά τη διάρκεια της χώνευσης με κατάλληλο θερμόμετρο, ώστε να παραμένει σταθερή.
- Ανακινούμε καλά το φιαλίδιο COD LANGE. Με χρήση αυτόματης πιπέττας, μεταφέρουμε στο φιαλίδιο COD LANGE 2,00 mL ομογενοποιημένου δείγματος και πωματίζουμε το φιαλίδιο. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία σε περίπτωση που θέλουμε να μετρήσουμε το COD διαλυτό, αφού πρώτα προβούμε σε διήθηση του δείγματος. Αν απαιτείται πρώτα κάνουμε αραιώση του δείγματος σε ογκομετρική φιάλη.
- Καθαρίζουμε τα εξωτερικά τοιχώματα του φιαλιδίου με χρήση απιονισμένου νερού και σκουπίζουμε επιμελώς με διηθητικό χαρτί. Στη συνέχεια, ανακινούμε καλά το φιαλίδιο με σκοπό την πλήρη ανάμιξη των αντιδραστηρίων που περιέχονται σε αυτό, με το δείγμα που προστέθηκε και το τοποθετούμε στη συσκευή χώνευσης αφού διαπιστώσουμε ότι βρίσκεται πλέον σε θερμοκρασία $150^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Σημειώνεται ότι για την αποφυγή σύγχυσης του αναλυτή από την παρουσία και άλλων φιαλιδίων στη συσκευή χώνευσης, με μαρκαδόρο σημειώνεται χαρακτηριστικός κωδικός στο πώμα του φιαλιδίου. Προσέχουμε πάντα η τοποθέτηση των φιαλιδίων στο χωνευτή να γίνεται κατά συμμετρικό σχήμα για βέλτιστη απόδοση του χωνευτή.

- Πραγματοποιείται η χώνευση των δειγμάτων σε θερμοκρασία $150^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ και για χρονικό διάστημα 120 min. Η διαδικασία αυτή αφορά στην αντίδραση εν θερμώ της οξειδωσιμής οργανικής ύλης που περιέχεται στο αναλυόμενο δείγμα, με ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο που περιέχεται στα φιαλίδια COD LANGE, το οποίο είναι το διχρωμικό κάλιο. Αποτέλεσμα της οξειδωσης της οργανικής ύλης είναι η αναγωγή των διχρωμικών ανιόντων σε τρισθενή ιόντα χρωμίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα φιαλίδια COD LANGE, εκτός από την ποσότητα διχρωμικού καλίου, περιέχουν ποσότητες θειικού αργύρου και θειικού υδραργύρου που δρουν ως καταλύτης και συμπλοκοποιητής χλωριόντων αντίστοιχα.
- Αφού τα φιαλίδια έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου σταδιακά, στη συνέχεια ανακινούνται ώστε να διαλυθούν συμπυκνωμένοι υδρατμοί και να αποφευχθούν αποθέσεις συσσωματωμάτων, και τοποθετούνται σε βάση στήριξης πολλαπλών θέσεων, με σκοπό να καθιζάνουν τα αιωρούμενα σωματίδια και να καθαρίσει η δίοδος της οπτικής δέσμης (optical path).
- Επιλέγεται από το κύριο μενού το “Προγράμματα Barcode” και τοποθετούμε το φιαλίδιο για ανάγνωση. Το φασματοφωτόμετρο μας δίνει μετά από λίγα δευτερόλεπτα την τιμή της συγκέντρωσης. Σε περίπτωση που έχουμε προβεί σε αραίωση πολλαπλασιάζουμε με τον συντελεστή αραίωσης για να βρούμε την αρχική συγκέντρωση του δείγματός μας.
- *Εναλλακτικά σε περίπτωση που θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε δική μας καμπύλη:*
Στο φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACH εισάγονται δύο διαφορετικά προγράμματα ανάλογα με την επιθυμητή περιοχή μέτρησης (15-150 ppm - low range ή 150-1000 ppm – high range). Στο low range χρησιμοποιούνται τα φιαλίδια LCK 314 και επιλέγεται τιμή μήκους κύματος $\lambda = 448 \text{ nm}$ ενώ στο high range τα φιαλίδια LCK 114 με μήκος κύματος $\lambda = 605 \text{ nm}$ (πρόκειται για τα προτεινόμενα μήκη κύματος του κατασκευαστή).
- Το επιθυμητό μήκος κύματος επιλέγεται πατώντας Single Wavelength (Απλό μήκος κύματος) και έπειτα πληκτρολογώντας την τιμή του μήκους κύματος. Στην περιοχή των 605 nm μετράται η απορρόφηση του παραγόμενου τρισθενούς χρωμίου και οι τιμές απορρόφησης αναμένονται αυξανόμενες με την αύξηση της συγκέντρωσης COD. Στην περιοχή των 448 nm μετράται το υπολειπόμενο εξασθενές χρώμιο και οι τιμές απορρόφησης αναμένονται μειούμενες με την αύξηση της συγκέντρωσης COD.
- Στη συνέχεια επιλέγουμε ZERO, ώστε να μηδενίσουμε την ένδειξη της απορρόφησης του φασματοφωτομέτρου. Στην περιοχή των 605 nm χρησιμοποιούμε ένα μη χωνεμένο τυφλό (2,00 mL απιονισμένου νερού αντί δείγματος στο φιαλίδιο COD) ως διάλυμα αναφοράς, με το οποίο μηδενίζουμε την απορρόφηση της δέσμης (Η απορρόφηση του τυφλού αυτού μετά τη χώνευση είναι ενδεικτική της καλής ποιότητας των αντιδραστηρίων και αποτελεί το τυφλό του COD). Εναλλακτικά χρησιμοποιούμε το χωνεμένο τυφλό ως διάλυμα αναφοράς για μηδενισμό της δέσμης, αρκεί να υπάρχουν

δεδομένα που να αποδεικνύουν ότι οι τιμές των τυφλών διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα και ικανοποιούνται τα κριτήρια ποιοτικού ελέγχου. Σε κάθε περίπτωση οι τιμές των χωνεμένων τυφλών θα πρέπει να κυμαίνονται μέσα στα αποδεκτά όρια του ποιοτικού ελέγχου ($BL < 0,020 A$). Στην περιοχή των 448 nm χρησιμοποιούμε το απιονισμένο νερό ως διάλυμα αναφοράς. Δηλαδή μηδενίζουμε τη δέσμη με φιαλίδιο που περιέχει μόνο νερό. Μετράμε όλα τα τυφλά, πρότυπα και δείγματα έναντι του νερού. Η μέτρηση της απορρόφησης ενός μη χωνεμένου τυφλού (2,00 mL υπερκάθαρου νερού αντί δείγματος στο φιαλίδιο COD) δίνει την αρχική μέγιστη απορρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Οποιοδήποτε χωνεμένο δείγμα, τυφλό ή πρότυπο διάλυμα που έχει COD θα δώσει τιμή απορρόφησης χαμηλότερη εξαιτίας της μείωσης του εξασθενούς ιόντος. Μετράμε πάντα ένα χωνεμένο τυφλό για να διασφαλίσουμε την ποιότητα των αντιδραστηρίων και την συνεισφορά των αντιδραστηρίων στη μείωση της απορρόφησης σε μία δεδομένη χώνευση. Η διαφορά μεταξύ των απορροφήσεων ενός δεδομένου χωνεμένου δείγματος και του μη χωνεμένου τυφλού αποτελεί τη βάση της μέτρησης του COD του δείγματος. Κατά τη βαθμονόμηση, σχεδιάζουμε την καμπύλη των διαφορών των απορροφήσεων των χωνεμένων προτύπων διαλυμάτων από την απορρόφηση του μη χωνεμένου τυφλού, έναντι των συγκεντρώσεων COD του κάθε προτύπου.

- Μετά τον μηδενισμό τοποθετούμε στη θέση μέτρησης κάθε φιαλίδιο (δείγματος, τυφλού ή προτύπου), αφού πρώτα καθαρίσουμε τα τοιχώματα με απιονισμένο νερό και διηθητικό χαρτί.
- Επιλέγουμε το κουμπί με την ένδειξη READ και καταγράφουμε την ένδειξη της απορρόφησης που εμφανίζεται στην οθόνη του φασματοφωτομέτρου
- Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του COD του δείγματος απαιτείται η κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης $COD (mg/L) = a * Abs + b$. Η κατασκευή της εν λόγω καμπύλης γίνεται με χρήση πρότυπου διαλύματος όξινου φθαλικού καλίου (KHP) και για εύρος συγκεντρώσεων 15-150 mg/L ή 150-1000 mg/L (σε όρους COD). Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάζεται με χρήση προτύπων διαλυμάτων KHP συγκέντρωσης 15, 20, 40, 50, 60, 80, 100, 150 mg/L για την μικρή κλίμακα και 150, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/L (σε όρους COD) για την μεγάλη κλίμακα (λαμβάνεται ο μέσος όρος απορροφήσεων από μία τριάδα τιμών για κάθε συγκέντρωση). Γίνεται τακτικός έλεγχος της καμπύλης βαθμονόμησης.

Υπολογισμοί, Καταγραφή και Αναφορά Αποτελεσμάτων

- Εάν το δείγμα μετριέται με barcode τότε η συγκέντρωση υπολογίζεται:

$$COD_{\text{ΔΕΙΓ}}(mg/L) = COD_{\text{BARCODE}} (mg/L) * \text{αραίωση}$$

- Με βάση την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του δείγματος σε COD με τη βοήθεια του ακόλουθου τύπου:

$$COD (mg/L) = (a * Abs + b) * \text{αραίωση},$$

όπου: Abs η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος. Έτσι, γνωρίζοντας τις απορροφήσεις των δειγμάτων εξαγάγουμε τη συγκέντρωση COD (mg/L).

Αναφορά αποτελεσμάτων

Η τελική αναφορά αποτελεσμάτων θα πρέπει να περιλαμβάνει:

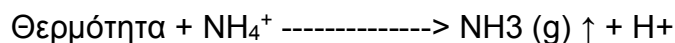
- όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την πλήρη ταυτοποίηση του δείγματος
- τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε με αναφορά στο Διεθνές Πρότυπο
- οποιεσδήποτε συνθήκες του πειράματος που δεν αναφέρονται στο συγκεκριμένο Πρότυπο ή θεωρούνται προαιρετικές και οι οποίες ίσως έχουν επίδραση στο αποτέλεσμα της δοκιμής
- το αποτέλεσμα της δοκιμής

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

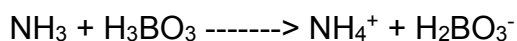
Ο προσδιορισμός των διαφόρων μορφών αζώτου έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς οι αζωτούχες ενώσεις επηρεάζουν σημαντικά την ανάπτυξη όλων των φυτικών και ζωικών οργανισμών. Η χημεία του αζώτου είναι αρκετά πολύπλοκη καθώς το άζωτο μπορεί να βρίσκεται στη φύση σε διάφορες μορφές με αριθμό οξειδωσης από -III μέχρι +V. Οι σημαντικότερες μορφές αζώτου στη φύση είναι: α) οργανικό άζωτο και αμμωνία (N-III), β) αέριο άζωτο (NO), γ) Νιτρώδη (N+III) και δ) νιτρικά (N+V). Σε λύματα ή αποδέκτες που δέχονται λύματα η αναλογία των ανωτέρω μορφών αζώτου είναι ενδεικτική του βαθμού ρύπανσης και επικινδυνότητας του αποδέκτη. Νερά που περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικού αζώτου θεωρούνται ότι πρόσφατα έχουν μολυνθεί με λύματα. Με την πάροδο του χρόνου από την διάθεση λυμάτων σε ένα αποδέκτη, το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού αζώτου υδρολύεται σε αμμωνία που στη συνέχεια κάτω από αερόβιες συνθήκες οξειδώνεται σε νιτρώδη και νιτρικά. Συνεπώς υψηλές τιμές συγκεντρώσεων νιτρικών σε ένα αποδέκτη υποδηλώνουν ότι έχει μεσολαβήσει ένα σημαντικό χρονικό διάστημα από τη μόλυνση του αποδέκτη με λύματα και αποτελούν μια πρώτη ένδειξη μειωμένης επικινδυνότητας του αποδέκτη.

3.4.6.1 Αμμωνιακό Άζωτο (NH₄-N)

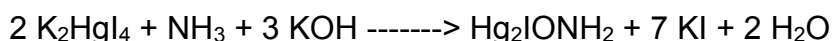
Η απόσταξη της αμμωνίας συντελείται με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα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



Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση η παραγωγή αέριας αμμωνίας έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή οξέος (ιόντων υδρογόνου) και συνεπώς την μείωση του pH και πιθανόν τον τερματισμό της ανωτέρω αντίδρασης. Για την διατήρηση του pH σε τιμές περίπου 9.5 προστίθεται διάλυμα NaOH κανονικότητας 6N. Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος που αντιδρά με την με την αμμωνία με αποτέλεσμα να παράγεται αμμώνιο όπως φαίνεται από την κάτωθι αντίδραση:



Σε αυτή την φάση έχει ολοκληρωθεί η μέθοδος Kjeldahl καθώς όλο το αμμωνιακό άζωτο έχει απομακρυνθεί από το δείγμα και έχει συλλεχθεί σε διάλυμα βορικού οξέος. Στη συνέχεια μπορεί να εφαρμοσθεί οποιαδήποτε μέθοδος μέτρησης αμμωνιακού αζώτου (Standard Methods). Στο Εργαστήριο η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου μετριέται σύμφωνα με την μέθοδο Nessler, όπου μείγμα ωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφέ-κίτρινου, σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση:



καφέ-κίτρινο

Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της συγκέντρωσης αμμωνίας με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματογραφικά ο προσδιορισμός του συνολικού αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα. Η ποσότητα αυτή αντιπροσωπεύει το αμμωνιακό άζωτο που περιέχεται στο αρχικό δείγμα και συμβολίζεται ως $\text{NH}_4\text{-N}$. Συχνά δείγματα που δεν έχουν υποστεί απόσταξη και περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις μαγνησίου και ασβεστίου αντιδρούν με το αντιδραστήριο Nessler και δημιουργούν θολότητα που εμποδίζει την ακριβή μέτρηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων προσθέτουμε 1-2 EDTA που δεσμεύουν την σκληρότητα και δεν επιτρέπουν την δημιουργία ιζημάτων.

Εξοπλισμός- Αντιδραστήρια

- Φασματοφωτόμετρο HACH DR2800
- Συσσκευή απόσταξης BUCHI
- Γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης
- Stand κυλινδρικών φιαλών απόσταξης
- Γυάλινες κωνικές φιάλες 250 mL

- Αυτόματη πιπέτα
- Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες 50 mL
- Διάλυμα NaOH, κανονικότητας 6 N
- Διάλυμα Βορικού οξέος: Διαλύουμε 20 g H₃BO₃ σε απιονισμένο νερό και αραιώνουμε μέχρι το 1 Lt.
- Αντιδραστήριο Nessler.

Διαδικασία Εκτέλεσης

1. Αφού διηθήσουμε το δείγμα, προστίθεται με πιπέτα (ή ογκομετρικό κύλινδρο) ποσότητα από 5,00 mL (V_{δείγματος}) σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης, η οποία και στηρίζεται στο ειδικό stand. Διευκρινίζεται ότι ο όγκος του δείγματος που λαμβάνεται προς ανάλυση, εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση αζώτου. Ταυτόχρονα με την ανάλυση του δείγματος, ετοιμάζουμε ένα τυφλό δείγμα (blank-H₂O) που περιέχει 50 mL απιονισμένο νερό προς απόσταξη.
2. Τόσο στα δείγματα, όσο και στο blank προσθέτουμε 2-3 σταγόνες από το καυστικό νάτριο 6N. Αφού έχουμε καθαρίσει προσεκτικά τη συσκευή απόσταξης (ένα γύρο απόσταξης ΠΑΝΤΑ στην αρχή για καθαρισμό), τοποθετούμε τη φιάλη και την κωνική φιάλη με 10 mL βορικό οξύ στην έξοδο του αποστάγματος. Προσέχουμε πάντα το σωληνάκι της εξόδου να είναι πλήρως βυθισμένο στο διάλυμα του βορικού οξέος, ώστε να μην έχουμε απώλεια ατμών αμμωνίας.
3. Ανοίγουμε τη βαλβίδα διοχέτευσης υδρατμών και ξεκινά η απόσταξη. Περιμένουμε να συλλεχθούν περίπου 150-170 mL αποστάγματος στην κωνική φιάλη και διακόπτουμε την απόσταξη. Επιβεβαιώνουμε πως έχουμε συλλέξει όλη την ποσότητα της αμμωνίας κάνοντας έλεγχο με προσθήκη 1 σταγόνας Nessler reagent σε 2-3 σταγόνες που παραλαμβάνουμε από το σωληνάκι εξόδου της συσκευής απόσταξης. Αν όχι, συνεχίζουμε την απόσταξη μέχρι να βεβαιωθούμε.
4. Μετά το τέλος όλων των αποστάξεων, καταγράφουμε τον όγκο του αποστάγματος για κάθε δείγμα (V_{αποστάγματος}) και καθαρίζουμε τη συσκευή απόσταξης, αποστάζοντας 150 mL περίπου απιονισμένο νερό.
5. Από κάθε κωνική φιάλη όπου έχουμε συλλέξει το απόσταγμα, μεταφέρουμε 50 mL (ή μικρότερη ποσότητα και αραιώνουμε με απιονισμένο νερό στα 50 mL) σε σφαιρική ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Στη συνέχεια προσθέτουμε στη φιάλη 2 mL Nessler reagent και αναδεύουμε καλά. Μετά την ανάδευση μετράμε χρόνο αντίδρασης 10 min και μετράμε την απορρόφηση που προκαλεί το δείγμα σε μήκος κύματος λ=425 nm. Ο μηδενισμός της δέσμης γίνεται με απιονισμένο νερό.
6. Για τον προσδιορισμό της τιμής του αμμωνιακού αζώτου στα μετρούμενα δείγματα, κατασκευάζεται καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου, της μορφής:

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

με χρήση προτύπων διαλυμάτων αζώτου γνωστής συγκέντρωσης.

Υπολογισμοί– Έκφραση Αποτελεσμάτων

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

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

3.4.6.2 Ολικό Kjeldahl Αζωτο

Με τη μέθοδο Kjeldahl μπορούν να προσδιορισθούν αζωτούχες ενώσεις με αριθμό οξειδωσης του αζώτου – 3. Οι ενώσεις αυτές είναι η ουρία, το οργανικό άζωτο και η αμμωνία. Ωστόσο, η ουρία, όντας ασταθής ένωση, όταν έρθει σε επαφή με το νερό, τείνει να διασπαστεί σε αμμωνιακό άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα, παρουσία του ενζύμου ουρεάση. Κατ' αυτό τον τρόπο, η μέθοδος του Kjeldahl, χρησιμοποιείται, τελικά, για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού και οργανικού αζώτου.

Τη μέθοδο του Kjeldahl συνιστούν δύο επιμέρους στάδια: το στάδιο της χώνευσης και το στάδιο της απόσταξης. Κατά το πρώτο στάδιο γίνεται χώνευση του δείγματος στους 350- 370°C, παρουσία πυκνού θειικού οξέως (H_2SO_4) και θειικού καλίου (K_2SO_4). Κατά τη χώνευση, χρησιμοποιείται επίσης, ως καταλύτης, θειικός υδράργυρος, ο οποίος αυξάνει σημαντικά τον βαθμό οξειδωσης του οργανικού αζώτου, και παρά το γεγονός ότι είναι ιδιαίτερα τοξικός, καθώς προσβάλλει κυρίως το νευρικό σύστημα και τα εγκεφαλικά νεύρα, προτιμάται από ηπιότερους καταλύτες, όπως είναι ενώσεις χαλκού (Cu) ή σεληνίου (Se). Υπό τις συνθήκες αυτές, η οργανική ύλη, οξειδώνεται σε CO_2 και H_2O , ενώ το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνιακό, υπό τη μορφή ιζήματος θειικού αμμωνίου.

Αφού ολοκληρωθεί η μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό, ακολουθεί το δεύτερο στάδιο, όπου η αμμωνία απομακρύνεται από το διάλυμα με απόσταξη, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.4.5.2.

Εργαστηριακός Εξοπλισμός

- Συσκευή χώνευσης οργανικού αζώτου τύπου BÜCHI K-424

- Συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BÜCHI K-314
- Γυάλινες κυλινδρικές φιάλης απόσταξης και χώνευσης αζώτου
- Γυάλινες κωνικές φιάλες των 250 mL
- Σφαιρικές ογκομετρικές φιάλες των 250 mL
- Boiling chips (Ceramic- Silicon)
- Ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος: Διαλύουμε 20 gr H_3BO_3 σε απιονισμένο νερό και αραιώνουμε μέχρι το 1 L
- Αντιδραστήριο χώνευσης: Περιέχει 134 gr K_2SO_4 , 200 mL πυκνό H_2SO_4 , 2 gr $HgSO_4$ ανά L απιονισμένου νερού.
- Διάλυμα συγκεντρωμένου NaOH και $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ κανονικότητας 12.5 N
- Αντιδραστήριο Nessler
- Φορητό φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR/2800

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

1. Εισαγωγή με αυτόματη πιπέτα ποσότητας 5- 10 mL ($V_{\text{δείγματος}}$) σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης, η οποία στηρίζεται σε ειδικό stand. Διευκρινίζεται ότι ο όγκος του δείγματος που λαμβάνεται προς ανάλυση, εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση αζώτου. Ταυτόχρονα, με την ανάλυση του δείγματος, ετοιμάζεται ένα τυφλό δείγμα (blank- H_2O), που περιέχει 50 mL απιονισμένο νερό και αντιδραστήρια και ένα τυφλό δείγμα (blank) που περιέχει μόνο αντιδραστήρια.
2. Πρόσθεση, εντός επαγωγού, 10mL από το αντιδραστήριο χώνευσης τόσο στα δείγματα, όσο και στα blank, καθώς και 5-6 boiling chips, για την αποφυγή απώλειας υγρού λόγω υπερβρασμού.
3. Τοποθέτηση των φιαλών απόσταξης στην ειδική υποδοχή της συσκευής χώνευσης και έναρξη της λειτουργίας, με ανοιχτή τη βρύση στον επαγωγό, ώστε να απομακρύνονται οι παραγόμενοι ατμοί. Για αποτελεσματική χώνευση η θερμοκρασία του χωνευτή πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 375- 385° C. Η χώνευση διαρκεί περίπου 2 ώρες για υγρά δείγματα, ενώ για ιλίες συνεχίζεται για τουλάχιστον μισή ώρα ακόμα.
4. Σε όλη τη διάρκεια παρατηρούνται άσπροι ατμοί, ενώ με το σχηματισμό μπλε-πράσινου υγρού, με τον όγκο να έχει μειωθεί περί τα 10 mL, η χώνευση έχει ολοκληρωθεί.
5. Κλείσιμο της συσκευής και παραμονή των δειγμάτων για 15 min περίπου στη συσκευή με ανοιχτή βρύση, ώστε να συνεχίζεται η απαγωγή των παραγόμενων ατμών και να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.
6. Προσθήκη 10 mL από το διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου- θειικού νατρίου, για την εξουδετέρωση του θειικού οξέος, το οποίο χρησιμοποιήθηκε κατά τη χώνευση.
7. Εφαρμογή των βημάτων της μεθόδου προσδιορισμού του αμμωνιακού αζώτου.

3.4.7 Πτητικά Λιπαρά Οξέα

Για την καλύτερη αξιολόγηση της απόδοσης της υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, έγινε ανίχνευση των πτητικών λιπαρών οξέων, τα οποία υπήρχαν στο υδρόλυμα (στραγγίδια πάχυνσης). Η κατανομή των προϊόντων της ζύμωσης παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη διεργασία, ενώ παράλληλα καθορίζει την καταλληλότητα της εξόδου του συστήματος, όσον αφορά τη χρησιμοποίησή της στις διεργασίες βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών (Biological Nutrient Removal, BNR).

Η ανίχνευση των πτητικών οξέων έγινε με την μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας. Τα οξέα που ανιχνεύτηκαν ήταν τα εξής:

- Οξικό οξύ
- Προπιονικό οξύ
- Ισοβουτυρικό οξύ, και
- Βουτυρικό οξύ

Η κατανομή των συγκεκριμένων οξέων παρουσίασε ιδιαίτερο ενδιαφέρον κατά την εξέταση των δύο διαφορετικών υδραυλικών χρόνων παραμονής, καθώς αυτά αποτελούν τα κυριότερα προϊόντα της αναερόβιας υδρόλυσης (Chen et al. 2006). Συγχρόνως, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Ucisik & Henze, 2008) το οξικό οξύ έχει επισημανθεί ως η καλύτερη πηγή άνθρακα για τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

3.4.7.1 Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας αποτελεί μια απλή, ωστόσο ευαίσθητη φυσική μέθοδο διαχωρισμού πολύπλοκων μιγμάτων στα συστατικά τους. Συνιστά μια αναλυτική μέθοδο, κατά την οποία ο διαχωρισμός των συστατικών, τα οποία μπορεί να είναι αέρια ή πτητικά, βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθλωμένου στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών και ενός αερίου (κινητική φάση, φέρον αέριο). Ο διαχωρισμός των συστατικών επιτυγχάνεται μέσω της κίνησης των συστατικών μέσα από τη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, οι οποίες εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση. Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας στηρίζεται στη θεωρία των πλακών: Κατά τη θεωρία αυτή, η κίνηση μιας ουσίας μέσα από τη χρωματογραφική στήλη μπορεί να θεωρηθεί ως μετακίνηση μέσω διαδοχικών θαλάμων (ζωνών) εξισορροπήσεως, που καλούνται θεωρητικές πλάκες. Μια θεωρητική πλάκα είναι ο απαιτούμενος όγκος της στήλης, ώστε μέσα σε αυτόν να αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της στατικής και της κινητικής φάσης (Παυλίδης, 2013).

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

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, που μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή, από τα διάφορα συστατικά του μείγματος. Συνήθως χρησιμοποιούνται He, N₂, Ar, H₂, CO₂ με επικρατέστερο το ήλιο (He), καθώς διαθέτει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, γεγονός που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, που συνεπάγεται την αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως. Επισημαίνεται ότι το φέρον αέριο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από προσμίξεις και ίχνη υγρασίας. Η ταχύτητα του φέροντος αερίου μετράται με ακρίβεια και ρυθμίζεται μέσω ενός ροόμετρου, καθώς το αέριο διέρχεται μέσα από αυτό.

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

Στο τέλος της στήλης τοποθετείται ο ανιχνευτής, μέσα από τον οποίο διέρχονται τα διαχωρισθέντα συστατικά, παρασυρόμενα από το φέρον αέριο. Στην παρούσα περίπτωση, χρησιμοποιείται ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID), η λειτουργία του οποίου στηρίζεται στο γεγονός ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός αερίου, η οποία δημιουργείται λόγω του ιονισμού, είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως των φορτισμένων σωματιδίων μέσα σε αυτό. Ο ιονισμός του αερίου γίνεται με ανάμιξη του εκλούμενου από τη στήλη αερίου με υδρογόνο και καύση του στον αέρα μέσα στο φούρνο του χρωματογράφου. Η φλόγα βρίσκεται σε χώρο όπου εφαρμόζεται τάση της τάξεως των 100 Volt, μεταξύ του ακροφυσίου (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και ενός άλλου

ηλεκτροδίου, πάνω ή γύρω από αυτό. Όταν το καιόμενο αέριο περιέχει οργανικές ενώσεις (και με δεδομένο ότι το φέρον αέριο δεν περιέχει καύσιμες ενώσεις και επομένως δίνει ασθενές σήμα), παρατηρείται έντονη αύξηση της έντασης του ρεύματος (θόρυβος), που οφείλεται στο μεγάλο αριθμό των ιόντων που παράγονται. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών επιτυγχάνεται με τη μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος που λαμβάνει ο ανιχνευτής, καθώς διέρχονται οι ουσίες, σε κορυφές, χαρακτηριστικές για την εκάστοτε διαχωρισθείσα ουσία.

3.4.7.2 Πρότυπες καμπύλες πτητικών λιπαρών οξέων

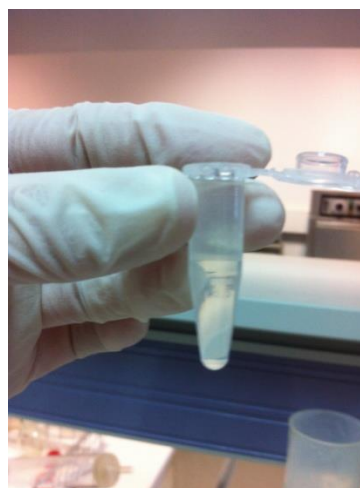
Ο προσδιορισμός των VFAs πραγματοποιούνταν στο τέλος της διεξαγωγής των πειραμάτων που αντιστοιχούσαν σε καθένα από τους δύο υδραυλικούς χρόνους παραμονής που εξετάστηκαν. Συνεπώς, τα δείγματα που εξάγονταν, υφίσταντο αρχικά φυγοκέντρηση για 5-10 min και στη συνέχεια το προκύπτον υπερκείμενο υγρό διηθούνταν με τη χρήση συσκευής διήθησης και μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.45 μm . Το διήθημα που προέκυπτε, αποθηκεύονταν σε φιαλίδια (tube) Eppendorf του 1.5 mL (Εικόνα) και συντηρούνταν σε θερμοκρασία -20°C , έως και τη στιγμή της μέτρησης, οπότε και αποψύχονταν.



Εικόνα 3.4.3 Φυγοκέντρηση δείγματος



Εικόνα 3.4.4 Διήθηση δείγματος



Εικόνα 3.4.5 Συντήρηση διηθήματος

Εργαστηριακός εξοπλισμός-Αντιδραστήρια:

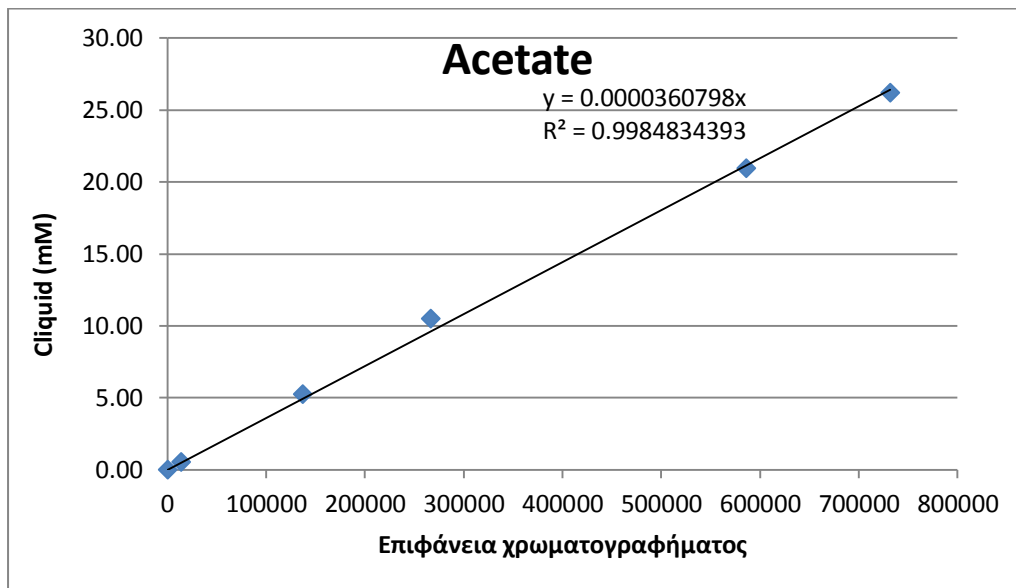
- Αεριοχρωματογράφος GC Autosystem XL της Perkin Elmer,
- Αυτόματος δειγματολήπτης
- 6 Φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη
- Φούρνος 103°C
- Γυάλινες σύριγγες για υγρά δείγματα 10 µl (Hamilton)
- Αυτόματες πιπέτες 0,1-5 ml
- 1 ογκομετρική φιάλη 500 ml
- 6 ογκομετρικές φιάλες των 25 ml
- Διηθητικό χαρτί
- Βουτυρικό οξύ (ButA)
- Ισοβουτυρικό οξύ (iso-ButA)
- Οξικό οξύ (AcA)
- Προπιονικό οξύ (PropA)
- Διάλυμα HCl 2 N
- 6. Απιονισμένο νερό

Μέθοδος:

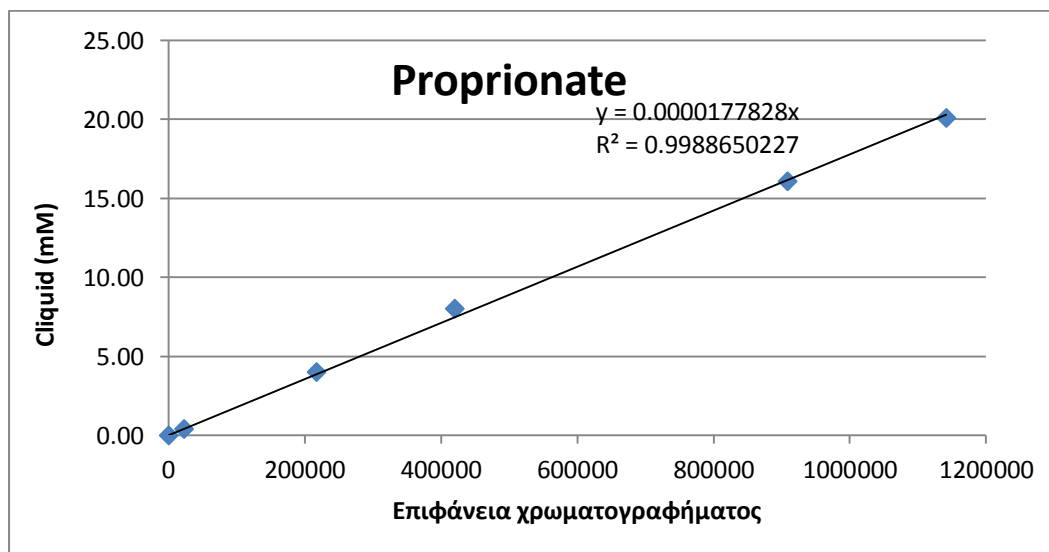
1. Η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίζεται στους 90°C, του εισαγωγέα στους 220°C και του ανιχνευτή (FID) στους 220°C.
2. Η φιάλη των 500 ml και 6 ογκομετρικές φιάλες των 25 ml πλένονται διεξοδικά με απιονισμένο νερό, και στεγνώνονται βάζοντας τα στο φούρνο των 103°C για 5 λεπτά και ακολούθως αφήνονται για 5 περίπου λεπτά προκειμένου να κρυώσουν (να φτάσουν περίπου την θερμοκρασία δωματίου).
3. Στη φιάλη 500 ml προετοιμάζεται ένα διάλυμα που περιέχει 250 µl από το καθένα από τα τέσσερα πτητικά λιπαρά οξέα.
4. Τα έξι πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται σε ογκομετρικές φιάλες των 25 ml με τις εξής αραιώσεις του παραπάνω αρχικού διαλύματος με τη χρήση αυτόματων πιπετών: 0,1/25, 0,5/25, 2/25, 5/25, 15/25, 20/25.
5. Το δείγμα οξυνίζεται με διάλυμα HCl 2N, σε αναλογία 2% (0,5 ml στα 25 ml πρότυπου διαλύματος), έτσι ώστε να παραμείνουν τα πτητικά λιπαρά οξέα αλλά να μετατραπούν στην αδιάστατη μορφή τους και έπειτα τοποθετείται η κάθε αραιώση στα 6 φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη.
6. Ο αυτόματος δειγματολήπτης ρυθμίζεται έτσι ώστε να παίρνει 0,5 µl από την υγρή φάση κάθε φιαλιδίου, να τα εισάγει στο χρωματογράφο κάνοντας τρεις επαναλήψεις και ενδιάμεσα να ξεπλένει τη σύριγγα. Τα εμβαδά (area) που προκύπτουν από το χρωματογράφημα καταγράφονται και εξάγεται ο μέσος όρος. Βάσει των

εμβαδών που αντιστοιχούν σε γνωστές συγκεντρώσεις, με τη βοήθεια του Excel κατασκευάζονται καμπύλες της μορφής $y=ax$.

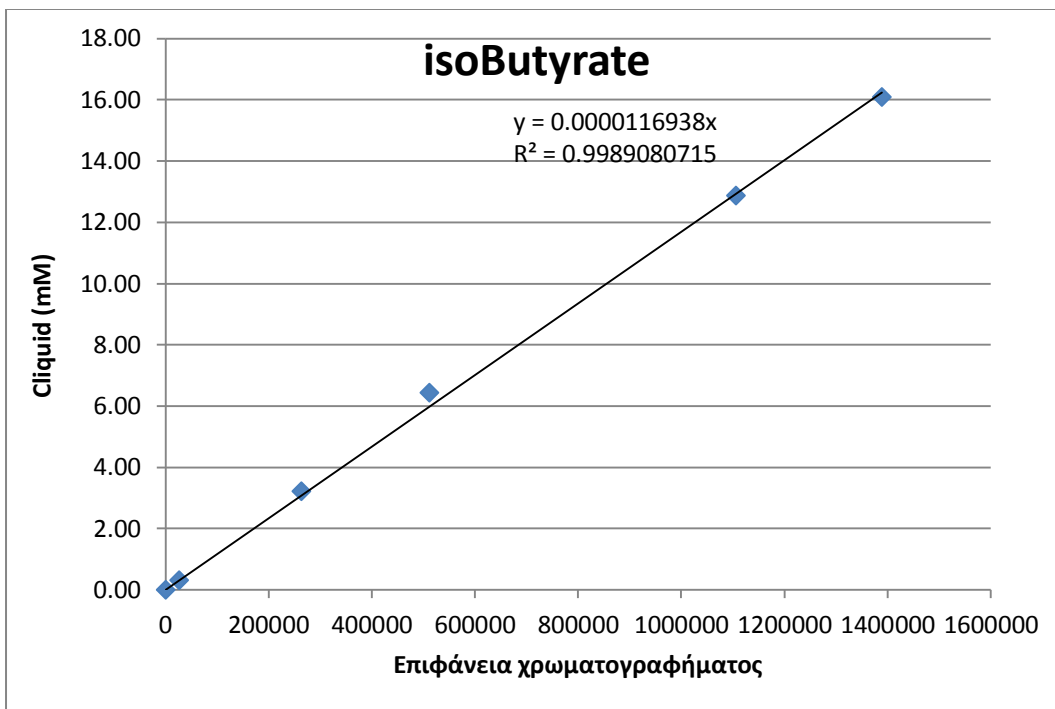
Οι πρότυπες καμπύλες που προέκυψαν για τα VFAs παρουσιάζονται παρακάτω:



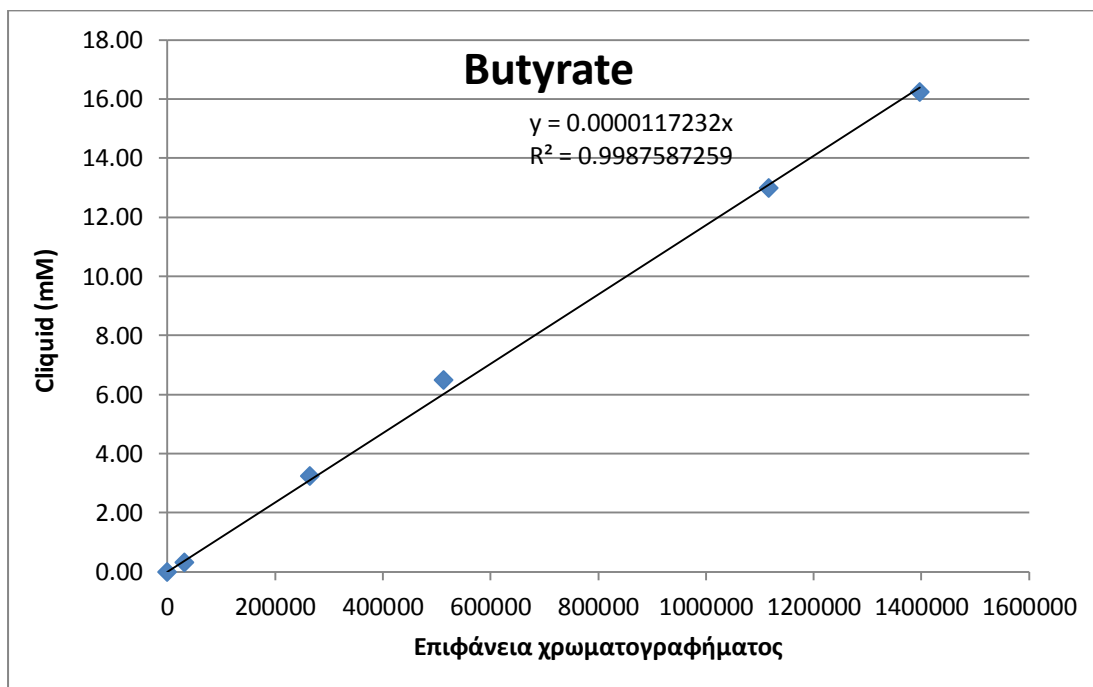
Διάγραμμα 3.4.1 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το οξικό οξύ



Διάγραμμα 3.4.2 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το προπιονικό οξύ



Διάγραμμα 3.4.3 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το ισοβουτυρικό οξύ



Διάγραμμα 3.4.4 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το βουτυρικό οξύ

3.4.8 Μέτρηση ταχύτητας αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate – OUR)

Ο στόχος του πειράματος είναι ο χαρακτηρισμός των λυμάτων δηλαδή ο προσδιορισμός των κλασμάτων του COD στα λύματα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μέτρησης της ταχύτητας απόξυγόνωσης (oxygen uptake rate (OUR)). Θεωρία Ο χαρακτηρισμός των λυμάτων αποσκοπεί στον καθορισμό των διαφόρων κλασμάτων του οργανικού φορτίου (COD) των λυμάτων. Η κλασματοποίηση αυτή είναι απαραίτητη για την προσομοίωση της λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των λυμάτων με οποιοδήποτε σύγχρονο μοντέλο προσομοίωσης (πχ μοντέλο της IAWQ), και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη κατά τον σχεδιασμό συστημάτων ενεργού ιλύος με απομάκρυνση θρεπτικών. Σύμφωνα με το μοντέλο της IAWQ το οργανικό φορτίο των λυμάτων διακρίνεται σε:

- Εύκολο βιοδιασπάσιμο COD
- Εύκολα υδρολύσιμο COD
- Δύσκολα υδρολύσιμο COD
- Αδρανές διαλυτό COD
- Αδρανές σωματιδιακό COD

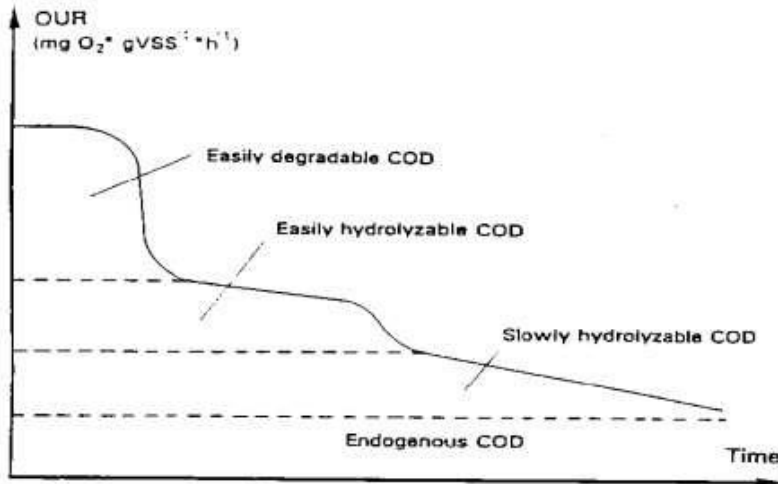
Για τον προσδιορισμό των ανωτέρω κλασμάτων του οργανικού φορτίου χρησιμοποιείται συνήθως η μέθοδος προσδιορισμού με τη μέτρηση της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR) (Σχήμα 7.1). Η μέθοδος αποσκοπεί στον προσδιορισμό των διαφόρων κλασμάτων του COD μέσω της συσχέτισής τους με τις ταχύτητες αποξυγόνωσης που μετρούνται σε batch πειράματα όπου τα υπόψη λύματα αναμιγνύονται με ανάμικτο υγρό. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων αυτών ο ρυθμός αποξυγόνωσης αρχικά παραμένει σταθερός μέχρι την εξάντληση του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD των λυμάτων και στη συνέχεια μεταπίπτει σε μια χαμηλότερη τιμή που αντιστοιχεί στο υδρολύσιμο COD. Η κλασματοποίηση συνίσταται στη συσχέτιση της ποσότητας του οξυγόνου που καταναλώνεται για κάθε κλάσμα COD με την ποσότητα του κλάσματος αυτού που περιέχεται στα υπόψη λύματα. Τυπικές τιμές της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR) για τα διάφορα κλάσματα οργανικού φορτίου των λυμάτων δίνονται κατωτέρω:

OUR (mgO₂/gVSS-hr)

• Εύκολα βιοδιασπάσιμες & εύκολα υδρολύσιμες ενώσεις	30 – 80
• Δύσκολα υδρολύσιμες	10 – 25
• Ενδογενής αναπνοή	2 – 15

Το τεστ αποξυγόνωσης (OUR) μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε πολλές άλλες εφαρμογές, εκτός από τη κλασματοποίηση του οργανικού φορτίου των λυμάτων, όπως στον προσδιορισμό της μέγιστης δραστηριότητας ετεροτροφικών βακτηριδίων στην ενεργό ιλύ, στον βαθμό σταθεροποίησης της βιομάζας καθώς και στον προσδιορισμό πιθανής τοξικότητας βιομηχανικών λυμάτων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Η ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου προσδιορίζει μια σειρά διεργασιών και αντιστοιχεί στην ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την ικανοποίηση των αναγκών της ενδογενούς αναπνοής, της οξειδωσης οργανικής ύλης από ετεροτροφικούς οργανισμούς και την οξείδωση αμμωνίας σε νιτρικά από αυτοτροφικά βακτηρίδια. Επειδή μας ενδιαφέρει ή μέτρηση της ταχύτητας αποξυγόνωσης που αντιστοιχεί στο ρυθμό μεταβολισμού των αερόβιων ετεροτροφικών μικροοργανισμών, προσθέτουμε ικανή ποσότητα θειουρίας (10-20 mg/l) ώστε να αναχαιπισθεί η δράση των νιτροποιητικών βακτηριδίων. Οι ταχύτητες αποξυγόνωσης κατά την διάρκεια ενός πειράματος χαρακτηρισμού των λυμάτων δίνονται ενδεικτικά στο Σχήμα 7.2. Με υπολογισμό του εμβαδού κάτω από την καμπύλη της ταχύτητας αποξυγόνωσης προκύπτει το ποσό του οξυγόνου που καταναλώθηκε για τον μεταβολισμό του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD, του εύκολα υδρολύσιμου COD και του δύσκολα υδρολύσιμου COD. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας ένα συντελεστή μετατροπής F, του διαλυμένου οξυγόνου σε COD, υπολογίζουμε το COD που αντιστοιχεί σε κάθε ομάδα οργανικών ενώσεων. Ο συντελεστής μετατροπής F κυμαίνεται μεταξύ 3 – 4 mgCOD/mgO₂ και εξαρτάται κυρίως από τη βιομάζα. Ο συντελεστής F συνιστάται να υπολογίζεται με την εκτέλεση πειραμάτων αποξυγόνωσης όπου αντί λυμάτων προσθέτουμε γνωστή ποσότητα οξικού νατρίου.

Για τον καθορισμό του διαλυτού αδρανούς COD προσδιορίζουμε το διαλυτό COD των επεξεργασμένων λυμάτων μετά το τέλος του πειράματος. Το αδρανές σωματιδιακό COD για πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα έχει βρεθεί ότι είναι περίπου το 6% του ολικού COD.

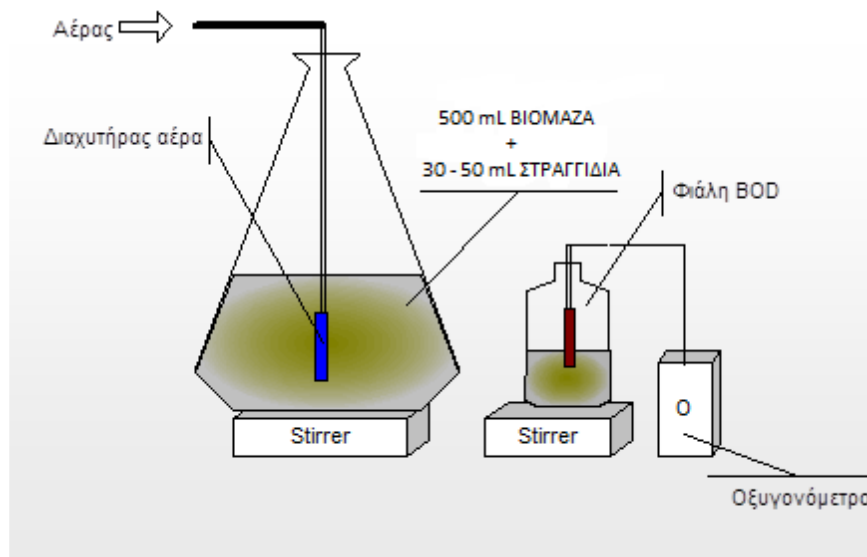


Διάγραμμα 3.4.5 Χαρακτηρισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου σε λύματα με μέτρηση της ταχύτητας αποξυγόνωσης (Πηγή: Μαμάης, 2009)

Πειραματικό Πρωτόκολλο

1. Βιομάζα απο εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων μεταφέρεται σε δοχείο όπου ρυθμίζεται η θερμοκρασία της στους 20°C περίπου και αερίζεται ώστε το διαλυμένο οξυγόνο να μην είναι χαμηλότερο των 4 mg/L. Τα ετεροτροφικά βακτηρίδια δεν είναι πολύ ευαίσθητα στο pH και το pH μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 7-9.
2. Προσθέτουμε θιουρεα που να αντιστοιχεί σε 10-12 mg/L στο τελικό μείγμα βιομάζας και λυμάτων.
3. Προτού αναμειξουμε τα λύματα με την βιομάζα μετρούμε την ταχύτητα αποξυγόνωσης που αντιστοιχεί στην ενδογενή φάση ανάπτυξης των βακτηριδίων.
4. Προσδιορίζουμε το ολικό και διαλυτό COD των λυμάτων καθώς και το διαλυτό COD της βιομάζας.
5. Στην συνέχεια αναμειγνύουμε την βιομάζα και τα λύματα και κατά τακτά χρονικά διαστήματα μεταφέρουμε 300 ml από τον batch αντιδραστήρα σε ένα μπουκάλι BOD και μετρούμε με οξυγονόμετρο την ταχύτητα αποξυγόνωσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.1. Με την ολοκλήρωση της μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης προσθέτουμε ξανά το μίγμα στον αντιδραστήρα. Συνήθως η μέτρηση της ταχύτητας αποξυγόνωσης γίνεται κάθε 20 min αλλά αυτό εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων, την ενεργότητα της βιομάζας και την θερμοκρασία του πειράματος. Η πιο κρίσιμη περίοδος είναι κατά την έναρξη όπου οι ταχύτητες αποξυγόνωσης είναι μεγάλες λόγω της κατανάλωσης των εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων.
6. Κατά την διάρκεια του τεστ απαιτείται η μέτρηση των αιωρούμενων και πτητικών στερεών ώστε να είναι δυνατή η αναγωγή της ταχύτητας αποξυγόνωσης ανά γραμμάριο πτητικών στερεών (mgO₂/gVSS-hr). Για την εκτέλεση του τεστ απαιτούνται τα κάτωθι όργανα:

- δοχεία ενός λίτρου
- μπουκάλια BOD (βιοχημικά απαιτούμενα οξυγόνο)
- οξυγονόμετρο (ηλεκτρόδιο μέτρησης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου)
- μαγνητικός αναδευτήρας
- θερμόμετρο
- όργανο μέτρησης pH
- όργανο μέτρησης αιωρούμενων και πτητικών στερεών
- φούρνος χώνευσης του COD
- φασματοφωτόμετρο για την μέτρηση του COD



Εικόνα 3.4.6 Σχηματική αναπαράσταση πειράματος μέτρησης ταχύτητας αποξυγόνωσης
(Πηγή: Τριδήμας 2001)

Κεφάλαιο 4: Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.1. Εισαγωγή

Στη παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η επίδραση της επανακυκλοφορίας στην απόδοση της αναερόβιας υδρόλυσης. Κατ' αυτό τον τρόπο, εξετάστηκαν δύο διαφορετικοί υδραυλικοί χρόνοι παραμονής (2 ημέρες και 1 ημέρα), με το χρόνο παραμονής των στερεών να παραμένει σταθερός, στις 4 ημέρες. Ενδεικτική της απόδοσης του συστήματος, ήταν η κατανομή των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs) εφόσον αυτά αποτέλεσαν τα κύρια προϊόντα της υδρόλυσης, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα, παρακάτω. Η εργαστηριακή μονάδα που κατασκευάστηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, αποτελούνταν από το σύστημα υδρόλυσης και το σύστημα πάχυνσης. Το πειραματικό μέρος της εργασίας διήρκεσε περίπου 6 μήνες, από το Νοέμβριο του 2015 έως τον Απρίλιο του 2016. Για την τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα χρησιμοποιούνταν πρωτοβάθμια ιλύς από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ). Καθώς εξετάστηκαν 2 διαφορετικοί υδραυλικοί χρόνοι παραμονής η λειτουργία του συστήματος διακρίθηκε σε δύο φάσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα. Σε όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, η θερμοκρασία ήταν εκείνη του περιβάλλοντος του εργαστηρίου.

Πίνακας 4.1.1 Χαρακτηριστικά διαφορετικών φάσεων λειτουργίας του συστήματος αναερόβιας χώνευσης

Φάση λειτουργίας	Περίοδος	Διάρκεια (Ημέρες)	Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (Ημέρες)	Χρόνος Παραμονής Στερεών (Ημέρες)
1η	28/11/2015-16/01/2016	50	2	4
2η	12/02/2016-22/04/2016	71	1	4

Αναλύσεις πραγματοποιούνταν στην πρωτοβάθμια ιλύ με την οποία τροφοδοτούνταν ο αναερόβιος αντιδραστήρας (είσοδος συστήματος), στο περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα υδρόλυσης πριν πραγματοποιηθεί η τροφοδοσία (έξοδος συστήματος) καθώς και στα στραγγίδια και την παχυμένη ιλύ που προέκυπταν από την καθίζηση που πραγματοποιούνταν στους παχυντές. Σημειώνεται ότι ο καθημερινός προσδιορισμός των στερεών ήταν απαραίτητος για τον υπολογισμό του όγκου της παχυμένης ιλύος που όφειλε να απομακρυνθεί από το σύστημα, ώστε ο χρόνος παραμονής στερεών να διατηρείται σταθερός στις 4 ημέρες. Καθημερινός ήταν επίσης ο έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας του συστήματος με μέτρηση της θερμοκρασίας, του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP). Για τον υπολογισμό της απόδοσης και συνεπώς για την

αξιολόγηση της αναερόβιας υδρόλυσης, προσδιορίζονταν το ολικό και διαλυτό COD, τα πτητικά στερεά (VS), το αμμωνιακό και ολικό άζωτο ($\text{NH}_4^+\text{-N/TKN}$) και τα πτητικά λιπαρά οξέα (οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό). Ακόμα, σε κάθε φάση λειτουργίας, για τον προσδιορισμό των διάφορων κλασμάτων του οργανικού φορτίου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch), τα οποία συνίσταντο στο χαρακτηρισμό των στραγγιδίων με τη μέθοδο της μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR).

Στο κεφάλαιο αυτό, αρχικά παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της πρωτοβάθμιας ιλύος, με την οποία τροφοδοτούνταν ο αναερόβιος αντιδραστήρας και στη συνέχεια τα αποτελέσματα της εργαστηριακής προσομοίωσης του συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος, με επανακυκλοφορία, για τους δύο διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής, βάσει των οποίων λειτούργησε. Εν συνεχεία, συγκρίνονται τα αποτελέσματα των δύο φάσεων λειτουργίας, ως προς την απόδοση της αναερόβιας ζύμωσης καθώς και με άλλες εργαστηριακές μελέτες που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π.

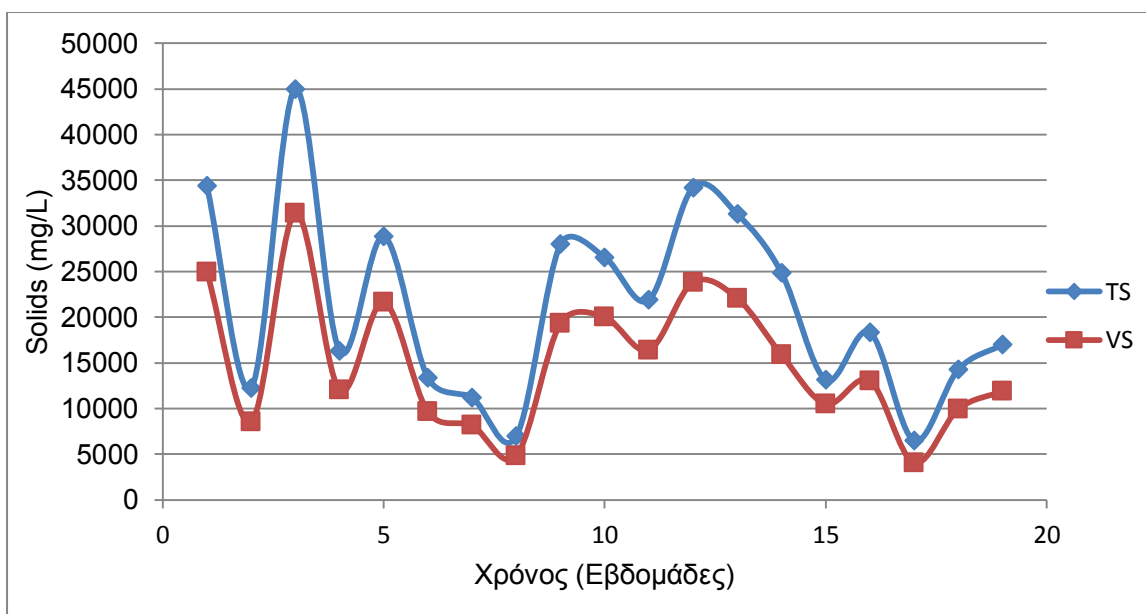
4.2 Χαρακτηριστικά εισερχόμενης πρωτοβάθμιας ιλύος

Όπως αναφέρθηκε, η τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα υδρόλυσης πραγματοποιούνταν καθημερινά με πρωτοβάθμια ιλύ, η οποία προέρχονταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ) της Ε.Υ.Δ.Α.Π στην Αττική. Η πρωτοβάθμια ιλύς κατέφθανε μία φορά την εβδομάδα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, με αποτέλεσμα κάθε εβδομάδα το σύστημα να τροφοδοτείται με ιλύ διαφορετικών χαρακτηριστικών. Καθώς η παρούσα πειραματική μελέτη διήρκεσε ημέρες, ήταν δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις παραμέτρους που διέπουν την πρωτοβάθμια ιλύ της συγκεκριμένης εγκατάστασης. Βάσει των εργαστηριακών αναλύσεων, οι συγκεντρώσεις των παραμέτρων της εισερχόμενης ιλύος, ολικά και πτητικά στερεά, ολικό και διαλυτό, χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο και αμμωνιακό άζωτο, φαίνεται να παρουσιάζουν διακυμάνσεις. Οι διακυμάνσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός ότι το δείγμα ιλύος, όγκου 20- 30 L που μεταφέρονταν στο εργαστήριο, ήταν αποτέλεσμα τυχαίας δειγματοληψίας. Συνεπώς, το δείγμα πρωτοβάθμιας ιλύος κάθε φορά, προέρχονταν από διαφορετικό σημείο της πρωτοβάθμιας καθίζησης, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται σημαντικές μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ολικών στερεών. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα εύρη τιμών καθώς και η μέση τιμή παραμέτρων που διέπουν την ιλύ που χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδοσία του συστήματος: Ολικό και διαλυτό, χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Total Chemical Oxygen Demand, TCOD & Soluble Chemical Oxygen Demand, SCOD), ολικά στερεά (Total Solids, TS), πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS) και αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4^+\text{-N}$).

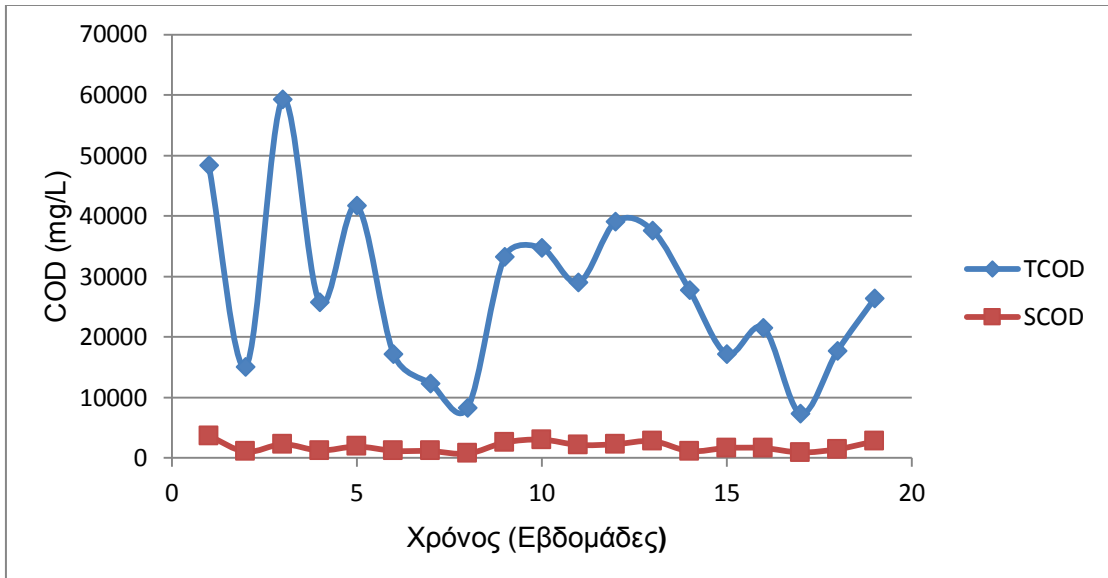
Πίνακας 4.2.1 Χαρακτηριστικά εισερχόμενης ιλύος

Παράμετρος	Εύρος τιμών (mg/L)	Μέση τιμή (mg/L)
TCOD	6740 -71100	28526 ± 14865
SCOD	722 - 3660	1932 ± 845
TS	6269 -52827	20859 ± 10518
VS	4051 - 31865	14602 ± 7436
NH ₄ ⁺ -N	60.2 -170.9	117.4 ± 28.5

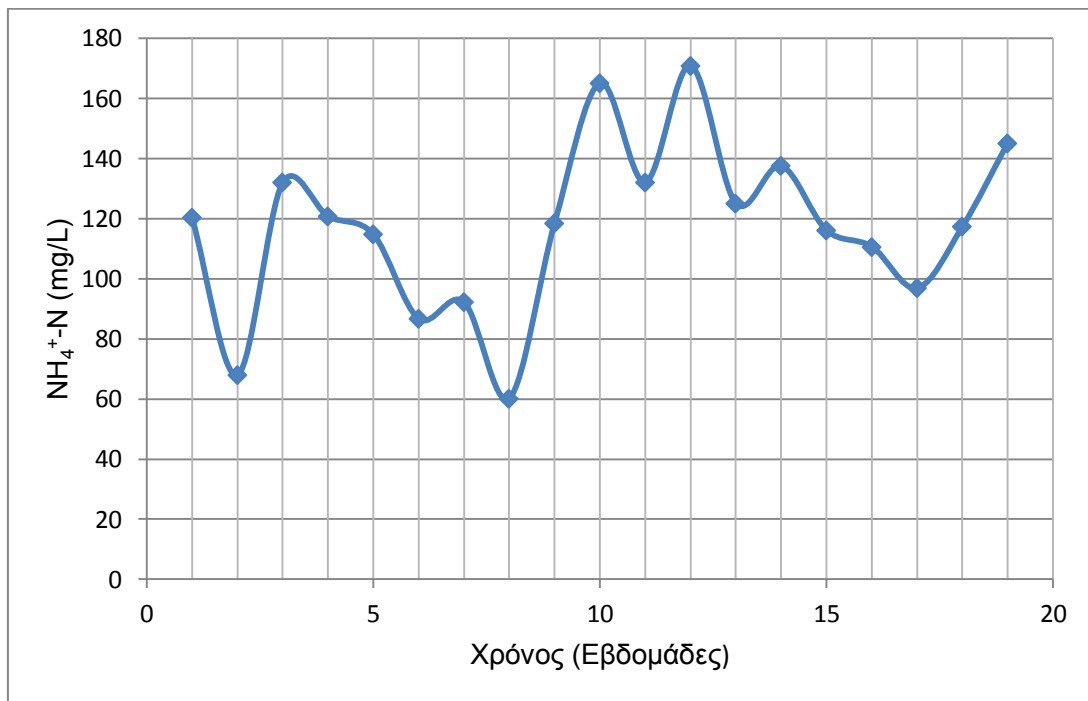
Στα Διαγράμματα 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 που ακολουθούν, παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των παραμέτρων της εισερχόμενης ιλύος, που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.2.1 Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικών και πτητικών στερεών της εισερχόμενης ιλύος



Διάγραμμα 4.2.2 Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού και διαλυτού COD της εισερχόμενης ιλύος



Διάγραμμα 4.2.3 Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου της εισερχόμενης ιλύος

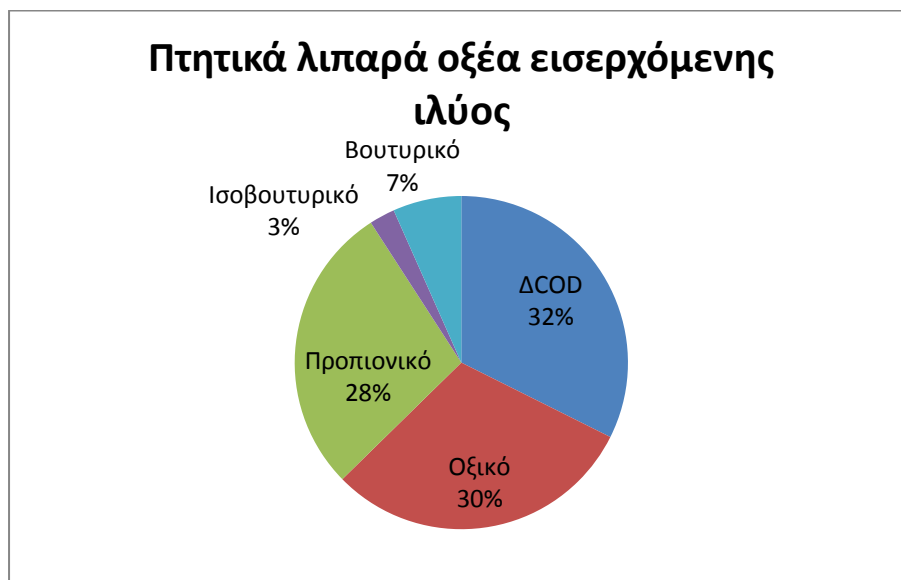
Πτητικά λιπαρά οξέα

Παράλληλα με την παρακολούθηση των παραπάνω χαρακτηριστικών της πρωτοβάθμιας ιλύος, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της συγκέντρωσης των σημαντικότερων πτητικών λιπαρών οξέων, τα οποία απαντώνται κατά την αναερόβια ζύμωση της πρωτοβάθμιας ιλύος: οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό οξύ. Οι συγκεντρώσεις των εκάστοτε οξέων που ανιχνεύτηκαν, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 4.2.2. Σημειώνεται ότι κατά τη μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων, ανιχνεύθηκε επίσης και βαλερικό οξύ, ωστόσο ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής του δεν ήταν δυνατός, εφόσον στα πλαίσια της εργαστηριακής μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε, το απαραίτητο πρότυπο διάλυμα δεν ήταν διαθέσιμο, με συνέπεια να μην είναι δυνατή η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης. Συγχρόνως, εφόσον για κάθε ημερομηνία μέτρησης πτητικών λιπαρών οξέων ήταν επίσης γνωστή και η αντίστοιχη τιμή διαλυτού COD, από τη διαφορά του διαλυτού COD μείον του συνόλου των ανιχνευμένων VFAs προκύπτει η συγκέντρωση του οργανικού κλάσματος, το οποίο δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί, λόγω της έλλειψης των κατάλληλων μεθόδων. Η διαφορά αυτή, αποδίδεται με τον όρο ΔCOD και αποτελεί το 32.6 % του συνολικού διαλυτού COD της εισερχόμενης ιλύος. Ένα σημαντικό ποσοστό του συνολικού διαλυτού COD της πρωτοβάθμιας ιλύος αποτελεί το οξικό οξύ (32.6 %), με το προπιονικό οξύ να ακολουθεί με ποσοστό 28.4 %. Έπονται τα οξέα βουτυρικό και ισοβουτυρικό. Τα ποσοστά αυτά παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.2.4.

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 3.2 «Τροφοδοσία και λειτουργικά χαρακτηριστικά» η πρωτοβάθμια ιλύς που χρησιμοποιούνταν για την τροφοδοσία του συστήματος, μετά την άφιξή της στο εργαστήριο συντηρούνταν στο ψυγείο, ώστε να ανασταλούν οι διεργασίες υδρόλυσης μέρους του οργανικού φορτίου. Ωστόσο, η πραγματοποίηση των διεργασιών αυτών δεν ήταν δυνατό να ανασταλούν εξολοκλήρου, με αποτέλεσμα να σημειώνεται αύξηση στη συγκέντρωση του συνόλου των πτητικών λιπαρών οξέων, όπως γίνεται φανερό από δύο διαδοχικές μετρήσεις στην ίδια πρωτοβάθμια ιλύ τροφοδοσίας.

Πίνακας 4.2.2 Στοιχεία πτητικών λιπαρών οξέων εισερχόμενης ιλύος

ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΣΟΔΟΣ
Οξικό (mg O ₂ /L)	490
Προπιονικό (mg O ₂ /L)	456
Ισοβουτυρικό (mg O ₂ /L)	40
Βουτυρικό (mg O ₂ /L)	107
Σύνολο VFAs (mg O ₂ /L)	1093
SCOD _{μετρ} (mg/L)	1605
Σύνολο VFAs /SCOD _{μετρ} (%)	68,1
ΔCOD (mg O ₂ /L)	523
ΔCOD/SCOD _{μετρ} (%)	32,6
Οξικό/SCOD _{μετρ} (%)	30,5
Προπιονικό/SCOD _{μετρ} (%)	28,4
Ισοβουτυρικό/SCOD _{μετρ} (%)	2,5
Βουτυρικό/SCOD _{μετρ} (%)	6,7



Διάγραμμα 4.2.4 Ποσοστά πτητικών λιπαρών οξέων ως προς το συνολικό διαλυτό COD

4.3 Αποτελέσματα πρώτης φάσης λειτουργίας (HRT= 2 ημέρες)

Η πρώτη φάση λειτουργίας συστήματος της αναερόβιας χώνευσης πρωτοβάθμιας ιλύος ξεκίνησε στις 28 Νοεμβρίου 2015 και έληξε στις 16 Ιανουαρίου 2016, έχοντας λειτουργήσει συνολικά με υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) 2 ημέρες και χρόνο παραμονής στερεών (Solids Retention Time, SRT) 4 ημέρες, για 50 ημέρες. Πριν την εκκίνηση της λειτουργίας του συστήματος με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και εφαρμόζοντας τον τρόπο τροφοδοσίας που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 3.2, υπήρξε ένα διάστημα διάρκειας περίπου ενός μήνα, κατά το οποίο το σύστημα λειτούργησε με παραπλήσια χαρακτηριστικά (HRT, SRT) και που μπορεί να θεωρηθεί αρκετό ώστε να έχουν επικρατήσει σταθερές συνθήκες στο σύστημα (steady state). Εφόσον οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος ήταν πλέον σταθερές, κατέστη δυνατή παρακολούθηση της απόδοσης του συστήματος με μετρήσεις των εξής παραμέτρων : pH, θερμοκρασία, ολικά στερεά (Total Solids, TS), πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS), ολικό, χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Total Chemical Oxygen Demand, TCOD), διαλυτό, χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Soluble Chemical Oxygen Demand, SCOD), αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) και ολικό άζωτο (Total Kjeldahl Nitrogen, TKN).

Οι τιμές των λειτουργικών αυτών παραμέτρων, προσδιορίζονταν στην είσοδο του συστήματος, δηλαδή στην πρωτοβάθμια ιλύ με την οποία τροφοδοτούνταν ο αναερόβιος αντιδραστήρας, στην έξοδο του συστήματος, δηλαδή το περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα πριν την καθημερινή τροφοδοσία και τα στραγγίδια πάχυνσης. Το εύρος τιμών και η μέση τιμή των λειτουργικών παραμέτρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.1.

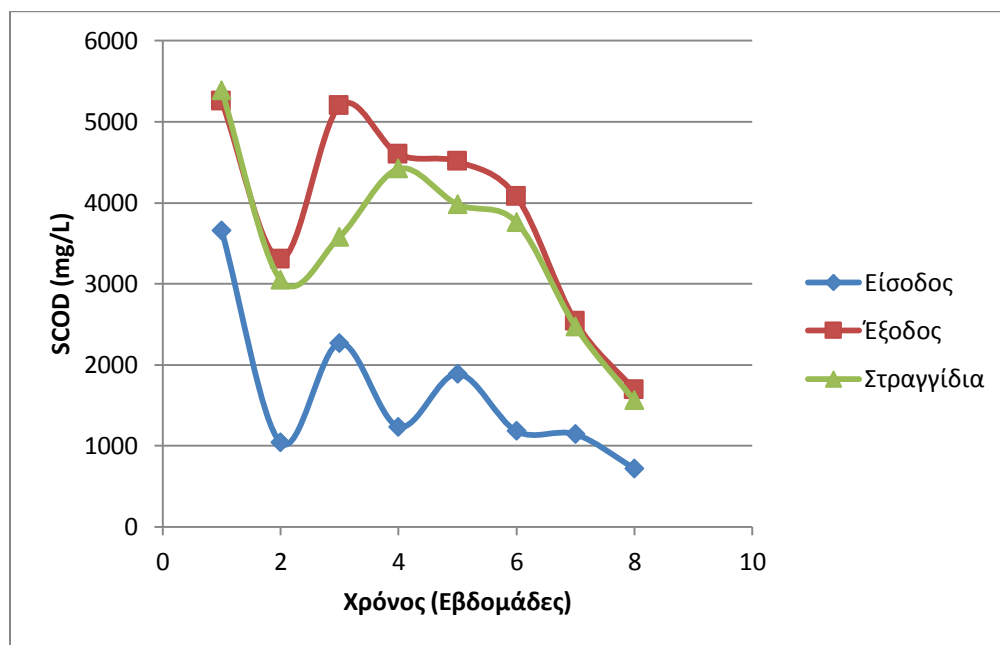
Πίνακας 4.3.1 Λειτουργικές παράμετροι πρώτης φάσης

	Παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
ΕΙΣΟΔΟΣ	pH	5.79 - 6.88	6.46 ± 0.31
	Θερμοκρασία (°C)	15.7 - 24.6	20.7 ± 2.5
	TS	6817 - 52827	19987 ± 13286
	VS	4840 - 31865	14689 ± 9309
	TCOD	8300 - 71100	32447 ± 20580
	SCOD	722 - 3660	1864 ± 1056
	NH ⁺ ₄ -N	60.2 - 132	99.4 ± 26.6
ΕΞΟΔΟΣ	pH	5.79 - 6.75	6.14 ± 0.25
	Θερμοκρασία (°C)	15.9 - 25.3	20.5 ± 2.5
	ORP	(-197) - (-91)	(-140) ± (-27)
	TS	11029 - 39500	25792 ± 7562
	VS	10071 - 27017	19544 ± 4548
	TCOD	16800 - 55600	36058 ± 11339
	SCOD	1690 - 5650	3913 ± 1227
ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ	pH	6.09 - 7.45	6.53 ± 0.35
	Θερμοκρασία (°C)	12.6 - 30.8	19 ± 4
	TS	1946 - 7081	3370 ± 1138
	VS	1018 - 2917	1660 ± 565
	TSS	400 - 4220	1088 ± 663
	VSS	320 - 1400	775 ± 320
	TCOD	2260 - 7830	5054 ± 1653
	SCOD	1560 - 5390	3500 ± 1037
	NH ⁺ ₄ -N	130.9 - 263	202.2 ± 42.3
TKN	215.4 - 335.4	280.3 ± 43.1	

Οι παράμετροι SCOD, VS και NH⁺₄-N που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.1 και είναι ενδεικτικές της λειτουργίας του συστήματος, παρίστανται γραφικά, συναρτήσεως του χρόνου στα Διαγράμματα 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, που ακολουθούν.

Στο Διάγραμμα 4.3.1 φαίνονται οι συγκεντρώσεις SCOD της εξόδου και των στραγγιδίων να είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές της εισόδου, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία των διεργασιών της υδρόλυσης, που λαμβάνουν χώρα στον αναερόβιο αντιδραστήρα του συστήματος. Ακόμα, οι συγκεντρώσεις του SCOD στην έξοδο φαίνονται να διαφοροποιούνται από εκείνες των στραγγιδίων, με τις συγκεντρώσεις στην έξοδο να εμφανίζονται συστηματικά υψηλότερες από εκείνες στα

στραγγίδια, γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία της ανάδευσης στον αναερόβιο αντιδραστήρα.



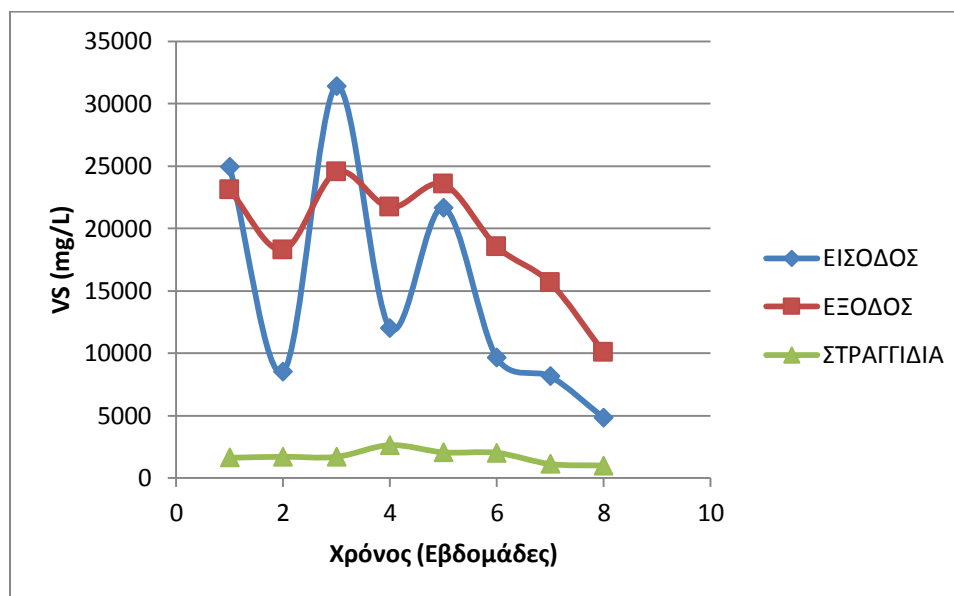
Διάγραμμα 4.3.1 Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια κατά τη λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες

Στο Διάγραμμα 4.3.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των πτητικών στερεών στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια συναρτήσει του χρόνου παρακολούθησης του συστήματος, κατά τον οποίο λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες. Στο Διάγραμμα 4.3.2 παρατηρούνται οι συγκεντρώσεις των πτητικών στερεών στην έξοδο να είναι υψηλότερες από εκείνες της εισόδου, αποτέλεσμα αναμενόμενο, εφόσον η τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα συνίσταντο, εκτός από την εισερχόμενη πρωτοβάθμια ιλύ, στην επανακυκλοφορία παχυμένης ιλύος.

Σημειώνεται ότι, στο σημείο του διαγράμματος που αντιστοιχεί στην 3^η εβδομάδα λειτουργίας του συστήματος, φαίνεται η συγκέντρωση των VS στην είσοδο να είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη στην έξοδο, αποτέλεσμα το οποίο εξηγείται από το γεγονός ότι κατά την 2^η εβδομάδα λειτουργίας, η πρωτοβάθμια ιλύς με την οποία τροφοδοτούνταν το σύστημα παρουσίαζε σημαντικά χαμηλότερη συγκέντρωση στερεών σε σχέση με αυτή της 3^{ης} εβδομάδας. Κατ' αυτό τον τρόπο, με δεδομένο ότι κάθε ημέρα απομακρύνονταν ένας συγκεκριμένος όγκος παχυμένης ιλύος ή ακόμα εξόδου από το σύστημα (για τη διατήρηση του χρόνου παραμονής στερεών στις 4 ημέρες), απαιτούνται ορισμένες ημέρες, ώστε το σύστημα να προσαρμοστεί στην νέα εισερχόμενη ιλύ, της

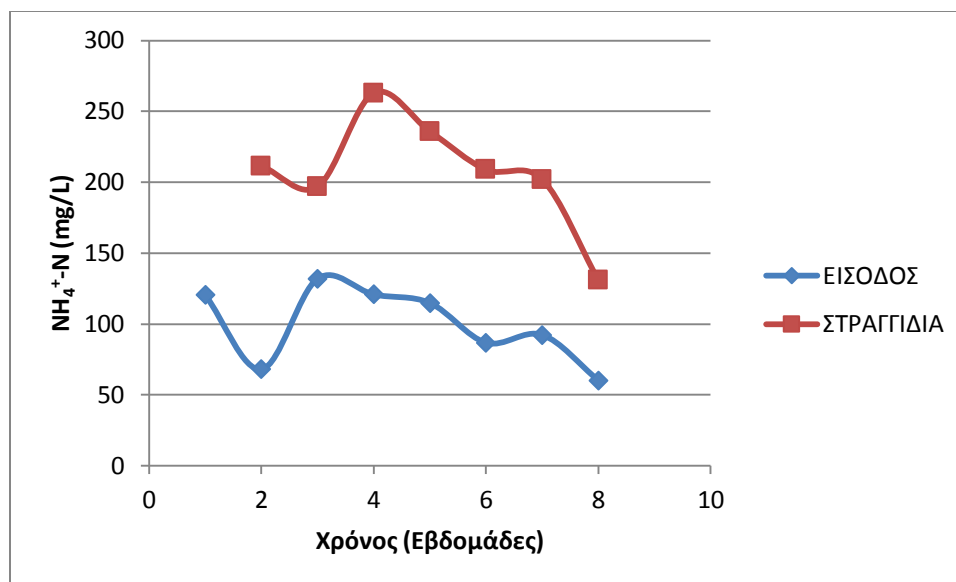
οποίας τα χαρακτηριστικά, στη συγκεκριμένη περίπτωση, παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις, συγκριτικά με την προηγούμενη ιλύ.

Τέλος, η συγκέντρωση των VS στα στραγγίδια, παρουσιάζεται να είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση τόσο με αυτήν στην είσοδο, όσο και αυτή στην έξοδο.



Διάγραμμα 4.3.2 Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια κατά τη λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες

Στο Διάγραμμα 4.3.3 είναι δυνατό να παρατηρηθούν οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίδια να είναι σημαντικά υψηλότερες από εκείνες στην είσοδο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υδρόλυση των πρωτεϊνών, κατά την οποία απελευθερώνεται άζωτο, που ενυπήρχε με τη μορφή οργανικού αζώτου. Επιπλέον, όπως προέκυψε από τις αναλύσεις του ολικού Kjeldahl αζώτου (TKN), το αμμωνιακό άζωτο αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του, σε ποσοστό 72.1 %.



Διάγραμμα 4.3.3 Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και στραγγίδια κατά τη λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες

Πτητικά Λιπαρά Οξέα

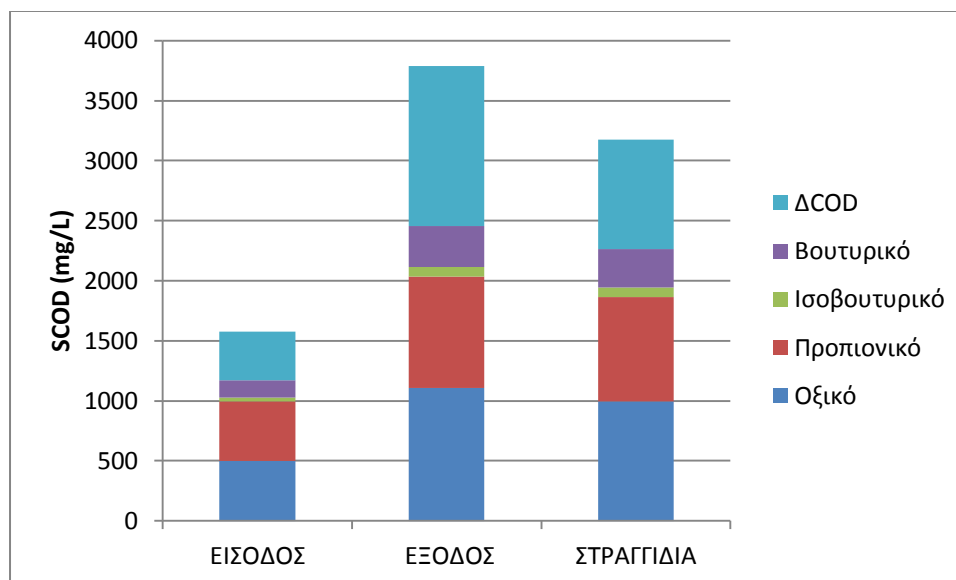
Για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της συγκέντρωσης των σημαντικότερων πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs) . Τα VFAs που ανιχνεύθηκαν ήταν το οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό οξύ. Αναφέρεται ότι, ανιχνεύθηκε επίσης και βαλερικό οξύ, ωστόσο ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής του δεν ήταν εφικτός, καθώς δεν ήταν διαθέσιμο στο εργαστήριο το πρότυπο διάλυμα και συνεπώς δεν ήταν δυνατή η κατασκευή της αντίστοιχης καμπύλης βαθμονόμησης.

Οι συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων που ανιχνεύθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.2. Ακόμα, δίνεται το άθροισμα των συγκεντρώσεων των πτητικών λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν και αποδίδεται με τον όρο «Σύνολο VFAs», ενώ επίσης παρουσιάζεται η συγκέντρωση ΔCOD που αποτελεί το τμήμα του συνολικού διαλυτού COD, η ταυτότητα του οποίου δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί. Στον Πίνακα 4.3.2 φαίνονται επίσης τα ποσοστά καθενός από τα πτητικά λιπαρά οξέα που προσδιορίστηκαν ως προς το συνολικό διαλυτό COD που μετρήθηκε σε καθένα από τα σημεία του συστήματος: είσοδο, έξοδο και στραγγίδια.

Πίνακας 4.3.2 Πτητικά λιπαρά οξέα κατά την πρώτη φάση λειτουργίας

ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΕΞΟΔΟΣ	ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ
Οξικό (mg O ₂ /L)	500	1108	994
Προπιονικό (mg O ₂ /L)	497	925	869
Ισοβουτυρικό (mg O ₂ /L)	29	82	79
Βουτυρικό (mg O ₂ /L)	144	341	323
Σύνολο VFAs (mg O ₂ /L)	1170	2455	2266
SCOD _{μετρ} (mg/L)	1578	3788	3176
Σύνολο VFAs /SCOD _{μετρ} (%)	74,1	64,8	71,3
ΔCOD (mg O ₂ /L)	408	1333	910
ΔCOD/SCOD _{μετρ} (%)	25,9	35,2	28,7
Οξικό/SCOD _{μετρ} (%)	31,7	29,3	31,3
Προπιονικό/SCOD _{μετρ} (%)	31,5	24,4	27,4
Ισοβουτυρικό/SCOD _{μετρ} (%)	1,8	2,2	2,5
Βουτυρικό/SCOD _{μετρ} (%)	9,1	9	10,2

Στο Διάγραμμα 4.3.4 που ακολουθεί φαίνεται η κατανομή των συγκεντρώσεων των πτητικών λιπαρών οξέων καθώς και του τμήματος ΔCOD το οποίο δεν ήταν δυνατό να χαρακτηριστεί, σε καθένα από τα επιμέρους σημεία του συστήματος (είσοδος, έξοδος και στραγγίδια). Γίνεται αντιληπτό, ότι η συγκέντρωση καθενός από τα οξέα, οξικό, προπιονικό και βουτυρικό έχει κατά προσέγγιση διπλασιαστεί, ενώ η συγκέντρωση του ισοβουτυρικού οξέος φαίνεται σχεδόν να έχει τριπλασιαστεί. Ειδικότερα, η συγκέντρωση του οξικού οξέος στα στραγγίδια βρέθηκε 2 φορές μεγαλύτερη από ότι στην είσοδο, ενώ στην έξοδο 2.2 φορές μεγαλύτερη. Ομοίως, η συγκέντρωση του προπιονικού οξέος στα στραγγίδια ήταν 1.7 φορές μεγαλύτερη και στην έξοδο 1.9 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τη συγκέντρωση του οξέος στην είσοδο. Όσον αφορά το βουτυρικό οξύ, η συγκέντρωση που παρατηρήθηκε στα στραγγίδια ήταν 2.2 φορές μεγαλύτερη και 2.4 φορές μεγαλύτερη στην έξοδο, σε σχέση με τη συγκέντρωση που μετρήθηκε στην είσοδο. Τέλος, αναφορικά με το ισοβουτυρικό οξύ, η συγκέντρωση που μετρήθηκε στα στραγγίδια ήταν 2.7 φορές μεγαλύτερη και 2.8 φορές μεγαλύτερη στην έξοδο, σε σχέση με τη συγκέντρωση που βρέθηκε στην είσοδο.

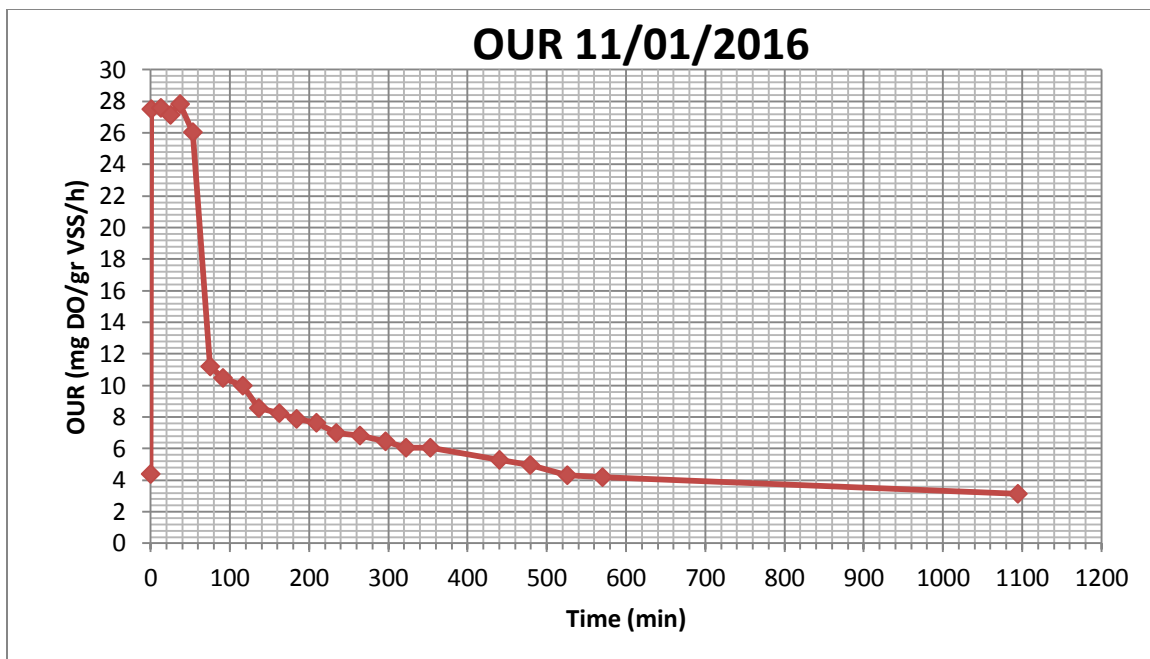


Διάγραμμα 4.3.4 Κατανομή κλασμάτων του διαλυτού COD στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια κατά τη λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες

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

Για την πληρέστερη αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος αναερόβιας ζύμωσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch), ώστε να προσδιοριστούν τα ποσοστά των διάφορων κλασμάτων του οργανικού φορτίου (COD) στα στραγγίδια πάχυνσης.

Κατά την εξέταση του πρώτου υδραυλικού χρόνου παραμονής πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των στραγγιδίων με τη μέθοδο της μέτρησης ταχύτητας αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate, OUR). Στο Διάγραμμα 4.3.5 παρουσιάζονται οι τιμές της ταχύτητας αποξυγόνωσης, όπως αυτές προέκυψαν βάσει των συγκεντρώσεων του διαλυμένου οξυγόνου για κάθε χρονική στιγμή μέτρησης.



Διάγραμμα 4.3.5 Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου στραγγιδίων μέσω προσδιορισμού ταχύτητας αποξυγόνωσης κατά τη 1^η φάση λειτουργίας

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον υπολογισμό των εμβαδών του διαγράμματος που αντιστοιχούν στο εύκολα και δύσκολα βιοδιασπάσιμο, καθώς και η εκτίμηση του αδρανούς διαλυτού COD παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.3. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των στραγγιδίων ημερομηνίας 11/01/2016, προκύπτει ότι το 48.7 % του ολικού COD των στραγγιδίων συνιστά εύκολα βιοδιασπάσιμο κλάσμα. Συγχρόνως, ως προς το διαλυτό COD, το εύκολα βιοδιασπάσιμο κλάσμα αποτελεί το 63.1 %, ποσοστό το οποίο συνάδει με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των VFAs, κατά τα οποία, το 71.3 % του διαλυτού COD των στραγγιδίων αποτελεί το σύνολο των VFAs που ήταν δυνατό να προσδιοριστούν. Σημειώνεται ότι μια απόκλιση της τάξεως του $\pm 10\%$ είναι αποδεκτή, εφόσον το ποσοστό των VFAs που ανιχνεύτηκαν αναφέρεται στο μέσο όρο του διαλυτού COD των στραγγιδίων που μετρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της εξέτασης του πρώτου υδραυλικού χρόνου παραμονής (1^η φάση λειτουργίας του συστήματος).

Πίνακας 4.3.3 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού στραγγιδίων κατά την πρώτη φάση λειτουργίας

Στραγγίδια 11/01/2016		
Κλάσμα	% Ολικού COD	% Διαλυτού COD
Εύκολα βιοδιασπάσιμο	48,7	63,1
Δύσκολα βιοδιασπάσιμο	43	
Αδρανές διαλυτό	4,2	5,4
Αδρανές σωματιδιακό	4,1	
Ολικό COD (mg/L)		2890
Διαλυτό COD (mg/L)		2230

Υπολογισμός απόδοσης συστήματος

Για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος αναερόβιας ζύμωσης πρωτοβάθμιας ιλύος χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4 που παρουσιάζονται παρακάτω. Στις σχέσεις αυτές υπεισέρχονται οι τιμές των παραμέτρων εισόδου, εξόδου και στραγγιδίων που μετρήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής πειραμάτων για υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες: ολικό και διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (TCOD, SCOD) στην είσοδο, διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (SCOD) στην έξοδο και στραγγίδια πάχυνσης, πτητικά στερεά (VS) στην είσοδο, συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σε όρους COD και τέλος αμμωνιακό άζωτο στην είσοδο και τα στραγγίδια ($\text{NH}_4^+\text{-N}$):

Απόδοση Υδρόλυσης ως προς τα πτητικά αιρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS):

$$\frac{\frac{SCOD(\text{στραγγιδίων})+SCOD(\text{εξόδου})}{2}-SCOD(\text{είσοδου})}{VSS(\text{είσοδου})} \quad (4.3.1)$$

Απόδοση Υδρόλυσης ως προς το σωματιδιακό COD εισόδου:

$$\frac{\frac{SCOD(\text{στραγγιδίων})+SCOD(\text{εξόδου})}{2}-SCOD(\text{είσοδου})}{TCOD(\text{είσοδου})-SCOD(\text{είσοδου})} \quad (4.3.2)$$

Απόδοση οξειγένεσης:

$$\frac{\frac{SCOD(VFAs,στραγγιδίων)+SCOD(VFAs,στραγγιδίων)}{2} - SCOD(VFAs,εισόδου)}{VSS (εισόδου)} \quad (4.3.3)$$

Αμμωνιοποίηση (λόγω υδρόλυσης πρωτεϊνών):

$$\frac{NH_4^+-N (στραγγιδίων) - NH_4^+-N(εισόδου)}{VSS (εισόδου)} \quad (4.3.4)$$

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 και 4.3.4 υπολογίστηκε η απόδοση του συστήματος. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.3.3. Για την εκτίμηση της απόδοσης, σημειώνεται ότι χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όσος κάθε παραμέτρου.

Πίνακας 4.3.4 Απόδοση συστήματος κατά την πρώτη φάση λειτουργίας

Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔSCOD/ gr VSS _{εισόδου})	223
Απόδοση Υδρόλυσης % (mg ΔSCOD/ mg COD _{σωμ,εισ})	12
Απόδοση Οξειγένεσης (mg ΔSCOD _{VFAs} / gr VSS _{εισόδου})	84
Αμμωνιοποίηση (mg ΔNH ₄ ⁺ -N/gr VSS _{εισόδου})	7.3

4.4 Αποτελέσματα δεύτερης φάσης λειτουργίας (HRT = 1 ημέρα)

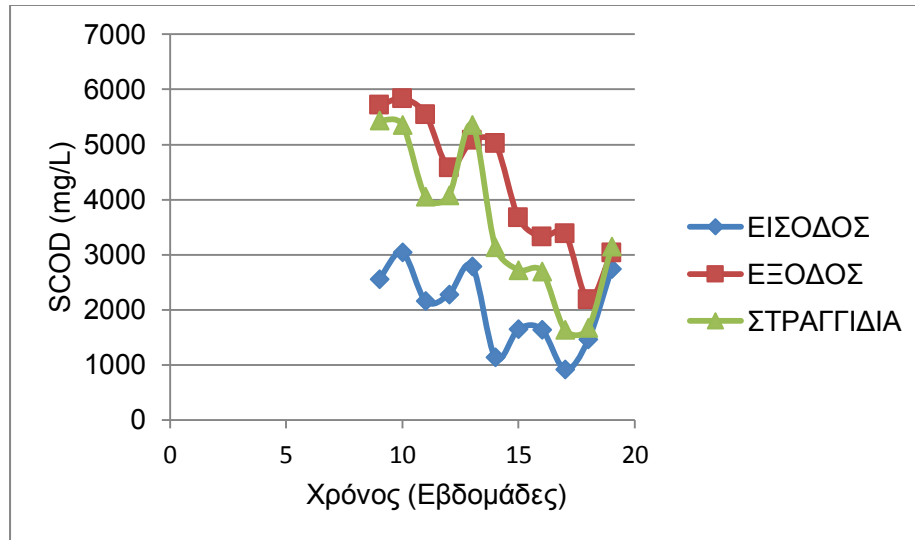
Η δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιήθηκε κατά το χρονικό διάστημα που μεσολάβησε μεταξύ των ημερομηνιών 12/02/2016 και 22/04/2016, έχοντας συνολική διάρκεια 71 ημέρες. Κατά τη φάση αυτή, το σύστημα λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα, διατηρώντας τον αρχικό χρόνο παραμονής στερεών (4 ημέρες). Οι μετρήσεις για την παρακολούθηση και αξιολόγηση του συστήματος ξεκίνησαν μετά την πάροδο ενός χρονικού διαστήματός κατά το οποίο εφαρμόστηκε η μέθοδος τροφοδοσίας που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3 και συνεπώς το σύστημα λειτούργησε με το νέο υδραυλικό χρόνο παραμονής. Το διάστημα αυτό, διάρκειας 27 ημερών ήταν αρκετό ώστε να επικρατήσουν σταθερές συνθήκες στο σύστημα (steady state). Στον Πίνακα 4.3.4 που ακολουθεί, παρατίθενται οι τιμές των λειτουργικών παραμέτρων που διέπουν το σύστημα και μετρήθηκαν στην είσοδο, έξοδο και τα στραγγίδια πάχυνσης.

Πίνακας 4.4.1 Λειτουργικές παράμετροι δεύτερης φάσης

	Παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
ΕΙΣΟΔΟΣ	pH	6.09 - 7.11	6.41 ± 0.22
	Θερμοκρασία (°C)	19.3 - 25.2	23.4 ± 1.3
	TS	6269 - 34447	21412 ± 8390
	VS	4051 - 23881	15311 ± 6107
	TCOD	6740 - 41900	26173 ± 9991
	SCOD	884 - 3255	1972 ± 718
	NH ₄ ⁺ -N	96.9 - 170.9	130.5 ± 22.7
ΕΞΟΔΟΣ	pH	5.56 - 7.02	5.96 ± 0.31
	Θερμοκρασία (°C)	18.4 - 25.6	23.23 ± 1.47
	ORP	(-165) - (-93)	(-127) ± (-18)
	TS	21553 - 51029	37031 ± 6817
	VS	14720 - 34456	25808 ± 5324
	TCOD	26600 - 73900	50163 ± 11265
	SCOD	1720 - 5980	4202 ± 1237
ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ	pH	5.73 - 7.62	6.38 ± 0.46
	Θερμοκρασία (°C)	16.6 - 24.9	21.6 ± 1.5
	TS	1568 - 4703	3375 ± 932
	VS	727 - 2731	1862 ± 660
	TSS	380 - 1860	1011 ± 402
	VSS	340 - 1560	930 ± 350
	TCOD	1800 - 7690	5152 ± 1774
	SCOD	1230 - 5830	3501 ± 1385
	NH ₄ ⁺ -N	163 - 333.3	234.7 ± 50.3
TKN	209.7 - 393.6	299.9 ± 58.4	

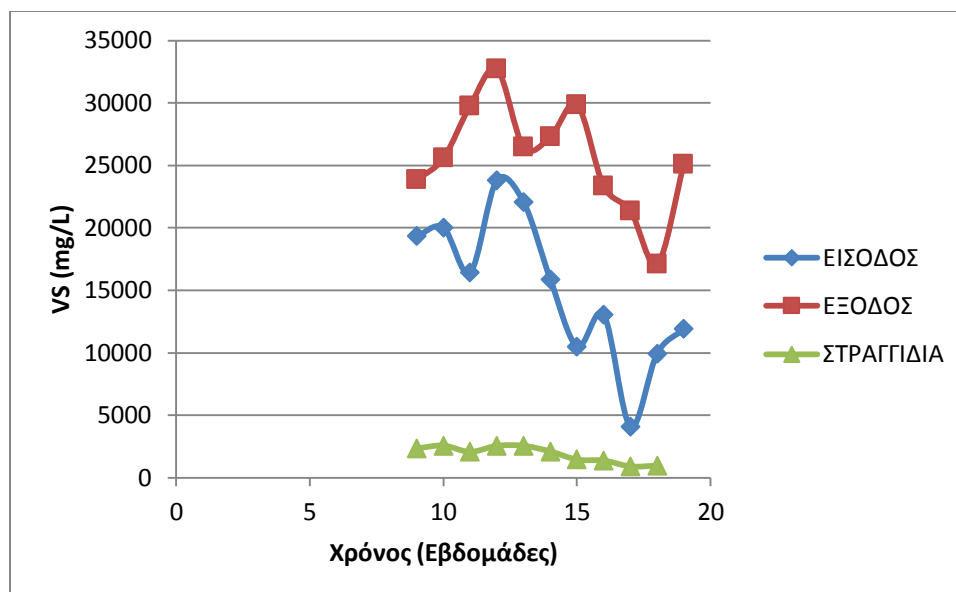
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της εκάστοτε παραμέτρου (διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (SCOD), πηκτικά στερεά (VS) και αμμωνιακό άζωτο(NH₄⁺-N) συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής των πειραμάτων, σε εβδομάδες.

Ειδικότερα, στο Διάγραμμα 4.3.5, παρίσταται η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην είσοδο, έξοδο και τα στραγγίδια πάχυνσης του συστήματος. Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο και τα στραγγίδια φαίνεται σημαντικά υψηλότερη από εκείνη στην είσοδο, γεγονός που αποδίδεται στις διεργασίες υδρόλυσης που διεξάγονται στον αναερόβιο αντιδραστήρα του συστήματος, όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 4.3.



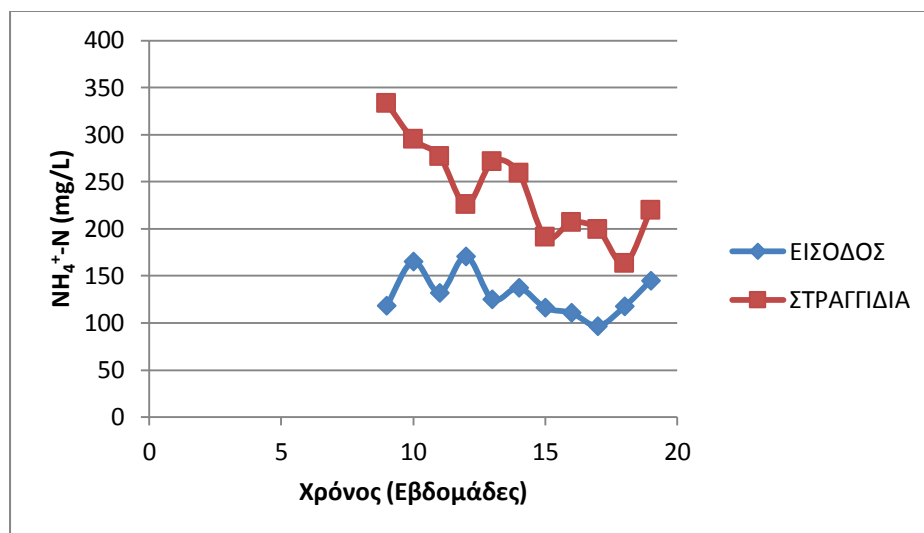
Διάγραμμα 4.4.1 Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια του συστήματος κατά τη λειτουργία του με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα

Στο Διάγραμμα 4.3.6 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των πτητικών στερεών στην είσοδο έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος. Όπως γίνεται αντιληπτό, η συγκέντρωση των πτητικών στερεών στην έξοδο φαίνεται να είναι υψηλότερη από εκείνη στην είσοδο, γεγονός αναμενόμενο, εφόσον το περιεχόμενο του αναερόβιου αντιδραστήρα τροφοδοτείται με παχυμένη ιλύ, όπως περιγράφηκε εκτενέστερα στο υποκεφάλαιο 3.2. Τέλος, η συγκέντρωση των πτητικών στερεών στα στραγγίδια, φαίνεται να είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση τόσο με αυτήν στην είσοδο, όσο και αυτή στην έξοδο.



Διάγραμμα 4.4.2 Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια του συστήματος κατά τη λειτουργία του με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα

Βάσει των δεδομένων του Διαγράμματος 4.3.7, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίδια φαίνεται σημαντικά υψηλότερη από εκείνη στην είσοδο του συστήματος, αποτέλεσμα το οποίο εξηγείται από τις διεργασίες υδρόλυσης που επιτελούνται στον αναερόβιο αντιδραστήρα και κατά τις οποίες απελευθερώνεται αμμωνιακό άζωτο, το οποίο βρισκόταν με τη μορφή οργανικού στην εισερχόμενη πρωτοβάθμια ιλύ. Συγχρόνως, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις του ολικού Kjeldahl αμμωνιακού αζώτου (TKN) στα στραγγίδια πάχυνσης, το αμμωνιακό άζωτο φαίνεται να καταλαμβάνει ποσοστό της τάξεως του 78.3 % επί του ολικού αμμωνιακού αζώτου.



Διάγραμμα 4.4.3 Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος κατά τη λειτουργία του με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα

Πτητικά λιπαρά οξέα

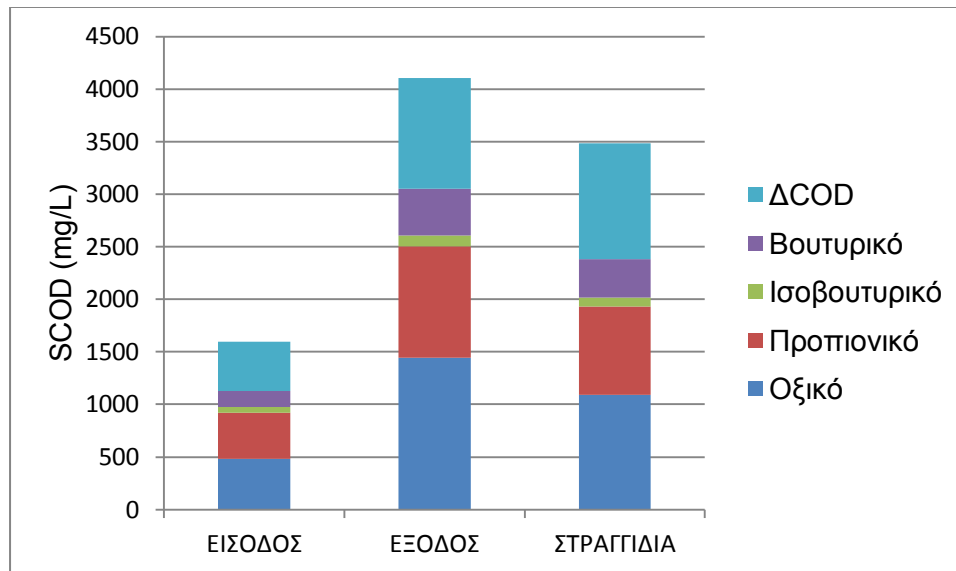
Για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της συγκέντρωσης των σημαντικότερων πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs). Τα VFAs που ανιχνεύθηκαν ήταν το οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό οξύ. Αναφέρεται ότι, ανιχνεύθηκε επίσης και βαλερικό οξύ, ωστόσο ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής του δεν ήταν εφικτός, καθώς δεν ήταν διαθέσιμο στο εργαστήριο το πρότυπο διάλυμα και συνεπώς δεν ήταν δυνατή η κατασκευή της αντίστοιχης καμπύλης βαθμονόμησης.

Οι συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων που ανιχνεύθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.2. Ακόμα, δίνεται το άθροισμα των συγκεντρώσεων των πτητικών λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν και αποδίδεται με τον όρο «Σύνολο VFAs», ενώ επίσης παρουσιάζεται η συγκέντρωση ΔCOD που αποτελεί το τμήμα του συνολικού διαλυτού COD, η ταυτότητα του οποίου δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί. Στον Πίνακα 4.3.2 φαίνονται επίσης τα ποσοστά καθενός από τα πτητικά λιπαρά οξέα που προσδιορίστηκαν ως προς το συνολικό διαλυτό COD που μετρήθηκε σε καθένα από τα σημεία του συστήματος: είσοδο, έξοδο και στραγγίδια.

Πίνακας 4.4.2 Πτητικά λιπαρά οξέα κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος

ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΕΞΟΔΟΣ	ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ
Οξικό (mg O ₂ /L)	483	1444	1089
Προπιονικό (mg O ₂ /L)	437	1061	845
Ισοβουτυρικό (mg O ₂ /L)	57	101	81
Βουτυρικό (mg O ₂ /L)	153	448	368
Σύνολο VFAs (mg O ₂ /L)	1131	3055	2383
SCOD _{μετρ} (mg/L)	1598	4264	3648
Σύνολο VFAs /SCOD _{μετρ} (%)	71	72	65
ΔCOD (mg O ₂ /L)	467	1050	1100
ΔCOD/SCOD _{μετρ} (%)	29	25	30
Οξικό/SCOD _{μετρ} (%)	30	34	30
Προπιονικό/SCOD _{μετρ} (%)	27	25	23
Ισοβουτυρικό/SCOD _{μετρ} (%)	4	2	2
Βουτυρικό/SCOD _{μετρ} (%)	10	11	10

Στο Διάγραμμα 4.3.4 που ακολουθεί φαίνεται η κατανομή των συγκεντρώσεων των πτητικών λιπαρών οξέων καθώς και του τμήματος ΔCOD το οποίο δεν ήταν δυνατό να χαρακτηριστεί, σε καθένα από τα επιμέρους σημεία του συστήματος (είσοδος, έξοδος και στραγγίδια). Στο Διάγραμμα 4.3.4 γίνεται φανερό ότι η συγκέντρωση καθενός από τα οξέα, οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό μεταβάλλεται από την είσοδο στα στραγγίδια και την έξοδο. Ειδικότερα, η συγκέντρωση του οξικού οξέος στα στραγγίδια βρέθηκε 2.3 φορές μεγαλύτερη από ότι στην είσοδο, ενώ στην έξοδο 3 φορές μεγαλύτερη. Παράλληλα, η συγκέντρωση του προπιονικού οξέος στα στραγγίδια ήταν 1.9 φορές μεγαλύτερη και στην έξοδο 2.4 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τη συγκέντρωση του οξέος στην είσοδο. Όσον αφορά το βουτυρικό οξύ, η συγκέντρωση που παρατηρήθηκε στα στραγγίδια ήταν 2.4 φορές μεγαλύτερη και 2.9 φορές μεγαλύτερη στην έξοδο, σε σχέση με τη συγκέντρωση που μετρήθηκε στην είσοδο. Τέλος, αναφορικά με το ισοβουτυρικό οξύ, η συγκέντρωση που μετρήθηκε στα στραγγίδια ήταν 1.4 φορές μεγαλύτερη και 1.8 φορές μεγαλύτερη στην έξοδο, σε σχέση με τη συγκέντρωση που βρέθηκε στην είσοδο.

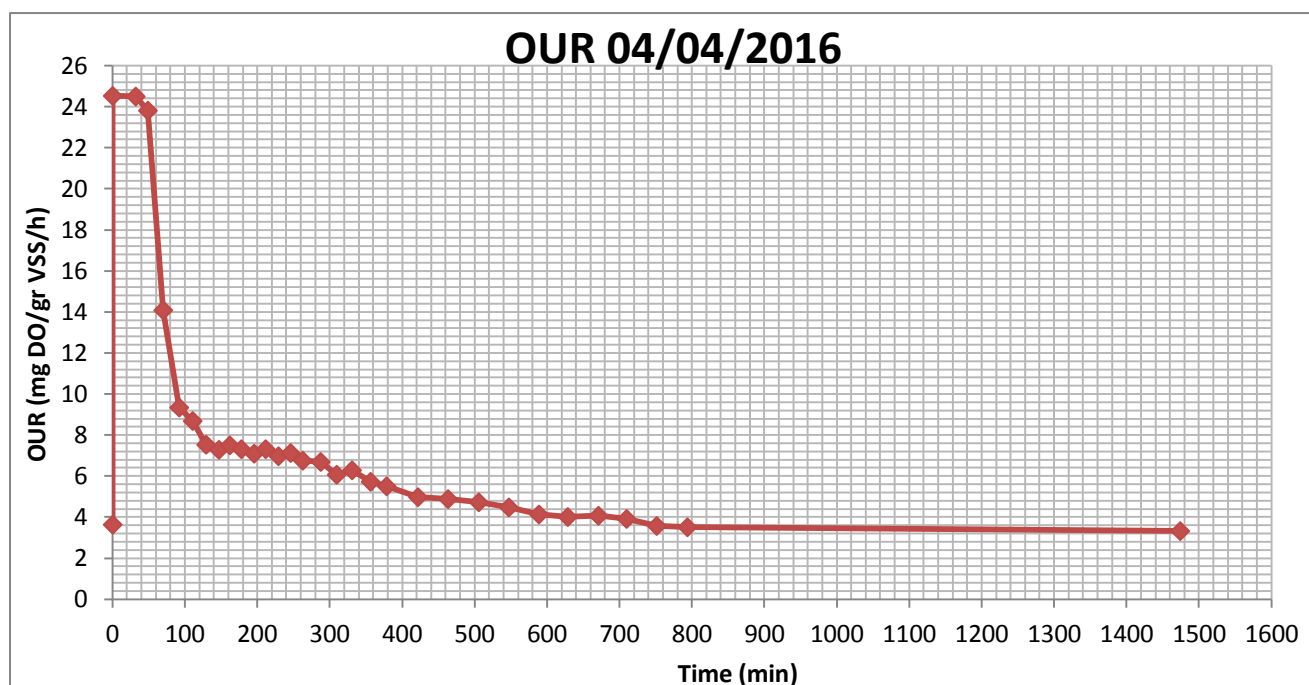


Διάγραμμα 4.4.4 Κατανομή κλασμάτων του διαλυτού COD στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια κατά τη λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα

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

Για την πληρέστερη αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος αναερόβιας ζύμωσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch), ώστε να προσδιοριστούν τα ποσοστά των διάφορων κλασμάτων του οργανικού φορτίου (COD) στα στραγγίδια πάχυνσης.

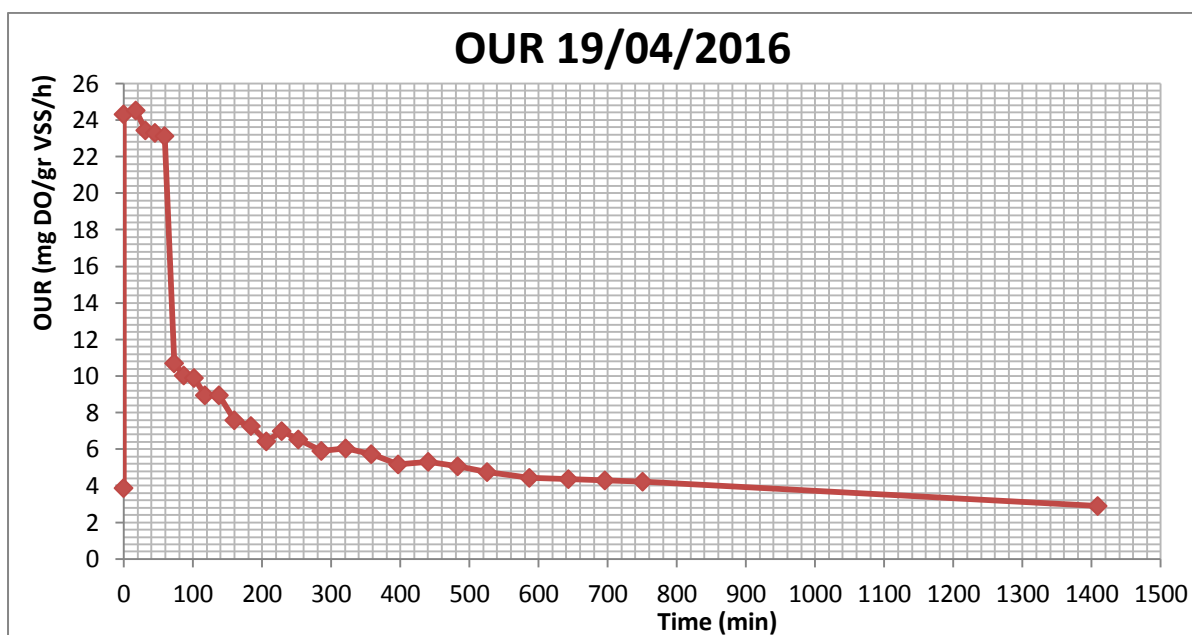
Κατά την εξέταση του δεύτερου υδραυλικού χρόνου παραμονής (1ημέρα) πραγματοποιήθηκαν δύο χαρακτηρισμοί των στραγγιδίων με τη μέθοδο της μέτρησης ταχύτητας αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate, OUR). Στα Διαγράμματα 4.4.5 και 4.4.6 παρουσιάζονται οι τιμές της ταχύτητας αποξυγόνωσης, όπως αυτές προέκυψαν βάσει των συγκεντρώσεων του διαλυμένου οξυγόνου για κάθε χρονική στιγμή μέτρησης. Παράλληλα, στους Πίνακες 4.4.3 και 4.4.4 παρουσιάζονται τα ποσοστά των διαφορετικών κλασμάτων του ολικού και διαλυτού COD, των εκάστοτε στραγγιδίων.



Διάγραμμα 4.4.5 Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου στραγγιδίων μέσω προσδιορισμού ταχύτητας αποξυγόνωσης κατά τη 2^η φάση λειτουργίας- 04/04/2016

Πίνακας 4.4.3 Αποτέλεσμα χαρακτηρισμού στραγγιδίων 04/04/2016 κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος

Στραγγίδια 04/04/2016		
Κλάσμα	% Ολικού COD	% Διαλυτού COD
Εύκολα βιοδιασπάσιμο	47,7	76,5
Δύσκολα βιοδιασπάσιμο	45,5	
Αδρανές διαλυτό	1,6	3
Αδρανές σωματιδιακό	5,1	
Ολικό COD (mg/L)	4600	
Διαλυτό COD (mg/L)	2870	



Διάγραμμα 4.4.6 Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου στραγγιδίων μέσω προσδιορισμού ταχύτητας αποξυγόνωσης κατά τη 2^η φάση λειτουργίας- 19/04/2016

Πίνακας 4.4.4 Αποτέλεσμα χαρακτηρισμού στραγγιδίων 19/04/2016 κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος

Στραγγίδια 19/04/2016		
Κλάσμα	% Ολικού COD	% Διαλυτού COD
Εύκολα βιοδιασπάσιμο	45	66,6
Δύσκολα βιοδιασπάσιμο	43,5	
Αδρανές διαλυτό	2,7	3,9
Αδρανές σωματιδιακό	8,8	
Ολικό COD (mg/L)		3110
Διαλυτό COD (mg/L)		2100

Υπολογισμός απόδοσης συστήματος

Για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4 που παρατέθηκαν στο υποκεφάλαιο 4.3 και τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.5 που ακολουθεί. Επισημαίνεται ότι για τον προσδιορισμό της απόδοσης με εφαρμογή της εκάστοτε σχέσης, χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος κάθε παραμέτρου.

Πίνακας 4.4.5 Απόδοση συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔSCOD/ gr VSS _{εισόδου})	179
Απόδοση Υδρόλυσης % (mg ΔSCOD/ mg COD _{σωμ,εισ})	10
Απόδοση Οξογένεσης (mg ΔSCOD _{VFA} / gr VSS _{εισόδου})	109
Αμμωνιοποίηση (mg ΔNH ₄ ⁺ -N/gr VSS _{εισόδου})	7.2

4.5 Παρουσίαση συγκριτικών αποτελεσμάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που διέπουν τη λειτουργία και προσδιορίζουν την απόδοση του συστήματος αναερόβιας χώνευσης, κατά την εξέταση των δύο διαφορετικών υδραυλικών χρόνων παραμονής (2 ημέρες και 1 ημέρα). Η σύγκριση των δύο φάσεων λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιείται ως προς την απόδοση των διεργασιών υδρόλυσης, οξεογένεσης καθώς και ως προς την αμμωνιοποίηση. Ακόμα, παρουσιάζονται συγκριτικά η κατανομή των συγκεντρώσεων των πτητικών λιπαρών οξέων και τα αποτελέσματα των πειραμάτων OUR.

Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 4.3, για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4 :

Απόδοση Υδρόλυσης ως προς τα πτητικά αιρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS):

$$\frac{\frac{SCOD(\sigma\tau\rho\alpha\gamma\gamma\iota\delta\iota\omega\nu)+SCOD(\epsilon\chi\acute{o}\delta\omicron\upsilon)}{2}-SCOD(\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon)}{VSS(\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon)} \quad (4.3.1)$$

Απόδοση Υδρόλυσης ως προς το σωματιδιακό COD εισόδου:

$$\frac{\frac{SCOD(\sigma\tau\rho\alpha\gamma\gamma\iota\delta\iota\omega\nu)+SCOD(\epsilon\chi\acute{o}\delta\omicron\upsilon)}{2}-SCOD(\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon)}{TCOD(\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon)-SCOD(\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon)} \quad (4.3.2)$$

Απόδοση οξεογένεσης:

$$\frac{\frac{SCOD(VFAs,\sigma\tau\rho\alpha\gamma\gamma\iota\delta\iota\omega\nu)+SCOD(VFAs,\sigma\tau\rho\alpha\gamma\gamma\iota\delta\iota\omega\nu)}{2}-SCOD(VFAs,\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon)}{VSS(\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon)} \quad (4.3.3)$$

Αμμωνιοποίηση (λόγω υδρόλυσης πρωτεϊνών):

$$\frac{NH_4^+-N(\text{στραγγιδίων}) - NH_4^+-N(\text{είσοδου})}{VSS(\text{είσοδου})} \quad (4.3.4)$$

Σημειώνεται ότι, για τον υπολογισμό της απόδοσης με τη χρήση καθεμιάς από τις παραπάνω σχέσεις, χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όσος κάθε παραμέτρου. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.5.1, που ακολουθεί. Υπογραμμίζεται ότι, λόγω της τροφοδοσίας του αναερόβιου αντιδραστήρα με παχυμένη ιλύ, οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD στην έξοδο εμφανίζονται κατά ένα μικρό ποσοστό υψηλότερες σε σχέση με αυτές των στραγγιδίων, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στα Διαγράμματα που προηγήθηκαν. Συνεπώς, για να προσεγγιστεί όσο το δυνατόν ακριβέστερα η απόδοση του συστήματος, κατά τον υπολογισμό, χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD που μετρήθηκε στην έξοδο και στα αντίστοιχα στραγγίδια.

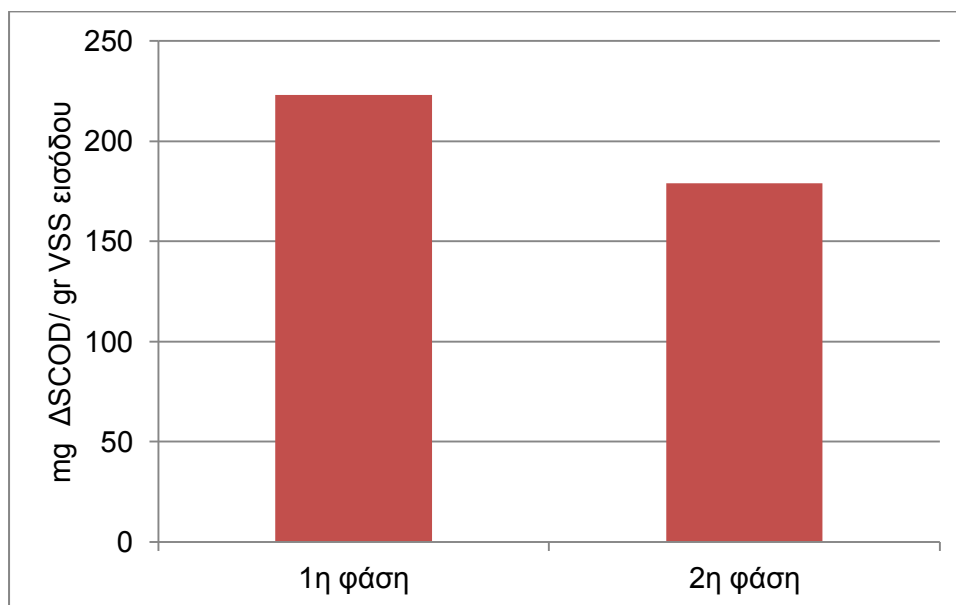
Πίνακας 4.51 Απόδοση συστήματος για τις δύο φάσεις λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	1 ^η	2 ^η
Χρόνος παραμονής στερεών (SRT)	4 ημέρες	4 ημέρες
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)	2 ημέρες	1 ημέρα
Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔSCOD/ gr VSS _{είσοδου})	223	179
Απόδοση Υδρόλυσης % (mg ΔSCOD/ mg COD _{σωμ.είσ.})	12	10
Απόδοση Οξεογένεσης (mg ΔSCOD _{VFA} / gr VSS _{είσοδου})	84	109
Αμμωνιοποίηση (mg ΔNH ₄ ⁺ -N/gr VSS _{είσοδου})	7.3	7.2

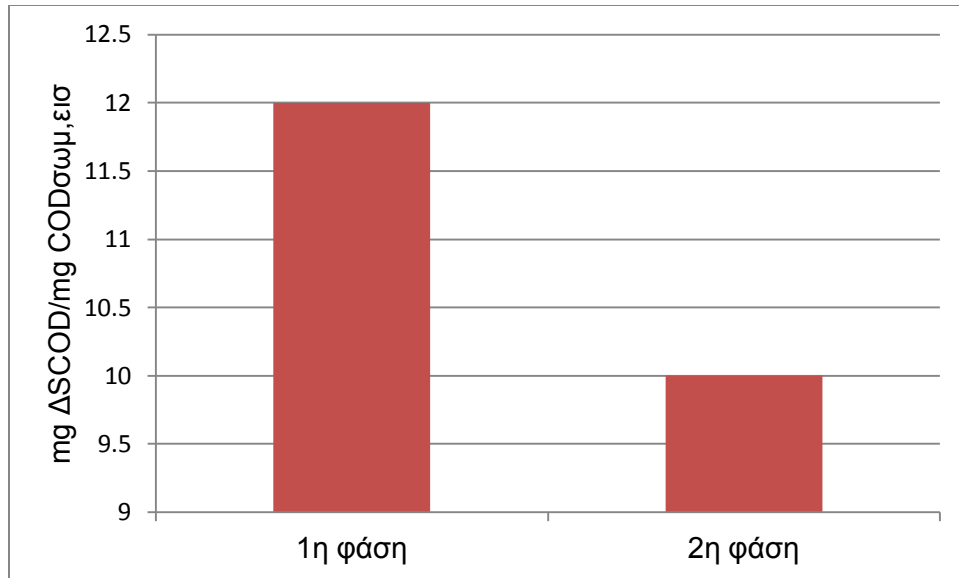
Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζεται η απόδοση της υδρόλυσης, όπως προέκυψε εφαρμόζοντας τις σχέσεις (4.3.1) και (4.3.2), δηλαδή του λόγου της παραγωγής διαλυτού COD (Average(SCOD_{εξόδου}, SCOD_{στραγγιδίων}) – SCOD_{είσοδου}) ως προς τα πτητικά αιωρούμενα στερεά στην είσοδο (VSS), τα οποία ελήφθησαν ως το 95 % των πτητικών στερεών (VS) της εισόδου, και ως προς το σωματιδιακό COD στην είσοδο, αντιστοίχως. Από το διάγραμμα προκύπτει ότι η απόδοση της υδρόλυσης μειώθηκε με τον υποδιπλασιασμό του υδραυλικού χρόνου παραμονής, εφόσον κατά την 1^η φάση λειτουργίας του συστήματος εφαρμόστηκε υδραυλικός χρόνος παραμονής 2 ημέρες, ενώ κατά τη 2^η φάση, το σύστημα λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα, διατηρώντας τον ίδιο χρόνο παραμονής στερεών (4 ημέρες). Συγκεκριμένα,

κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος η απόδοση του συστήματος ήταν 223 mg ΔSCOD/ gr VSS_{εισόδου} ή 12 % σε όρους mg ΔSCOD/ mg COD_{σωματιδιακό, εισόδου} ενώ κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος η απόδοση ήταν 179 mg ΔSCOD/ gr VSS_{εισόδου} ή 10 % σε όρους mg ΔSCOD/ mg COD_{σωματιδιακό, εισόδου}.

Επισημαίνεται ότι κατά τις δύο φάσεις παρακολούθησης του συστήματος, ο χρόνος παραμονής στερεών με τον οποίο λειτούργησαν (4 ημέρες) ήταν αρκετά χαμηλός ώστε οι διεργασίες της αναερόβιας ζύμωσης να περιοριστούν στα στάδια της υδρόλυσης και οξεογένεσης και να μη υπάρχει απώλεια εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού υλικού λόγω τως διεργασιών της μεθανογένεσης, εφόσον δεν παρέχονταν ο απαραίτητος χρόνος στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, ώστε να αναπτύξουν τη δραστηριότητά τους. Συγχρόνως, η θερμοκρασία στον αναερόβιο αντιδραστήρα υδρόλυσης δεν ξεπέρασε τους 25.6 °C, μια τιμή σχετικά χαμηλή, η οποία δεν ήταν σε θέση να ευνοήσει την ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών.

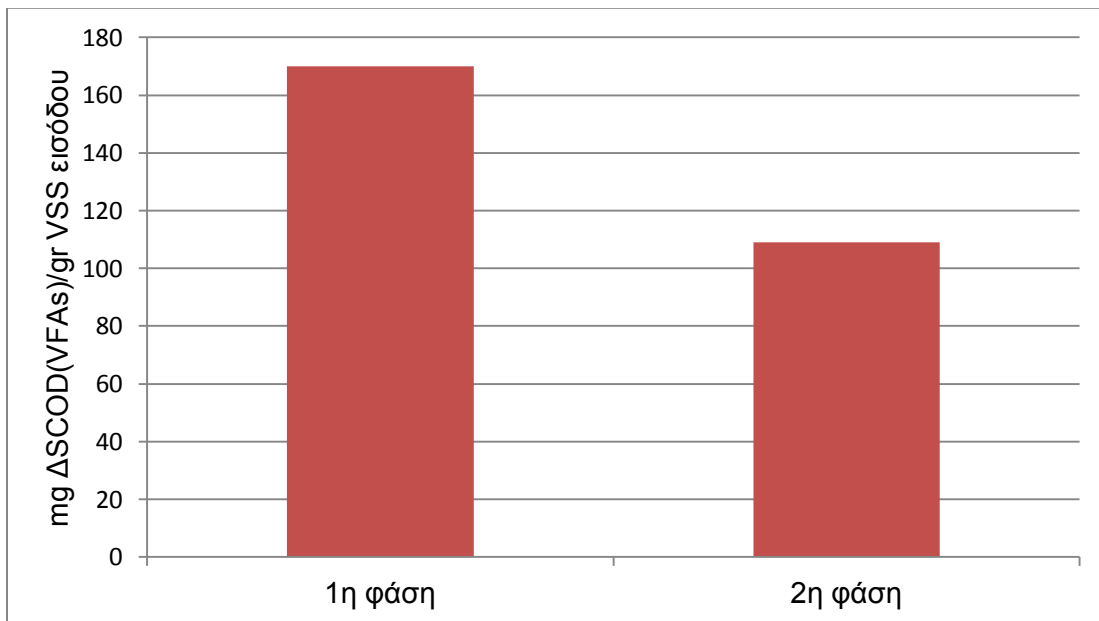


Διάγραμμα 4.5.1 Απόδοση υδρόλυσης ως προς τα πτητικά αιωρούμενα στερεά για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος



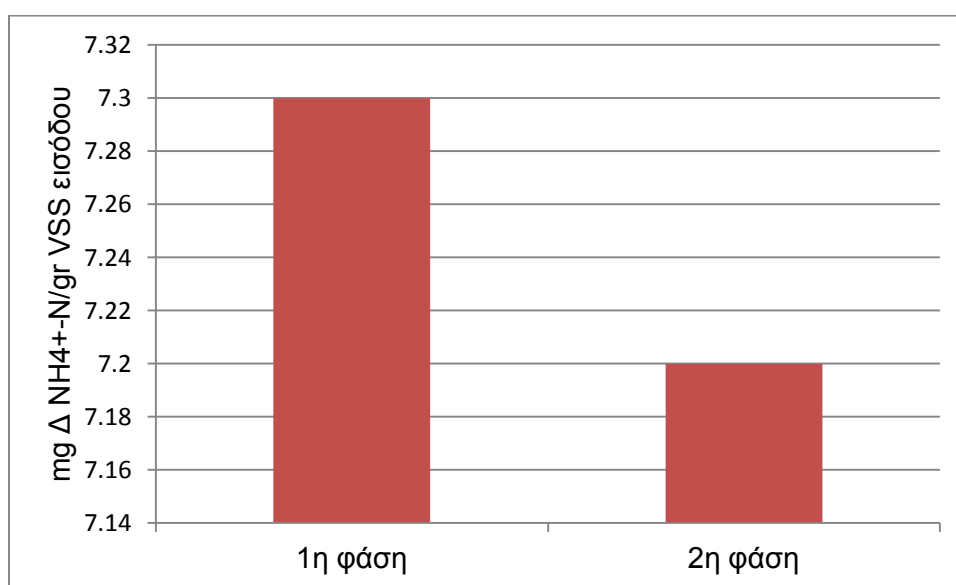
Διάγραμμα 4.5.2 Απόδοση υδρόλυσης ως προς το σωματιδιακό COD εισόδου για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος

Στο Διάγραμμα 4.5.3 παρουσιάζεται η απόδοση της οξεογένεσης για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος, η οποία εκφράζεται με το λόγο της παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων $[Average(SCOD_{VFAs, εξόδου}, SCOD_{VFAs, στραγγιδίων}) - SCOD_{VFAs, εισόδου}]$ ως προς τα πτητικά αιωρούμενα στερεά VSS στην είσοδο.



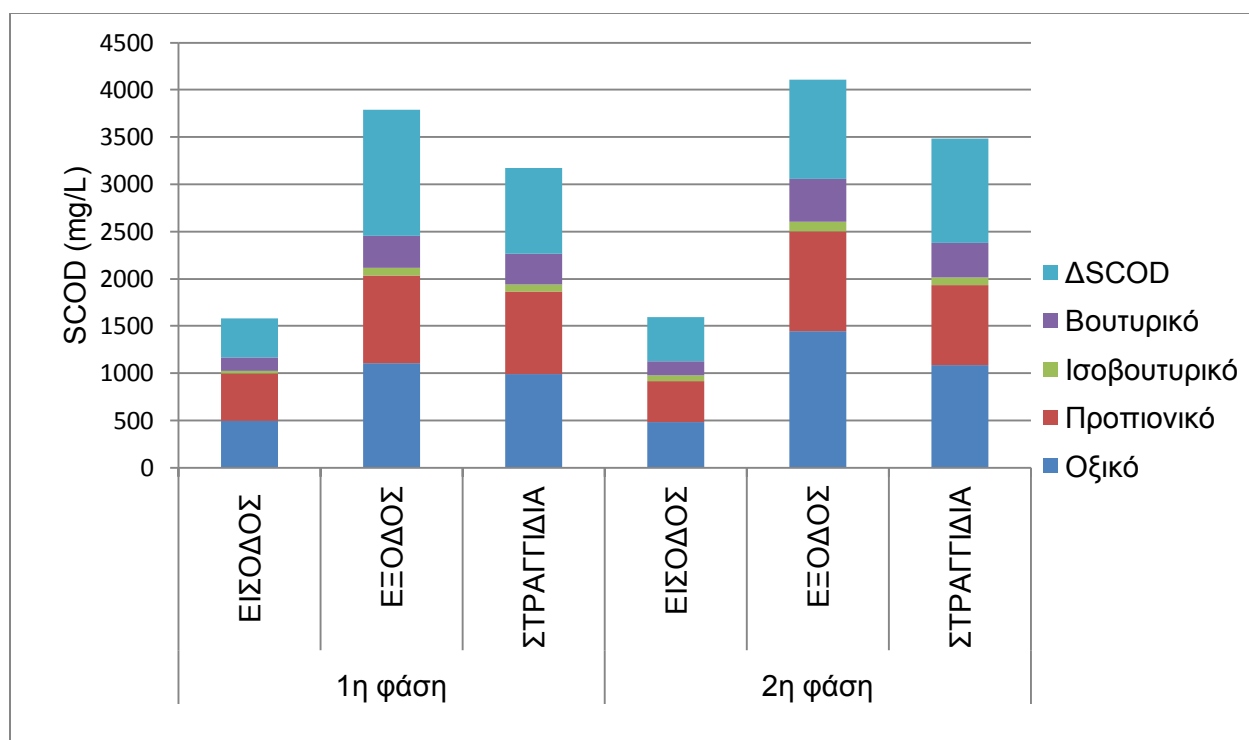
Διάγραμμα 4.5.3 Απόδοση οξεογένεσης για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος

Στο Διάγραμμα 4.5.4, που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα παραγωγής αμμωνιακού αζώτου, στις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος αναερόβιας χώνευσης ($\Delta\text{NH}_4^+-\text{N} = \text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{στραγγιδίων}} - \text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{είσοδου}}$) ως προς τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) στην είσοδο. Η αμμωνιοποίηση κατά την πρώτη φάση φαίνεται ελάχιστα υψηλότερη, γεγονός αναμενόμενο εφόσον το σύστημα λειτουργεί με τον ίδιο χρόνο παραμονής στερεών. Η παραγωγή αμμωνιακού αζώτου, που επιφέρει η υδρόλυση των πρωτεϊνών δύναται να αυξήσει το συνολικό φορτίο των αμμωνιακών στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων, επιβαρύνοντας περαιτέρω την εγκατάσταση. Υπογραμμίζεται ότι, η όποια επιπλέον συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου που προκύπτει κατά τη διεξαγωγή των διεργασιών υδρόλυσης, οφείλει να απομακρυνθεί από το πλούσιο σε VFAs υδρόλυμα, πριν την εφαρμογή του στις διεργασίες της απονιτροποίησης και βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Ucisik & Henze, 2008).



Διάγραμμα 4.5.4 Απόδοση αμμωνιοποίησης για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος

Στο Διάγραμμα 4.5.5 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των διαφορετικών κλασμάτων από τα οποία αποτελείται το διαλυτό COD, στην είσοδο, έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος, για καθένα από τους δύο διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής με τους οποίους λειτούργησε. Από το Διάγραμμα 4.5.5 γίνεται φανερή η αύξηση της συγκέντρωσης καθενός από τα πτητικά λιπαρά οξέα τα οποία ήταν δυνατό να ανιχνευθούν (οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό) από την είσοδο του συστήματος στην έξοδο και τα στραγγίδια πάχυνσης, τόσο στην 1^η όσο και στη 2^η φάση λειτουργίας. Επίσης, φαίνεται να αυξάνεται η συγκέντρωση του κλάσματος του διαλυτού COD, του οποίου η ταυτότητα δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί.



Διάγραμμα 4.5.5 Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, έξοδο και στραγγίδια του συστήματος για τις δύο φάσεις λειτουργίας

Στον Πίνακα 4.5.2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων OUR, κατά τα οποία χαρακτηρίστηκαν τα στραγγίδια πάχυνσης συγκεκριμένων ημερομηνιών, κατά τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος. Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 4.5.2, συμπεραίνεται ότι σημαντικό ποσοστό των στραγγιδίων πάχυνσης (48.7 % επί του ολικού COD και 63.1 % επί του διαλυτού COD για την πρώτη φάση λειτουργίας και 46.4 % επί του ολικού COD και 71.6 % επί του διαλυτού COD, κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας) αποτελείται από εύκολα βιοδιασπασίμες ενώσεις, γεγονός που αποτελεί άλλο ένα δείκτη ποσοτικοποίησης των διεργασιών υδρόλυσης που επιτελούνται από το υπό εξέταση σύστημα.

Κατ' αυτό τον τρόπο, τα αποτελέσματα των πειραμάτων OUR φαίνεται να συνάδουν με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων, σύμφωνα με τα οποία, η λειτουργία του συστήματος με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες εμφανίζει υψηλότερη απόδοση σε σχέση με την εφαρμογή υδραυλικού χρόνου παραμονής 1 ημέρας.

Πίνακας 4.5.2 Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος

HRT	Ποσοστό COD	Κλάσματα			
		Εύκολα βιοδιασπάσιμο	Δύσκολα βιοδιασπάσιμο	Αδρανές διαλυτό	Αδρανές σωματιδιακό
2	% Ολικού	48.7	43	4.2	4.1
	% Διαλυτού	63.1		5.4	
1	% Ολικού	46.4	44.5	2.2	7
	% Διαλυτού	71.6		3.5	

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν, αποτελεί γεγονός η μείωση της απόδοσης του συστήματος με τη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, από 2 ημέρες σε 1 ημέρα κατά 19.7 % (βάσει των αποτελεσμάτων της σχέσης απόδοσης (4.3.1)) , κατά 16.7 % (βάσει των αποτελεσμάτων της σχέσης απόδοσης (4.3.2)). Ωστόσο, ο όγκος του αναερόβιου αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη 1^η φάση λειτουργίας ήταν διπλάσιος από εκείνον που χρησιμοποιήθηκε κατά τη 2^η φάση λειτουργίας (2 λίτρα και 1 λίτρο, αντιστοίχως) γεγονός που καθιστά τη 2^η φάση λειτουργίας του συστήματος αποτελεσματικότερη.

4.6 Σύγκριση με παλαιότερες εργαστηριακές έρευνες

Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται μια αξιολόγηση της λειτουργίας και απόδοσης του συστήματος που εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, σε αντιδιαστολή με τα αποτελέσματα προγενέστερων πειραμάτων, που αποτέλεσαν το περιεχόμενο διαφορετικών διπλωματικών εργασιών και των οποίων το αντικείμενο ήταν η υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος. Ειδικότερα, παρατίθενται συγκριτικά τα αποτελέσματα των διπλωματικών εργασιών των Τσούρτη (2000), Τριδήμα (2001) και Πολυμέρου (2016), οι οποίες διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π). Αναφέρεται ότι οι εργασίες των Τσούρτη (2000) και Τριδήμα (2001) πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» ενώ της Πολυμέρου (2016) στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Πολιτικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π. Τα συστήματα με τα οποία πραγματοποιείται η σύγκριση λειτούργησαν σε διάφορες θερμοκρασίες (12, 20, 19 ± 2, 21 ± 1.5, 27, 34) και υδραυλικούς χρόνους παραμονής (1, 2, 4, 5, 6) οι οποίοι στις συγκεκριμένες εργασίες, ταυτίζονται με τον χρόνο παραμονής στερεών, εφόσον στα προαναφερθέντα συστήματα δεν εφαρμοζόταν επανακυκλοφορία. Τα δύο πρώτα συστήματα τροφοδοτούνταν με πρωτοβάθμια ιλύ που προέρχονταν από την πιλοτική εγκατάσταση του Κέντρου Ερευνών και Εφαρμογών Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΚΕΡΕΦΥΤ) της ΕΥΔΑΠ, στη μεταμόρφωση Αττικής. Στον Πίνακα 4.6.1 που ακολουθεί, συνοψίζονται οι λειτουργικές παράμετροι των συστημάτων αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος που μελετήθηκαν.

Πίνακας 4.6.1 Σύνοψη λειτουργικών παραμέτρων των συστημάτων αναερόβιας χώνευσης πρωτοβάθμιας ιλύος που μελετήθηκαν

HRT (ημέρες)	T (°C)	Απόδοση Υδρόλυσης		Απόδοση Οξεογένεσης	Αμμωνιο ποίηση	Αναφορά
		mg ΔCODs / gr VSin	mg ΔCODs / mg CODΣΩM in	mg ΔCODVFAs / gr VSin	mg ΔNH +N / gr 4 VSin	
1	12	16.4	1.2%		1.3	(α)
	20	43.6	3.1%		2.6	
	27	43.0	2.6%		1.5	
	34	55.8	3.0%	44.2	0.8	(β)
	23 ± 1.5	179	10%	109	7.2	(δ)
2	12	22.7	1.8%		2.1	(α)
	20	39.6	2.3%		2.1	
	27	84.0	4.8%		3.7	
	19±2	72.5	5.0%	56.0	7.1	(γ)
	34	90.3	5.4%	51.0	6.3	(β)
	20.5 ± 2.5	223	12%	84	7.3	(δ)
4	12	37.4	2.7%		2.1	(α)
	20	63.6	4.1%		2.3	
	27	100.9	5.6%		3.6	
	21±1.5	116.4	6.0%	94.7	9.0	(γ)
	34	107.8	6.4%	64.1	7.4	(β)
5	21±1.5	143.0	7.9%	126.0	9.3	(γ)
6	34	145.3	7.9%	110.6	9.8	(β)

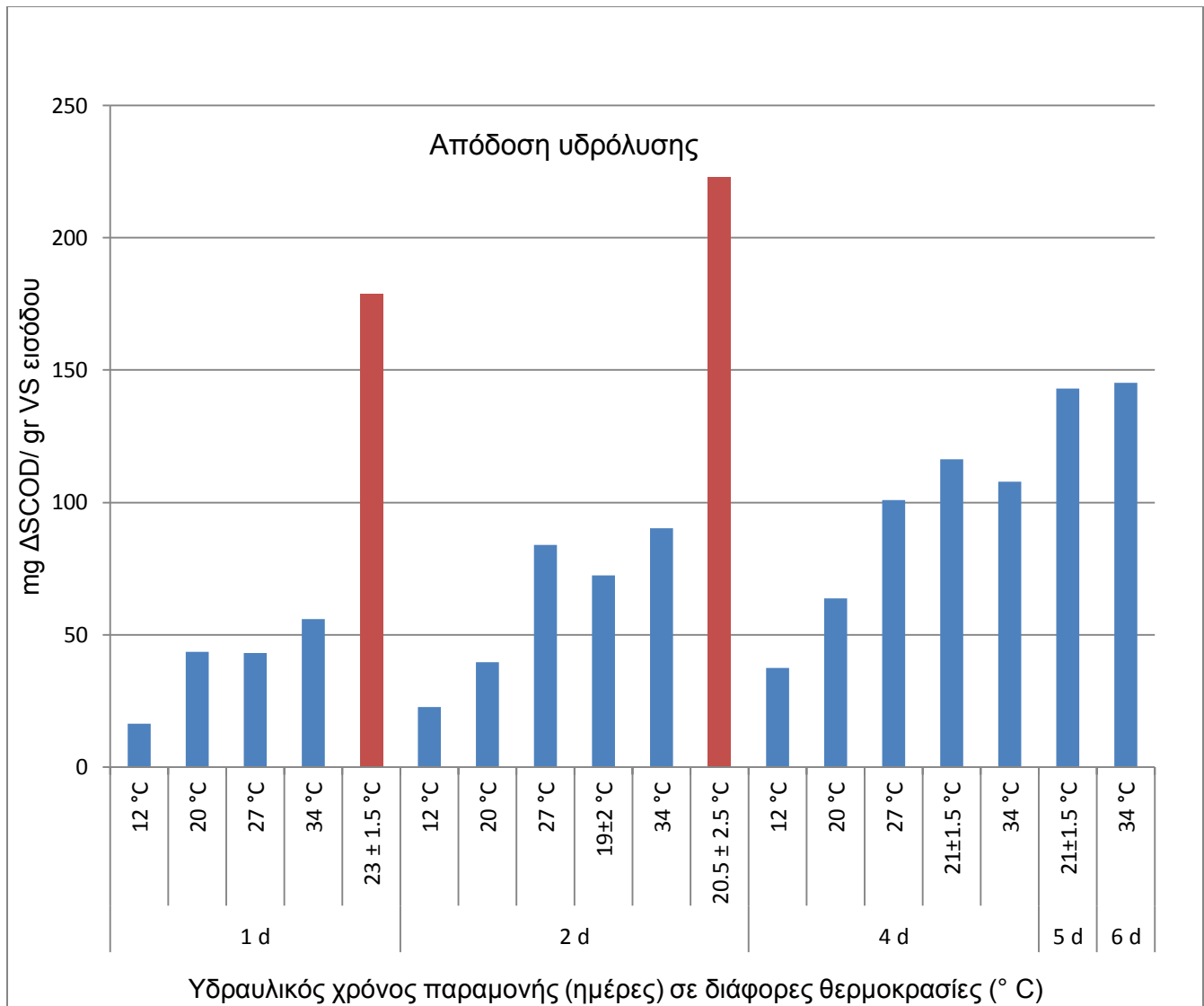
(α) Τσούρτης , 2000 (β)Τριδήμας, 2001 (γ) Πολυμέρου, 2016 (δ) Πατέρα, 2016

Βάσει των δεδομένων του παραπάνω πίνακα, επαληθεύονται τα πορίσματα της βιβλιογραφίας, σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο επιδρούν οι διάφοροι παράγοντες (θερμοκρασία, υδραυλικός χρόνος παραμονής και χρόνος παραμονής στερεών) στις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης: Αν εξετάσουμε την απόδοση της υδρόλυσης στα πειράματα κατά τα οποία εφαρμόστηκε υδραυλικός χρόνος παραμονής 1 ημέρας, μπορούμε να διακρίνουμε την αύξηση της απόδοσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση του συστήματος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κατά τη λειτουργία του με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα και την εφαρμογή της επανακυκλοφορίας, με την οποία επιτυγχάνονταν χρόνος παραμονής στερεών 4 ημέρες, η απόδοσή του φαίνεται να ξεπερνά εκείνη του συστήματος που λειτούργησε σε θερμοκρασία 34 ° C, με τον ίδιο υδραυλικό χρόνο παραμονής. Συγκεκριμένα, η απόδοση υδρόλυσης του συστήματος με την επανακυκλοφορία φαίνεται να είναι 3.2

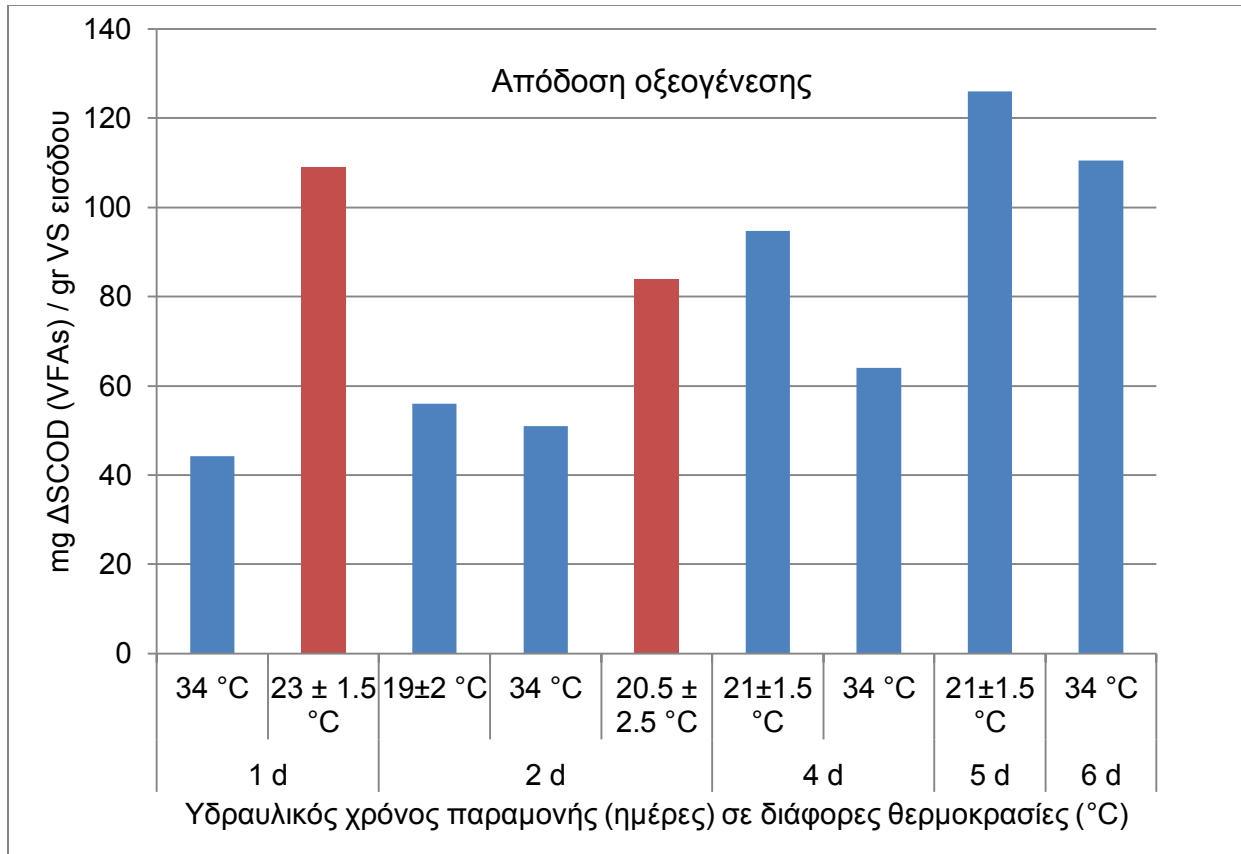
φορές μεγαλύτερη από εκείνη του συστήματος υδρόλυσης στο οποίο εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (34 ° C). Κατά τον ίδιο τρόπο, αν παρατηρήσουμε την απόδοση των συστημάτων που λειτούργησαν με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες, παρουσιάζεται να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, με εξαίρεση την απόδοση του συστήματος στο οποίο εφαρμόστηκε επανακυκλοφορία, με την οποία εξασφαλίστηκε χρόνος παραμονής στερεών 4 ημέρες και η απόδοσή του φαίνεται να είναι 2.5 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του συστήματος που λειτούργησε σε θερμοκρασία 34 ° C, έχοντας τον ίδιο υδραυλικό χρόνο παραμονής. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι τα συστήματα προγενέστερων εργασιών τα οποία λειτούργησαν με HRT= SRT= 4 ημέρες, παρουσιάζουν χαμηλότερη απόδοση από το σύστημα με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες και χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες. Ακόμα, χαμηλότερη φαίνεται η απόδοση καθενός από τα συστήματα που λειτούργησαν με SRT= HRT μεγαλύτερο από 4 ημέρες. Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στερεών, η απόδοση της υδρόλυσης παραμένει ουσιαστικά στάσιμη, ενώ παράλληλα η απόδοση της οξεογένεσης παρουσιάζεται να φθίνει, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία μεθανογόνου δραστηριότητας και την κατανάλωση των παραγόμενων VFAs, υπό αυτές τις συνθήκες.

Με παρόμοιο τρόπο φαίνεται να μεταβάλλεται η απόδοση της αμμωνιοποίησης: Καθώς η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής στερεών αυξάνονται, η απόδοση της αμμωνιοποίησης παρουσιάζεται επίσης να αυξάνεται. Ειδικότερα η απόδοση των συστημάτων με επανακυκλοφορία (7.2 και 7.3 mg $\Delta\text{NH}_4^+\text{-N/ gr VS}_{\text{εισόδου}}$) φαίνεται να είναι παραπλήσιες με εκείνη του συστήματος με HRT= SRT= 4 ημέρες, που λειτούργησε σε θερμοκρασία 34 ° C.

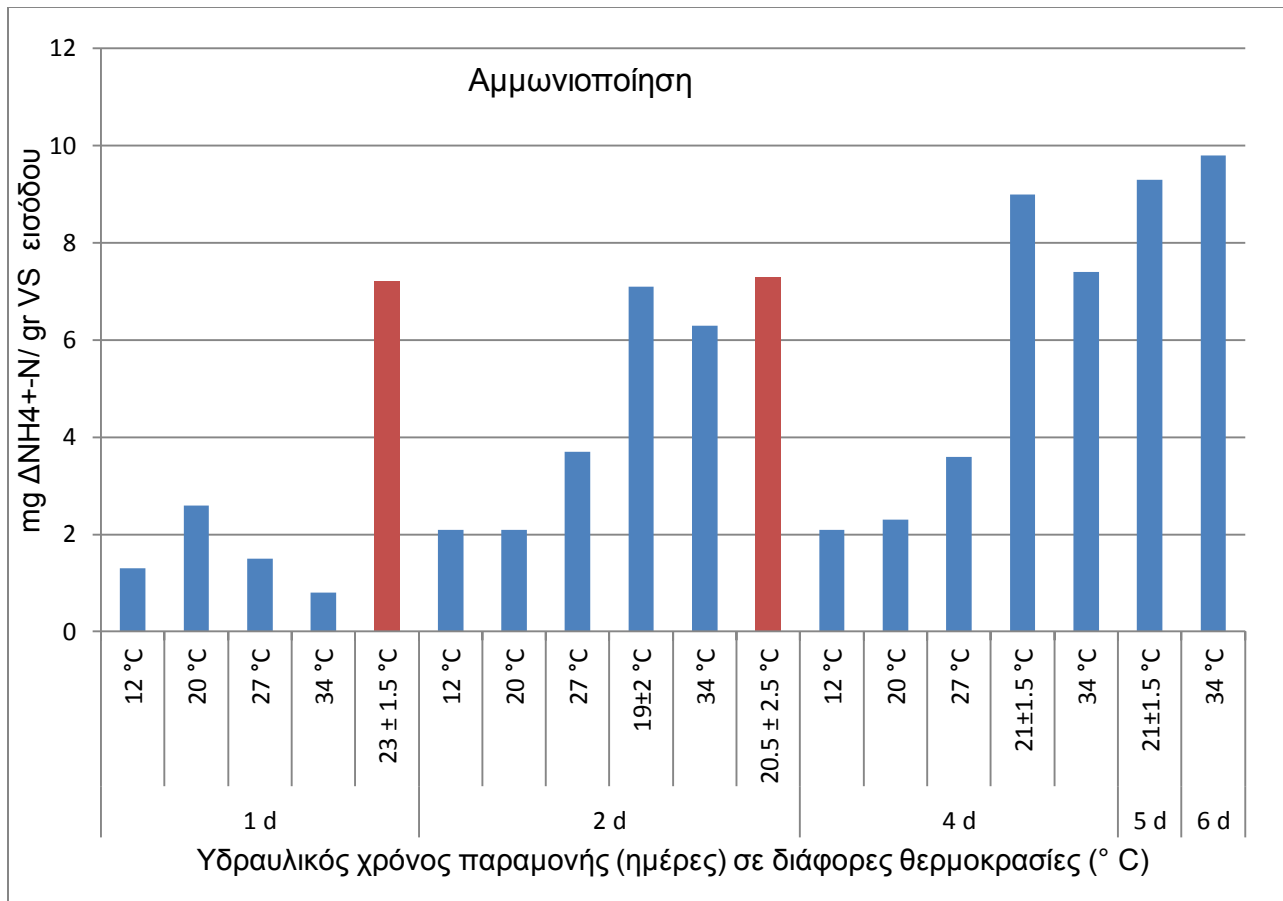
Τα συγκριτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.6.1, 4.6.2 και 4.6.3, που ακολουθούν. Τα αποτελέσματα των δύο φάσεων του συστήματος με επανακυκλοφορία παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα, ενώ με μπλε τα αποτελέσματα των προγενέστερων μελετών.



Διάγραμμα 4.6.1 Απόδοση υδρόλυσης σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (ημέρες) και θερμοκρασίες (° C)



Διάγραμμα 4.6.2 Απόδοση οξειογένεσης σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (ημέρες) και θερμοκρασίες (° C)



Διάγραμμα 4.6.3 Αμμωνιοποίηση σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (ημέρες) και θερμοκρασίες (° C)

Όπως μπορεί να γίνει κατανοητό, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης εμφανίζονται βελτιωμένα, ως προς την απόδοση των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης, σε σχέση με τα αποτελέσματα των παλαιότερων μελετών των Τσούρη (2000), Τριδήμα (2001) και Πολυμέρου (2016). Ειδικότερα, η σημασία της βελτίωσης αυτής μπορεί να γίνει αντιληπτή, αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης αντιστοιχούν σε μειωμένου όγκου αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης (2 λίτρα και 1 λίτρο).

Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η απόδοση των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, ειδικότερα της υδρόλυσης, της οξεογένεσης και της αμμωνιοποίησης. Η εργαστηριακή προσομοίωση διεξήχθη στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και λειτούργησε κατά τη χρονική περίοδο 28/11/2015 έως 23/04/2016. Εξετάστηκαν δύο διαφορετικοί υδραυλικοί χρόνοι παραμονής (2 ημέρες και 1 ημέρα) με ταυτόχρονη διατήρηση του χρόνου παραμονής στερεών (4 ημέρες), η οποία επετεύχθη εφαρμόζοντας κάθε φορά την κατάλληλη επανακυκλοφορία, και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, που κυμάνθηκε από 15.9 °C έως 25.6 °C. Κατ' αυτό τον τρόπο, η παρακολούθηση του συστήματος διακρίθηκε σε δύο επιμέρους φάσεις. Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από τον αναερόβιο αντιδραστήρα υδρόλυσης, ο οποίος συνίσταντο σε ένα περιέκτη, στον οποίον εξασφαλιζόνταν αναερόβιες συνθήκες και που βρισκόταν σε συνεχή ανάδευση, και από το σύστημα πάχυνσης, το οποίο αποτελούνταν από δύο ογκομετρικούς κυλίνδρους, όπου πραγματοποιούνταν καθίζηση της εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα. Ο αναερόβιος αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν καθημερινά με πρωτοβάθμια ιλύ, η οποία προέρχονταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ).

Παρακάτω συνοψίζονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στο 4^ο Κεφάλαιο, σε συνδυασμό με τα δεδομένα από προγενέστερες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας:

1. Η εφαρμογή επανακυκλοφορίας σε σύστημα αναερόβιας χώνευσης επιφέρει σημαντική αύξηση της απόδοσης στις διεργασίες υδρόλυσης, οξεογένεσης και αμμωνιοποίησης.
2. Η απόδοση υδρόλυσης εκφραζόμενη ως ο λόγος του παραγόμενου διαλυτού COD [$\Delta\text{SCOD} = \text{Average}(\text{SCOD}_{\text{στραγγιδίων}}, \text{SCOD}_{\text{εξόδου}}) - \text{SCOD}_{\text{εισόδου}}$] προς τα πτητικά αιωρούμενα στερεά στην είσοδο ($\text{VSS}_{\text{εισόδου}}$) μειώθηκε κατά τη λειτουργία του συστήματος με υποδιπλάσιο υδραυλικό χρόνο παραμονής (από $\text{HRT}=2$ ημέρες σε $\text{HRT}=1$ ημέρα). Συγκεκριμένα, για $\text{HRT}=2$ ημέρες και $\text{SRT}=4$ ημέρες, η απόδοση υδρόλυσης ήταν 223 mg SCOD/ gr VSS, ενώ για $\text{HRT}=1$ ημέρα και $\text{SRT}=4$ ημέρες η απόδοση υδρόλυσης βρέθηκε ίση με 179 mg SCOD/ gr VSS, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
3. Η απόδοση της οξεογένεσης εκφραζόμενη ως ο λόγος της παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων [$\Delta\text{SCOD}(\text{VFAs}) = \text{Average}(\text{SCOD}(\text{VFAs})_{\text{εξόδου}}, \text{SCOD}(\text{VFAs})_{\text{στραγγιδίων}}) -$

SCOD(VFAs)_{είσοδου}] ως προς τα πτητικά αιωρούμενα στερεά στην είσοδο ($VSS_{είσοδου}$) προσδιορίστηκε σε κάθε φάση λειτουργίας: Για $HRT= 2$ ημέρες και $SRT= 4$ ημέρες, η απόδοση της οξεογένεσης προσδιορίστηκε ίση με $170 \text{ mg SCOD/ gr VSS}$ ενώ για $HRT= 1$ ημέρα και $SRT= 4$ ημέρες η απόδοση της οξεογένεσης βρέθηκε ίση με $109 \text{ mg SCOD/ gr VSS}$.

4. Η αμμωνιοποίηση δε παρουσιάζεται να επηρεάζεται από τη μεταβολή του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Για $HRT= 2$ ημέρες και $SRT= 4$ ημέρες, προσδιορίστηκε αμμωνιοποίηση ίση με $7.3 \text{ mg } \Delta NH_4^+-N/ \text{ gr } VSS_{είσοδου}$ ενώ για $HRT= 1$ ημέρα και $SRT= 4$ ημέρες, $7.2 \text{ mg } \Delta NH_4^+-N/ \text{ gr } VSS_{είσοδου}$.

5. Για την αξιολόγηση της οξεογένεσης, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των κυριότερων πτητικών λιπαρών οξέων. Τα VFAs που ανιχνεύθηκαν ήταν το οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό.

6. Η συγκέντρωση καθενός από τα πτητικά λιπαρά οξέα που ανιχνεύτηκαν φαίνεται να είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη στην έξοδο και τα στραγγίδια, σε σχέση με την αντίστοιχη συγκέντρωση στην είσοδο, τόσο στην 1^η όσο και τη 2^η φάση λειτουργίας του συστήματος.

7. Βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας (batch) που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο OUR, για τον προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου των στραγγιδίων πάχυνσης, προκύπτει ότι ένα σημαντικό ποσοστό του διαλυτού COD των στραγγιδίων αποτελείται από εύκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου, επί του διαλυτού COD των στραγγιδίων για $HRT= 2$ ημέρες και $SRT= 4$ ημέρες, ήταν 63.1 % ενώ για $HRT= 1$ ημέρα και $SRT= 4$ ημέρες ήταν 71.6 %.

8. Σε σύγκριση που πραγματοποιήθηκε με παλαιότερες μελέτες που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π, το σύστημα αναερόβιας χώνευσης με επανακυκλοφορία παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένη απόδοση. Συγκεκριμένα, κατά τη λειτουργία του με $HRT= 2$ ημέρες και $SRT= 4$ ημέρες, παρουσίασε απόδοση $223 \text{ mg SCOD/ gr VSS}$, ενώ με χαρακτηριστικά $HRT= 1$ ημέρα και $SRT= 4$ ημέρες, είχε απόδοση $179 \text{ mg SCOD/ gr VSS}$, τιμές σημαντικά υψηλότερες από εκείνη της απόδοσης υδρόλυσης με $HRT= SRT= 4$ ημέρες ($116.4 \text{ mg SCOD/ gr VSS}$, Πολυμέρου, 2016) ή ακόμα με $HRT= SRT= 4$, υπό την επίδραση θερμοκρασίας 34° C ($107.8 \text{ mg SCOD/ gr VSS}$, Τριδήμας, 2001) με τον αναερόβιο αντιδραστήρα να καταλαμβάνει σημαντικά μειωμένο όγκο (υποδιπλάσιο και υποτετραπλάσιο όγκο, αντίστοιχα).

Βιβλιογραφία

Ανδρεαδάκης Α., Νουτσόπουλος Κ. (2006). Σημειώσεις μαθήματος «Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων», ΕΜΠ.

Ανδρεαδάκης Α. (2008). Σημειώσεις μαθήματος «Περιβαλλοντική τεχνολογία», ΕΜΠ.

Αντωνίου Κ. (2008). Αξιολόγηση λειτουργίας αναερόβιων χωνευτών σε μικρούς χρόνους παραμονής, ΕΜΠ.

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

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

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

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

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

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

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

Eastman J.A., Ferguson J.F. (1981). Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 53, 352-366.

Efstathiou E., Mamais D., Tsourtis S., Tridimas P. (2003). Mathematical modelling of primary sludge anaerobic hydrolysis, 8th International Conference on Environmental Science and Technology, 199-207, Lemnos, Greece, September 8-10.

Elefsiniotis P., Oldham W.K. (1994). Substrate degradation patterns in acid-phase anaerobic digestion of municipal primary sludge, *Environmental Technology*, 15, 741-751.

Gavala H.N., Yenal U., Skiadas I.V., Westermann P., Ahring B.K. (2003). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge: Effect of pre-treatment at elevated temperature, *Water Research*, 37, 4561-4572.

Gerardi M. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, Wastewater Microbiology Series.

Gomec C.Y., Kim M., Ahn Y., Speece R.E. (2002). The role of pH in mesophilic anaerobic sludge solubilization, *Journal of Environmental Science and Health*, A37, 1893-1900.

Hatziconstantinou G.J., Yannakopoulos P., Andreadakis A. (1996). Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal, *Water Science and Technology*, 34, 417-423.

Hey T. (2013). *Carbon utilisation for extended nitrogen removal and resource savings*, Lund University.

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

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

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

Μαμάης Δ. (2009). Σημειώσεις μαθήματος «Εργαστηριακές μέθοδοι υγειονομικής τεχνολογίας», ΕΜΠ.

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

Madigan M.T., Martinko J.M., Stahl D.A., Clark D.P. (2011). *Brock: Biology of Microorganisms*, 13th edition, Pearson Education Inc, USA.

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

Miron Y., Zeeman G., Van Lier J.B., Lettinga G. (1999). The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbonhydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems, *Water Research*, 34, 1705-1713.

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

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

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

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

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

Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003). Waterwater engineering, treatment and reuse. TataMcGraw-Hill.

Τσουρτής Σ. (2000). Βιολογική υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος και παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, ΕΜΠ.

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

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

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

Φουντουλάκης Ι. (2012). Διερεύνηση της επίδρασης της οργανικής φόρτισης στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης μίγματος ιλύος και λιπών

Πάκου Κ. (2010). Απομάκρυνση ξενοβιοτικών ουσιών κατά τη βιοσταθεροποίηση της ιλύος και άλλες αερόβιες διεργασίες

Lina Falk (2015). Evaluation of biological hydrolysis pre-treatment and the biogas potential of sludge from compact waste water treatment

Gabriel Bitton, Wastewater Microbiology, Third edition (2005)