



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ- ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
<<ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ>>

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΤΗΣ
ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑΣ ΙΛΥΟΣ**

Δημήτρης Ανδρεαδάκης

**<<ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ>>**

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Επιβλέπων: Δ. Μαμάης, Καθηγητής

Ευχαριστίες

Αρχικά θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Δανιήλ Μαμάη, για την ανάθεση του παρόντος θέματος το οποίο συντέλεσε σημαντικά στην περαιτέρω τριβή μου με τα θέματα της περιβαλλοντικής τεχνολογίας. Η καθοδήγησή του και η εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων ήταν πολύτιμη. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την σημαντική του συνεισφορά και αναμένω την επικείμενη συνεργασία μας σε άλλα θέματα.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο προσωπικό του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας για την σημαντική βοήθεια που μου παραχώρησε και για το ευχάριστο κλίμα στον χώρο του εργαστηρίου. Ειδικότερα πρέπει να ευχαριστήσω τη Μαριάννα Γιολλάση για την εκμάθηση των απαραίτητων αναλυτικών μεθόδων και την επίβλεψή της κατά την διάρκεια των πειραμάτων, τον Ιωάννη Μαντζιάρα για την άμεση ανταπόκρισή του σε προβληματισμούς που μπορεί να προέκυπταν καθώς και για τις πολύ ενδιαφέρουσες συζητήσεις και τον Νίκο Κουρή που χωρίς την τεχνογνωσία του δεν θα ήταν δυνατή η λειτουργία της εργαστηριακής προσομοίωσης.

Πρέπει επίσης να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Βαγγέλη Στατήρη για την συμβολή του στην κατασκευή του εργαστηριακού χωνευτή και για την συνεχή διαθεσιμότητά του και την υποψήφια διδάκτορα Κορίνα Αντωνίου για την μέτρηση των VFAs που πρόθυμα ανέλαβε. Ακόμα ευχαριστώ τους συμφοιτητές μου Χαρά Γιαννάτου, Σταυρούλα Κάππα και Γεράσιμο Φραγκισκάτο για την άψογη συνεργασία κατά την διεξαγωγή των εργασιών μας στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, την μικρή μου αδερφή Ερικήτη και την ακόμα μικρότερη Μαρίνα, την Εβίνα και τον πατέρα μου Ανδρέα τον οποίο είχα το προνόμιο να παρακολουθήσω από το έδρανο την τελευταία χρονιά, για την συνεχή στήριξη και αγάπη τους.

Ακόμα, πρέπει οπωσδήποτε να ευχαριστήσω φίλους που ανέχτηκαν την μερική έως πλήρη απουσία μου το τελευταίο διάστημα που αποδείχτηκε περίοδος σημαντικών εξελίξεων στις ζωές μας. Ευχαριστώ θερμά λοιπόν τον Ιάσωνα Χαρίση και την Ελένη Κονιδάρη που πλέον έχουν μαζί ένα πανέμορφο κοριτσάκι, τους Τζέησον Μερκούρη και Βάσω Σκαρμούτσου, τον Νώντα Τσιλιγιάννη, τη Σίλια Βηλαρά, τη Βαλέρια Γεράκη και τη Ραφαέλα Νικολάου, δίχως την στήριξη της οποίας η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας και των μεταπτυχιακών μου σπουδών γενικότερα θα ήταν τουλάχιστον αβέβαιη. Τέλος, ευχαριστώ τον αναντικατάστατο φίλο μου Αλέξανδρο Μπάλλα και τη νεοσύστατη σύζυγό του, Τζίνα Καπετανάκη για την μεγάλη τιμή που μου κάνανε στην νέα τους αρχή και στους οποίους αφιερώνονται οι παρακάτω σελίδες.

Περίληψη

Ένα από τα σημαντικότερα θέματα που καλούνται να αντιμετωπίσουν οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι η αποτελεσματική απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου. Σε αυτή την κατεύθυνση έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης οι οποίες παρουσιάζουν θετικά αποτελέσματα, η αποδοτική λειτουργία των οποίων όμως απαιτεί την ύπαρξη σημαντικής ποσότητας ευκολοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα. Στα τυπικά αστικά λύματα, το διαθέσιμο ευκολοδιασπάσιμο BOD σπάνια επαρκεί για την κάλυψη των αναγκών της βιολογικής απομάκρυνσης. Μια λύση είναι η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα, η οποία όμως αυξάνει το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Παράλληλα, η πλειοψηφία των μονάδων επεξεργασίας διαθέτουν δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης μέσω των οποίων απομακρύνεται ένα μεγάλο ποσοστό των αιωρούμενων στερεών και του συνολικού BOD. Η ιλύς που απομακρύνεται έτσι απαιτεί κατάλληλη επεξεργασία πριν την τελική της διάθεση ενώ μέρος των θρεπτικών που εμπεριέχει επανακυκλοφορεί με τα στραγγίδια στην βιολογική επεξεργασία.

Με την αναερόβια υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος είναι δυνατή η παραγωγή σημαντικής ποσότητας ευκολοδιασπάσιμου BOD ενώ παράλληλα μειώνεται ο όγκος της ιλύος που απαιτεί τελική επεξεργασία. Έτσι, η βελτιστοποίηση ενός συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης αποτελεί αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος καθώς είναι εφικτή η αποδοτικότερη απομάκρυνση θρεπτικών με μικρό οικονομικό κόστος. Για την διερεύνηση της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, τα τελευταία χρόνια έχουν διεξαχθεί μια σειρά διπλωματικών εργασιών στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου(Ε.Μ.Π). Η παρούσα διπλωματική αποτελεί συνέχεια αυτής της δουλειάς και αντικείμενό της αποτελεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος και στην παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs).

Για τους σκοπούς της εργασίας κατασκευάστηκε και λειτούργησε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, σύστημα αναερόβιας υδρόλυσης που τροφοδοτούταν καθημερινά με πρωτοβάθμια ιλύ από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ). Η λειτουργία του συστήματος ήταν διάρκειας περίπου πέντε μηνών, και διακρίθηκε σε τρεις επιμέρους φάσεις. Κατά την πρώτη φάση λειτουργίας το σύστημα δούλεψε στην θερμοκρασία των 30°C ενώ ο χρόνος παραμονής των στερεών ήταν 4 ημέρες. Κατά την δεύτερη φάση λειτουργίας το σύστημα δούλεψε στην ίδια θερμοκρασία για χρόνο παραμονής 2 ημερών ενώ κατά την τρίτη φάση λειτουργίας το σύστημα λειτούργησε στους 13.5°C για χρόνο παραμονής 2 ημερών. Καθόλη τη διάρκεια, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν ο ίδιος με το χρόνο παραμονής των στερεών.

Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι στους 30°C, το στάδιο της μεθανογένεσης δεν παρεμποδίζεται ακόμα και για τους σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής των 2 και 4 ημερών. Η απόδοση της υδρόλυσης σε

αυτή την θερμοκρασία βρέθηκε 106 και 58 mg COD_s/gr VS_{in} για τους χρόνους παραμονής των 2 και των 4 ημερών αντίστοιχα. Η απόδοση της υδρόλυσης για την θερμοκρασία των 13.5°C βρέθηκε 46 mg COD_s/gr VS_{in}. Η απόδοση παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων στις θερμοκρασίες των 13.5 και 30°C για τον χρόνο παραμονής των 2 ημερών βρέθηκε 48.7 και 55.4 mg COD_{VFAs}/gr VS_{in} αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι οι αντίστοιχες αποδόσεις παραγωγής οξικού οξέος ήταν 18.8 και 11.7 mg COD_{AC}/gr VS_{in}. Η μικρότερη απόδοση στην θερμοκρασία των 30°C οφείλεται στην κατανάλωσή του από τα οξικοτροφικά μεθανοβακτήρια.

Με την αξιοποίηση και την σύγκριση δεδομένων από τις παλαιότερες έρευνες που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα. Η κινητική της υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας λύσης μπορεί να θεωρηθεί πρώτης τάξεως και να περιγραφεί από την εξίσωση Arrhenius. Οι ενέργειες ενεργοποίησης για δύο διαφορετικά είδη λύσης (μία από το Κ.Ε.Λ.Ψ και μία από το Κ.Ε.Λ.Μ) βρέθηκαν 50.58 και 46 kJ/mol αντίστοιχα. Όταν η μεθανογένεση παρεμποδίζεται, η απόδοση της υδρόλυσης αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία και βελτιώνεται για μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στερεών. Για θερμοκρασίες κοντά στην μεσόφιλη περιοχή, η ανάπτυξη των οξικοτροφικών βακτηρίων που ενισχύεται για μεγαλύτερους χρόνους παραμονής, έχουν ως αποτέλεσμα την κατανάλωση ευκολοδιασπάσιμου ΒΟD, που αφορά σχεδόν αποκλειστικά το οξικό οξύ, και κατά συνέπεια μικρότερες αποδόσεις υδρόλυσης και παραγωγής VFAs. Η υδρόλυση αποτελεί το βραδύ στάδιο των αναερόβιων διεργασιών συνεπώς η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων εξαρτάται από την κινητική της υδρόλυσης. Για τον χρόνο παραμονής των 2 ημερών, εκτιμάται ότι 1 γραμμάριο VS της πρωτοβάθμιας λύσης παράγει 2×10³kh mg COD_{VFAs}, όπου kh η σταθερά υδρόλυσης για την θερμοκρασία λειτουργίας του χωνευτή.

Τέλος, η ανώτερη θερμοκρασία στην οποία δεν έχει παρατηρηθεί μεθανογενής δραστηριότητα για SRT ≤ 4d, είναι στους 27°C. Η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας ενός συστήματος υδρόλυσης ενδέχεται λοιπόν να είναι κοντά σε αυτή τη τιμή.

Abstract

One of the most important issues in the science of wastewater treatment is the effective removal of nitrogen and phosphorus. In this direction the development and application of Biological Nutrient Removal processes have presented positive results, yet their efficient operation requires the presence of a significant amount of readily degradable organic carbon. In typical urban waste water, the present easily degradable BOD is rarely sufficient to meet the biological removal needs. A solution to this problem is the addition of an external carbon source, which will lead however to increased operation costs. On another matter, the majority of treatment plants possess primary sedimentation tanks where a large percentage of the suspended solids and total BOD is removed. The produced sludge requires treatment prior to its final disposal while some of the nutrients contained recirculate with leachates towards the biological treatment processes.

With the anaerobic hydrolysis of primary sludge it is possible to produce a considerable amount of readily degradable BOD while simultaneously reducing the volume of sludge requiring final treatment. Thus, the optimization of an anaerobic hydrolysis system is of great interest as a more efficient nutrient removal is possible at a low cost. To investigate the effect of various functional parameters on the efficiency of said system, a number of diploma theses have been carried out in recent years at the Sanitary Engineering Laboratory of the School of Civil Engineering of the National Technical University of Athens (NTUA). The present diploma thesis is a continuation of this work and its objective is to investigate the influence of temperature on the hydrolysis of primary sludge and the production of volatile fatty acids (VFAs).

For the purposes of this work, an anaerobic hydrolysis system was constructed and operated at the Sanitary Engineering Laboratory, which was fed daily with primary sludge from the Psittalia Wastewater Treatment Plant. The system operated over a period of about five months old, and it was divided into three sub-stages. During the first operating phase the system operated at a temperature of 30°C while Solid Retention Time (SRT) was 4 days. During the second operating phase, the system operated at the same temperature with a 2-day SRT, while during the third operating phase the system was operating at a temperature of 13.5°C with an SRT of 2 days. During all operating phases, the Hydraulic Retention Time (HRT) was the same as the SRT.

The experimental results of this study showed that methanogenesis is not inhibited at an operating temperature of 30°C, even for the relatively short retention times of 2 and 4 days. The hydrolysis yield at this temperature was found to be 106 and 58 mg COD_{soluble} / gr VS_{in} for the solid retention times of 2 and 4 days, respectively. The hydrolysis yield at the operating temperature of 13.5°C was 46 mg COD_{soluble} / gr VS_{in}. The yield of volatile fatty acid production at the temperatures of 13.5 and 30°C for a 2-day SRT was 48.7 and 55.4 mg COD_{VFAs} / gr VS_{in}, respectively. It is noted that the corresponding acetic acid production yields were 18.8 and 11.7 mg COD_{AC} / g VS_{in}.

The low yield of acetic acid production at the operating temperature of 30°C is due to its consumption by oxiotrophic methanobacteria.

By utilizing and comparing data from the earlier surveys carried out at the Sanitary Engineering Laboratory of the NTUA with the results of this thesis the following are derived. The kinetics of the hydrolysis of the primary sludge can be considered first order and described by the Arrhenius equation. The activation energies for two different types of primary sludge were found to be 50.58 and 46 kJ / mol respectively. When methanogenesis is inhibited, the hydrolysis yield exponentially increases with temperature and is enhanced at longer solid retention times. For temperatures close to the mesophilic area, the development of oxiotrophic bacteria, which is enhanced at longer retention times, results in the consumption of easily degradable BOD, which is almost exclusively of acetic acid, and consequently lower yields of hydrolysis and VFA production. Hydrolysis appears to be the regulatory phase for anaerobic processes, therefore the production of volatile fatty acids depends on the kinetics of hydrolysis. For an SRT of 2 days, it is estimated that $2 \times 10^3 kh$ mg of COD_{VFAs} are produced for every 1 gram of VS within the primary sludge, where kh is the hydrolysis constant that corresponds the digester's operating temperature.

Finally, for systems with an SRT of days or less, the highest operating temperature within the studies for which methanogenesis was not reported was at 27°C. Thus, the optimal operating temperature for an anaerobic hydrolysis system may be close to this value.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	iii
Περίληψη.....	v
Abstract	vii
Κατάλογος Πινάκων	3
Κατάλογος Διαγραμμάτων	4
Κατάλογος Εικόνων	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Εισαγωγή	7
1.1 Γενικά.....	7
1.2 Σκοπός-αντικείμενο της εργασίας.....	8
1.3 Διάρθρωση της εργασίας	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Θεωρητικό υπόβαθρο-βιβλιογραφική ανασκόπηση	3
2.1 Πηγές θρεπτικών στα αστικά λύματα και μέθοδοι απομάκρυνσης	3
2.1.1 Απομάκρυνση φωσφόρου.....	4
2.1.2 Απομάκρυνση αζώτου	11
2.2 Αναερόβια χώνευση πρωτοβάθμιας λύσης.....	19
2.2.1 Γενικά.....	19
2.2.2 Περιγραφή των βασικών διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης.....	19
2.2.3 Μικροβιολογία αναερόβιας υδρόλυσης.....	26
2.2.4 Παράγοντες που επιρεάζουν την αναερόβια υδρόλυση	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Πειραματικό Πρωτόκολλο και Μέθοδοι Ανάλυσης	33
3.1 Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης.....	33
3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά χαρακτηριστικά	33
3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων.....	36
3.4 Περιγραφή αναλυτικών μεθόδων.....	38
3.4.1 Προσδιορισμός pH	38
3.4.2 Προσδιορισμός δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP)	39
3.4.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS)	40
3.4.4 Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού COD	41
3.4.5 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (NH ₄ -N).....	48
3.4.6 Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων	57
4.1 Εισαγωγή.....	57
4.2 Αποτελέσματα πρώτης φάσης λειτουργίας (T=30°C, θc=4d)	57

4.3	Αποτελέσματα δεύτερης φάσης λειτουργίας (T=30°C, θc=2d)	60
4.3.1	Επίδραση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας στην απόδοση της υδρόλυσης.....	66
4.3.2	Επίδραση της υδρόλυσης στην μεταβολή του pH	69
4.4	Αποτελέσματα τρίτης φάσης λειτουργίας (T=13.5°C)	70
4.4.1	Επίδραση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας στην απόδοση της υδρόλυσης.....	75
4.4.2	Επίδραση της υδρόλυσης στην μεταβολή του pH	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 :	Συγκριτική Παρουσίαση και Ανάλυση Αποτελεσμάτων	80
5.1	Κινητική της υδρόλυσης.....	83
5.1.1	Επίδραση των χαρακτηριστικών της ιλύος στην κινητική της υδρόλυσης	86
5.2	Επίδραση της θερμοκρασίας στην Οξεογένεση/Οξικογένεση	88
5.2.1	Διερεύνηση της πραγματικής απόδοσης της οξεογένεσης	93
5.2.2	Συσχέτιση οξεογένεσης/οξικογένεσης και υδρόλυσης	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 :	Συμπεράσματα	100
Βιβλιογραφία	102

Κατάλογος Πινάκων

<i>Πίνακας 2.1: Μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου και σχετικές αποδόσεις</i>	4
<i>Πίνακας 2.2: Πιθανά ιζήματα κατά την διάρκεια της χημικής κατακρήμνισης</i>	5
<i>Πίνακας 2.3: Ρυθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και έκλυσης Φωσφόρου</i>	8
<i>Πίνακας 2.4: Ενώσεις αναχαιτιστικές της νιτροποίησης</i>	15
<i>Πίνακας 2.5: Γενική κατάταξη των κυριότερων υδρολυτικών ενζύμων</i>	21
<i>Πίνακας 2.6: Κύρια οξέα και αλκόολες που παράγονται στο δεύτερο στάδιο</i>	24
<i>Πίνακας 2.7: Βακτηριακές ομάδες που τελούν την αναερόβια υδρόλυση ιλύος</i>	27
<i>Πίνακας 3.1: Λειτουργικά χαρακτηριστικά των τριών φάσεων λειτουργίας</i>	34
<i>Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά των τριών φάσεων λειτουργίας</i>	57
<i>Πίνακας 4.2: Λειτουργικές παράμετροι πρώτης φάσης</i>	58
<i>Πίνακας 4.3: Απόδοση συστήματος κατά τη πρώτη φάση λειτουργίας</i>	60
<i>Πίνακας 4.4: Λειτουργικές παράμετροι δεύτερης φάσης</i>	61
<i>Πίνακας 4.5: Πτητικά οξέα κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας</i>	63
<i>Πίνακας 4.6: Απόδοση συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας</i>	65
<i>Πίνακας 4.7: Λειτουργικές παράμετροι τρίτης φάσης</i>	71
<i>Πίνακας 4.8: Πτητικά οξέα κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας</i>	73
<i>Πίνακας 4.9: Απόδοση συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας</i>	75
<i>Πίνακας 5.1: Σύνοψη λειτουργικών παραμέτρων των συστημάτων αναερόβιας χώνευσης πρωτοβάθμιας ιλύος που μελετήθηκαν</i>	80
<i>Πίνακας 5.2: Υπολογισμός της σταθεράς υδρόλυσης για $T=13.5, 18.5$ και $30^{\circ}C$</i>	84
<i>Πίνακας 5.3: Υπολογισμός μεταβλητών για την εξίσωση Arrhenius</i>	85
<i>Πίνακας 5.4: Υπολογισμός της σταθεράς υδρόλυσης ιλύος από ΚΕΛΜ για $T=12, 20$ και $27^{\circ}C$</i>	87
<i>Πίνακας 5.5: Μετρήσεις των πτητικών λιπαρών οξέων για τις θερμοκρασίες των $13.5, 18.5$ και $30^{\circ}C$ για $SRT=HRT=2d$</i>	90
<i>Πίνακας 5.6: Πρώτη εκτίμηση της πραγματικής απόδοσης παραγωγής Ac και VFAs</i>	94
<i>Πίνακας 5.7: Δεύτερη εκτίμηση της πραγματικής απόδοσης παραγωγής Ac και VFAs</i>	96

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1: Επίδραση του λόγου $TBOD_5/TP$ και $SBOD_5/SP$ στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.....	10
Διάγραμμα 2.2: Σχέση ρυθμού υδρόλυσης με το χρόνο παραμονής στερεών.....	31
Διάγραμμα 3.1: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το οξικό οξύ.....	55
Διάγραμμα 3.2: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το προπιονικό οξύ.....	55
Διάγραμμα 3.3: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το ισοβουτυρικό οξύ.....	56
Διάγραμμα 3.4: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το βουτυρικό οξύ.....	56
Διάγραμμα 4.1: Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη πρώτη φάση λειτουργίας.....	58
Διάγραμμα 4.2: Συγκέντρωση του διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη πρώτη φάση λειτουργίας.....	59
Διάγραμμα 4.3: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη πρώτη φάση λειτουργίας.....	59
Διάγραμμα 4.4: Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	61
Διάγραμμα 4.5: Συγκέντρωση του διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	62
Διάγραμμα 4.6: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	62
Διάγραμμα 4.7 Κατανομή πτητικών οξέων στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	63
Διάγραμμα 4.8: Κατανομή διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	64
Διάγραμμα 4.9 Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το COD της τροφοδοσίας κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	66
Διάγραμμα 4.10: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το VS της τροφοδοσίας κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	67
Διάγραμμα 4.11 Χρονική μεταβολή του παραγόμενου διαλυτού COD σε σχέση με τον λόγο ($-COD/VS$) της τροφοδοσίας κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	68
Διάγραμμα 4.12: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με τον λόγο ($-COD/VS$) της τροφοδοσίας κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	68
Διάγραμμα 4.13: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το pH του χωνευτή κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.....	70
Διάγραμμα 4.14: Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας.....	71
Διάγραμμα 4.15: Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας.....	72
Διάγραμμα 4.16: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας.....	72
Διάγραμμα 4.17: Κατανομή πτητικών οξέων στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας.....	73

Διάγραμμα 4.18: Κατανομή διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας	74
Διάγραμμα 4.19: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το COD της τροφοδοσίας κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας	76
Διάγραμμα 4.20: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το VS της τροφοδοσίας κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας	76
Διάγραμμα 4.21: Χρονική μεταβολή του παραγόμενου διαλυτού COD σε σχέση με τον λόγο (-COD/VS) της τροφοδοσίας κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας	77
Διάγραμμα 4.22: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με τον λόγο (-COD/VS) της τροφοδοσίας κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας	77
Διάγραμμα 4.23: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το pH του χωνευτή κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας.....	78
Διάγραμμα 4.24: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με την μεταβολή του pH του χωνευτή κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας.....	79
Διάγραμμα 5.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση υδρόλυσης ιλύος από ΚΕΛΨ και ιλύος από ΚΕΛΜ για $\theta = \theta_c = 2d$	82
Διάγραμμα 5.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση υδρόλυσης ιλύος από ΚΕΛΜ για $T \leq 30^\circ\text{C}$	82
Διάγραμμα 5.3: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς υδρόλυσης.....	84
Διάγραμμα 5.4: Προσδιορισμός ενέργειας ενεργοποίησης της υδρόλυσης	86
Διάγραμμα 5.5: Σύγκριση θερμοκρασιακής εξάρτησης της σταθεράς υδρόλυσης για ιλύς από ΚΕΛΜ και ιλύς από ΚΕΛΨ.....	87
Διάγραμμα 5.6: Προσδιορισμός ενέργειας ενεργοποίησης υδρόλυσης για ιλύς από ΚΕΛΜ και σύγκριση με ιλύς από ΚΕΛΨ.....	88
Διάγραμμα 5.7: Κατανομή διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του χωνευτή για $T=13.5, 18.5$ και 30°C	89
Διάγραμμα 5.8: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής οξικού οξέος	90
Διάγραμμα 5.9: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής προπιονικού οξέος... ..	91
Διάγραμμα 5.10: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής ισοβουτ. οξέος.....	91
Διάγραμμα 5.11: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής βουτυρικού οξέος.. ..	92
Διάγραμμα 5.12: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων.....	92
Διάγραμμα 5.13: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πραγματική απόδοση παραγωγής οξικού οξέος για την πρώτη υπόθεση.....	94
Διάγραμμα 5.14: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πραγματική απόδοση παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων για την πρώτη υπόθεση.....	95
Διάγραμμα 5.15: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πραγματική απόδοση παραγωγής οξικού οξέος για την δεύτερη υπόθεση.....	97
Διάγραμμα 5.16: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πραγματική απόδοση παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων για την δεύτερη υπόθεση.....	97
Διάγραμμα 5.17: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς υδρόλυσης και της πραγματικής απόδοσης παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων	98
Διάγραμμα 5.18: Συσχέτιση της πραγματικής απόδοσης παραγωγής VFAs με την σταθερά υδρόλυσης.....	99

Κατάλογος Εικόνων

<i>Εικόνα 2-1: Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου</i>	<i>7</i>
<i>Εικόνα 2-2: Περιγραφή αναερόβιων διεργασιών.....</i>	<i>20</i>
<i>Εικόνα 3-1: Εργαστηριακή διάταξη κατά την πρώτη και δεύτερη φάση λειτουργίας</i>	<i>34</i>
<i>Εικόνα 3-2: Εργαστηριακή διάταξη κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας</i>	<i>35</i>
<i>Εικόνα 3-3: Μπλέντερ ομογενοποίησης πρωτοβάθμια λύος.....</i>	<i>36</i>
<i>Εικόνα 3-4: Φορητό πεχάμετρο</i>	<i>38</i>
<i>Εικόνα 3-5: Πολύμετρο μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP)</i>	<i>39</i>
<i>Εικόνα 3-6: Φιαλίδια COD της HACK LANGE.....</i>	<i>44</i>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Η ορθή επεξεργασία και διάθεση των λυμάτων αποτελεί αναγκαιότητα για την προστασία του περιβάλλοντος και της υδρόβιας ζωής. Ο πρωταρχικός σκοπός μιας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), είναι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων καθώς η ανεξέλεγκτη διάθεση οργανικών στο υδάτινο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ετεροτροφικών μικροοργανισμών, δηλαδή μικροοργανισμών που διασπούν την οργανική ύλη με παράλληλη κατανάλωση οξυγόνου. Οι μικροοργανισμοί αυτοί δεσμεύουν το οξυγόνο του υδάτινου μέσου προκαλώντας αποξυγόνωση και κατά συνέπεια τον θάνατο της υδρόβιας ζωής. Παράλληλα, η παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων αζώτου και φωσφόρου στο νερό μπορεί οδηγήσει σε φαινόμενα ευτροφισμού. Ο ευτροφισμός αποτελεί ένα σύνθετο φαινόμενο που ξεκινάει με την υπέρμετρη ανάπτυξη φυκών-αλγών, δηλαδή φωτοσυνθετικών οργανισμών που απαιτούν θρεπτικά (N και P) για την ανάπτυξή τους. Η ανάπτυξη των αλγών, πέραν της αισθητικής επιβάρυνσης σε ποτάμια, λίμνες και ακτές (δημιουργία οσμών και γεύσης, μείωση διαφάνειας, δημιουργία γλοιώδων επικαλύψεων κ.α.) μπορεί έμεσα να οδηγήσει και αυτή σε αποξυγόνωση του αποδέκτη. Η αποξυγόνωση είναι αποτέλεσμα της μεγάλης παραγωγής οργανικής ύλης που προκαλείται με τον θάνατο των αλγών και επίσης της μείωσης της ταχύτητας επιφανειακού αερισμού σε περίπτωση δημιουργίας αυξημένου πάχους επιφανειακού στρώματος αλγών. Έτσι, η απομάκρυνση θρεπτικών από τα λύματα αποτελεί επιτακτική ανάγκη για την διατήρηση της καλής κατάστασης των υδάτων.

Η οδηγία 91/271/ΕΟΚ που ενσωματώθηκε στο εθνικό δίκαιο με την Κ.Υ.Α. 5673/400/1997 ορίζει μεταξύ άλλων τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για απορρίψεις από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι υδάτινοι αποδέκτες στους οποίους καταλήγουν τα αστικά λύματα διακρίνονται σε κανονικούς και ευαίσθητους. Για κανονικούς αποδέκτες, η επεξεργασία των λυμάτων δεν απαιτεί απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου ανώ το όριο για την συγκέντρωση των οργανικών της εκροής, εκφρασμένο ως BOD₅ είναι 25mg/L. Όταν ο αποδέκτης κρίνεται ευαίσθητος, επιβάλλονται όρια για τον φώσφορο και το άζωτο της εκροής ίσα με 2 mg/L P και 15 mg/L N για οικισμούς με ισοδύναμο πληθυσμό μεταξύ 10.000 και 100.000 και 1 mg/L P και 10 mg/L N για οικισμούς με ισοδύναμο πληθυσμό άνω των 100.000. Στην περίπτωση λοιπόν των ευαίσθητων αποδεκτών, τα αυστηρά όρια που επιβάλλονται για τα θρεπτικά απαιτούν την επιστράτευση κατάλληλου συνδιασμού τεχνικών για την απομάκρυνσή τους.

Η βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών (Biological Nutrient Removal, BNR) έχει προταθεί ως ένας αποτελεσματικός τρόπος για την απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου από τα λύματα, κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία. Οι τεχνικές αυτές που περιγράφονται στην ενότητα 2.1 απαιτούν μια επαρκής ποσότητα ευκολοδιασπάσιμου BOD, ποσότητα που σε αστικά λύματα τυπικής σύνθεσης σπάνια είναι αρκετή για τις αυξημένες ανάγκες της βιολογικής απομάκρυνσης. Έτσι, ενώ ο κύριος σκοπός μιας ΕΕΛ είναι η απομάκρυνση του

οργανικού φορτίου των λυμάτων, η απομάκρυνση των θρεπτικών σε πολλές περιπτώσεις καταλλήγει να απαιτεί τον εμπλουτισμό αυτού του οργανικού φορτίου.

Κατά την επεξεργασία λυμάτων, η πρωτοβάθμια καθίζηση αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο στάδιο με στόχο την απομάκρυνση ενός σημαντικού ποσοστού των αιωρούμενων στερεών και του BOD. Η ιλύς που παράγεται καθώς και η λάσπη της δεξαμενής τελικής καθίζησης, πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία πριν την τελική της διάθεση. Η αφυδάτωση της ιλύος αποτελεί απαραίτητο στάδιο αυτής της επεξεργασίας και τα στραγγίδια της αφυδάτωσης που περιέχουν πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου επιστρέφουν στην βιολογική επεξεργασία. Έτσι, με την απομάκρυνση της πρωτοβάθμιας ιλύος, χάνεται μια σημαντική πηγή οργανικού φορτίου ενώ η επεξεργασία της επιβαρύνει την αποτελεσματική απομάκρυνση θρεπτικών. Η εκμετάλλευση του BOD της πρωτοβάθμιας ιλύος λοιπόν δύναται να αναιρέσει την ανάγκη για προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα ενώ ταυτόχρονα μειώνεται και ο όγκος της παραγόμενης ιλύος που απαιτεί επεξεργασία.

Το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο της πρωτοβάθμιας ιλύος βρίσκεται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή. Για την αξιοποίησή του λοιπόν στην απομάκρυνση θρεπτικών, απαιτείται η διάσπασή του προς την παραγωγή απλούστερων διαλυτών ενώσεων, που μπορεί να επιτευχθεί με την αναερόβια επεξεργασία της ιλύος. Κατά την αναερόβια χώνευση, τα υδρολυτικά βακτήρια διασπούν το σωματιδιακό BOD σε διαλυτό το οποίο μέσω των διεργασιών οξεογένεσης και οξικογένεσης μετατρέπεται κυρίως σε πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids , VFAs) τα οποία αποτελούν μια εξαιρετική μορφή ευκολοδιασπάσιμου BOD. Με την παρεμπόδιση του σταδίου της μεθανογένεσης, η αναερόβια χώνευση της πρωτοβάθμιας ιλύος μπορεί να παράξει σημαντικές ποσότητες ευκολοδιασπάσιμης τροφής που μπορούν να διατεθούν για την αποδοτικότερη απομάκρυνση θρεπτικών.

1.2 Σκοπός-αντικείμενο της εργασίας

Η βελτιστοποίηση ενός συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης αποτελεί αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος καθώς μπορούν να παραχθούν σημαντικές ποσότητες ευκολοδιασπάσιμης τροφής με μικρό οικονομικό κόστος. Η απόδοση ενός τέτοιου συστήματος ελέγχεται από μια σειρά από παράγοντες, οι κυριότεροι από τους 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 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 αναχαιτιστικές.

Για την διερεύνηση της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, τα τελευταία χρόνια έχουν διεξαχθεί μια σειρά διπλωματικών εργασιών στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου(Ε.Μ.Π). Η παρούσα διπλωματική

αποτελεί συνέχεια αυτής της δουλειάς και το αντικείμενό της, η επίδραση της θερμοκρασίας στην υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος και στην παραγωγή VFAs.

Για την αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην απόδοση ενός συστήματος υδρόλυσης, κρίθηκε σκόπιμη η παρακολούθηση ενός τέτοιου συστήματος σε θερμοκρασία που πλησιάζει την μεσόφιλη περιοχή. Καθώς σε μεσόφιλες θερμοκρασίες η ανάπτυξη των μεθανοβακτηρίων συνοδεύεται από κατανάλωση τροφής, η απόδοση του συστήματος στην παραγωγή ευκολοδιασπάσιμου BOD ενδέχεται να επηρεάζεται σημαντικά. Έτσι επιλέγει η θερμοκρασία των 30°C για να εξεταστεί αν το στάδιο της μεθανογένεσης είναι ενεργό ενώ για την αξιολόγηση της επίδρασής του, το σύστημα λειτούργησε για 2 διαφορετικούς χρόνους παραμονής των 2 και 4 ημερών. Επίσης επιλέγει η παρακολούθηση του συστήματος στην αρκετά χαμηλή θερμοκρασία των 13.5°C για χρόνο παραμονής 2 ημερών.

Έτσι συστάθηκε σύστημα αναερόβιας χώνευσης στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας το οποίο αποτελούσε μια γυάλινη κωνική φιάλη, λειτουργικού όγκου 2 λίτρων με αεροστεγές κλείσιμο από πώμα Teflon. Η ιλύς βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση και καθημερινά απομακρύνονταν V/θ λίτρα και τροφοδοτούταν με ίση ποσότητα ανεπεξέργαστης πρωτοβάθμιας ιλύος για την προσομοίωση συστήματος συνεχούς ροής χρόνου παραμονής θ. Για την λειτουργία του συστήματος στους 30°C και 13.5°C, η φιάλη εμβαπτίστηκε σε θερμό και ψυχρό λουτρό αντίστοιχα και η διατήρηση της θερμοκρασίας γινόταν με θερμοστάτη.

Συνολικά το σύστημα λειτούργησε σε 3 φάσεις:

- Πρώτη φάση λειτουργίας: θερμοκρασία 30°C και χρόνο παραμονής 4 ημέρες
- Δεύτερη φάση λειτουργίας: θερμοκρασία 30°C και χρόνο παραμονής 2 ημέρες
- Τρίτη φάση λειτουργίας: θερμοκρασία 13.5°C και χρόνο παραμονής 2 ημέρες

Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν από την λειτουργία του συστήματος συγκρίθηκαν μεταξύ τους και με τα αντίστοιχα προηγούμενων διπλωματικών εργασιών και με βάση αυτά διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της υδρόλυσης, στην οξεογένεση και στην απόδοση παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων και διαλυτού COD.

1.3 Διάρθρωση της εργασίας

Σε αυτό το κεφάλαιο έγινε η περιγραφή των κύριων σκοπών της εργασίας και εισαγωγή στα θέματα που σχετίζονται με αυτήν.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, πραγματοποιείται εκτενέστερη αναφορά στα θέματα που αναφέρθηκαν εισαγωγικά. Συγκεκριμένα γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των κύριων μεθόδων απομάκρυνσης θρεπτικών, των διεργασιών και της μικροβιολογίας της αναερόβιας χώνευσης και των κύριων παραμέτρων που επιδρούν σε κάθε της στάδιο.

Στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφεται η εργαστηριακή διάταξη του συστήματος υδρόλυσης, το πρόγραμμα των αναλύσεων που διεξήχθη και το χρονοδιάγραμμα των πειραμάτων.

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. Υπολογίζεται για κάθε φάση λειτουργίας η απόδοση της υδρόλυσης του συστήματος.

Στο πέμπτο κεφάλαιο πραγματοποιείται σύγκριση των αποτελεσμάτων της εργασίας μεταξύ τους και με εκείνα προγενέστερων εργασιών που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. Ακόμα, αξιοποιούνται δεδομένα από το σύνολο των εργασιών για την διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην κινητική της υδρόλυσης και στην απόδοση της οξεογένεσης και ειδικότερα της παραγωγής οξικού οξέος.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα κύρια συμπεράσματα που εξήχθησαν κατά την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και της συνολικότερης δουλειάς που έχει πραγματοποιηθεί στην διερεύνηση της υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Θεωρητικό υπόβαθρο-βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Πηγές θρεπτικών στα αστικά λύματα και μέθοδοι απομάκρυνσης

Στα αστικά λύματα, ο φώσφορος συναντάται με την μορφή ορθοφωσφορικών (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$) και πολυφωσφορικών ($P_3O_{10}^{5-}$, $P_2O_7^{4-}$) αλάτων και σε μικρότερο βαθμό ως οργανικός φώσφορος. Στους υδατικούς αποδέκτες τα πολυφωσφορικά μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά διευκολύνοντας έτσι την πρόσληψή τους από διάφορους μικροοργανισμούς. Στα λύματα ο φώσφορος κυμαίνεται συνήθως από 2.5 έως 4 gr/κάτοικο-ημέρα. Μέχρι το 50% περίπου της ποσότητας αυτής του φωσφόρου προέρχεται από την χρήση των απορρυπαντικών. Στα βιομηχανικά λύματα ο φώσφορος εμφανίζεται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας τροφίμων, χημικές βιομηχανίες, βιομηχανίες λιπασμάτων καθώς και σε απόβλητα κτηνοτροφικών εγκαταστάσεων.

Το άζωτο στα φρέσκα λύματα βρίσκεται κυρίως με την μορφή της ουρίας ενώ περιέχεται και στα κόπρανα και σε άλλες οργανικές ύλες. Η συγκέντρωσή του μπορεί να κυμαίνεται από 30 έως 85 mg/L (9-14 gr/κάτοικο-ημέρα). Η ουρία και οι οργανικές μορφές αζώτου υδρολύονται γρήγορα σε αμμωνία και έτσι στα νωπά λύματα το άζωτο βρίσκεται με την μορφή αμμωνίας ή ιόντων αμμωνίου και αποτελεί το 60% του ολικού αζώτου που και ορισμένες φορές μπορεί το ποσοστό αυτό να φτάσει και το 80%. Νιτρώδη και νιτρικά βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα λύματα εκτός από περιπτώσεις που το νερό που χρησιμοποιείται έχει μεγάλες συγκεντρώσεις νιτρικών. Σημαντική προσφορά σε άζωτο στα λύματα μπορεί να προκύψει από βιομηχανικά απόβλητα. Τυπικά βιομηχανικά λύματα πλούσια σε άζωτο είναι από βιομηχανίες παραγωγής λιπασμάτων, επεξεργασίας κρεάτων και γάλακτος, διυλιστηρίων καθώς και από ορισμένες χημικές βιομηχανίες.

Στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με τυπικό σύστημα επεξεργασίας, οι απαιτήσεις των μικροοργανισμών σε θρεπτικά για την σύνθεση νέου πρωτοπλάσματος κυμαίνονται από 10 – 20% των ποσοτήτων των θρεπτικών που υπάρχουν στα λύματα. Βάσει της οδηγίας 91/271/ΕΟΚ για τους ευαίσθητους αποδέκτες απαιτείται ελάχιστη απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου κατά 80%, ενώ οι μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις τις εκροής μπορεί να φτάνουν τα 10 mg/L για το άζωτο και μόλις 1mg/L για τον φώσφορο. Είναι λοιπόν κατανοητή η ανάγκη εφαρμογής πρόσθετων φυσικοχημικών και βιολογικών τεχνικών επεξεργασίας για την αποτελεσματική απομάκρυνση των θρεπτικών από τα λύματα.

2.1.1 Απομάκρυνση φωσφόρου

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των φωσφορικών ενώσεων από τα λύματα μπορούν διακρίνονται σε φυσικοχημικές και βιολογικές. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης ολικού φωσφόρου ανάλογα την μέθοδο που χρησιμοποιείται:

Πίνακας 2.1: Μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου και σχετικές αποδόσεις (πηγή: Μαμάης, 1996)

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

2.1.1.1 Χημικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου

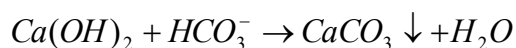
Οι χημικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου από τα λύματα βασίζονται στην δημιουργία ιζημάτων φωσφόρου μετά από την προσθήκη κατάλληλων χημικών κροκιδωτικών και την απομάκρυνσή τους μαζί με την πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια λάσπη ή ακόμα και σε χωριστές δεξαμενές καθίζησης. Τα κυριότερα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του φωσφόρου είναι το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και τα άλατα του αργιλίου (Al) και του σιδήρου (Fe) (WEF, 1998). Με την κροκίδωση απομακρύνονται οι ανόργανες μορφές του φωσφόρου (ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά) από τις οποίες με μεγαλύτερη ευκολία απομακρύνονται τα ορθοφωσφορικά (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$).

Πίνακας 2.2: Πιθανά ιζήματα κατά την διάρκεια της χημικής κατακρήμνισης (πηγή: *Water Environment Federation, 1998*)

Χημικό	Πιθανά ιζήματα
Al (III)	Φωσφορικό αργίλιο $[Al_r(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}]$ Υδροξείδιο του αργιλίου $[Al(OH)_3]$
Fe (II)	Φωσφορικός σίδηρος $[Fe_3(PO_4)_2]$ Υδροξείδιο του σιδήρου $[Fe(OH)_2]$
Fe (III)	Φωσφορικός 3σθενής σίδηρος $[Fe_r(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}]$ Υδροξείδιο του 3σθενούς σιδήρου $[Fe(OH)_3]$
Ca (II)	Φωσφορικό ασβέστιο $[Ca_3(PO_4)_2]$ Hydro apatite $[Ca(OH)(PO_4)_2]$ $[CaHPO_4]$ Ανθρακικό ασβέστιο $[CaCO_3]$

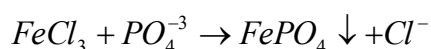
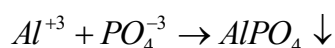
Με την προ-κατακρήμνιση (προσθήκη χημικού κροκιδωτικού στην δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης) το ποσοστό απομάκρυνσης κυμαίνεται από 70 έως 90%. Το πλεονέκτημα της προ-κατακρήμνισης είναι ότι με την προσθήκη κροκιδωτικών υποβοηθείται και η καθίζηση των αιωρούμενων στερεών. Όμως εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας πολυφωσφορικών και οργανικού φωσφόρου, απαιτούνται πολύ μεγάλες ποσότητες κροκιδωτικών σε σχέση με τις αντίστοιχες που απαιτούνται στην δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία. Με την ταυτόχρονη κατακρήμνιση (προσθήκη χημικού κροκιδωτικού στην δεξαμενή αερισμού και αφαίρεση του φωσφόρου μαζί με την περίσσια λάσπη) το ποσοστό κυμαίνεται στα 80-95%. Το πλεονέκτημά της έχει να κάνει με την υποβοήθηση της τελικής καθίζησης ενώ το μειονέκτημά της έγκειται στο γεγονός της έλλειψης θέσης με έντονη ανάμιξη για την αποτελεσματική διάχυση του χημικού στην δεξαμενή. Τέλος, με την μετά-κατακρήμνιση (προσθήκη χημικού κροκιδωτικού μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και αφαίρεση του φωσφόρου σε ξεχωριστή δεξαμενή καθίζησης) το ποσοστό είναι περίπου 95% (Μαμάης, 1996).

Προσθήκη Ασβέστη: Κατά την προσθήκη άσβεστου για την χημική απομάκρυνση φωσφόρου σχηματίζονται κυρίως δύο ιζήματα: το ανθρακικό ασβέστιο και το φωσφορικό ασβέστιο. Για να επιτευχθούν χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου απαιτείται ανύψωση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 10. Σε αυτή τη περιοχή του pH αντιδρά η αλκαλικότητα που περιέχεται στο νερό με τον ασβέστη με αποτέλεσμα την δημιουργία ιζημάτων ανθρακικού ασβεστίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Συνήθως οι ποσότητες ασβέστη που καταναλώνονται σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση είναι πολύ μεγαλύτερες από τις απαιτούμενες για χημική κατακρήμιση φωσφόρου με αποτέλεσμα η δόση του ασβέστη για απομάκρυνση φωσφόρου να υπολογίζεται εμπειρικά ίση με 1.5 φορές την αλκαλικότητα του νερού. Μειονέκτημα σημαντικό που αφορά την χημική προσθήκη ασβέστη είναι η σημαντική αύξηση της πλεονάζουσας ιλύος που σε συνδυασμό με το γεγονός ότι αφυδατώνεται δύσκολα έχει ως αποτέλεσμα την οικονομική επιβάρυνση των διεργασιών επεξεργασίας και διάθεσης της ιλύος (Μαμάης, 1996).

Προσθήκη Αργιλίου ή Σιδήρου (μέταλλα M^{+3}): Η προσθήκη αργιλίου ή σιδήρου για την χημική κατακρήμιση φωσφόρου μπορεί να αναπαρασταθεί με τις παρακάτω απλουστευμένες εξισώσεις:

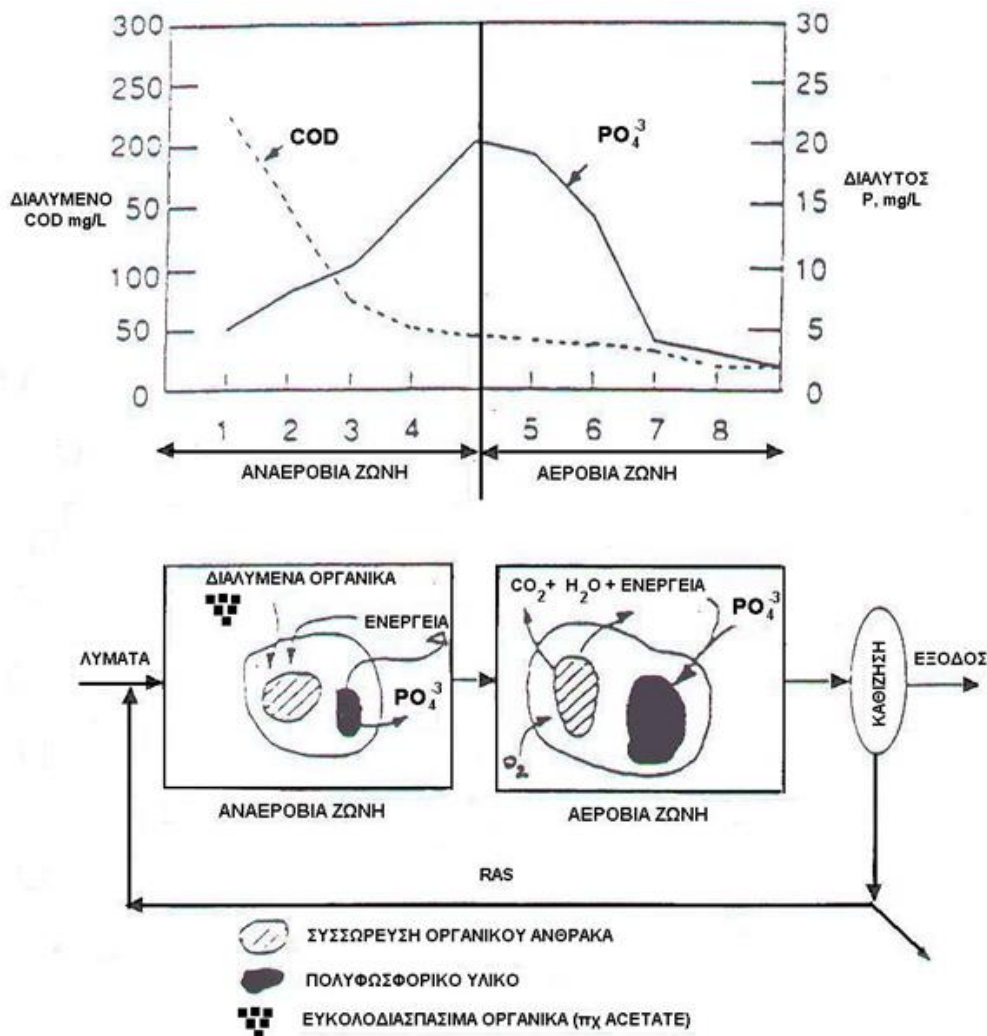


Οι ανωτέρω αντιδράσεις υποδηλώνουν ότι για τη καθίζηση ενός mol φωσφόρου απαιτείται 1 mol Fe ή Al. Στην πράξη πρέπει να υπογραμμιστεί ότι οι απαιτούμενες ποσότητες είναι μεγαλύτερες καθώς τα προστιθέμενα χημικά αντιδρούν και με άλλα ιόντα που βρίσκονται διαλυμένα στα λύματα όπως αλκαλικότητα (HCO_3^-) και υδροξείδια (OH^-). Γενικά ο λόγος των απαιτούμενων χημικών προς την ποσότητα του φωσφόρου που απομακρύνεται αυξάνεται όσο η συγκέντρωση του φωσφόρου στην τελική εκροή μειώνεται. Για παράδειγμα για να επιτευχθεί συγκέντρωση φωσφόρου στην τελική εκροή ίση με 10 mg/L απαιτείται ο λόγος των M^{+3} (mol)/P (mol) να είναι ίσος με 1.2 ενώ για συγκέντρωση φωσφόρου στην τελική εκροή ίση με 0.5 mg/L, ο λόγος απαιτείται να είναι 1.5 (Μαμάης, 1996).

2.1.1.2 Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου

Η αρχή λειτουργίας των συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου στηρίζεται στο ανταγωνιστικό πλεονέκτημα που προσφέρει η ακολουθία αναερόβιων-αερόβιων συνθηκών σε μια κατηγορία αερόβιων βακτηρίων που έχουν την δυνατότητα να αποθηκεύουν φώσφορο ενδοκυτταρικά σε ποσοστό μεγαλύτερο από αυτό που ικανοποιούν τις ανάγκες τους. Αυτά τα βακτήρια ονομάζονται πολυφωσφορικά βακτηρίδια και κάτω από αναερόβιες συνθήκες έχουν την ικανότητα να απορροφούν απλές οργανικές ενώσεις όπως

πτητικά οργανικά οξέα και να τις αποθηκεύουν ενδοκυτταρικά υπό την μορφή οργανικών πολυμερών. Η ενέργεια που απαιτείται για την προσρόφηση αυτών των ουσιών στο εσωτερικό των κυττάρων παράγεται μέσω της υδρόλυσης ενδοκυτταρικών πολυφωσφορικών ενώσεων υψηλής ενέργειας. Έτσι, σε αναερόβιο περιβάλλον τα πολυφωσφορικά βακτήρια εκλύουν φώσφορο με την μορφή ορθοφωσφορικών στο ανάμικτο υγρό και προσλαμβάνουν διαλυτές οργανικές ενώσεις. Στην συνέχεια με την είσοδό τους σε αερόβιες συνθήκες, τα βακτήρια έχοντας προσροφήσει και αποθηκεύσει εις βάρος των υπολοίπων αερόβιων μικροοργανισμών, οξειδώνουν τις αποθηκευμένες οργανικές ενώσεις προς την παραγωγή ενέργειας η οποία χρησιμοποιείται για την σύνθεση κυτταρικού υλικού καθώς και για προσρόφηση και αποθήκευση ορθοφωσφορικών. Η διαδικασία περιγράφεται στην **Εικόνα 2.1** όπου παρατηρείται η αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών στο ανάμικτο υγρό κατά την αναερόβια φάση και η μικρή συγκέντρωσή τους στο τέλος της αερόβιας φάσης.



Εικόνα

2-1: Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (πηγή: Μαμάης 1996 ; Τριδήμας, 2001)

Με την ιλύ που απομακρύνεται από την δεξαμενή τελικής καθίζησης, απομακρύνεται και ένα σημαντικό ποσοστό του φωσφόρου. Η περίσσεια ιλύς ενός συστήματος βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου μπορεί να περιέχει φώσφορο σε συγκεντρώσεις 60-85 gr P/kg VSS, αντί των τυπικών συγκεντρώσεων των 20-25 gr P/ kg VSS. Αντίστοιχα η τυπική απομάκρυνση φωσφόρου, της τάξης του 20-25% των τυπικών συστημάτων χωρίς βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (καθώς ο φώσφορος προσλαμβάνεται μόνο για σύνθεση πρωτοπλάσματος) αυξάνεται σε 80-85% (για αρχικές συγκεντρώσεις φωσφόρου στα λύματα 10-12mg/L), λόγω της πρόσθετης πρόσληψης και αποθήκευσης των πολυφωσφορικών από την βιομάζα (Ανδρεαδάκης, 2015). Η μέθοδος έχει ευρεία εφαρμογή και θεωρείται ιδιαίτερα ελκυστική καθώς ελαχιστοποιεί ή και καταργεί την απαίτηση για κροκιδωτικά, μειώνοντας το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης.

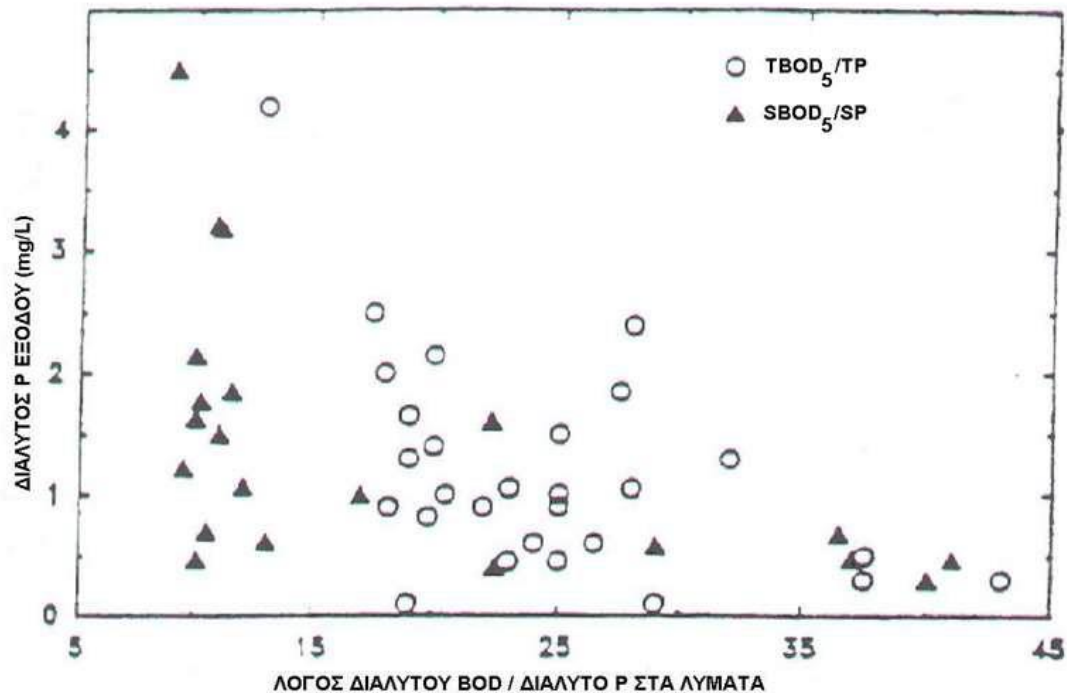
Η επίδραση των εύκολα βιοδιασπάσιμων ενώσεων στον ρυθμό αναερόβιας έκλυσης φωσφόρου και απορρόφησης οργανικού φορτίου φαίνεται στον πίνακα 2.3 που ακολουθεί:

Πίνακας 2.3: Ρυθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και έκλυσης Φωσφόρου (πηγή: Μαμάης, 1996 ; Τριδήμας, 2001)

Οργανική ένωση	Έκλυση P / Απομάκρυνση οργανικής ένωσης (mol/mol)	Ρυθμός απομάκρυνσης COD (mg COD/gVSS-hr)
Οξικό οξύ	1.4 – 1.5	50
Μυρμηκικό οξύ	0.2	4
Προπιονικό οξύ	2.1	50
Προπιονικό – οξικό οξύ (μίγμα 2:1)	1.5	80
Βουτυρικό οξύ	3.7	5
Βαλερικό οξύ	1.8	3.5
Γαλακτικό οξύ	1.9	7
Πρωτοβάθμια λάσπη	0.9	40

Οι παράγοντες που επιδρούν στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου είναι οι εξής (Ανδρεαδάκης, 2015):

- Παρουσία οξειδωτικών στην αναερόβια δεξαμενή: Η παρουσία νιτρωδών, νιτρικών καθώς και διαλυμένου οξυγόνου στην αναερόβια δεξαμενή επιδρά αρνητικά στην απομάκρυνση φωσφόρου καθώς έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της οργανικής τροφής που μπορεί να απορροφηθεί από τα poly P φωσφορικά βακτηρίδια. Βάσει της κινητικής θεωρίας απονιτροποίησης και οξείδωσης οργανικού φορτίου κάθε γραμμάριο νιτρικών απαιτεί περίπου 5.6 gr COD για την αναγωγή του σε αέριο άζωτο ενώ κάθε γραμμάριο οξυγόνου απαιτεί περίπου 2 gr COD. Τα εισερχόμενα στην εγκατάσταση λύματα γενικά δεν εμπεριέχουν διαλυμένο οξυγόνο και νιτρικά καθώς έχει προηγηθεί η κατανάλωσή τους στο δίκτυο. Η προσοχή επικεντρώνεται λοιπόν στην ανακυκλοφορία της ιλύος η οποία εμπεριέχει συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου και νιτρικών.
- Θερμοκρασία: Η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από θερμοκρασιακές μεταβολές εφόσον η ηλικία της ενεργού ιλύος δεν ξεπερνά τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Για ηλικίες ιλύος μεγαλύτερες των 10 ημερών, σημαντική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου παρατηρείται ακόμα και σε θερμοκρασίες έως και 5°C. Μάλιστα λόγω της ψυχοφυλικής φύσης των poly P φωσφορικών βακτηριδίων, σύμφωνα με έρευνες για θερμοκρασίες 5 έως 15°C, στους 5°C η αποφωσφόρωση ήταν 40% μεγαλύτερη. Παρόλα αυτά οι μέγιστοι ρυθμοί βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου έχουν παρατηρηθεί στην περιοχή από 29 έως 35°C. Για υψηλότερες θερμοκρασίες ο ρυθμός απομάκρυνσης φωσφόρου μειώνεται και για θερμοκρασίες πάνω από 41°C, η διαδικασία σταματά.
- Σύσταση των λυμάτων: Σύμφωνα με τον μηχανισμό της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου που περιγράφηκε στα πιο πάνω, η απομάκρυνση φωσφόρου είναι ανάλογη της ποσότητας οργανικής τροφής που απορροφάται από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Ο πιο ακριβής προσδιορισμός του ποσοστού του οργανικού φορτίου των λυμάτων που μπορεί να καταναλωθεί από τα πολυφωσφορικά βακτήρια κάτω από αναερόβιες συνθήκες επιτυγχάνεται με την μέτρηση των εύκολα βιοδιασπασίμων οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα λύματα. Για τον σχεδιασμό χρησιμοποιείται ο λόγος TBOD₅/TP ή SBOD₅/SP. Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 2.1**, για την επίτευξη συγκέντρωσης φωσφόρου στην εκροή κάτω από 1 mg/L, απαιτείται λόγος TBOD₅/TP μεγαλύτερος του 30 με 50 και λόγος SBOD₅/SP μεγαλύτερος από 15 με 20.



Διάγραμμα 2.1: Επίδραση του λόγου $TBOD_5/TP$ και $SBOD_5/SP$ στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (πηγή: Μαμάης, 1996 ; Τριδήμας 2001)

- Αναερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής: Ο αναερόβιος χρόνος παραμονής πρέπει να είναι αρκετός ώστε να μεγιστοποιείται η απομάκρυνση οργανικού φορτίου από πολυφωσφορικά βακτήρια. Ιδιαίτερα μεγάλοι χρόνοι παραμονής μπορεί να έχουν αρνητική επίπτωση στην απομάκρυνση φωσφόρου καθώς έχουν σαν συνέπεια την έκλυση φωσφόρου προς την παραγωγή ενέργειας για την απλή συντήρηση των κυττάρων που δεν συνοδεύεται από απόληψη οργανικών ενώσεων. Έτσι συνήθως οι χρόνοι παραμονής στην αναερόβια ζώνη δεν ξεπερνά τις 2.5 hrs. Ο κρίσιμος παράγοντας που καθορίζει την διάρκεια του αναερόβιου χρόνου παραμονής είναι η σύσταση των λυμάτων που εισρέουν στην δεξαμενή. Εάν οι οργανικές ενώσεις περιέχουν μεγάλο ποσοστό ευκόλως βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων, όπως πτητικά οξέα, ο χρόνος παραμονής είναι πολύ σύντομος ενώ εάν τα λύματα είναι φρέσκα και δεν περιέχουν πτητικά οξέα ο χρόνος παραμονής είναι μεγαλύτερος. Επειδή δεν είναι εύκολο να προσδιορίζεται κάθε φορά η σύσταση των λυμάτων – εάν περιέχουν ευκολοδιασπάσιμες ενώσεις ή όχι, ο εμπειρικός σχεδιασμός της αναερόβιας ζώνης θέλει τον χρόνο παραμονής να είναι 1 – 2 hrs.
- Αερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής: Η βασική λειτουργία της δεξαμενής αερισμού είναι να διαθέτει αρκετό οξυγόνο ώστε να πραγματοποιείται πλήρη οξείδωση του οργανικού φορτίου, απομάκρυνση φωσφόρου και νιτροποίηση. Η δεξαμενή αερισμού είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την αναερόβια ζώνη με αποτέλεσμα να διατίθεται ικανοποιητικός χρόνος για την απορρόφηση του φωσφόρου. Τα στοιχεία από διάφορες μελέτες δείχνουν ότι οι εγκαταστάσεις

βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερη κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Αυτή η μείωση της ζήτησης οξυγόνου αποδίδεται στην σταθεροποίηση μέρους του οργανικού φορτίου στην αναερόβια ζώνη.

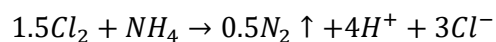
2.1.2 Απομάκρυνση αζώτου

Για την απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα χρησιμοποιούνται φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι. Για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί είναι σημαντικό να είναι γνωστά τα χαρακτηριστικά των λυμάτων, το επιθυμητό τελικό ποσοστό απομάκρυνσης καθώς και η εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων των θρεπτικών. Στον πίνακα 2.1 εμφανίζονται οι συνηθέστερες φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι και διαδικασίες απομάκρυνσης αζώτου καθώς και οι μορφές αζώτου που επηρεάζονται από κάθε μέθοδο (Metcalf and Eddy, 1991)

2.1.2.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης

Η συνηθέστερη φυσικοχημική μέθοδος απομάκρυνσης αζώτου είναι η **απογύμνωση της αμμωνίας** που είναι εφαρμόσιμη όταν το άζωτο βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά στην μορφή της αμμωνίας. Η μέθοδος στηρίζεται στην ανύψωση του pH των λυμάτων, σε υψηλές τιμές της τάξης του 10 και 11 με την προσθήκη ασβέστη. Σε αυτές τις τιμές τα αμμωνιακά ιόντα μετατρέπονται στην αέρια αμμωνία. Στην συνέχεια τα αλκαλικά λύματα περνούν από ειδικούς πύργους απογύμνωσης όπου τα λύματα έρχονται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και η αμμωνία διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Η μέθοδος αυτή αν και πιο οικονομική σε σχέση με άλλες φυσικοχημικές μεθόδους έχει και κάποια μειονεκτήματα όπως η απαίτηση για ταπείνωση της τιμής του pH αφού στην συνέχεια έπεται η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων και το υψηλό pH την αναχαιτίζει, η δημιουργία ιζημάτων CaCO_3 από την προσρόφηση CO_2 από την ατμόσφαιρα που επιλιθώνει τους πύργους και τους αγωγούς τροφοδοσίας, ο κίνδυνος ρύπανσης από ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις της αμμωνίας καθώς και η ευαισθησία της μεθόδου στις μεταβολές της θερμοκρασίας.

Κατά την διαδικασία της **χλωρίωσης** τα λύματα έρχονται σε επαφή με ποσότητες χλωρίου οπότε αντιδρά το αμμωνιακό άζωτο και μετατρέπεται σε ελεύθερο αέριο άζωτο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Αν και απλή, η μέθοδος καθίσταται δαπανηρή εξ αιτίας των πολύ μεγάλων ποσοτήτων χλωρίου που απαιτούνται (7,6 gr Cl ανά 1 gr NH_3).

Με την μέθοδο της **ιοντοανταλλαγής** ορισμένα ιόντα που βρίσκονται στο νερό αντικαθιστούν ιόντα που βρίσκονται σε κάποιο ιοντοανταλλακτικό μέσο. Έτσι τα λύματα

διέρχονται μέσω μιας στήλης που περιέχει κάποιο κατάλληλο ιοντοανταλλακτικό μέσο. Για τα αμμωνιακά ιόντα έχει βρεθεί ότι κατάλληλο μέσο είναι ένας τύπος ζεόλιθου – που είναι μια κατηγορία αργιλοπυριτικών αλάτων. Η αναγέννηση του κορεσθέντος μέσου αποτελεί αρκετά δαπανηρή διαδικασία που σε συνδυασμό με τα προβλήματα που προκαλούνται στην στήλη από την διέλευση κάποιων οργανικών ουσιών, καθιστούν την μέθοδο της ιοντοανταλλαγής οικονομικά ασύμφορη. Η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής είναι σχετικά νέα μέθοδος με μικρή εφαρμογή στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Η συγκεκριμένη μέθοδος συνίσταται μόνο για περιοχές στις οποίες επικρατούν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες με την νιτροποίηση να είναι πρακτικά ανέφικτη και που λόγω της μεγάλης διαλυτότητας της αμμωνίας στο νερό δεν είναι αποτελεσματική η μέθοδος της απογύμνωσης της αμμωνίας (Ανδρεαδάκης, 2015).

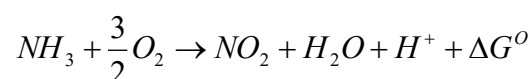
2.1.2.2 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης

Η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου στηρίζεται στις μικροβιακές οδούς μετατροπής του σε αέριο άζωτο που περιλαμβάνουν την νιτροποίηση και απονιτροποίηση, την νιτροδωποίηση και απονιτροδωποίηση και την αυτοτροφική απομάκρυνση (anammox).

Νιτροποίηση/Απονιτροποίηση

Η **νιτροποίηση** είναι η βιολογική μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό άζωτο που συντελείται κυρίως από αυτοτροφικά αλλά και από ετεροτροφικά βακτήρια. Η απαραίτητη ενέργεια για την ανάπτυξη των βακτηρίων παράγεται από την οξείδωση των αμμωνιακών ενώσεων. Σε αντίθεση με τα ετεροτροφικά βακτήρια, η πηγή άνθρακα για τα αυτοτροφικά είναι το διοξείδιο του άνθρακα, για την σύνθεση κυττάρων (Metcalf and Eddy, 1991). Η διαδικασία της νιτροποίησης μπορεί χονδρικά να παρουσιαστεί σε δύο στάδια:

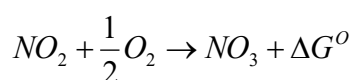
Πρώτο στάδιο:



με $\Delta G^o = -271$ KJ/mole NH_3

Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στο 1^ο στάδιο της διαδικασίας της νιτροποίησης είναι τα: *Nitrosomonas Europea*, *Nitrosomonas monocella* και *Nitrosococcus*.

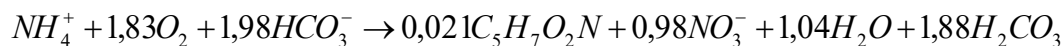
Δεύτερο στάδιο:



με $\Delta G^o = -78$ KJ/mole NH_3

Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στο 2^ο στάδιο της διαδικασίας της νιτροποίησης είναι τα: *Nitrobacter Agilis*, *Nitrobacter Winogradskyi* και *Nitrocystis* (Ανδρεαδάκης, 2005).

Η συνολική αντίδραση της οξείδωσης της αμμωνίας και της σύνθεσης νέων κυττάρων μπορεί να αναπαρασταθεί ως εξής (Metcalf and Eddy, 1991):



Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των νιτροποιητών καθώς και οι κινητικές τους είναι οι ακόλουθοι (Ανδρεαδάκης, 2005; Metcalf and Eddy, 1991).

- Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου

Η ανάπτυξη των νιτροποιητών περιορίζεται από την συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου που βρίσκεται στα λύματα και μπορεί να περιγραφεί από την σχέση Monod:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_S + S}$$

μ : Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

μ_m : Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

S : Συγκέντρωση NH_4 (περιοριστικού παράγοντα)

K_S : Σταθερά κορεσμού

- Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

Η ανάπτυξη των νιτροποιητών επηρεάζεται από την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Η επίδραση αυτή περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση Monod:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{DO}{DO + K_{DO}}$$

μ : Ρυθμός ανάπτυξης

μ_{\max} : Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης

DO : Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

K_{DO} : Σταθερά κορεσμού για οξυγόνο

- Θερμοκρασία

Οι νιτροποιητές είναι αρκετά ευαίσθητοι στην διακύμανση της θερμοκρασίας. Η σχέση Monod που ακολουθεί περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάπτυξη των νιτροποιητών:

$$\mu_{mT} = \mu_{m15} \cdot e^{K(T-15)}$$

μ_{mT} : Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης σε θερμοκρασία T°C

μ_{m15} : Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης σε θερμοκρασία 15°C

T: Θερμοκρασία σε °C

K: Σταθερά

Μελέτες έχουν δείξει ότι η διαδικασία της νιτροποίησης αυξάνεται με εκθετικό βαθμό ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας των λυμάτων. Τα πειράματα έγιναν για ένα εύρος τιμών θερμοκρασίας από 10 έως 30°C (Takai et al, 1997).

- pH

Η τιμή του pH επηρεάζει την ανάπτυξη των νιτροποιητών. Η διαδικασία της νιτροποίησης αναχαιτίζεται σε τιμές pH πάνω από 10 και κάτω από 6. Η κινητική Monod που περιγράφει την επίδραση του pH είναι η ακόλουθη:

$$\mu = \mu_m [1 - 0,833 \cdot (7,2 - pH)]$$

μ : Ρυθμός ανάπτυξης

μ_m : Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης (πρακτικά σταθερός για τιμές pH από 7,2 έως 8)

- Παρουσία τοξικών και άλλων ανασταλτικών ενώσεων

Οι νιτροποιητές είναι πολύ ευαίσθητοι στην παρουσία τοξικών ενώσεων στα λύματα. Από τις πλέον αναχαιτιστικές ουσίες που σταματούν την νιτροποίηση είναι ενώσεις θείου (π.χ. θειουρία) και μετάλλων (π.χ. υδράργυρος). Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 2.2 αρκούν ακόμα και πολύ μικρές συγκεντρώσεις κάποιων ενώσεων για να αναχαιτιστεί η διαδικασία της νιτροποίησης:

Οι ίδιες ουσίες που αναχαιτίζουν την ανάπτυξη των νιτροποιητών και κατά συνέπεια την διαδικασία της νιτροποίησης, δεν αναστέλλουν απαραίτητα και την ανάπτυξη άλλων ομάδων μικροοργανισμών όπως π.χ. των ετεροτροφικών βακτηρίων.

Πίνακας 2.4: Ενώσεις αναχαιτιστικές της νιτροποίησης(πηγή: *Water Environment Federation, 1998 ; Τριδήμας, 2001*)

Ένωση	Συγκέντρωση (mg/L)
4-Aminophinol	0,07
2-Bromophenol	0,35
3-Chlophenol	0,20
2,3-Diclchlorophenol	0,61
Flavonoids	0,01
Lead	0,5
Mercury	0,05
Methyl-thiourea	0,45
Phenolic acids	0,01
Tannin	0,01
Thiamine	0,53
Thiourea	1

Η **απονιτροποίηση** είναι η διαδικασία κατά την οποία αφαιρείται το νιτρικό άζωτο από τα λύματα. Τελείται από ειδικά απονιτροποιητικά βακτήρια, που χρησιμοποιούν ως δότη ηλεκτρονίων την οργανική ύλη και ως δέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά, σε απουσία μοριακού οξυγόνου. Οι απονιτροποιητικοί οργανισμοί που βρίσκονται στα λύματα περιλαμβάνουν τα είδη: *Acinetobacter*, *Ahromobacter*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Mikrococcus*, *Basillus*, *Pseudomonas*, *Proteus*.

Η νιτροποίηση διακρίνεται σε δύο τύπους:

1. Απονιτροποίηση για βιοσύνθεση: Διάφοροι μικροοργανισμοί (άλγη, μύκητες, κα) έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιούν τα νιτρικά αντί της αμμωνίας ως πηγή αζώτου για την παραγωγή βιομάζας. Για την αναγωγή των νιτρικών σε αμμωνία χρησιμοποιούνται διάφορα ένζυμα που η δράση τους αναχαιτίζεται παρουσία αμμωνίας ή κάποιας μορφής οργανικού αζώτου. Τα βιοχημικά στάδια που ακολουθούνται κατά την διαδικασία της αφομοίωσης των νιτρικών για σύνθεση είναι τα εξής: $NO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow \dots \rightarrow NH_2OH \rightarrow N_{(οργαν)}$. Η διαδικασία δεν αναχαιτίζεται παρουσία οξυγόνου

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

Κατά το σχεδιασμό συστημάτων απονιτροποίησης βασική προϋπόθεση είναι η παροχή ικανοποιητικής ποσότητας οργανικού άνθρακα για την μετατροπή του νιτρικού αζώτου σε αέριο άζωτο. Η επιλογή της πηγής άνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί στην απονιτροποίηση εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Μαμάης, 1996):

- Διαθεσιμότητα της πηγής άνθρακα
- Ρυθμός αντίδρασης
- Κόστος της οργανικής ύλης

Προφανώς η ιδανική τροφή για την απονιτροποίηση θα ήταν μια τροφή η οποία θα είχε χαμηλό συντελεστή παραγωγής βιομάζας, θα προκαλούσε υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης απονιτροποιητών και θα είχε χαμηλό κόστος.

Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα απονιτροποίησης είναι ο βαθμός βιοδιασπασιμότητας των οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα λύματα. Οργανικές ενώσεις όπως πτητικά λιπαρά οξέα, αμινοξέα, υδατάνθρακες και αλκοόλες εάν χρησιμοποιηθούν ως τροφή δίνουν υψηλότερους ρυθμούς απονιτροποίησης, ενώ πολύπλοκες ενώσεις όπως κολλοειδή και σωματιδιακές ενώσεις δίνουν πολύ χαμηλότερους ρυθμούς απονιτροποίησης. Ο χαμηλότερος ρυθμός απονιτροποίησης παρουσιάζεται σε συνθήκες έλλειψης τροφής που αντιστοιχεί στην ανοξική ενδογενή αναπνοή. Για τα λύματα απαιτούνται 4-5 mg COD/ mg NO_3-N (Ανδρεαδάκης, 2005).

Για την επίδραση της τροφής στην απονιτροποίηση, οι Constantin και Fick, διαπίστωσαν ότι η ανάπτυξη των μικροοργανισμών ήταν μεγαλύτερη χρησιμοποιώντας αιθανόλη ως υπόστρωμα ενώ τα οξικό οξύ έδινε υψηλότερες ταχύτητες απονιτροποίησης (Constantin and Fick, 1997).

Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου στην ανοξική δεξαμενή μπορεί να αναχαιτίσει την διαδικασία της απονιτροποίησης γιατί οι περισσότεροι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί επιλέγουν το οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων παρά το νιτρικό άζωτο. Συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου μεγαλύτερες των 0,5 mg/L μπορούν να μειώσουν σημαντικά την διαδικασία της απονιτροποίησης (Μαμάης, 1996).

Οι κινητικές της απονιτροποίησης μπορούν να περιγραφούν από την κινητική Monod:

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

μ : Ρυθμός ανάπτυξης απονιτροποιητών

μ_{\max} : Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης απονιτροποιητών

S_1 : Συγκέντρωση οργανικού άνθρακα

S_2 : Συγκέντρωση νιτρικών

K_{S1} : Σταθερά εξαρτημένη από τον τύπο της πηγής άνθρακα που χρησιμοποιείται. Όσο πιο εύκολα βιοδιασπάσιμη είναι η οργανική ύλη, τόσο το K_{S1} θα τείνει στο 0. Για την μεθανόλη π.χ το $K_{S1}=0,15$ mg/L.

K_{S2} : Συντελεστής κορεσμού για τα νιτρικά, ο οποίος είναι πολύ μικρός (0,1 – 0,2 mg/L)

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

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

Νιτρωδοποίηση/Απονιτρωδοποίηση

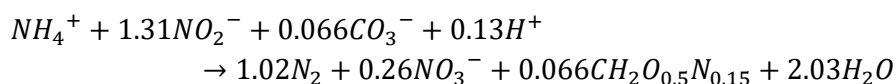
Η μερική νιτροποίηση η αλλιώς νιτρωδοποίηση και η απονιτρωδοποίηση αποτελεί εναλλακτική μέθοδο απομάκρυνσης του αζώτου κατά την οποία παρακάμπτεται το στάδιο της νιτριοποίησης. Η μέθοδος προϋποθέτει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη (AOB) και την παράλληλη αναχαίτιση των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB), κάτι που επιτυγχάνεται με την κατάλληλη ρύθμιση παραγόντων όπως ο χρόνος παραμονής στερεών, το διαλυμένο οξυγόνο, η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, η συσσώρευση νιτρωδών κ.α. (Blackburne et al., 2008).

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι οι περιορισμένες ενεργειακές απαιτήσεις σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα λόγω των μικρότερων απαιτήσεων σε οξυγόνο, η παραγωγή μικρότερων όγκων βιομάζας καθώς και η επίτευξη ταχύτερων κινητικών ανάπτυξης (Gustavsson, 2010). Τα κύρια μειονεκτήματα είναι η δυσκολία αναχαίτισης των

νιτρικοποιητικών βακτηρίων ενώ έχει αναφερθεί και η πιθανότητα δημιουργίας τοξικότητας από τη συσσώρευση των νιτρωδών (Blackburne et al., 2008).

Αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου (ANNAMOX)

Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (Anaerobic AMMonia Oxidation) αποτελεί μια διεργασία απομάκρυνσης του αζώτου που πραγματοποιείται από αυτοτροφικά βακτήρια της ομάδας των *Planctomycetes*, γνωστά και ως *Anammox*. Τα βακτήρια αυτά οξειδώνουν την αμμωνία χρησιμοποιώντας ως αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρώδη προς αέριο άζωτο και νιτρικά ιόντα. Οι De Pra et al. (2016) έχουν προτείνει την ακόλουθη στοιχειομετρία:



Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι οι κατά πολύ μειωμένες απαιτήσεις σε οξυγόνο, που απαιτείται μόνο για την νιτρωδοποίηση ενός τμήματος μόνο του αμμωνιακού αζώτου. Επιπλέον δεν απαιτείται η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα με αποτέλεσμα οι απαιτήσεις σε οργανικό άνθρακα να είναι μόλις στο 15% της αντίστοιχης απαίτησης ενός συμβατικού συστήματος νιτροποίησης/απονιτροποίησης (De Pra et al., 2016). Το κύριο μειονέκτημα της διεργασίας είναι οι πολύ αργοί ρυθμοί ανάπτυξης των *Anammox* βακτηρίων. Ακόμα είναι πιθανό, μεγάλες συγκεντρώσεις νιτρωδών να είναι τοξικές για αυτά (Lotti et al., 2012).

Μια άλλη προχωρημένη διεργασία για την απομάκρυνση του αζώτου είναι ο συνδιασμός της μερικής νιτροποίησης και της *Anammox* σε ένα μόνο αντιδραστήρα υπό συνθήκες αερισμού. Το σύστημα είναι γνωστό ως CANON (Complete Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite) και όπως υποδηλώνει η ονομασία του, επιτυγχάνει την πλήρως αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου μέσω των νιτρωδών.

2.2 Αναερόβια χώνευση πρωτοβάθμιας ύλης

2.2.1 Γενικά

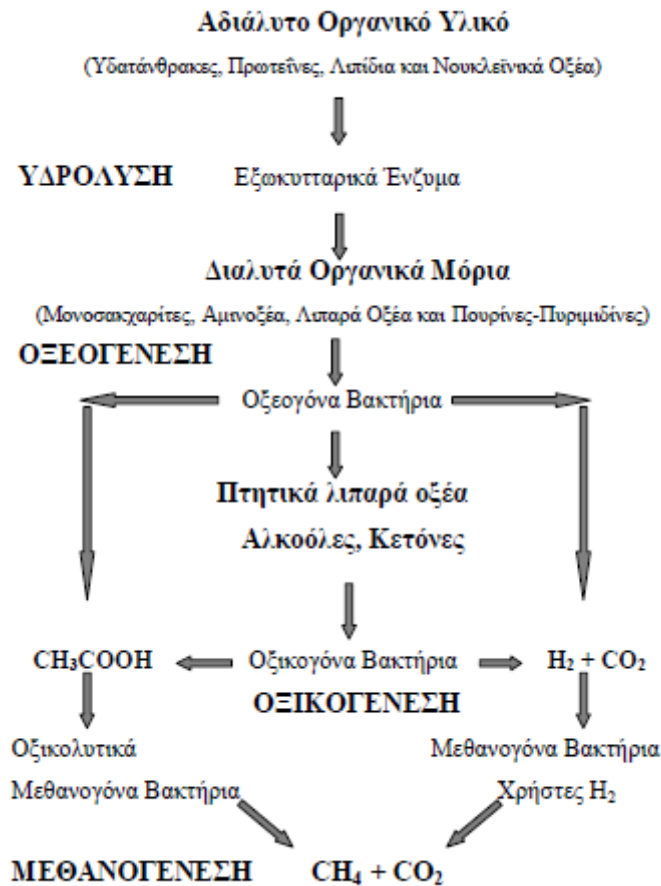
Το σύνολο των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιείται στο εσωτερικό του κυττάρου των μικροοργανισμών ονομάζεται μεταβολισμός. Οι αντιδράσεις αυτές διακρίνονται στις καταβολικές μέσω των οποίων πολύπλοκες οργανικές ενώσεις (υποστρώματα) διασπώνται σε απλούστερες ενώσεις (προϊόντα) με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας και στις αναβολικές, μέσω των οποίων γίνεται σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού από απλούστερες χημικές ενώσεις με ταυτόχρονη κατανάλωση ενέργειας. Για την πραγματοποίηση των καταβολικών αντιδράσεων απαιτείται η παρουσία κατάλληλου αποδέκτη ηλεκτρονίων. Όταν ο αποδέκτης είναι το οξυγόνο, το οποίο αποτελεί και τον ισχυρότερο οξειδωτικό παράγοντα στη φύση, η μεταφορά των ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα ονομάζεται αερόβια αναπνοή και το περιβάλλον στο οποίο το οξυγόνο είναι διαθέσιμο, αερόβιο. Απουσία οξυγόνου, λιγότερο οξειδωτικές ουσίες όπως NO_3^- , SO_4^{2-} και S^0 χρησιμοποιούνται για την καταβολική διαδικασία. Όταν το οξυγόνο είναι παρόν μόνο στην δεσμευμένη μορφή των νιτρικών, οι συνθήκες χαρακτηρίζονται ως ανοξικές, ενώ όταν το οξυγόνο απουσιάζει και σε αυτή τη μορφή, οι συνθήκες θεωρούνται αναερόβιες.

2.2.2 Περιγραφή των βασικών διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης

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. Η υδρόλυση γενικά θεωρείται το ρυθμιστικό βήμα των αναερόβιων διεργασιών (Ge et al., 2011). 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 (Li et 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 εξωκυτταρικών ενζύμων σε αμινοξέα, σάκχαρα και λιπαρά οξέα (LongChainFattyAcids, LCFA) αντίστοιχα. Στη φάση της οξικογένεσης, τα προϊόντα της υδρόλυσης υφίστανται ζύμωση με αποτέλεσμα την παραγωγή πτητικών

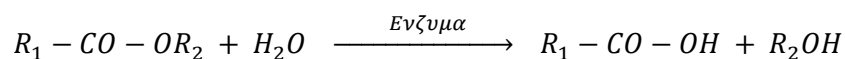
οξέων. Ακολουθεί η φάση της οξικογένεσης, όπου μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα καθώς και πτητικά λιπαρά οξέα (εκτός από οξικό οξύ) αποσυντίθενται μέσω της β- οξείδωσης. Κατά το τελευταίο στάδιο παράγεται μεθάνιο (Mamais et al., 2000, Brinch et al., 1994). Σημειώνεται ότι, αν και τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης φαίνονται να πραγματοποιούνται διαδοχικά, είναι δυνατό να λαμβάνουν χώρα και συνεργατικά (Mackenzie, 2010).



Εικόνα 2-2: Περιγραφή αναερόβιων διεργασιών

2.2.2.1 Υδρόλυση

Η υδρόλυση αποτελεί το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης κατά την οποία οι μικροοργανισμοί διασπούν σύνθετες μεγαλομοριακές ενώσεις (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια) προς τα απλούστερα μονομερή τους (σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα). Υπεύθυνα για αυτή τη διεργασία είναι τα υδρολυτικά βακτήρια τα οποία διαθέτουν κατάλληλο οπλοστάσιο ενζύμων (π.χ. αμυλάσες, πρωτεάσες και λιπάσες) για την διάσπαση των χημικών δεσμών των μεγαλομορίων με την προσθήκη νερού.



Γενικός μηχανισμός για μια αντίδραση υδρόλυσης

Η διαλυτοποίηση των οργανικών σωματιδίων προς διαλυτά πολυμερή και στη συνέχεια προς διμερή ή μονομερή απαιτείται για την εισροή του οργανικού υλικού μέσω της κυτταρικής μεμβράνης των μικροοργανισμών καθώς η κυτταρική τους μεμβράνη είναι αδιαπέραστη για τα παραπάνω. Έτσι η υδρόλυση αποτελεί σημαντική οδός για τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Η υδρόλυση ευνοείται θερμοδυναμικά με την δράση ενζύμων, τις υδρολάσες, τα οποία δρουν είτε εξωκυτταρικά, είτε εσωκυτταρικά για μικρότερες διμερείς ενώσεις (πχ: λακτόζη).

Πίνακας 2.5: Γενική κατάταξη των κυριότερων υδρολυτικών ενζύμων (πηγή:Κάλφας, 2007)

Ένζυμα	Υπόστρωμα	Προϊόν υδρόλυσης
<u>Εστεράσες</u>		
Λιπάσες	Γλυκερίδια (λίπη)	Γλυκερόλη & λιπαρά οξέα
<u>Φωσφατάσες</u>		
Λεκιθινάση	Λεκιθίνη	Χολίνη, Φωσφορικό οξύ & λίπος
Εστεράση πηκτίνης	Μεθυλεστέρας πηκτίνης	Μεθανόλη & Πολυγαλακτουρονικό οξύ
<u>Υδρολάσες υδατανθράκων</u>		
Φρουκτοσιδάση	Σακχαρόζη	Φρουκτόζη & Γλυκόζη
α-γλυκοσιδάση	Μαλτόζη	Γλυκόζη
β-γλυκοσιδάση	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη
β-γαλακτοσιδάση	Λακτόζη	Γαλακτόζη & Γλυκόζη
Αμυλάσες	Άμυλο	Μαλτόζη ή γλυκόζη & μαλτοολιγосακχαρίδια
Κυτταρινάση	Πολυγαλακτουρονικό οξύ	Γαλακτουρονικό οξύ
<u>Υδρολάσες αζωτούχων ενώσεων</u>		
Πρωτεάσες ή πεπτιδάσες	Πρωτεΐνες	
Ενδοπεπτιδάσες	Μέσο πρωτεϊνών	πεπτίδια
Εξωπεπτιδάσες	Άκρα πρωτεϊνών	αμινοξέα
Αμινοπεπτιδάσες	Άκρο πρωτεϊνών ή πεπτιδίων	αμινοξέα
Καρβοξυπεπτιδάσες	Καρβοξυλομάδα (COOH) τελικό άκρο πρωτεϊνών ή πεπτιδίων	αμινοξέα

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. 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 υδρογόνου (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. Οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια ορίζονται ως μεγαλομοριακές αδιάλυτες ενώσεις, αποτελούμενες από επαναλαμβανόμενες απλές μονάδες, τα μονομερή, 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 πολυπεπίδια 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 μακριάς αλυσίδας (LongChainFattyAcids, 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 του 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 and Ferguson, 1981). Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα η φάση της αναερόβιας υδρόλυσης ιλύος αποτελεί το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος και στην συνέχεια ακολουθεί η οξυγένεση και τέλος η μεθανογένεση (Metcalf and Eddy, 1991). Ακόμα, σύμφωνα με τα προηγούμενα, η παραγωγή μεθανίου αρχίζει ταυτόχρονα με την υδρόλυση της ιλύος αλλά οι παραγόμενες ποσότητες είναι πολύ μικρές και αυτή η παραγωγή οφείλεται στη χρησιμοποίηση του υδρογόνου που παράγεται κατά την ζύμωση των υδατανθράκων και των πρωτεϊνών σε πτητικά λιπαρά οξέα (Eastman and Ferguson, 1981). Στην συνέχεια του κεφαλαίου θα περιγραφούν αναλυτικά τα στάδια της αναερόβιας υδρόλυσης της ιλύος καθώς αυτή αποτελεί και το ερευνητικό αντικείμενο της παρούσης εργασίας. Τα περισσότερα συστατικά των ιλύων των λυμάτων είναι αδιάλυτα σε σωματιδιακή μορφή και επομένως δεν είναι σε μορφή που μπορεί να αφομοιωθεί από τα βακτηρίδια. Επομένως τα αδιάλυτα οργανικά πρέπει να διαλυτοποιηθούν ενώ τα διαλυτά μεγάλου μεγέθους μόρια πρέπει να απλοποιηθούν ώστε να διευκολύνεται η μεταφορά τους μέσω της περικυτταρικής μεμβράνης των βακτηριδίων. Οι παραπάνω διεργασίες της διαλυτοποίησης των αδιάλυτων μορίων και της απλοποίησης (μείωσης) του μοριακού βάρους των μεγαλομορίων είναι υδρολυτικής φύσης και καταλύονται από ένζυμα που απελευθερώνουν τα βακτηρίδια. Τα απλοποιημένα μόρια που προκύπτουν χρησιμοποιούνται από τα βακτήρια ως πηγή ενέργειας και τροφής ώστε να τελέσουν τις ζυμώσεις.

2.2.2.2 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 πτητικά λιπαρά οξέα, των οποίων τα μόρια αποτελούνται από 2 έως 5 άτομα άνθρακα (Chen et al., 2007). Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα κύρια οξέα που προκύπτουν κατά το στάδιο της οξεογένεσης.

Πίνακας 2.6: Κύρια οξέα και αλκοόλες που παράγονται στο δεύτερο στάδιο (Πηγή: Αντωνίου, 2008).

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

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VolatileFattyAcids), γνωστά και ως λιπαρά οξέα μικρής αλυσίδας (ShortChainFattyAcids), 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).

Τα 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 αλδεΐδων. 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 μεθανογόνα βακτήρια, τα οποία δρουν κατά το τρίτο στάδιο. Ορισμένα από τα λιπαρά οξέα, οι αλκοόλες και άλλες οργανικές ενώσεις δύνανται να χρησιμοποιηθούν από τα μεθανοβακτήρια 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.

2.2.2.3 Μεθανογένεση

Κατά το στάδιο της μεθανογένεσης παράγεται βιοαέριο το οποίο αποτελείται από 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. Οι υδρογονοτροφικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το υδρογόνο, του οποίου η συγκέντρωση κατά την υδρογονοτροφική μεθανογένεση διατηρείται 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 παραγόμενο, 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., 2007).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι η παραγωγή μιας εύκολα βιοδιασπασίμης 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 ορισμένη ομάδα μικροοργανισμών, εφόσον οξικοτροφικοί και υδρογονοτροφικοί μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται με διαφορετικό ρυθμό (Li et al., 2009). Με ρύθμιση του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας καθίσταται εφικτός ο περιορισμός της αναερόβιας χώνευσης στα στάδια της υδρόλυσης και της οξικογένεσης, με τις περιλαμβανόμενες διεργασίες να περιγράφονται από τους όρους υδρόλυση ή/και αναερόβια ζύμωση (Hatziconstantinou et al., 1996). Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι αντίστοιχες αντιδράσεις υδρόλυσης της αιθανόλης, του προπιονικού και του βουτυρικού οξέος σε οξικό οξύ, με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου.

2.2.3 Μικροβιολογία αναερόβιας υδρόλυσης

Οι βακτηριακοί πληθυσμοί που δρουν για την τέλεση της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας λάσπης μπορούν να διακριθούν στις εξής δύο ομάδες:

- Υδρολυτικά και οξυγενή βακτήρια
- Οξικογενή βακτήρια και παραγωγούς υδρογόνου

Και οι δύο αυτές ομάδες αποτελούν μη-μεθανογενή βακτήρια. Τα βακτήρια αυτά αποτελούνται τόσο από αναερόβια όσο και από επαμφοτερίζοντα βακτηρίδια και παρά τις μέχρι πρόσφατα θεωρήσεις, οι σύγχρονες έρευνες δείχνουν ότι οι πληθυσμοί των αναερόβιων βακτηριδίων είναι μέχρι και 100 φορές μεγαλύτεροι από αυτούς των επαμφοτεριζόντων. Παρόλα αυτά ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στους αντιδραστήρες ο αριθμός των επαμφοτεριζόντων μπορεί να αυξηθεί σημαντικά (μετά π.χ. από ένα σοκ φορτίσεως ευκολοδιασπασίμο COD).

Πίνακας 2.7: Βακτηριακές ομάδες που τελούν την αναερόβια υδρόλυση ιλύος (Πηγή: Τριδήμας, 2001)

Βακτηριακές ομάδες	Αναγόμενη ουσία	Προϊόντα ζύμωσης
1. Υδρολυτικά και οξυγενή βακτήρια		
Αερόβια		
<i>Pseudomonas</i> <i>Micrococcus</i>	Άμυλο	Λακτόζη
Αναερόβια		
<i>Clostridia</i> <i>Ruminococcus</i> <i>Bacteroides</i> <i>Butyrivibrio</i>	Κυτταρίνη, κελλοβιόζη, ημικελολοθόζη, πηκτίνη, άμυλο	Ηλεκτρικό οξύ, οξικό οξύ, αιθανόλη, υδρογόνο, φορμικό οξύ, βοθηρικό οξύ, καλτόζη
<i>Megasphaera</i> <i>Selenomonas</i>	Λακτόζη, γλυκόζη, άλλα σάκχαρα	Διακλαδιζόμενα πτητικά οργανικά οξέα, υδρογόνο, οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, λακτόζη
<i>Desulfovibrio</i> <i>Bifidobacteria</i> <i>Propinibacterium</i> <i>Peptostreptococcus</i> <i>Anaerovibrio</i>	Λακτόζη, πρωτεΐνες, αμινοξέα, malate, λιπίδια	Υδρογόνο, οξικό οξύ, πτητικά οργανικά οξέα
Καλλιεργήσιμοι Βάκιλοι		
<i>Streptococcus</i> <i>Lactobacillus</i> <i>Escherichia</i>	Άμυλο, μαλτόζη, διάφορα σάκχαρα	Λακτόζη, οξικό οξύ
2. Οξικογενή βακτήρια		
"S" micro-organism	Λιπαρά οξέα, ουδέτερα προϊόντα	Οξικό οξύ
<i>Syntrophobacter Wolinii</i> <i>Syntrophomonas Wolfii</i>	Μονοκαρβονικά (C ₄ , C ₈) λιπαρά οξέα	
<i>Selenomonas</i> <i>Clostridium</i>	Λιπαρά οξέα, σάκχαρα	
<i>Clostridium Axeticum</i> <i>Clostridium Formicoaceticum</i> <i>Clostr. Thermoautotrophicum</i> <i>Acetobacterium wodii</i>	Διοξειδίο του άνθρακα, υδρογόνο	

2.2.4 Παράγοντες που επιρεάζουν την αναερόβια υδρόλυση

2.2.4.1 Επίδραση 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, η ρύθμιση του pH μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες αποδόσεις όσον αφορά την παραγωγή διαλυτού COD (Canziani et al., 1995). Σύμφωνα με τα συμπεράσματα των ερευνών των Chen et al. (2007), η απόδοση της υδρόλυσης και της οξογένεσης της ενεργού ιλύος επηρεάζεται από το pH. Τόσο σε όξινο pH (pH= 4- 5) όσο και σε αλκαλικό pH (pH= 9- 11) παρατηρήθηκε βελτίωση της συγκέντρωσης διαλυτού COD. 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. Περεταίρω έρευνες έδειξαν ότι η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, στα στάδια της υδρόλυσης και οξογένεσης της ιλύος, επίσης επηρεάζεται από την τιμή του pH. Αύξηση του pH σε τιμές των 8-11 δύναται να αυξήσει σημαντικά την παραγωγή VFAs. Ακόμα, στα πλαίσια της ίδιας έρευνας, διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις τιμές του pH που εξετάστηκαν, το οξικό, προπιονικό και ισοβαλερικό οξύ ήταν τα κύρια παραγόμενα VFAs. Οι Ahn και Sreese (2006) εστίασαν τις έρευνές τους στην επίδραση του pH, για τιμές από 7-11, σε θερμοφίλες και μεσόφιλες συνθήκες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ερευνών, υπό αλκαλικές συνθήκες σημειώθηκε αύξηση της διαλυτότητας του οργανικού υλικού στην πρωτοβάθμια ιλύ. 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 and Sreese, 2006 ; Cokgor et al., 2009).

Οι Cokgor et al. (2009) υπέδειξαν ότι η ρύθμιση του pH δύναται να επηρεάσει αρνητικά την οξογένεση, 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 τη 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.

2.2.4.2 Επίδραση θερμοκρασίας

Η εξίσωση Arrhenius περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας στην υδρόλυση και την παραγωγή οξέων (Hey, 2013). Οι Veeken και Hamelers (1999) μελέτησαν την κινητική της υδρόλυσης για 6 διαφορετικά βιοαπόβλητα. Η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης εκτιμήθηκε στα 64 ± 14 kJ/mol, τιμή που θεωρείται ενδεικτική της ενζυματικής κινητικής. Για την πρωτοβάθμια λάσπη, οι Ferreiro and Soto (2003) υπολόγισαν την ενέργεια ενεργοποίησης στα 42.38 kJ/mol, ενώ οι Siegrist et al. (2002) εκτίμησαν την ενέργεια ενεργοποίησης των 62.7 kJ/mol για την υδρόλυση της ενεργού ιλύος.

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 and 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%. 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.

2.2.4.3 Επίδραση ποιότητας ιλύος

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.

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. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δύο πρωτοβάθμιες ιλύες με διαφορετική προέλευση και παρατήρησαν ότι στην ιλύ με τη χαμηλότερη συγκέντρωση (της τάξεως των 7.4 gr/L) επικράτούσε σε μεγαλύτερο ποσοστό το οξικό οξύ (48% του συνόλου VFAs) ενώ σε ιλύ συγκέντρωσης 28 gr VSS/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, 2014). Αξίζει να αναφερθεί ότι οι Ahn και Speece (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.

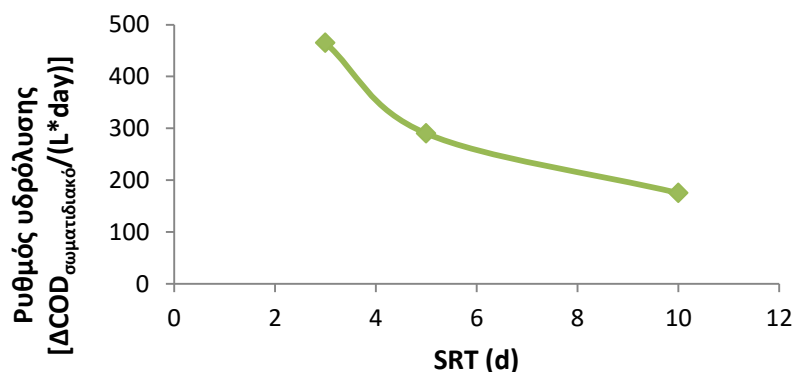
Όσον αφορά τον τύπο της ιλύος, η πρωτοβάθμιας ιλύς αποδεικνύεται να αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή σε σχέση με τη δευτεροβάθμια ιλύ ή ένα μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, για τη μέγιστη παραγωγή VFAs (Ucisik and Henze, 2008). Η υψηλότερη παραγωγή VFAs αποδίδεται κυρίως στη διαφορετική φύση 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 βιοδιασπώσιμη, υπό τις συμβατικές συνθήκες διεξαγωγής των διεργασιών.

2.2.4.4 Επίδραση χρόνου παραμονής στερεών

Ο χρόνος παραμονής στερεών (Solid 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. Οι Elefsiniotis και Oldham (1994) 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 Aih και Sreece (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).

Συγχρόνως, η υδρόλυση των σωματιδίων επιδρά στην καθίζηση, με την εφαρμογή υψηλού χρόνου παραμονής να την επηρεάζει αρνητικά, 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 για θερμοκρασίες των 25°C και 35°C. Στον αντίποδα, οι Ji et al. (2010) διαπίστωσαν ότι ο χρόνος παραμονής στερεών των 6 ημερών εξασφαλίζει τη μέγιστη διαλυτοποίηση των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων. Οι έρευνες των Gomes 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 (αύξηση του ποσοστού παραγωγής κατά 5%).

Η επίδραση της αύξησης του χρόνου παραμονής στο ρυθμό υδρόλυσης, με βάση τα αποτελέσματα των Ristow et al. (2005) φαίνεται στο **Διάγραμμα 2.2**.



Διάγραμμα 2.2: 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 ύλης 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 και φωσφόρου. 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 (HRT) συγχρόνως με το χρόνο παραμονής στερεών (SRT) και το ποσοστό της ύλης 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).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 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 την σύστασή του τον Οκτώβρη του 2016 έως και την ολοκλήρωση των τελευταίων αναλύσεων τον Απρίλιο του 2017.

Το σύστημα υδρόλυσης αποτελούσε μια γυάλινη κωνική φιάλη, λειτουργικού όγκου 2 λίτρων με αεροστεγές κλείσιμο από πώμα Teflon. Η επίτευξη συνθηκών πλήρους μίξης γινόταν μέσω μηχανικού αναδευτήρα συνεχούς λειτουργίας στα 200 rpm περίπου. Η προπέλα του αναδευτήρα ερχόταν σε επαφή με την ιλύ διαμέσου μικρής οπής στο πώμα της φιάλης. Η έναρξη του χωνευτή έγινε την 1^η Οκτώβρη του 2016 με μίγμα παχυμένης και πρωτοβάθμιας ιλύος κατά αναλογία 1:1 κατ' όγκο, από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ) και η λειτουργία του τερματίστηκε στις 4 Απριλίου του 2017 με την συμπλήρωση των τελευταίων αποτελεσμάτων. Η τροφοδοσία του χωνευτή γινόταν καθημερινά με ιλύ από το ΚΕΛΨ που λαμβανόταν σε εβδομαδιαία βάση και διατηρούνταν σε θερμοκρασία περίπου 5°C σε ψυγείο εντός του εργαστηρίου.

3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά χαρακτηριστικά

Για την διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος, εξετάστηκαν δύο θερμοκρασίες λειτουργίας του συστήματος: 30°C και 13.5°C. Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση ενδεχόμενης μεθανογένεσης, για τους 30°C το σύστημα λειτούργησε για δύο χρόνους παραμονής: 2 και 4 ημερών. Ο χρόνος παραμονής για την θερμοκρασία των 13.5°C ήταν 2 ημέρες. Σε κάθε περίπτωση, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν ίδιος με τον χρόνο παραμονής στερεών. Έτσι διακρίθηκαν 3 φάσεις λειτουργίας, τα χαρακτηριστικά των οποίων καταγράφονται στον **Πίνακα 3.1**.

Πίνακας 3.1: Λειτουργικά χαρακτηριστικά των τριών φάσεων λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	Περίοδος	Διάρκεια (Ημέρες)	Χρόνος Παραμονής Στερεών (Ημέρες)	Θερμοκρασία (°C)
1η	01/10/2016-06/12/2016	66	4	30
2η	06/12/2016-06/01/2017	32	2	30
3η	01/02/2017-04/04/2017	63	2	13.5

Για την πρώτη και δεύτερη φάση λειτουργίας, ο χωνευτής ήταν τοποθετημένος σε θερμαινόμενο λουτρό με ενσωματωμένο θερμοστάτη για την διατήρηση της θερμοκρασίας στους 30°C. Για την τρίτη φάση λειτουργίας, ο χωνευτής τοποθετήθηκε σε λουτρό ψύξης και η θερμοκρασία του διατηρούταν στους 13.5°C μέσω θερμοστάτη.



Εικόνα 3-1: Εργαστηριακή διάταξη κατά την πρώτη και δεύτερη φάση λειτουργίας



Εικόνα 3-2: Εργαστηριακή διάταξη κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

Για την επίτευξη του χρόνου παραμονής των τεσσάρων ημερών κατά την πρώτη φάση λειτουργίας, γινόταν καθημερινά αφαίρεση 0.5 λίτρου υδρολυμένης ιλύος και τροφοδοσία ίσης ποσότητας από την ανεπεξέργαστη λάσπη του ΚΕΛΨ. Για την λειτουργία του συστήματος στον χρόνο παραμονής των 2 ημερών κατά την δεύτερη και τρίτη φάση λειτουργίας, η ιλύς που αφαιρούταν και τροφοδοτούταν καθημερινά στον χωνευτή ήταν 1 λίτρο.

$$HRT = SRT = \frac{V}{Q}$$

όπου $V=2L$ και $Q=0.5L$ για $HRT=SRT=4d$, $Q=1L$ για $HRT=SRT=2d$

Σημειώνεται ότι για την δεύτερη και τρίτη φάση λειτουργίας, με την παραλαβή της ιλύος από το ΚΕΛΨ ακολουθούσε η ομογενοποίηση της με την χρήση μπλέντερ του εργαστηρίου που φαίνεται στην εικόνα. Η ομογενοποίηση κρίθηκε απαραίτητη για την λήψη ακριβέστερων μετρήσεων ολικού COD, VS και TS που απαιτεί η σύγκριση των αποτελεσμάτων της δεύτερης και τρίτης φάσης.



Εικόνα 3-3: Μπλέντερ ομογενοποίησης πρωτοβάθμιας ιλύος

3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Οι αναλύσεις των παραμέτρων που εξετάστηκαν πραγματοποιούνταν στην τροφοδοσία του χωνευτή, δηλαδή την πρωτοβάθμια ιλύ μετά την ομογενοποίησή της και στην εκροή του χωνευτή, δηλαδή την υδρολυμένη λάσπη. Με εξαίρεση το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής της εκροής που μετριοούνταν καθημερινά για τον έλεγχο ομαλών συνθηκών στον χωνευτή, οι αναλύσεις των κύριων παραμέτρων γινόταν 2 φορές την εβδομάδα και συγκεκριμένα κάθε 3-4 ημέρες. Έτσι οι παράμετροι της εξόδου μπορούσαν να συγκριθούν με τις αντίστοιχες της εισόδου κατά την τελευταία δειγματοληψία. Οι παράμετροι που εξετάζονταν αναγράφονται παρακάτω. Τα πτητικά λιπαρά οξέα μετρήθηκαν μόνο για την δεύτερη και τρίτη φάση λειτουργίας.

- Θερμοκρασία: Ενώ η θερμοκρασία του λουτρού και συνεπώς του χωνευτή διατηρούταν σταθερή μέσω θερμοστάτη, γινόταν τακτικός έλεγχος της θερμοκρασίας του χωνευτή για τυχόν απόκλιση από τις επιθυμητές τιμές με ηλεκτρονικό θερμόμετρο του εργαστηρίου.
- pH: Το pH της εκροής, δηλαδή του χωνευτή, μετριοούνταν καθημερινά για τον έλεγχο της διατήρησης επιθυμητών συνθηκών. Το pH της τροφοδοσίας μετριοούνταν δύο φορές την εβδομάδα μαζί με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου. Η πρώτη εβδομαδιαία μέτρηση γινόταν την ημέρα παραλαβής της πρωτοβάθμιας ιλύος από το ΚΕΛΨ και η δεύτερη μετά από διάστημα 3 ημερών. Δεδομένης της διατήρησης της τροφοδοτούμενης ιλύος στους 5°C, το pH της εισόδου κατά την δεύτερη ανάλυση της εβδομάδας παρουσίαζε μικρή διαφορά από αυτό που καταγράφηκε κατά την προηγούμενη ανάλυση.

- Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Oxidation Reduction Potential, ORP) : Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του χωνευτή μετριόταν καθημερινά για τον έλεγχο της διατήρησης αναερόβιων συνθηκών.
- Ολικά και Πτητικά Στερεά (Total & Volatile Solids, TS/ VS): Η μέτρηση των ολικών και πτητικών στερεών στην είσοδο και έξοδο του χωνευτή γινόταν 2 φορές την εβδομάδα για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό της λύσης, την εξέταση των συνθηκών πλήρους μίξης, καθώς και για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος σε συνδιασμό με τις μετρήσεις του διαλυτού COD. Η διαφορά TS-VS δίνει την συγκέντρωση των Σταθερών Στερεών (Fixed Solids, FS) τα οποία προσεγγίζουν τα ανόργανα στερεά της λύσης. Όταν η μέση συγκέντρωση των FS της εξόδου συγκλίνει με την μέση συγκέντρωση της εισόδου, δηλαδή δεν υπάρχει συσσώρευση σταθερών στερεών, το καθεστώς αναμιξιμότητας θεωρείται ικανοποιητικό. Σε αυτήν την περίπτωση αν η μέση τιμή των VS της εξόδου είναι μικρότερη από εκείνη της εισόδου, σημαίνει ότι υπάρχει κατανάλωση οργανικού υλικού στον χωνευτή και κατά συνέπεια πιθανή μεθανογένεση.
- Ολικό και διαλυτό COD: Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD στην είσοδο και την έξοδο του χωνευτή γινόταν 2 φορές την εβδομάδα για την αξιολόγηση της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος.
- Αμμωνιακό Άζωτο ($\text{NH}_4^+\text{-N}$): Η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και έξοδο του χωνευτή γινόταν 2 φορές την εβδομάδα καθώς η αμμωνιοποίηση είναι ενδεικτική της υδρόλυσης πρωτεϊνών, ενώ υψηλές τιμές NH_4^+ δύναται να είναι αναχαιτιστικές για κάποιους μικροοργανισμούς.
- Πτητικά Λιπαρά Οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs): Πραγματοποιούνταν μετρήσεις δύο φορές την εβδομάδα στην εισροή και εκροή του αναερόβιου αντιδραστήρα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και της κατανομής των διαφορετικών τύπων λιπαρών οξέων.

3.4 Περιγραφή αναλυτικών μεθόδων

Σε αυτήν την ενότητα περιγράφονται οι αναλυτικές μέθοδοι που επιτρατεύτηκαν για τον προσδιορισμό των λειτουργικών παραμέτρων ενδιαφέροντος.

3.4.1 Προσδιορισμός pH

Το pH αποτελεί μέτρο της οξύτητας ή αλκαλικότητας ενός διαλύματος και ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ (συνήθως εκφρασμένο ως H^+).

$$pH = -\log[H^+]$$

Η μέτρηση του pH γίνεται με ειδικά ηλεκτρόδια που βρίσκονται σε κάθε πεχάμετρο. Τα πεχάμετρα χρησιμοποιούν την αρχή της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH, που προσδιορίζει την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα. Η μέτρηση γίνεται με την χρήση ενός ενδεικτικού ηλεκτροδίου και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Το δυναμικό του ενδεικτικού ηλεκτροδίου εξαρτάται εκλεκτικά από την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια, έπειτα από βαθμονόμηση, δίνει το pH.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η μέτρηση του pH γινόταν με φορητό πεχάμετρο τύπου 315i, της εταιρίας WTW.



Εικόνα 3-4: Φορητό πεχάμετρο

3.4.2 Προσδιορισμός δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής αποτελεί μέτρο της οξειδωτικής ή αναγωγικής ικανότητας ενός διαλύματος καθώς εκφράζει την τάση των διαλυμένων ουσιών να προσλάβουν ή να δώσουν ηλεκτρόνια.

Στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, τα σημαντικότερα οξειδωτικά αποτελούν το οξυγόνο (O_2), νιτρικά και νιτρώδη ιόντα (NO_3^- , NO_2^-) και τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}) τα οποία ανάγονται καταβολικά από τους μικροοργανισμούς. Για την κατηγορία των ετεροτροφικών μικροοργανισμών, οι δότες ηλεκτρονίων κατά τον καταβολισμό είναι οργανικές ενώσεις ενώ για τους χημικολιθοτροφικούς μικροοργανισμούς η πρόσληψη των ηλεκτρονίων γίνεται από ανόργανες ενώσεις. Κοινοί δότες ηλεκτρονίων για αυτή την κατηγορία αποτελούν τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+), το υδόθειο (H_2S), το στοιχειακό θείο (S^0), ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}) κ.α.

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής κυμαίνονται από -300 έως $+400$ mV. Τιμές άνω των $+50$ mV υποδηλώνουν την παρουσία ισχυρών οξειδωτικών όπως του οξυγόνου και οι συνθήκες του διαλύματος μπορούν να θεωρηθούν αερόβιες. Για τιμές χαμηλότερες από $+50$ mV συνεπάγεται η απουσία του οξυγόνου και αναερόβιες συνθήκες. Για την περιοχή τιμών από -50 mV έως $+50$ mV, που υποδηλώνει την παρουσία ήπιων οξειδωτικών (NO_3^-), οι συνθήκες μπορούν να θεωρηθούν ανοξικές.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός υδατικού διαλύματος προσδιορίζεται μετρώντας τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ενός αδρανούς ηλεκτροδίου ανίχνευσης που εισέρχεται στο διάλυμα και ενός σταθερού ηλεκτροδίου αναφοράς συνδεδεμένου στο διάλυμα με γέφυρα αλατιού.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετριούταν με συσκευή της εταιρίας WTW.



Εικόνα 3-5: Πολύμετρο μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP)

3.4.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS)

Ως ολικά στερεά (**TS**) ορίζεται το ξηρό κλάσμα του δείγματος που προκύπτει με την απομάκρυνση της υγρασίας μέσω της εξάτμισης. Για δείγματα αστικών λυμάτων γενικά προτιμούνται χαμηλές θερμοκρασίες εξάτμισης, συνήθως 103-105°C, καθώς υψηλότερες θερμοκρασίες ενδέχεται να έχουν ως αποτέλεσμα την πτητικοποίηση και απομάκρυνση κάποιων οργανικών κυρίως ενώσεων του δείγματος. Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας που προτιμάται, για την αποτελεσματική απομάκρυνση του υγρού κλάσματος του δείγματος, απαιτούνται σχετικά μεγάλοι χρόνοι παραμονής στον κλίβανο.

Τα πτητικά στερεά (**VS**) είναι τα στερεά που εξαερώνονται σε θερμοκρασία 550°C. Η τέφρα της καύσης αποτελεί τα σταθερά στερεά (**FS**). Για τα αστικά λύματα τα πτητικά στερεά μπορούν κατά προσέγγιση να θεωρηθούν ως το οργανικό μέρος των στερεών και τα σταθερά στερεά ως το ανόργανο μέρος.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων η μέτρηση των στερεών διεξήχθη βάσει της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (21st Edition, 2005).

Εργαστηριακός εξοπλισμός:

- Αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας έως 0.1 mg
- Ξηραντήρας πληρωμένος με κόκκους SiO₂ (silica gel)
- Φούρνος ξήρανσης στερεών
- Φούρνος καύσης πτητικών στερεών
- Πορσελάνινες κάψες χωρητικότητας άνω των 50ml.
- Ογκομετρικοί κύλινδροι

Διαδικασία προσδιορισμού ολικών στερεών (TS):

1. Τοποθέτηση της κάψας στον φούρνο καύσης σε θερμοκρασία άνω των 550°C για 20-30min για την απομάκρυνση υγρασίας και ενδεχομένων οργανικών υπολειμμάτων.
2. Τοποθέτηση της κάψας στον ξηραντήρα για επαναφορά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζύγιση και καταγραφή της μάζας του (**m_κ**).
3. Προσθήκη 50ml δείγματος (**V**) στην κάψα και τοποθέτησή της στον φούρνο ξήρανσης θερμοκρασίας 103-105°C για διάστημα άνω των 24 ωρών.

4. Τοποθέτηση της κάψας στον ξηραντήρα για επαναφορά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζύγιση και καταγραφή της μάζας του ($m_{105^{\circ}C}$).
5. Υπολογισμός της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του δείγματος μέσω της σχέσης:

$$TS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{105^{\circ}C} - m_{\kappa}}{V}$$

Διαδικασία προσδιορισμού πτητικών στερεών (VS):

1. Τοποθέτηση της κάψας με το ξηραμένο δείγμα στον φούρνο καύσης σε θερμοκρασία 550°C για 30min για την απομάκρυνση υγρασίας των πτητικών στερεών
2. Τοποθέτηση της κάψας στον ξηραντήρα για επαναφορά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζύγιση και καταγραφή της μάζας του ($m_{550^{\circ}C}$).
3. Υπολογισμός της συγκέντρωσης των πτητικών στερεών του δείγματος μέσω της σχέσης:

$$VS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{105^{\circ}C} - m_{550^{\circ}C}}{V}$$

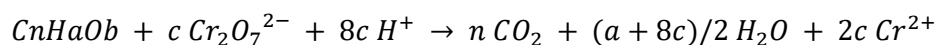
3.4.4 Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού COD

Το COD (Chemical Oxygen Demand) αντιπροσωπεύει το συνολικό οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση του οργανικού υλικού και αποτελεί σημαντική ποσοτική έκφραση του οργανικού φορτίου ενός δείγματος.

Ως διαλυτό 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 θειϊκών οξέων. Ένα δείγμα χωνεύεται με διάλυμα ισχυρού οξέος και γνωστή ποσότητα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$). 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 ($Cr_2O_7^{2-}$) απορροφάται έντονα σε περιοχή της τάξεως των 400 nm, όπου το χρωμικό ιόν (Cr^{3+}) 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:

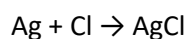


όπου

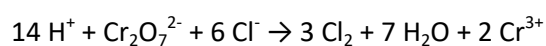
$$c = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Η παρουσία 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:

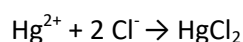


β) τα χλωριόντα οξειδώνονται από το διχρωμικό σε Cl_2 , αυξάνοντας έτσι πλασματικά την τιμή του COD του δείγματος, όπως φαίνεται από την ακόλουθη αντίδραση:



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 οξειδώσιμα 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
- Μεμβράνες διήθησης 45 mm



Εικόνα 3-6: Φιαλίδια COD της HACK LANGE

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 $pH \leq 2$ 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 χημικός 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 θεικού οξέος ώστε να επιτευχθεί τιμή $pH \leq 2$ 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 $150^\circ C \pm 2^\circ C$. 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 πιπέτας, 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 οξειδώσιμης 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 οξείδωσης 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 αραιώση πολλαπλασιάζουμε με τον συντελεστή αραιώσης 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 $\lambda = 448$ nm ενώ στο high range τα φιαλίδια LCK 114 με μήκος κύματος $\lambda = 605$ 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:

$$COD_{\Delta E I F} (mg/L) = COD_{BARCODE} (mg/L) * \text{αραίωση}$$

- 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 εξάγουμε τη συγκέντρωση COD (mg/L).

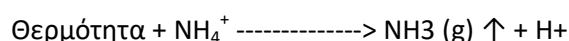
Αναφορά αποτελεσμάτων

Η τελική αναφορά αποτελεσμάτων θα πρέπει να περιλαμβάνει:

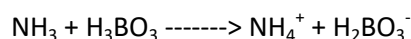
- όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την πλήρη ταυτοποίηση του δείγματος
- τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε με αναφορά στο Διεθνές Πρότυπο
- οποιεσδήποτε συνθήκες του πειράματος που δεν αναφέρονται στο συγκεκριμένο Πρότυπο ή θεωρούνται προαιρετικές και οι οποίες ίσως έχουν επίδραση στο αποτέλεσμα της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

3.4.5 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (NH₄-N)

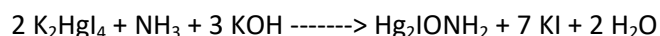
Η απόσταξη της αμμωνίας συντελείται με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα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



Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση η πτητικοποίηση της αμμωνίας συνοδεύεται από πτώση του pH με αποτέλεσμα η αντίδραση να ενισχύεται προς τα αριστερά κατά την εξέλιξή της. Έτσι απαιτείται η διατήρηση του pH σε υψηλές τιμές η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη 2-3 σταγόνων διαλύματος NaOH κανονικότητας 6N. Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος το οποίο επαναφέρει την αμμωνία στην υγρή φάση:



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 NH₄-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
- Συσκευή απόσταξης BUCHI
- Γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης
- Stand κυλινδρικών φιαλών απόσταξης
- Γυάλινες κωνικές φιάλες 250 mL
- Αυτόματη πιπέττα
- Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες 50 mL
- Διάλυμα NaOH, κανονικότητας 6 N
- Διάλυμα Βορικού οξέος: Διαλύουμε 20 g H_3BO_3 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 (Vδείγματος) 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 ($V_{\text{αποστάγματος}}$) 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 $\lambda=425$ 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 Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων

Για την καλύτερη αξιολόγηση της απόδοσης της υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, έγινε ανίχνευση των πτητικών λιπαρών οξέων στην υδρολυμένη λάσπη. 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.

3.4.6.1 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), καθηλωμένου 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, παρασυσρόμενα 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 εκλυόμενου από τη στήλη αερίου με υδρογόνο και καύση του στον αέρα μέσα στο φούρνο του χρωματογράφου. Η φλόγα βρίσκεται σε χώρο όπου εφαρμόζεται τάση της τάξεως των 100

Volt, μεταξύ του ακροφυσίου (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και ενός άλλου ηλεκτροδίου, πάνω ή γύρω από αυτό. Όταν το καιόμενο αέριο περιέχει οργανικές ενώσεις (και 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 διεύχονται οι ουσίες, σε κορυφές, χαρακτηριστικές για την εκάστοτε διαχωρισθείσα ουσία.

3.4.6.2 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.

Εργαστηριακός εξοπλισμός-Αντιδραστήρια:

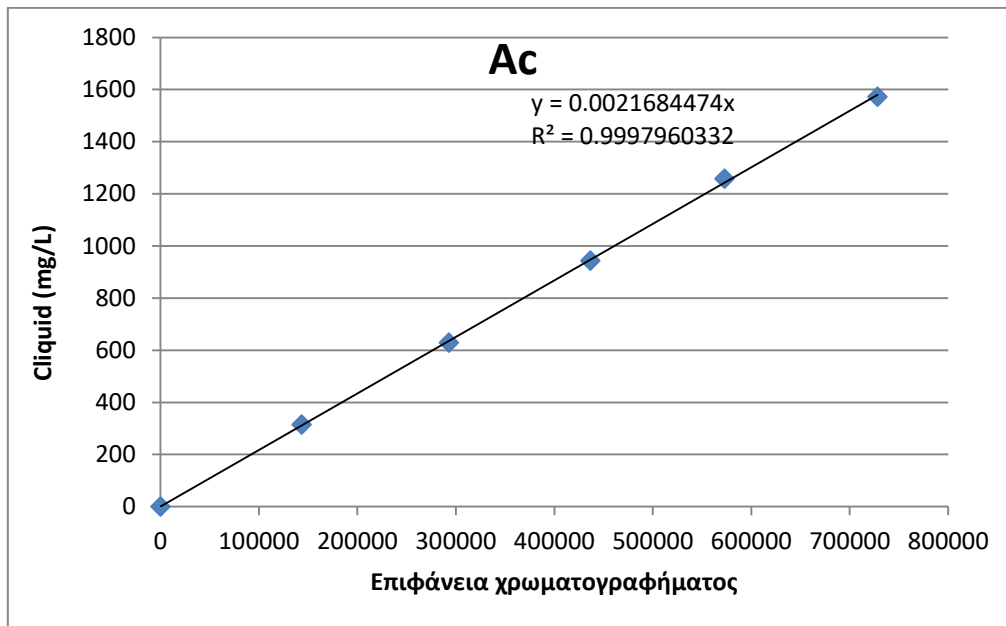
- Αεριοχρωματογράφος GC Autosystem XL της Perkin Elmer,
- Αυτόματος δειγματολήπτης
- 6 Φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη
- Φούρνος 103°C
- Γυάλινες σύριγγες για υγρά δείγματα 10 μl (Hamilton)
- Αυτόματες πιπέτες 0,1-5 ml
- 1 ογκομετρική φιάλη 500 ml
- 6 ογκομετρικές φιάλες των 25 ml
- Διηθητικό χαρτί
- Βουτυρικό οξύ (ButA)

- Ισοβουτυρικό οξύ (iso-ButA)
- Οξικό οξύ (AcA)
- Προπιονικό οξύ (PropA)
- Διάλυμα HCl 2 N
- 6. Απιονισμένο νερό

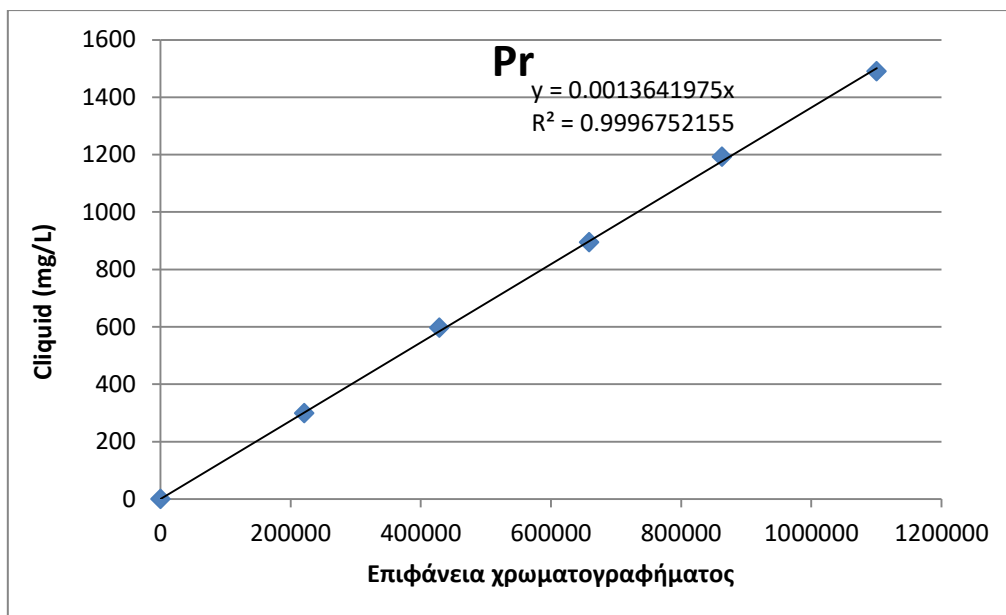
Μέθοδος:

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 ml 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 ml 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 $y=ax$.

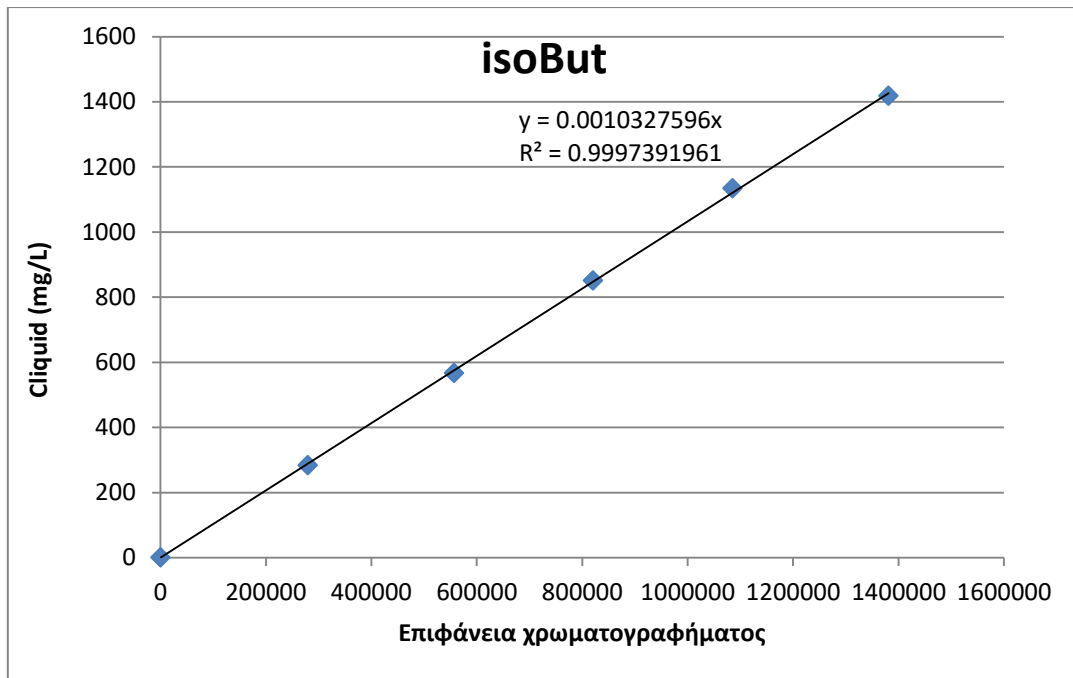
Οι πρότυπες καμπύλες που προέκυψαν για τα VFAs παρουσιάζονται παρακάτω:



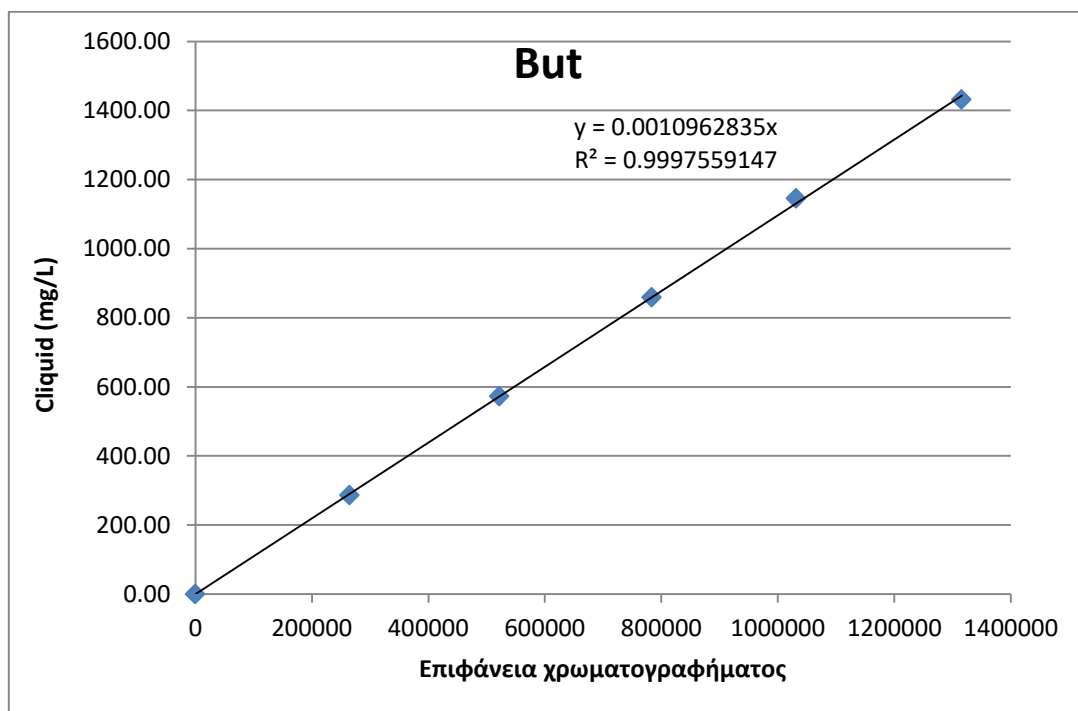
Διάγραμμα 3.1: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το οξικό οξύ



Διάγραμμα 3.2: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το προπιονικό οξύ



Διάγραμμα 3.3: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το ισοβουτυρικό οξύ



Διάγραμμα 3.4: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το βουτυρικό οξύ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.1 Εισαγωγή

Στη παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της αναερόβιας υδρόλυσης και την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων. Συγκεκριμένα, η λειτουργία του συστήματος εξετάστηκε στις θερμοκρασίες των 30°C και 13.5°C. Για την αξιολόγηση της επίδρασης ενδεχόμενης μεθανογένεσης στην πρώτη θερμοκρασία, η λειτουργία του συστήματος στους 30°C χωρίστηκε σε δύο φάσεις, μία ενδεικτική για χρόνο παραμονής 4 ημερών και μία για χρόνο παραμονής 2 ημερών. Ο χρόνος παραμονής για την θερμοκρασία των 13.5°C ήταν 2 ημέρες.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά των τριών φάσεων λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	Περίοδος	Διάρκεια (Ημέρες)	Χρόνος Παραμονής Στερεών (Ημέρες)	Θερμοκρασία (°C)
1η	01/10/2016-06/12/2016	66	4	30
2η	06/12/2016-06/01/2017	32	2	30
3η	01/02/2017-04/04/2017	63	2	13.5

4.2 Αποτελέσματα πρώτης φάσης λειτουργίας (T=30°C, θc=4d)

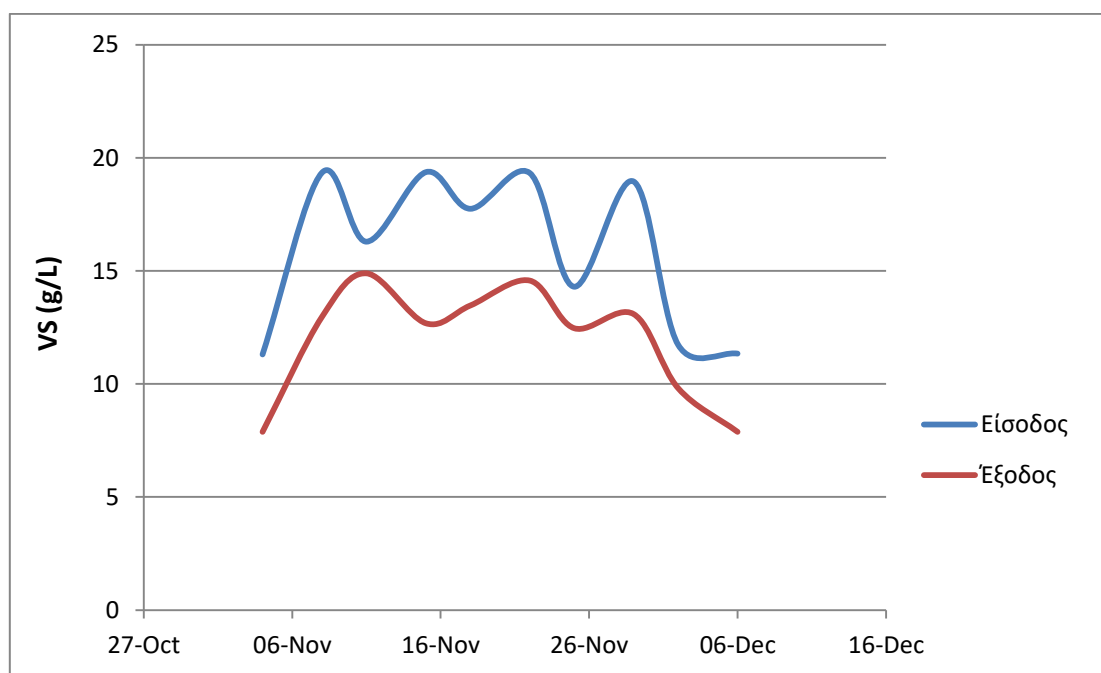
Η πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος διήρκησε από την έναρξη λειτουργίας του χωνευτή την 1/10/2016 έως τις 6/12/2017. Κατά την φάση αυτή, ο χωνευτής τοποθετήθηκε σε ειδικό θερμαινόμενο λουτρό εξοπλισμένο με θερμοστάτη για την διατήρηση της θερμοκρασίας του στους 30°C. Ο χρόνος παραμονής των στερεών ήταν 4 ημέρες. Οι δειγματοληψίες και η διεξαγωγή των αναλύσεων ξεκίνησαν μετά την επίτευξη σταθερών συνθηκών την 1/11/2016. Οι τιμές των λειτουργικών παραμέτρων στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.2**.

Πίνακας 4.2: Λειτουργικές παράμετροι πρώτης φάσης

(T=30°C, θc=4d)	ΕΙΣΟΔΟΣ		ΕΞΟΔΟΣ	
παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
pH	6.15 - 6.75	6.45±0.24	6.18 - 7.54	7.01±0.24
TS (mg/L)	15040-28268	23017±4209	11726-21468	18015±3049
VS (mg/L)	11304-19364	15968±3500	7880-14890	12116±2323
COD _{ολικό} (mg/L)	17325-30800	26040±4597	16733-29167	23785±3556
COD _{διαλυτό} (mg/L)	552-2276	1474±575	1256-2924	2351±567
NH ₄ ⁺ (mg/L)	26-128	93±38	202-391	307±59

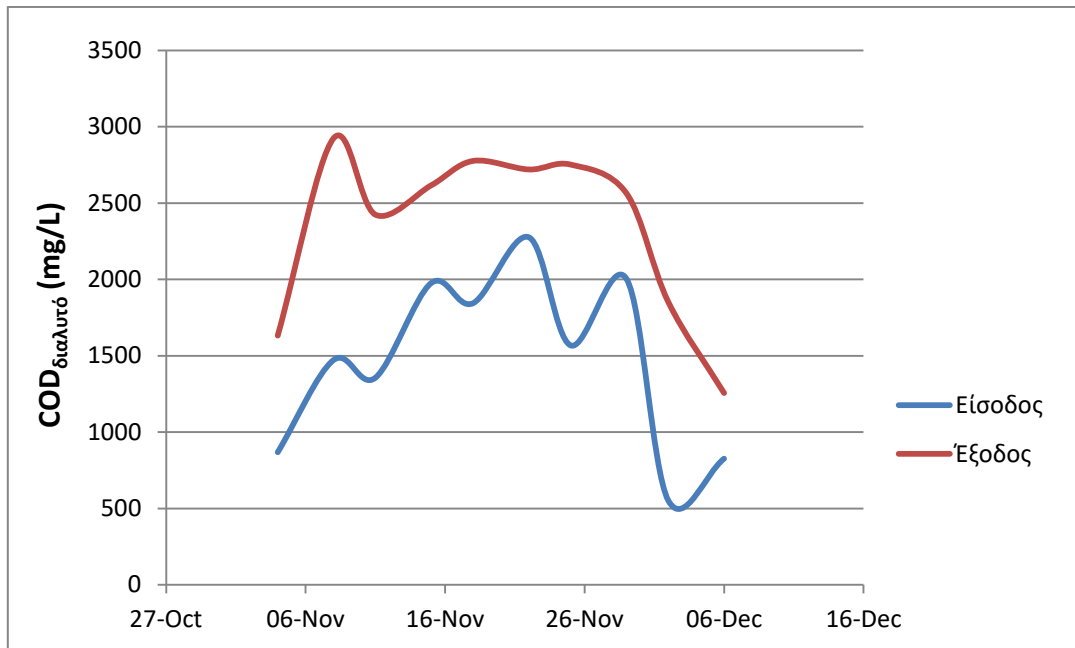
Παρακάτω παρουσιάζονται οι μεταβολές των βασικών παραμέτρων της ιλύος κατά την διάρκεια της λειτουργίας. Οι τιμές της εξόδου συγκρίνονται με τις τιμές που μετρήθηκαν για την είσοδο πριν από διάστημα 3-4 ημερών.

Αρχικά παρατηρείται σημαντική μείωση των VS της ιλύος, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία μεθανογενούς δραστηριότητας.

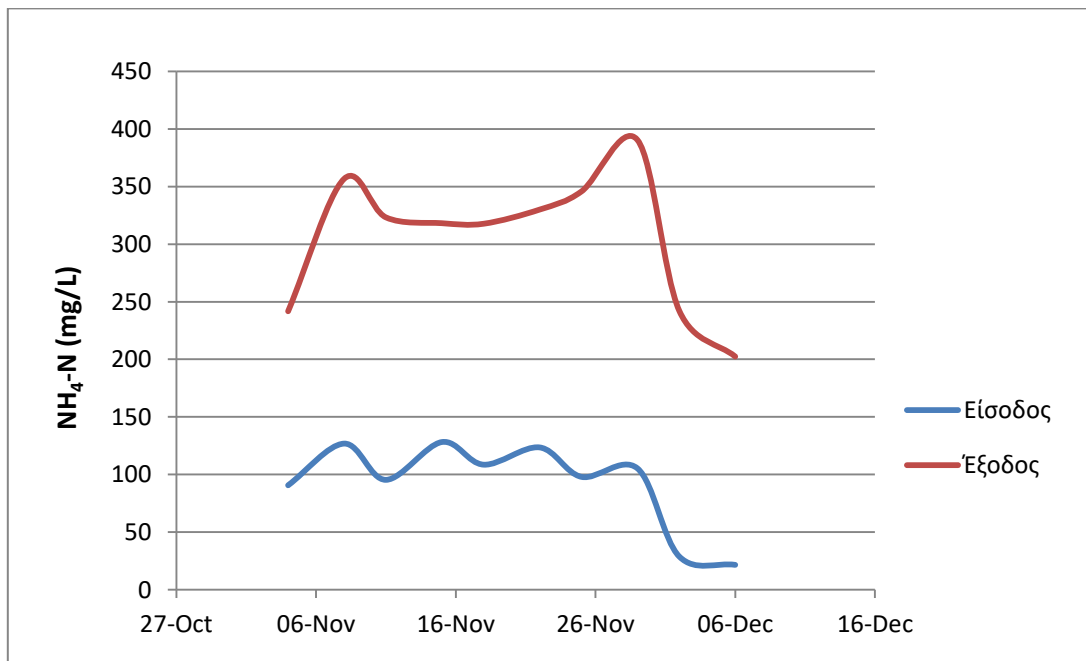


Διάγραμμα 4.1: Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη πρώτη φάση λειτουργίας

Διαπιστώνεται ότι οι συγκέντρωσεις του διαλυτού COD και του αμμωνιακού αζώτου στην εκροή είναι ενισχυμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές της εισόδου. Το αμμωνιακό άζωτο της εξόδου καταγράφεται τριπλάσιο της εισόδου και οφείλεται στην υδρόλυση πρωτεϊνών. Με την υδρόλυση του σωματιδιακού COD, το διαλυτό COD παρουσιάζει αύξηση κατά μόλις 60% περίπου. Αυτή η αναντιστοιχία οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει κατανάλωση του διαλυτού COD από μικροοργανισμούς.



Διάγραμμα 4.2: Συγκέντρωση του διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη πρώτη φάση λειτουργίας



Διάγραμμα 4.3: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη πρώτη φάση λειτουργίας

Για την αξιολόγηση της απόδοσης της υδρόλυσης ορίστηκαν οι εξής σχέσεις:

Απόδοση υδρόλυσης $\left(\frac{\text{mg παραγόμενου } COD_s}{\text{gr VS εισόδου}} \right)$:

$$a_h = \frac{COD_{s,out} - COD_{s,in}}{VS_{in}}$$

Απόδοση υδρόλυσης $\left(\frac{\text{mg παραγόμενου } COD_s}{\text{mg σωματιδιακού } COD \text{ εισόδου}} \times 100\% \right)$:

$$a_h = \frac{COD_{s,out} - COD_{s,in}}{COD_{in} - COD_{s,in}}$$

Ακόμα, για την αξιολόγηση της αμμωνιοποίησης χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$a_N = \frac{NH_4^+_{out} - NH_4^+_{in}}{VS_{in}}$$

Οι αποδόσεις που υπολογίστηκαν για την πρώτη φάση λειτουργίας αναγράφονται στον **Πίνακα 4.3**. Η μικρή απόδοση της υδρόλυσης που παρατηρείται οφείλεται στην κατανάλωση διαλυτού COD από μεθανογόνους μικροοργανισμούς που αποτυπώνεται με ένα έλλειμμα σε ολικό COD ίσο με 2255 mg/L.

Πίνακας 4.3: Απόδοση συστήματος κατά τη πρώτη φάση λειτουργίας

Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔCODs/ gr VSin)	57.8
Απόδοση Υδρόλυσης % (mg ΔCODs/ mg COD _{ΣOM} in)	3.7
Αμμωνιοποίηση (mg ΔNH ₄ ⁺ /gr VSin)	13.8

4.3 Αποτελέσματα δεύτερης φάσης λειτουργίας (T=30°C, θc=2d)

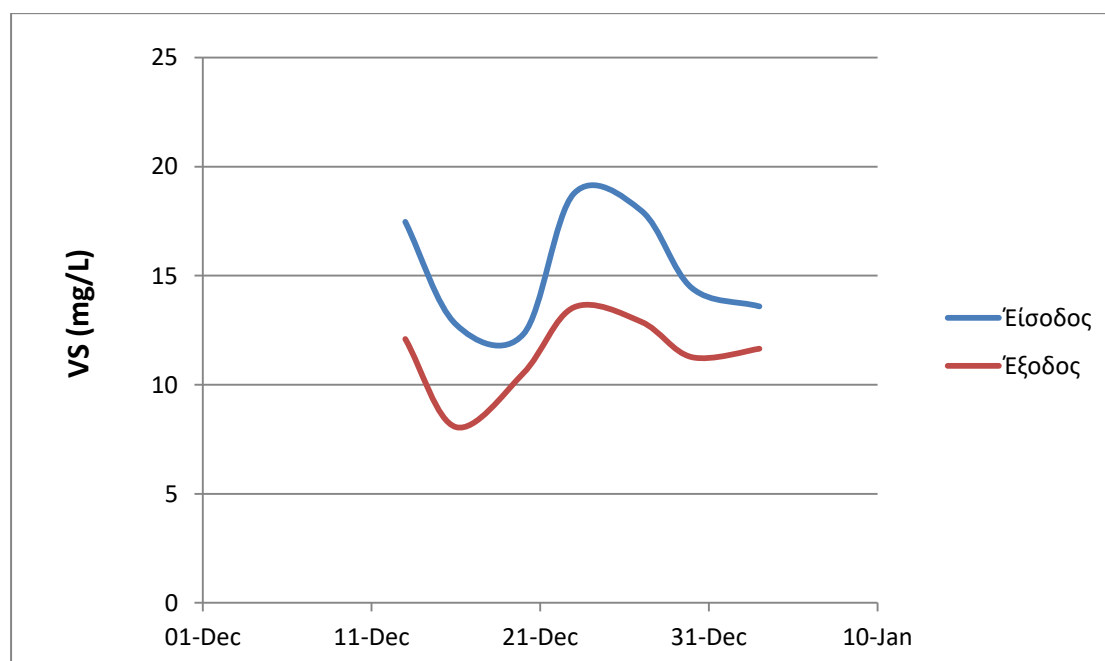
Η δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιήθηκε από τις 6/12/2016 έως τις 6/1/2017. Κατά την φάση αυτή, ο χωνευτής βρισκόταν σε θερμαινόμενο λουτρό εξοπλισμένο με θερμοστάτη για την διατήρηση της θερμοκρασίας του στους 30°C. Ο χρόνος παραμονής των στερεών ήταν 2 ημέρες. Οι δειγματοληψίες και η διεξαγωγή των αναλύσεων ξεκίνησαν στις 9/12/2016 όπου θεωρήθηκαν σταθερές οι συνθήκες για τον νέο χρόνο παραμονής. Οι τιμές των λειτουργικών παραμέτρων στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.4** :

Πίνακας 4.4: Λειτουργικές παράμετροι δεύτερης φάσης

(T=30°C, θc=2d)	ΕΙΣΟΔΟΣ		ΕΞΟΔΟΣ	
παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
pH	6.27 - 6.96	6.56±0.24	5.86 - 7.16	6.55±0.35
TS (mg/L)	13636-24698	19879±4124	12028-19522	16127±2286
VS (mg/L)	10058-18768	14673±3099	8060-13550	11434±1794
COD _{ολικό} (mg/L)	19200-32700	27421±4366	18050-32000	26042±5302
COD _{διαλυτό} (mg/L)	908-2088	1573±429	1969-4280	3188±840
NH ₄ ⁺ (mg/L)	89-134	113±18	231-399	291±53

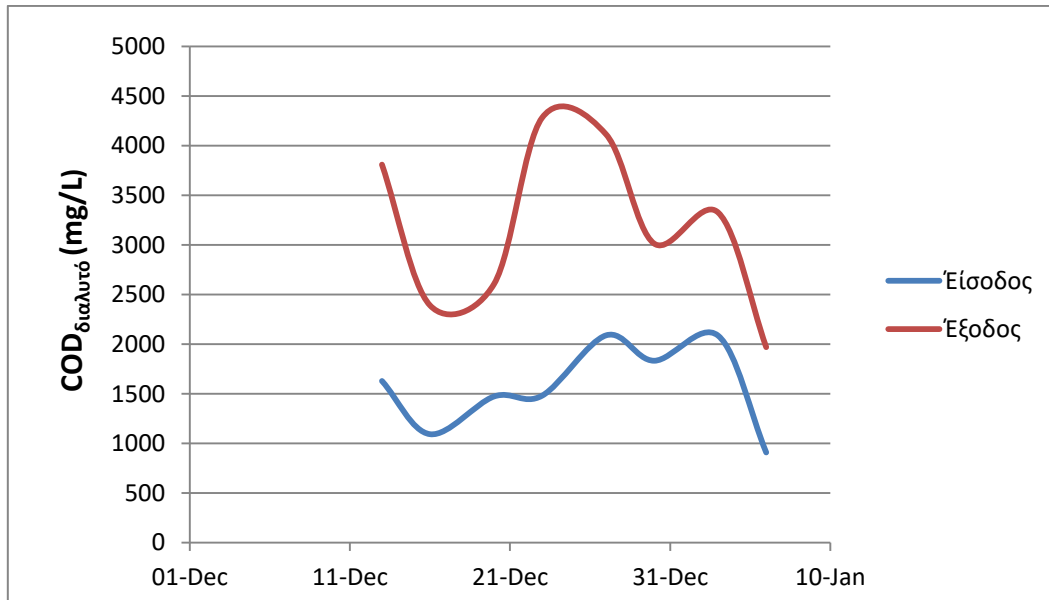
Παρακάτω παρουσιάζονται οι μεταβολές των βασικών παραμέτρων της λύσης κατά την διάρκεια της λειτουργίας. Οι τιμές της εξόδου συγκρίνονται με τις τιμές που μετρήθηκαν για την είσοδο πριν από διάστημα 3-4 ημερών.

Η πρώτη σημαντική διαπίστωση είναι ότι οι τιμές των πτητικών στερεών της εξόδου είναι εμφανώς μειωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες της εισόδου, συνεπώς υπάρχει κατανάλωση του οργανικού φορτίου. Κατά τα στάδια της οξεογένεσης και οξικογένεσης, ένα μέρος του οργανικού άνθρακα απομακρύνεται προς CO₂, γεγονός που θα μπορούσε να δικαιολογήσει μια μικρή απώλεια σε πτητικά στερεά. Στην συγκεκριμένη περίπτωση όμως παρατηρείται καταστροφή του 22% των VS. Αυτή είναι μια πρώτη ένδειξη ότι το στάδιο της μεθανογένεσης εξελίσσεται στην θερμοκρασία των 30°C ακόμα και για τον σχετικά μικρό χρόνο παραμονής των δύο ημερών.

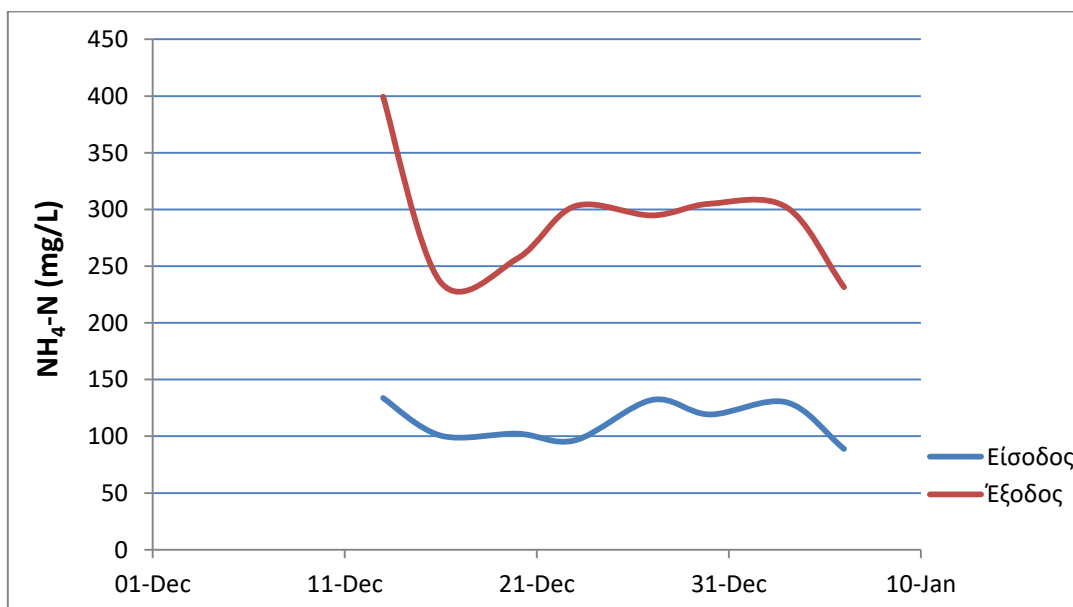


Διάγραμμα 4.4: Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

Διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD και του αμμωνιακού αζώτου στην εκροή είναι ενισχυμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές της εισόδου. Το αυξημένο NH_4^+ οφείλεται στην υδρόλυση πρωτεϊνών και είναι σχεδόν τριπλάσιο του αμμωνιακού αζώτου της εισόδου. Η αύξηση του διαλυτού COD οφείλεται και αυτή στην υδρόλυση σωματιδιακού COD και οι τιμές του CODs της εξόδου εμφανίζονται κατά μέσο όρο διπλάσιες των τιμών στην είσοδο.



Διάγραμμα 4.5: Συγκέντρωση του διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

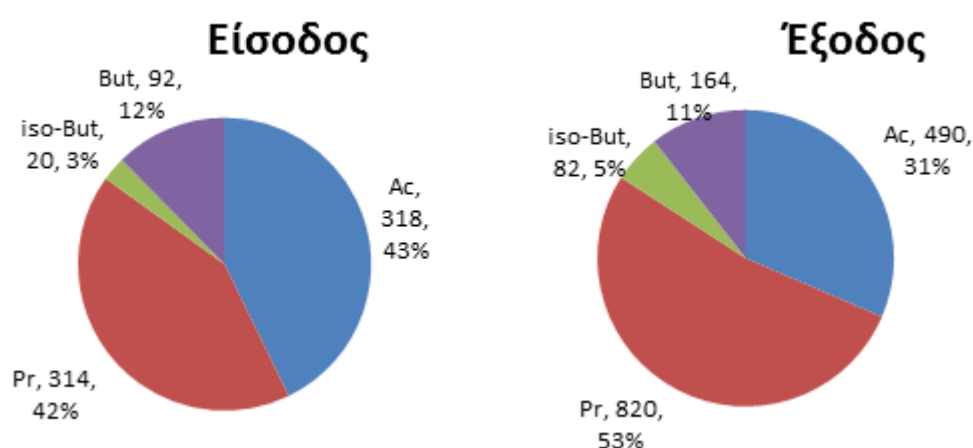


Διάγραμμα 4.6: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

Για τον ποιοτικό προσδιορισμό του διαλυτού COD που παράγεται έγινε ανίχνευση των εξής πτητικών οξέων: οξικό οξύ (Ac), προπιονικό οξύ (Pr), ισοβουτυρικό οξύ (iso-But) και βουτυρικό οξύ (But) τα οποία θα θεωρηθούν ως το σύνολο των VFAs. Παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις αυτών των οξέων στην τροφοδοσία και την εκροή του συστήματος καθώς και η κατανομή τους, τόσο στο σύνολο των VFAs, όσο και στο συνολικό διαλυτό COD.

Πίνακας 4.5: Πτητικά οξέα κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΕΞΟΔΟΣ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ
Οξικό (mg COD/L)	318	490	+54.1%
Προπιονικό (mg COD/L)	314	820	+161.1%
Ισοβουτυρικό (mg COD /L)	20	82	+310%
Βουτυρικό (mg COD /L)	92	164	+78.3%
Συνολικά VFAs (mg COD /L)	744	1556	+109.1%
Σύνολικά VFAs /CODs (%)	47.3	48.8	+1.5
CODs-VFAs (mg COD/L)	829	1632	+96.9%
(CODs-VFAs)/CODs (%)	52.7	51.2	-1.5
Οξικό/VFAs (%)	42.8	31.5	-11.3
Προπιονικό/VFAs (%)	42.1	52.7	+10.6
Ισοβουτυρικό/VFAs (%)	2.7	5.3	+2.6
Βουτυρικό/VFAs (%)	12.4	10.6	-1.8
Οξικό/CODs (%)	20.3	15.4	-4.9
Προπιονικό/S CODs (%)	19.9	25.7	+5.8
Ισοβουτυρικό/ CODs (%)	1.3	2.6	+1.3
Βουτυρικό/ CODs (%)	5.9	5.2	-0.7

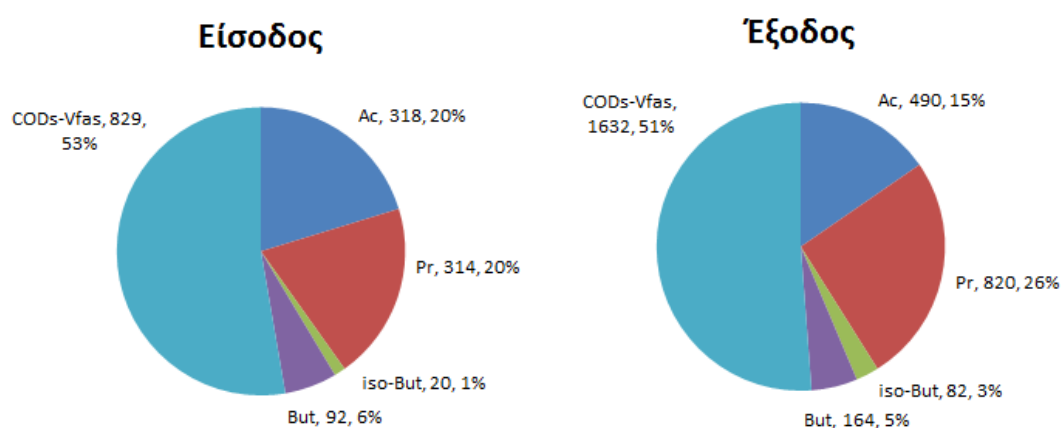


Διάγραμμα 4.7 Κατανομή πτητικών οξέων στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

Παρατηρείται ότι ενώ υπάρχει αύξηση στο σύνολο των VFAs, το ποσοστό του οξικού οξέος επί των VFAs στην εκροή είναι αρκετά μικρότερο από το αντίστοιχο της εισόδου. Με βάση την βιβλιογραφία θα αναμενόταν να είναι το κύριο προϊόν της οξεογένεσης καθώς η παραγωγή του θα συνοδευόταν και από την μετατροπή άλλων πτητικών οξέων όπως του προπιονικού και του βουτυρικού σε οξικό μέσω των αντιδράσεων οξικογένεσης. Αντίθετα, το προπιονικό οξύ εμφανίζει πολύ μεγάλη αύξηση σε σύγκριση με το οξικό και το βουτυρικό οξύ.

Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι μεγάλο μέρος του οξικού οξέος καταναλώνεται από οξικοτροφικούς μικροοργανισμούς. Κατά συνέπεια οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι στην θερμοκρασία των 30°C, ακόμα και για μικρούς χρόνους παραμονής των 2 ημερών, η μεθανογενής δραστηριότητα μπορεί να έχει σημαντικά αρνητική επίδραση στην απόδοση παραγωγής οξικού οξέος. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με το οξικό οξύ που αποτελεί βασικό υπόστρωμα για την μεθανογένεση, το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ δεν μπορούν να μεταβολιστούν από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς (Αντωνοπούλου, 2006).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα κλάσματα των πτητικών οξέων προς το ολικό διαλυτό COD της ιλύος. Προκαλεί εντύπωση το γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος του διαλυτού COD της εισερχόμενης ιλύος δεν αποτελείται από τα VFAs που αναζητήθηκαν. Πρόκειται για άλλα πτητικά οξέα που δεν ανιχνεύτηκαν όπως το βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ, καθώς και άλλες βιοδιασπάσιμες ουσίες. Οι συγκεντρώσεις, τόσο των VFAs όσο και του διαλυτού COD που αφορά άλλες ουσίες είναι αυξημένες στην εκροή του συστήματος. Η αύξηση των VFAs οφείλεται στις διεργασίες οξεογένεσης και οξικογένεσης, ενώ η αύξηση του άλλου κλάσματος διαλυτού COD οφείλεται στην υδρόλυση σωματιδιακού COD καθώς και στην παραγωγή άλλων μεταβολικών προϊόντων (π.χ. αλκοόλες) κατά την αναερόβια ζύμωση.



Διάγραμμα 4.8: Κατανομή διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

Για την αξιολόγηση της απόδοσης των διεργασιών υδρόλυσης και οξεογένεσης, ορίστηκαν οι εξής σχέσεις:

Απόδοση υδρόλυσης $\left(\frac{\text{mg παραγόμενου } COD_s}{\text{gr VS εισόδου}} \right)$:

$$a_h = \frac{COD_{s,out} - COD_{s,in}}{VS_{in}}$$

Απόδοση υδρόλυσης $\left(\frac{\text{mg παραγόμενου } COD_s}{\text{mg σωματιδιακού } COD \text{ εισόδου}} \times 100\% \right)$:

$$a_h = \frac{COD_{s,out} - COD_{s,in}}{COD_{in} - COD_{s,in}}$$

Απόδοση οξεογένεσης $\left(\frac{\text{mg } COD \text{ παραγόμενων } VFAs}{\text{gr VS εισόδου}} \right)$:

$$a_{VFAs} = \frac{VFAs_{out} - VFAs_{in}}{VS_{in}}$$

Απόδοση παραγωγής οξικού οξέος $\left(\frac{\text{mg } COD \text{ παραγόμενου } Ac}{\text{gr VS εισόδου}} \right)$:

$$a_{Ac} = \frac{Ac_{out} - Ac_{in}}{VS_{in}}$$

Ακόμα, για την αξιολόγηση της αμμωνιοποίησης χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$a_N = \frac{NH_4^+_{out} - NH_4^+_{in}}{VS_{in}}$$

Έτσι για την θερμοκρασία των 30°C υπολογίστηκαν οι παρακάτω αποδόσεις:

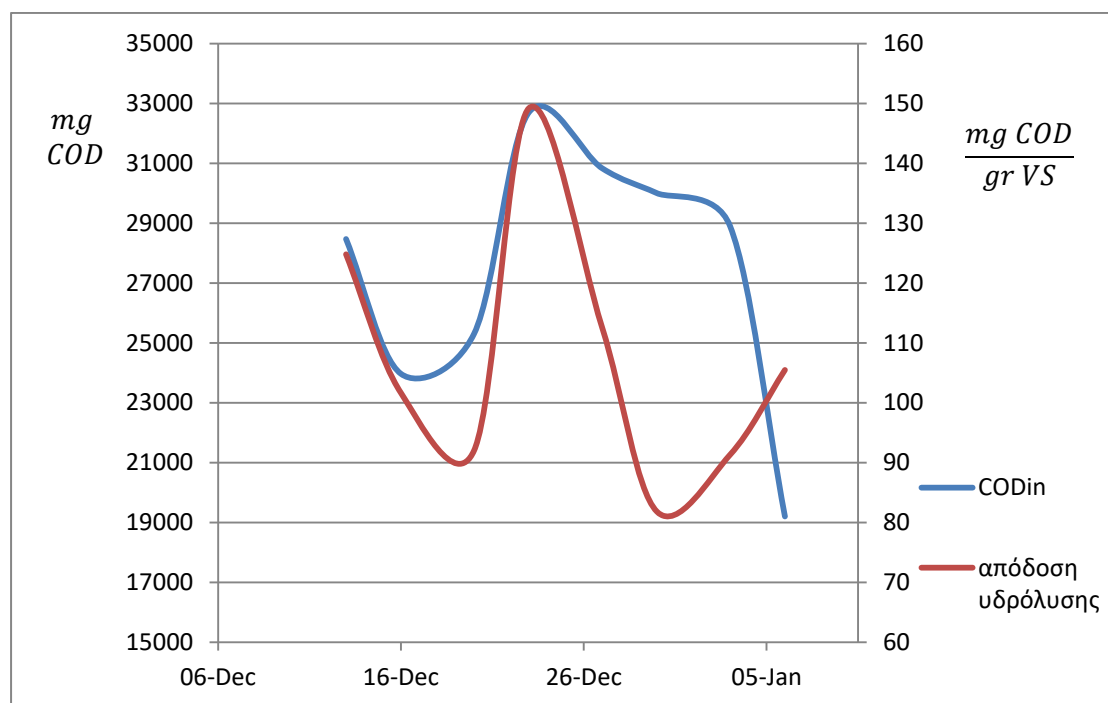
Πίνακας 4.6: Απόδοση συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔCODs/ gr VSin)	105.5
Απόδοση Υδρόλυσης % (mg ΔCODs/ mg COD _{Σ,OM} in)	6.2
Απόδοση Οξεογένεσης (mg ΔCOD _{VFAs} / gr VSin)	55.4
Απόδοση Παραγωγής Οξικού Οξέος (mg ΔAc / gr VSin)	11.7
Αμμωνιοποίηση (mg ΔNH ₄ ⁺ /gr VSin)	12.3

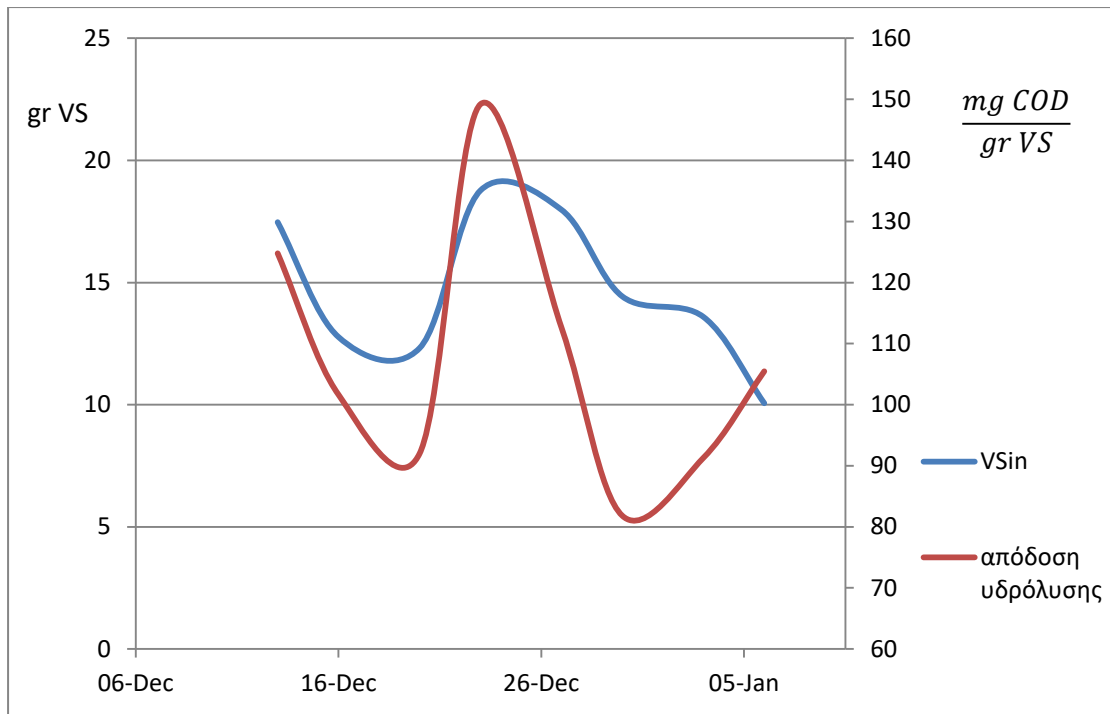
4.3.1 Επίδραση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας στην απόδοση της υδρόλυσης

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η επιρροή του οργανικού φορτίου στην απόδοση της υδρόλυσης κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Συγκεκριμένα, συγκρίνεται η απόδοση του συστήματος $((CODs(t+3) - CODs(t))/VS)$ με το εισερχόμενο COD και τα εισερχόμενα VS. Η απόδοση σε κάθε περίπτωση συγκρίνεται με την είσοδο πριν από διάστημα 3-4 ημερών.

Η απόδοση του συστήματος γενικά φαίνεται να αυξάνεται για μεγαλύτερες τιμές COD και VS της τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 4.9 Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το COD της τροφοδοσίας κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

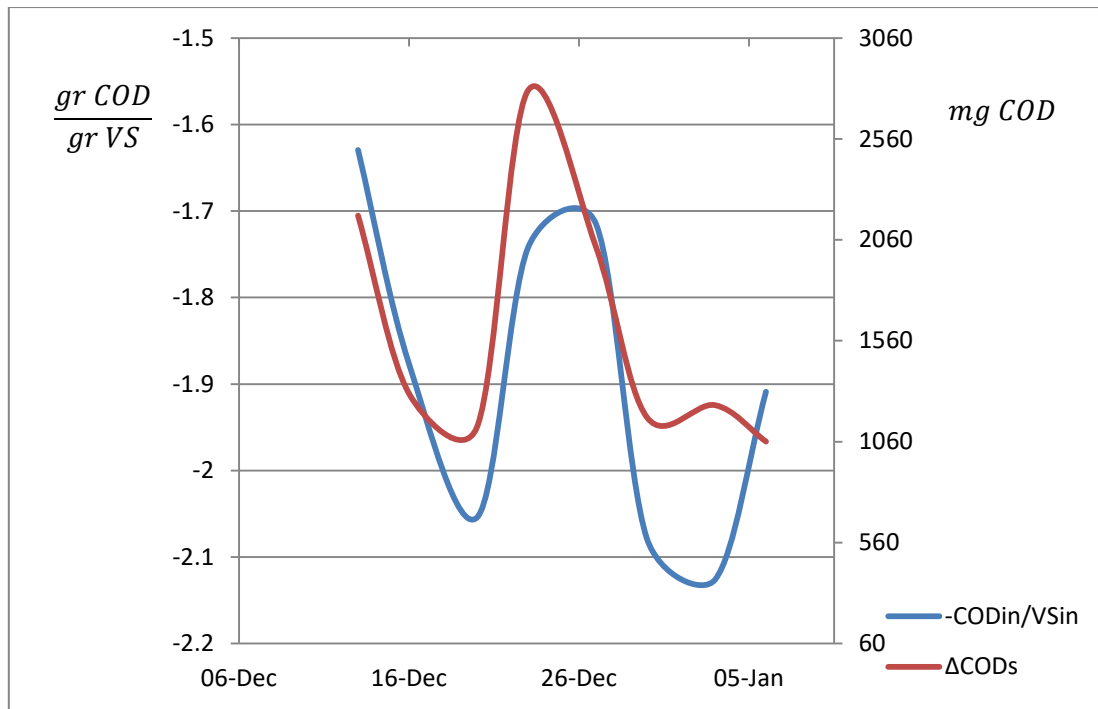


Διάγραμμα 4.10: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το VS της τροφοδοσίας κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

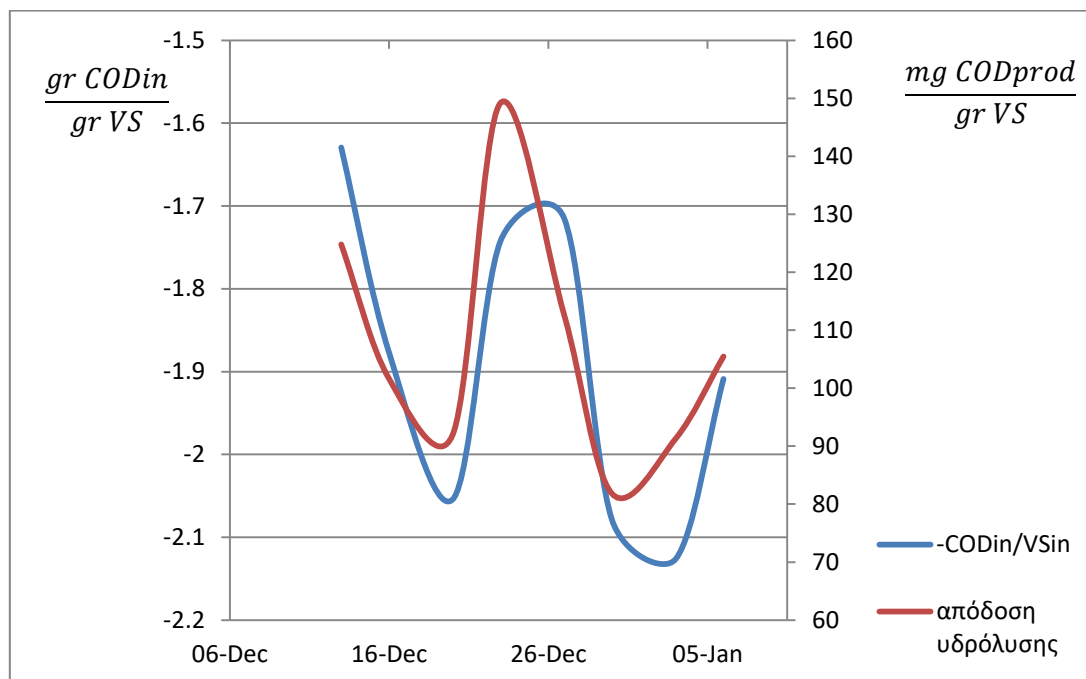
Η απόδοση της υδρόλυσης γενικά εξαρτάται από την βιοδιασπασιμότητα της εισερχόμενης ιλύος. Δυσκολοϋδρολύσιμες ενώσεις διασπώνται με πιο αργό ρυθμό από τις ευκολοϋδρολύσιμες επομένως η περιεκτικότητα της ιλύος σε δυσκολοδιασπάσιμες ενώσεις επιρεάζει την κινητική και κατά προέκταση την απόδοση της υδρόλυσης.

Οι δυσκολοδιασπάσιμες ενώσεις γενικά αποτελούν περίπλοκες ενώσεις με δεσμούς που απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας για την διάσπαση τους. Αν δεχτούμε ότι ένα γραμμάριο δυσκολοδιασπάσιμου υλικού απαιτεί παραπάνω οξυγόνο για την οξείδωσή του από το αντίστοιχο που απαιτεί ένα γραμμάριο ευκολοδιασπάσιμης ύλης, τότε ο λόγος BOD_u/VS μιας ιλύος μπορεί να αποτελέσει δείκτη για το πόσο δυσκολοδιασπάσιμο ή δυσκολοϋδρολύσιμο είναι το σύνολο των οργανικών της ιλύος. Θεωρώντας σταθερό το κλάσμα του COD που απαιτείται για την οξείδωση των ανόργανων και αδρανών ενώσεων, ο λόγος COD/VS της ιλύος μπορεί να εκφράσει το ίδιο ικανοποιητικά την δυσκολοδιασπασιμότητά της. Έτσι, η απόδοση της υδρόλυσης αναμένεται να αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα με τον λόγο COD/VS της εισερχόμενης ιλύος.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η διακύμανση της παραγωγής διαλυτού COD και της απόδοσης υδρόλυσης κατά την διάρκεια των πειραμάτων σε σχέση με τον αρνητικό λόγο του COD/VS της εισόδου. Παρατηρείται ότι ο λόγος $-\frac{COD_{in}}{VS_{in}}$ αποτελεί ικανοποιητικό δείκτη για την πρόβλεψη της απόδοσης του συστήματος.



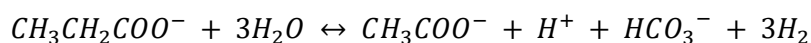
Διάγραμμα 4.11 Χρονική μεταβολή του παραγόμενου διαλυτού COD σε σχέση με τον λόγο (-COD/VS) της τροφοδοσίας κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας



Διάγραμμα 4.12: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με τον λόγο (-COD/VS) της τροφοδοσίας κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

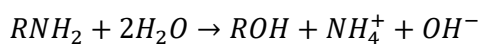
4.3.2 Επίδραση της υδρόλυσης στην μεταβολή του pH

Κατά τα στάδια της οξεογένεσης και οξικογένεσης, η παραγωγή οξέων έχει ως αποτέλεσμα την πτώση του pH:



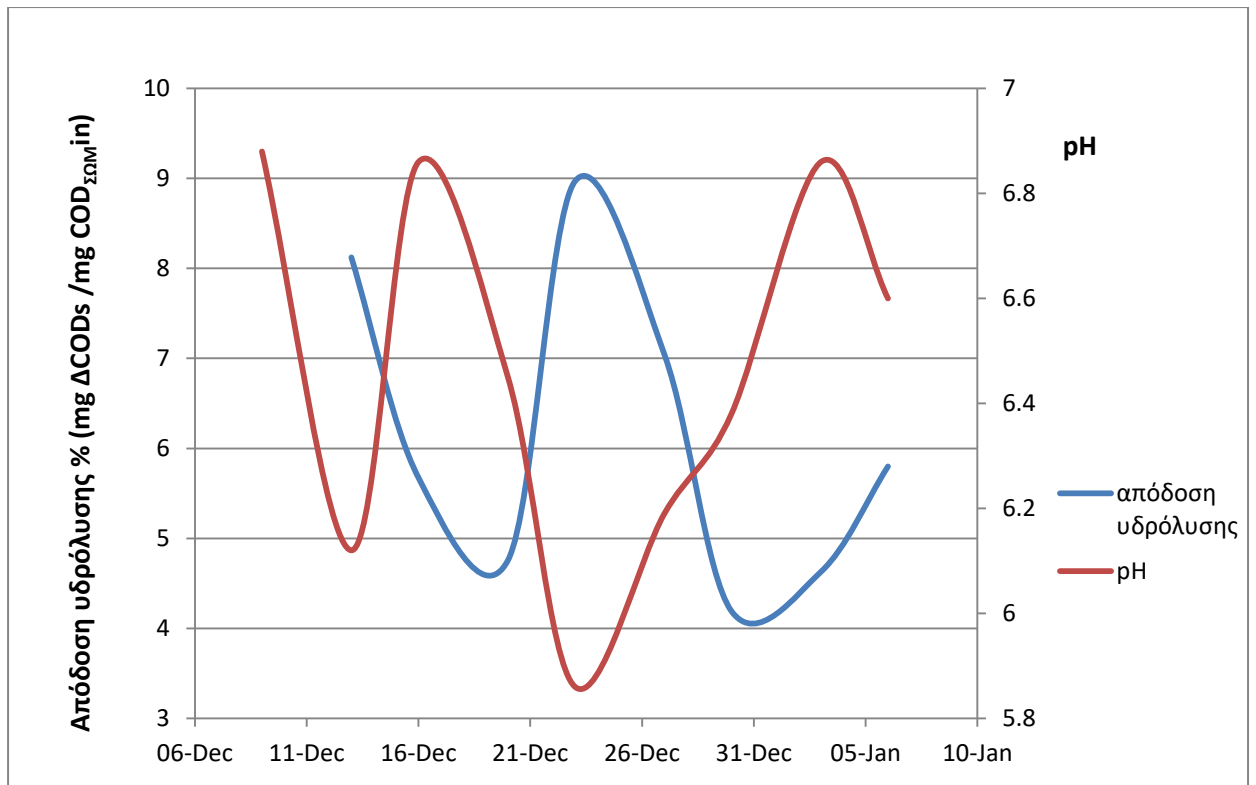
Μετατροπή προπιονικού οξέος σε οξικό οξύ (Ostrem, 2004)

Η αμμωνιοποίηση αντίθετα έχει ως αποτέλεσμα την άνοδο του pH σύμφωνα με την παρακάτω στοιχειομετρία:



Κατά την παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων παράγεται επίσης και διοξείδιο του άνθρακα, που με την διάλυσή του στο νερό στο συνηθισμένο επίπεδο pH των λυμάτων, βρίσκεται στην μορφή διαττανθρακικών (HCO_3^-). Η παραγωγή των διττανθρακικών ιόντων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αλκαλικότητας του μέσου αφού το HCO_3^- αποτελεί αποφασιστικό ρυθμιστικό στοιχείο του pH.

Παρακάτω απεικονίζεται η αλληλεπίδραση της υδρόλυσης και του pH κατά την διάρκεια του πειραμάτος. Η παραγωγή διαλυτού COD και το pH παρουσιάζουν ξεκάθαρα αντίστροφη σχέση, με το pH να παίρνει ελάχιστη τιμή όταν η απόδοση της υδρόλυσης είναι μέγιστη. Επίσης φαίνεται ότι η απόδοση της υδρόλυσης εμφανίζει διαδοχικά μέγιστες και ελάχιστες τιμές, με το pH να είναι σχεδόν ουδέτερο όταν η απόδοση είναι ελάχιστη. Μια εξήγηση για αυτό είναι ότι η μεθανογενής δραστηριότητα είναι πιο ισχυρή στο εύρος pH: 6.6-7.6 (Ghaly, 2000). Έτσι σε ουδέτερο pH αναμένεται μεγαλύτερη κατανάλωση διαλυτού COD από τα οξικοτροφικά μεθανοβακτήρια με αποτέλεσμα η απόδοση της υδρόλυσης να καταγράφεται μειωμένη. Καθώς το pH μειώνεται με την οξεογένεση, η μεθανογένεση περιορίζεται και η απόδοση αυξάνεται. Με την επαναφορά του pH κοντά σε ουδέτερο μέσω της αλκαλικότητας του μέσου, η μεθανογένεση γίνεται ισχυρότερη και η απόδοση πέφτει. Παρατηρείται ότι όταν το pH πέφτει κάτω από 6.2, η απόδοση αρχίζει να μειώνεται και το pH αυξάνεται. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, οι οξεογόνοι μικροοργανισμοί αποδίδουν περισσότερο σε αλκαλικό περιβάλλον. Έτσι, η επίδραση της οξεογένεσης στο pH γίνεται λιγότερο ισχυρή σε πιο όξινες συνθήκες και η αλκαλικότητα του μέσου το επαναφέρει το pH σε πιο ουδέτερες τιμές.



Διάγραμμα 4.13: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το pH του χωνευτή κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

4.4 Αποτελέσματα τρίτης φάσης λειτουργίας (T=13.5°C)

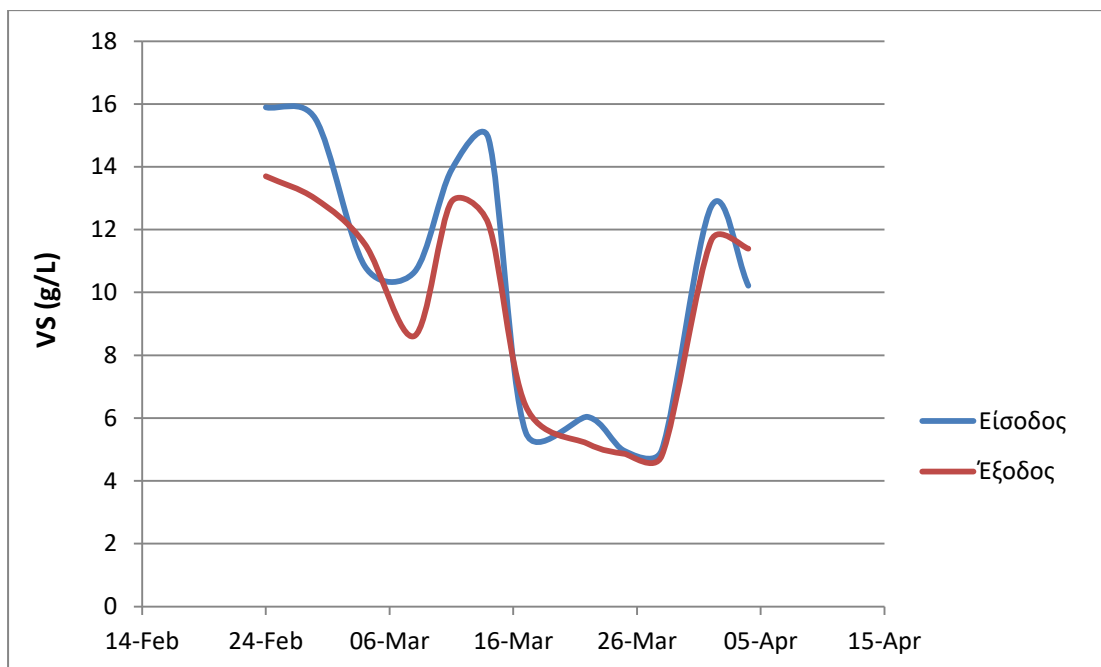
Η τρίτη φάση λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιήθηκε από τις 1/2/2017 έως τις 4/4/2017. Κατά την φάση αυτή, ο χωνευτής βρισκόταν σε λουτρό ψύξης εξοπλισμένο με θερμοστάτη για την διατήρηση της θερμοκρασίας του στους 13.5°C. Ο χρόνος παραμονής των στερεών ήταν 2 ημέρες. Οι δειγματοληψίες και η διεξαγωγή των αναλύσεων ξεκίνησαν στις 21/2/2017 όπου θεωρήθηκαν σταθερές οι συνθήκες για τον νέο χρόνο παραμονής. Οι τιμές των λειτουργικών παραμέτρων στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.7**.

Πίνακας 4.7: Λειτουργικές παράμετροι τρίτης φάσης

(T=13.5°C)	ΕΙΣΟΔΟΣ		ΕΞΟΔΟΣ	
παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
pH	6.14 - 6.9	6.47±0.27	5.86 - 7.16	6.82±0.21
TS (mg/L)	6784-19924	13902±5186	6754-17986	16127±4398
VS (mg/L)	4952-15894	10514±4223	4798-13698	9680±3478
COD _{ολικό} (mg/L)	8700-32933	22785±7993	10567-34500	22393±7687
COD _{διαλυτό} (mg/L)	512-2708	1568±741	1032-3445	2022±832
NH ₄ ⁺ (mg/L)	71-141	108±24	109-243	179±50

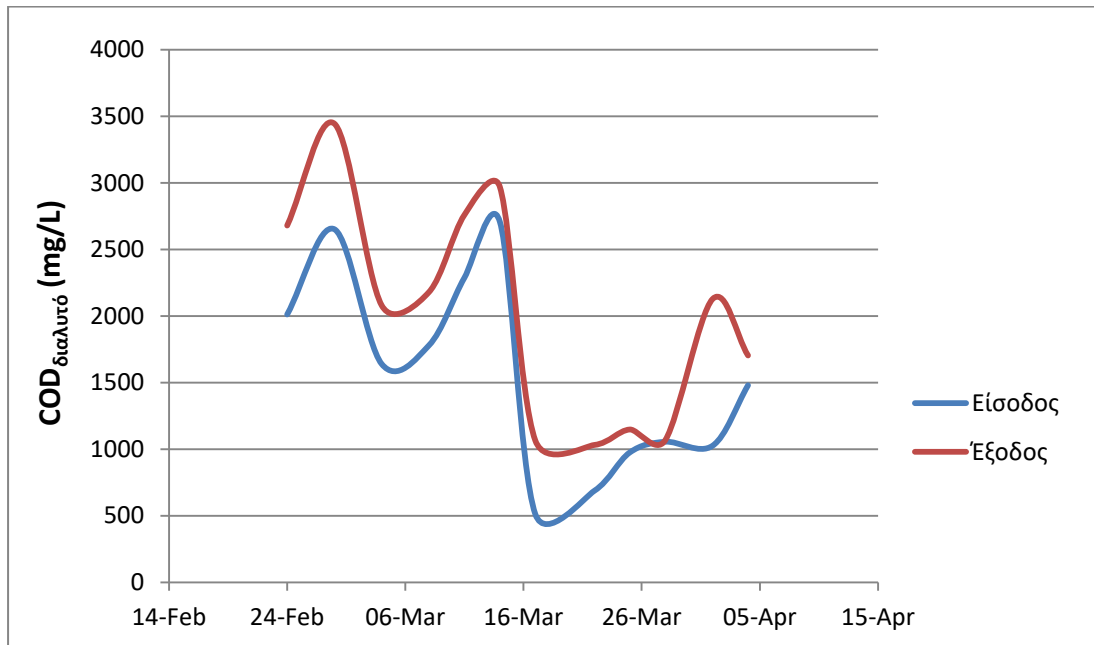
Παρακάτω παρουσιάζονται οι μεταβολές των βασικών παραμέτρων της λύσης κατά την διάρκεια της λειτουργίας. Οι τιμές της εξόδου συγκρίνονται με τις τιμές που μετρήθηκαν για την είσοδο πριν από διάστημα 3-4 ημερών.

Όπως φαίνεται, οι τιμές των VS της εξόδου του συστήματος είναι ελαφρώς μικρότερες από τις αντίστοιχες της εισόδου. Η πτώση της τάξεως του 8% των VS που παρατηρείται μπορεί να δικαιολογηθεί από την απομάκρυνση οργανικού φορτίου μέσω των αντιδράσεων ζύμωσης.

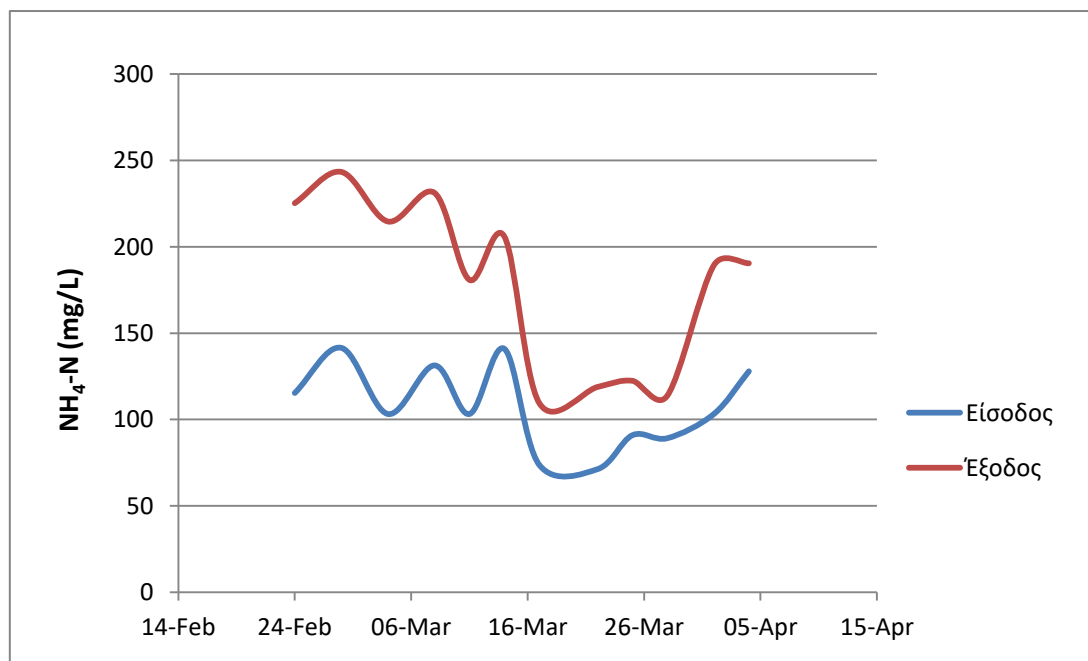


Διάγραμμα 4.14: Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

Διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD και του αμμωνιακού αζώτου στην εκροή είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της εισόδου. Η αύξηση του NH_4^+ που οφείλεται στην υδρόλυση πρωτεϊνών φαίνεται μεγάλη σε σχέση με την αύξηση του διαλυτού COD.



Διάγραμμα 4.15: Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

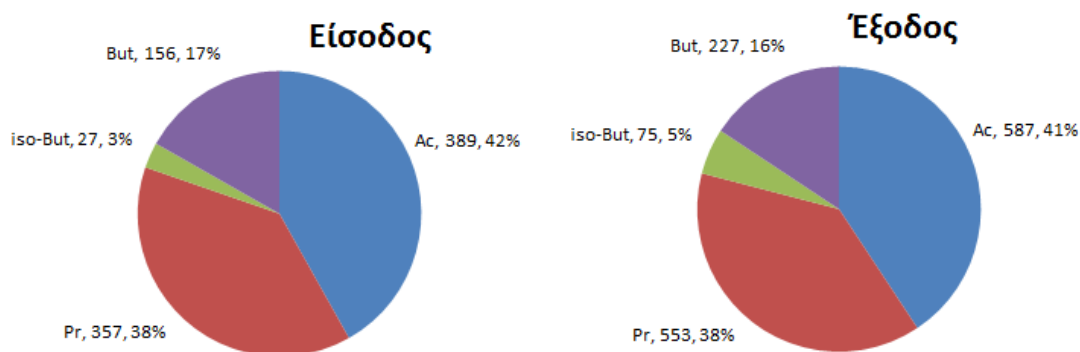


Διάγραμμα 4.16: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

Για τον ποιοτικό προσδιορισμό του διαλυτού COD που παράγεται έγινε ανίχνευση των εξής πτητικών οξέων: οξικό οξύ (Ac), προπιονικό οξύ (Pr), ισοβουτυρικό οξύ (iso-But) και βουτυρικό οξύ (But) τα οποία θα θεωρηθούν ως το σύνολο των VFAs. Παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις αυτών των οξέων στην τροφοδοσία και την εκροή του συστήματος καθώς και η κατανομή τους, τόσο στο σύνολο των VFAs, όσο και στο συνολικό διαλυτό COD.

Πίνακας 4.8: Πτητικά οξέα κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

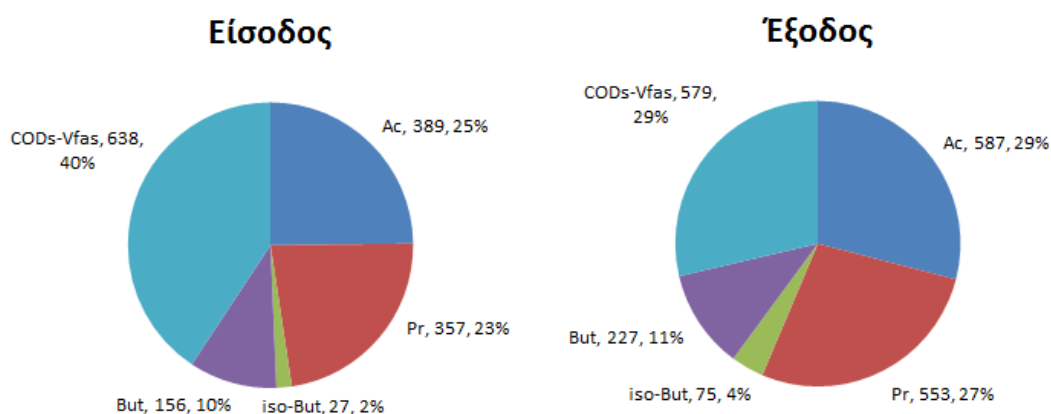
ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΕΞΟΔΟΣ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ
Οξικό (mg COD/L)	389	587	+50.9%
Προπιονικό (mg COD/L)	357	553	+54.9%
Ισοβουτυρικό (mg COD /L)	27	75	+177.8%
Βουτυρικό (mg COD /L)	156	227	+45.5%
Συνολικά VFAs (mg COD /L)	930	1442	+55.1%
Σύνολικά VFAs /CODs (%)	59.3	71.3	+12
CODs-VFAs (mg COD/L)	638	579	-9.2%
(CODs-VFAs)/CODs (%)	40.7	28.7	-12
Οξικό/VFAs (%)	41.8	40.7	-1.1
Προπιονικό/VFAs (%)	38.4	38.4	0
Ισοβουτυρικό/VFAs (%)	2.9	5.2	+2.3
Βουτυρικό/VFAs (%)	16.8	15.7	-1.1
Οξικό/CODs (%)	24.8	29	+4.2
Προπιονικό/S CODs (%)	22.8	27.4	+4.6
Ισοβουτυρικό/ CODs (%)	1.7	3.7	+2
Βουτυρικό/ CODs (%)	10	11.2	+1.2



Διάγραμμα 4.17: Κατανομή πτητικών οξέων στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

Γενικά παρατηρείται αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων κοντά στο 150% της συγκέντρωσης της εισόδου για το οξικό, προπιονικό και βουτυρικό οξύ, ενώ το ισοβουτυρικό οξύ εμφανίζει την μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση κατά +178%.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα κλάσματα των πτητικών οξέων προς το ολικό διαλυτό COD της εγκατάστασης. Φαίνεται ότι η συγκέντρωση του διαλυτού COD που δεν αφορά VFAs εμφανίζει μείωση στην έξοδο και σαν κλάσμα του συνολικού CODs, αλλά και σαν τιμή. Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η υδρόλυση αποτελεί βραδύτερη διεργασία από τις διεργασίες οξεογένεσης και οξικογένεσης.



Διάγραμμα 4.18: Κατανομή διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

Για την αξιολόγηση της απόδοσης των διεργασιών υδρόλυσης και οξεογένεσης, ορίστηκαν οι εξής σχέσεις:

Απόδοση υδρόλυσης $\left(\frac{\text{mg παραγόμενου } COD_s}{\text{gr VS εισόδου}} \right)$:

$$a_h = \frac{COD_{s,out} - COD_{s,in}}{VS_{in}}$$

Απόδοση υδρόλυσης $\left(\frac{\text{mg παραγόμενου } COD_s}{\text{mg σωματιδιακού } COD \text{ εισόδου}} \times 100\% \right)$:

$$a_h = \frac{COD_{s,out} - COD_{s,in}}{COD_{in} - COD_{s,in}}$$

Απόδοση οξεογένεσης $\left(\frac{\text{mg } COD \text{ παραγόμενων VFAs}}{\text{gr VS εισόδου}} \right)$:

$$a_{VFAs} = \frac{VFAs_{out} - VFAs_{in}}{VS_{in}}$$

Απόδοση παραγωγής οξικού οξέος $\left(\frac{\text{mg COD παραγόμενου Ac}}{\text{gr VS εισόδου}}\right)$:

$$a_{Ac} = \frac{Ac_{out} - Ac_{in}}{VS_{in}}$$

Ακόμα, για την αξιολόγηση της αμμωνιοποίησης χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$a_N = \frac{NH_4^+_{out} - NH_4^+_{in}}{VS_{in}}$$

Έτσι για την θερμοκρασία των 13.5°C υπολογίστηκαν οι παρακάτω αποδόσεις:

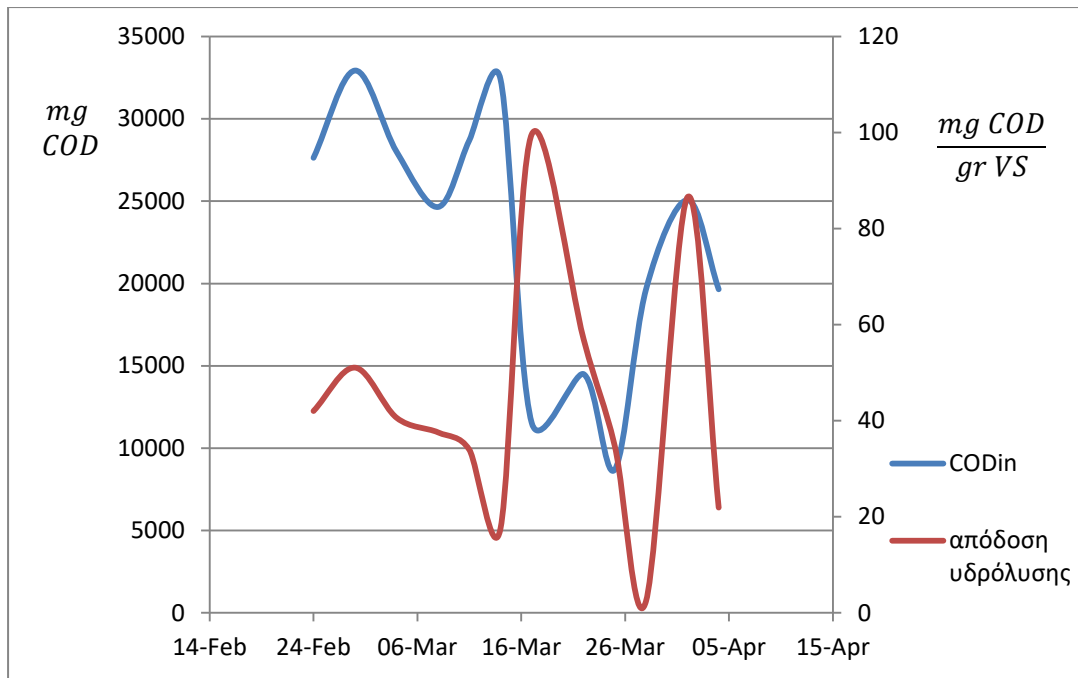
Πίνακας 4.9: Απόδοση συστήματος κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔCODs/ gr VSin)	46
Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔCODs/ mg COD _{ΣΩΜin})	2.1
Απόδοση Οξεογένεσης (mg ΔCOD _{VFAs} / gr VSin)	48.7
Απόδοση Παραγωγής Οξικού Οξέος (mg ΔAc / gr VSin)	18.8
Αμμωνιοποίηση (mg ΔNH ₄ ⁺ /gr VSin)	6.8

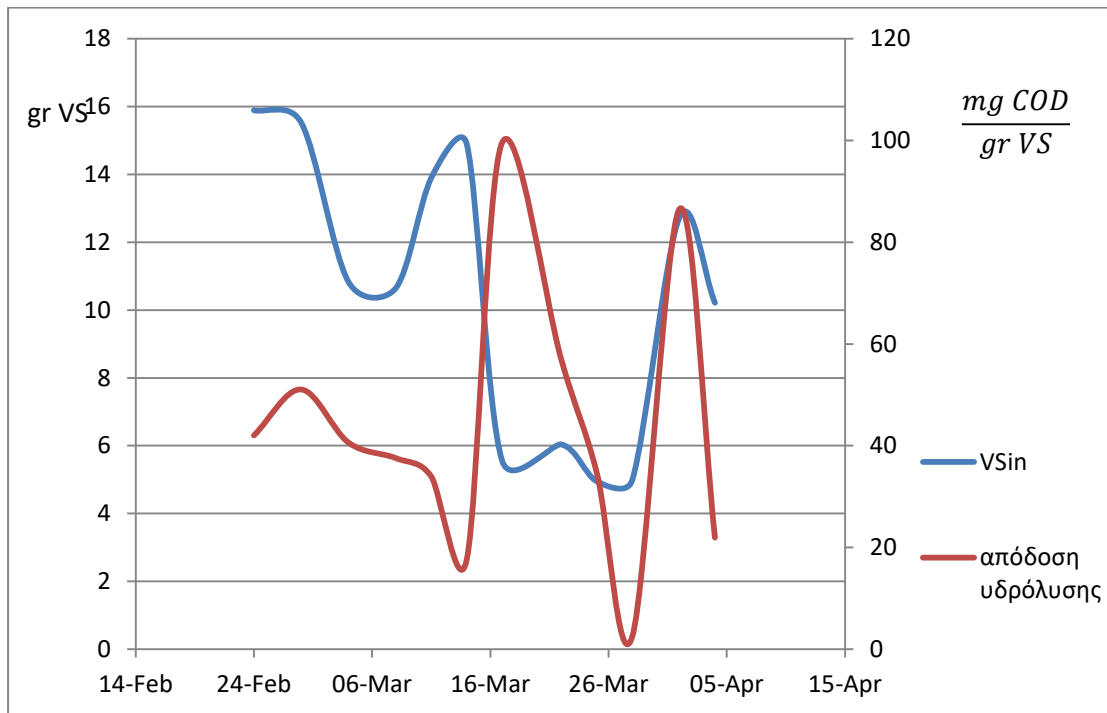
4.4.1 Επίδραση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας στην απόδοση της υδρόλυσης

Όπως και για την πρώτη φάση λειτουργίας, έτσι και για την θερμοκρασία των 13.5°C έγινε απόπειρα να αναλυθεί η επίδραση της ποιότητας της εισερχόμενης υλός στην απόδοση της υδρόλυσης κατά την διάρκεια της λειτουργίας. Λόγω των μικρών αποδόσεων παραγωγής CODs σε αυτή την θερμοκρασία όμως, η δυναμική παρακολούθηση της επίδρασης της εισερχόμενης υλός ήταν πιο δύσκολη. Στην περιπλοκή της εικόνας προστέθηκαν οι έντονες μεταβολές του COD και των VS της εισερχόμενης υλός.

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η επιροή του οργανικού φορτίου στην απόδοση της υδρόλυσης κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Συγκεκριμένα, συγκρίνεται η απόδοση του συστήματος ((CODs(t+3) –CODs(t))/VS) με το εισερχόμενο COD και τα εισερχόμενα VS. Η απόδοση σε κάθε περίπτωση συγκρίνεται με την είσοδο πριν από διάστημα 3-4 ημερών.

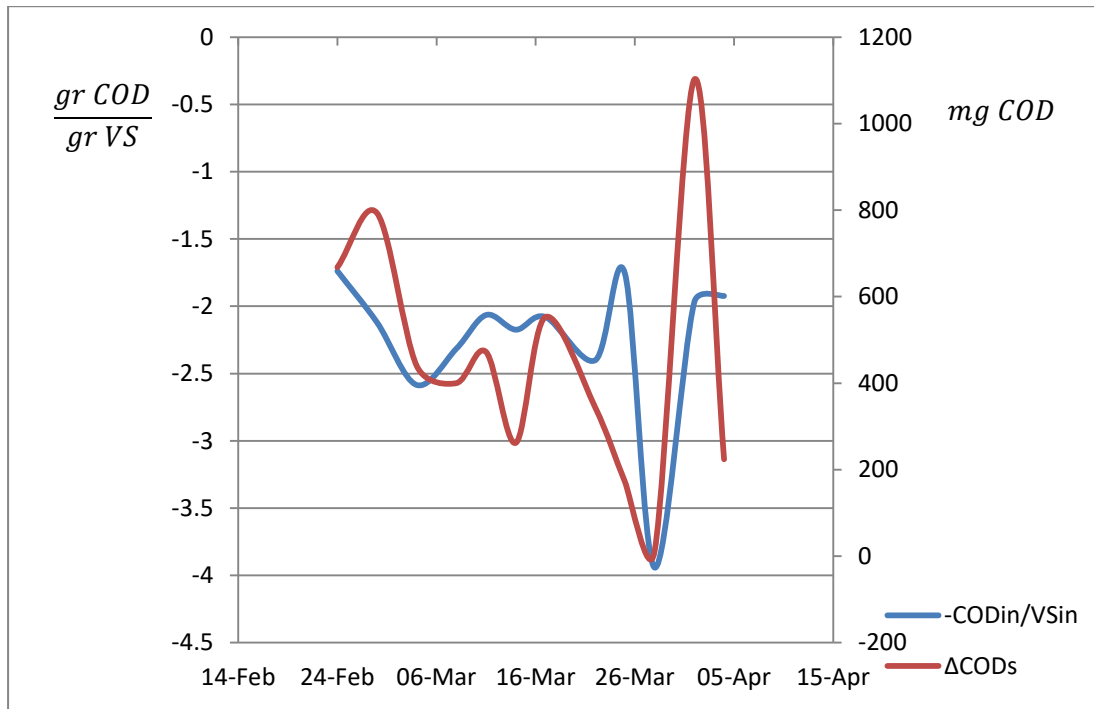


Διάγραμμα 4.19: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το COD της τροφοδοσίας κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

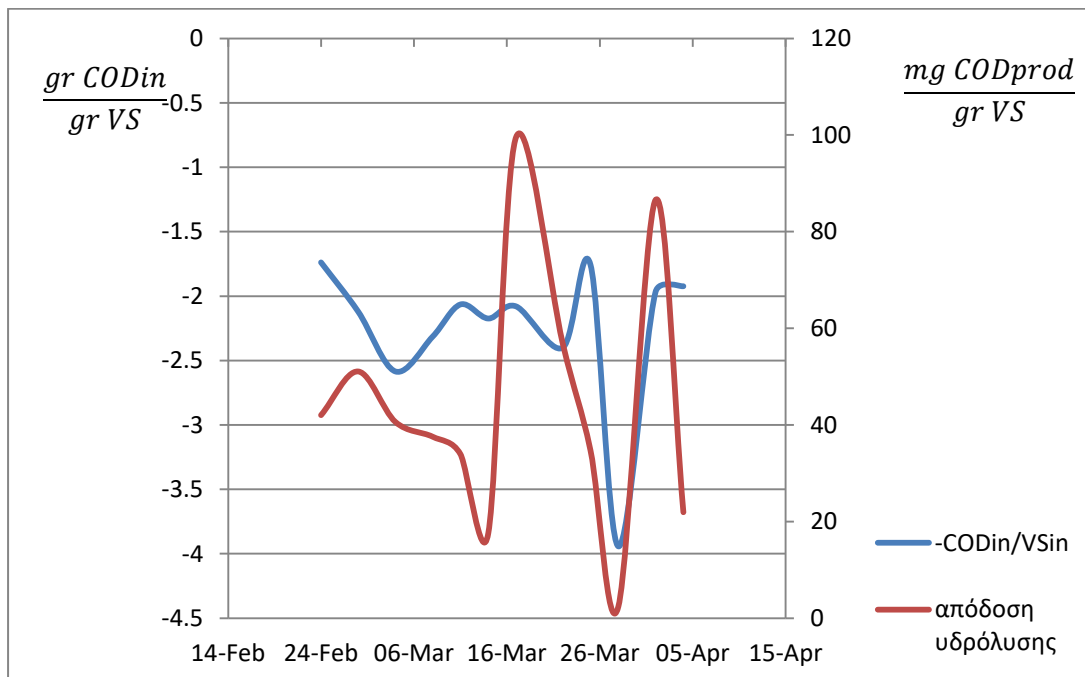


Διάγραμμα 4.20: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το VS της τροφοδοσίας κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

Παρακάτω παρουσιάζεται η μεταβολή της παραγωγής διαλυτού COD και της απόδοσης της υδρόλυσης κατά την διάρκεια της τρίτης φάσης λειτουργίας σε σχέση με τον λόγο $\left(-\frac{COD}{VS}\right)$ της τροφοδοσίας.

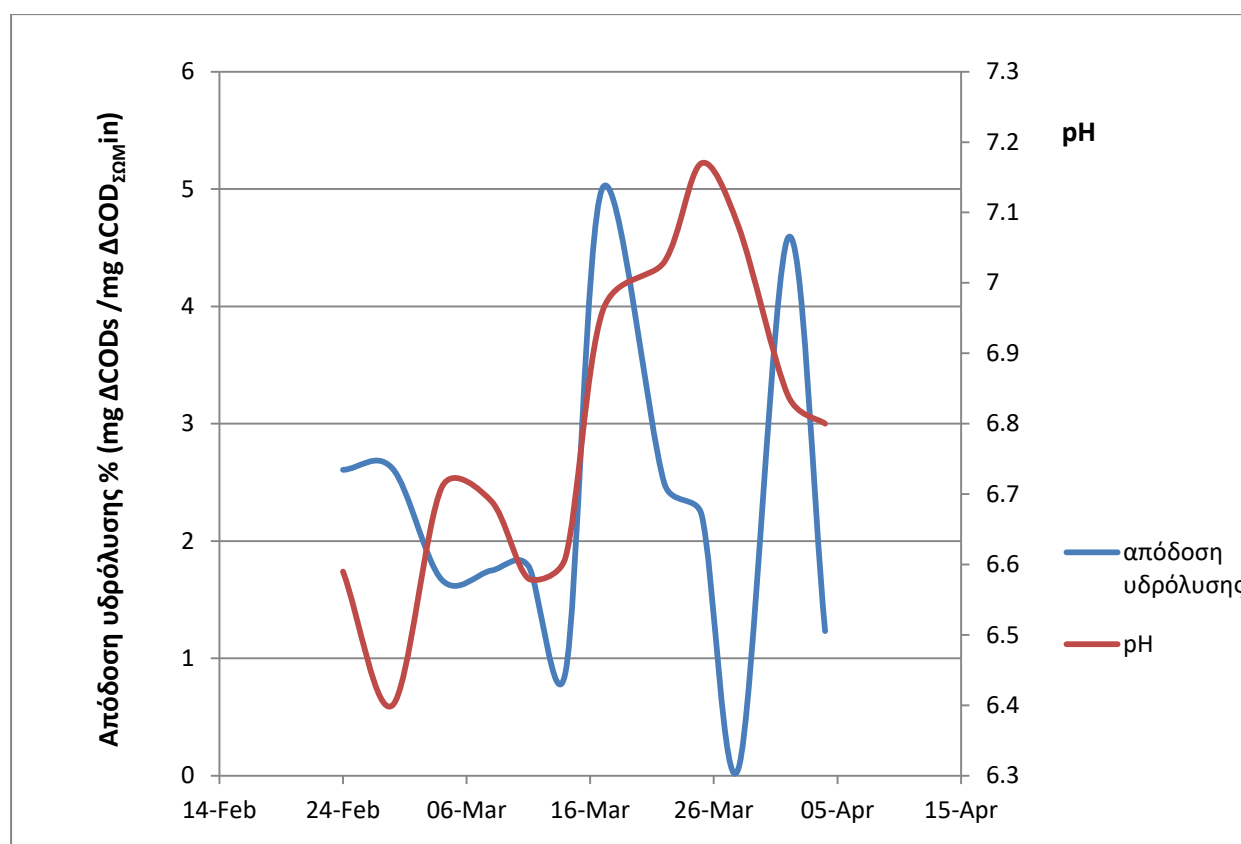


Διάγραμμα 4.21: Χρονική μεταβολή του παραγόμενου διαλυτού COD σε σχέση με τον λόγο $(-COD/VS)$ της τροφοδοσίας κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας



Διάγραμμα 4.22: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με τον λόγο $(-COD/VS)$ της τροφοδοσίας κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

4.4.2 Επίδραση της υδρόλυσης στην μεταβολή του pH



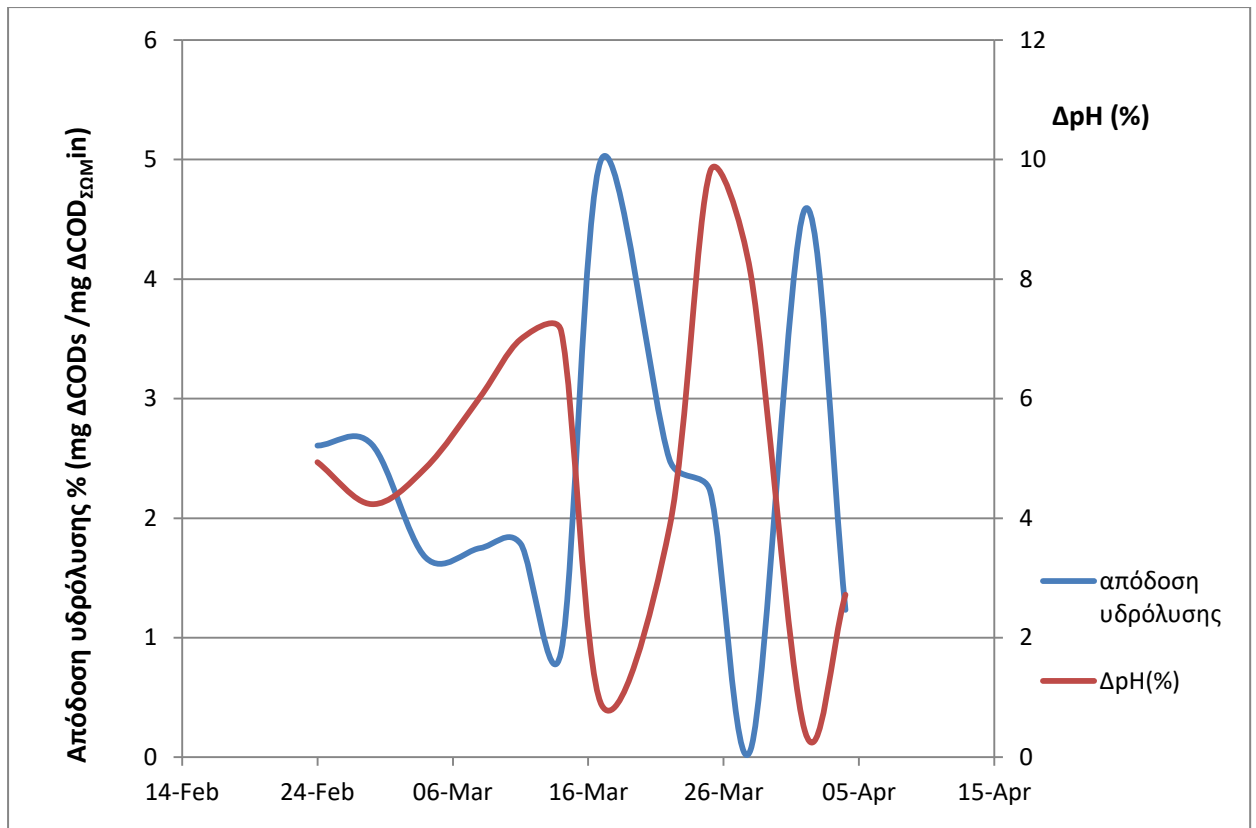
Διάγραμμα 4.23: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με το pH του χωνευτή κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

Παρόλο που παρατηρείται μια αντίστροφη σχέση του pH με την δυναμική της υδρόλυσης, δεν είναι τόσο ξεκάθαρη όσο αυτή που παρατηρήθηκε στους 30°C. Αυτό οφείλεται στις χαμηλότερες αποδόσεις της υδρόλυσης στην θερμοκρασία των 13.5°C με αποτέλεσμα άλλες διεργασίες που σχετίζονται με την μεταβολή του pH, καθώς και το pH της τροφοδοσίας του συστήματος να αποτελούν πλέον σημαντικότερους παράγοντες

Για την ορθότερη απεικόνιση της επίδρασης της υδρόλυσης στην μεταβολή του pH πρέπει να ληφθεί υπόψη το pH της εισόδου. Αν η μεταβολή του pH εκφραστεί ως:

$$\Delta pH (\%) = \frac{pH - pH_{in}}{pH_{in}} \times 100\%$$

Το προφίλ που συνδέει την υδρόλυση με την μεταβολή του pH είναι το παρακάτω. Είναι πλέον πιο ξεκάθαρη η εικόνα με το pH της εισερχόμενης υλός να αυξάνεται λιγότερο για υψηλή απόδοση υδρόλυσης και περισσότερο για μικρές αποδόσεις υδρόλυσης. Έτσι, η οξεογένεση τείνει να ρίξει το pH όμως η αλκαλικότητα του μέσου επαρκεί για την επαναφορά του σε πιο ουδέτερες τιμές.



Διάγραμμα 4.24: Χρονική μεταβολή της απόδοσης υδρόλυσης του συστήματος σε σχέση με την μεταβολή του pH του χωνευτή κατά τη τρίτη φάση λειτουργίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Συγκριτική Παρουσίαση και Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Η παρούσα διπλωματική αποτελεί συνέχεια μιας σειράς πειραματικών διπλωματικών εργασιών που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου(Ε.Μ.Π) με αντικείμενο την υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια συνολική παρουσίαση και σύγκριση των κύριων αποτελεσμάτων αυτών των εργασιών και αξιολογείται η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση ενός συστήματος υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος. Ειδικότερα, παρατίθενται συγκριτικά τα αποτελέσματα των διπλωματικών εργασιών των Τσούρτη (2000), Τριδήμα (2001), Πολυμέρου (2016) και Πατέρα (2016). Παρακάτω συνοψίζονται οι λειτουργικές παράμετροι των συστημάτων αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος που μελετήθηκαν.

Πίνακας 5.1: Σύνοψη λειτουργικών παραμέτρων των συστημάτων αναερόβιας χώνευσης πρωτοβάθμιας ιλύος που μελετήθηκαν

HRT (d)	SRT (d)	Ιλύς	T (°C)	Απόδοση υδρόλυσης (mgCOD/grVS)	Απόδοση υδρόλυσης (%)	Απόδοση οξεογένεσης (mgCOD _{VFAS} /gr VS)	Αμμωνιοποίηση (mg/grVS)
1	1	ΚΕΛΜ	12	16.4	1.2%	-	1.3
1	1	ΚΕΛΜ	20	43.6	3.1%	-	2.6
1	1	ΚΕΛΜ	27	43.0	2.6%	-	1.5
2	2	ΚΕΛΜ	12	22.7	1.8%	-	2.1
2	2	ΚΕΛΜ	20	44.3	2.8%	-	2.1
2	2	ΚΕΛΜ	27	84.0	4.8%	-	3.7
4	4	ΚΕΛΜ	12	37.4	2.7%	-	2.1
4	4	ΚΕΛΜ	20	63.6	4.1%	-	2.3
4	4	ΚΕΛΜ	27	100.9	5.6%	-	3.6
1	1	ΚΕΛΜ	34	55.8	3.0%	44.2	0.8
2	2	ΚΕΛΜ	34	90.3	5.4%	51.0	6.3
4	4	ΚΕΛΜ	34	107.8	6.4%	64.1	7.4
6	6	ΚΕΛΜ	34	145.3	7.9%	110.6	9.8
2	2	ΚΕΛΨ	18.5±2	92	5.6%	56.0	7.1
4	4	ΚΕΛΨ	21±1.5	116.4	6.0%	94.7	9.0
5	5	ΚΕΛΨ	21±1.5	143.0	7.9%	126.0	9.3
1	4	ΚΕΛΨ	23 ± 1.5	179	10%	109	7.2
2	4	ΚΕΛΨ	20.5 ± 2.5	223	12%	84	7.3
2	2	ΚΕΛΨ	13.5	46	2.1%	48.7	6.8
2	2	ΚΕΛΨ	30	105.5	6.2%	55.4	12.3
4	4	ΚΕΛΨ	30	57.8	3.7%	-	13.8

(α) Τσούρτης, 2000 (β) Τριδήμας, 2001 (γ) Πολυμέρου, 2016 (δ) Πατέρα, 2016, (ε) Ανδρεαδάκης, 2017

Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών (SRT)

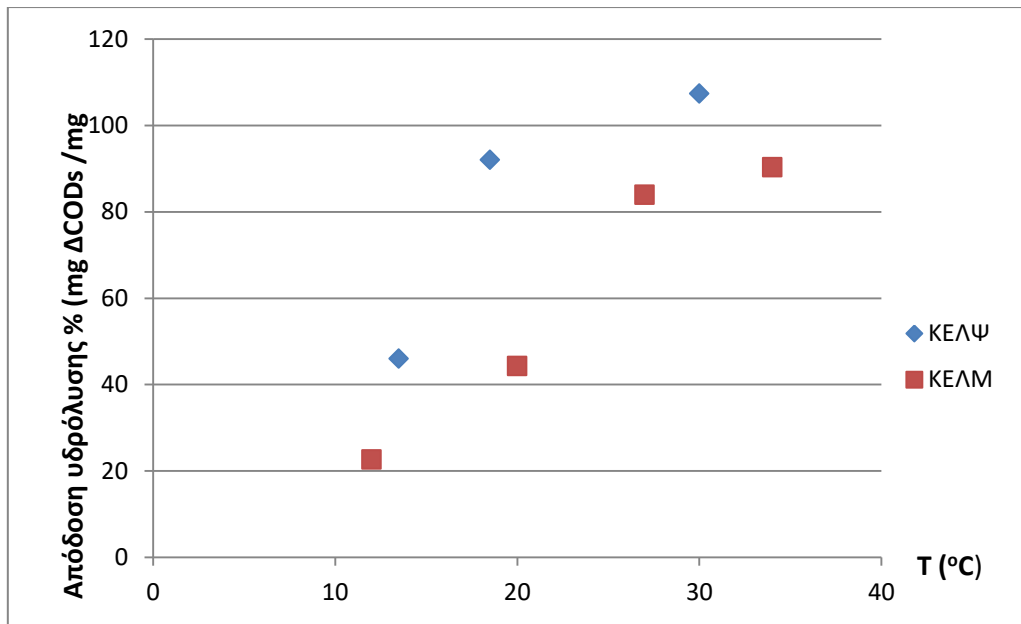
Η απόδοση των συστημάτων υδρόλυσης φαίνεται γενικά να αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών. Ωστόσο η θερμοκρασία λειτουργίας επιρεάζει την αύξηση της απόδοσης που επιτυγχάνεται με την επέκταση του χρόνου παραμονής αφού για μεσόφιλες θερμοκρασίες ενισχύεται η ανάπτυξη των μεθανοβακτήριων. Για παράδειγμα, με βάση τα αποτελέσματα της Πολυμέρου (2016), η επέκταση του χρόνου παραμονής από 2 σε 4 ημέρες σε θερμοκρασία λειτουργίας 18.5-21°C, αυξάνει την απόδοση της υδρόλυσης κατά 24.4 mg COD/gr VS και την απόδοση της οξεογένεσης κατά 38.7 mg COD/gr VS. Αντίθετα, με βάση τα αποτελέσματα του Τριδήμα (2001), η επέκταση του χρόνου παραμονής από 2 σε 4 ημέρες για την θερμοκρασία των 34°C αυξάνει την απόδοση της υδρόλυσης κατά 17.5 mg COD/gr VS και την απόδοση της οξεογένεσης κατά μόλις 13.1 mg COD/gr VS. Ακόμα, η παρούσα μελέτη έδειξε ότι για την θερμοκρασία των 30°C, η απόδοση της υδρόλυσης είναι μικρότερη για το SRT των 4 ημερών από εκείνη των 2 ημερών.

Επίδραση του υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT)

Η Πατέρα (2016) στην εργασία της διερεύνησε την απόδοση συστήματος υδρόλυσης για δύο υδραυλικούς χρόνους παραμονής με κοινό χρόνο παραμονής στερεών. Όπως φαίνεται στα αποτελέσματα του **Πίνακα 5.1**, για υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημερών, η απόδοση της υδρόλυσης δεν είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για HRT=1d. Ενδιαφέρον προκαλεί επίσης το γεγονός ότι η απόδοση της οξεογένεσης είναι μεγαλύτερη για την δεύτερη περίπτωση. Ενδεχομένως λοιπόν να μην απαιτούνται μεγάλοι όγκοι χωνευτών για ένα αποδοτικό σύστημα υδρόλυσης.

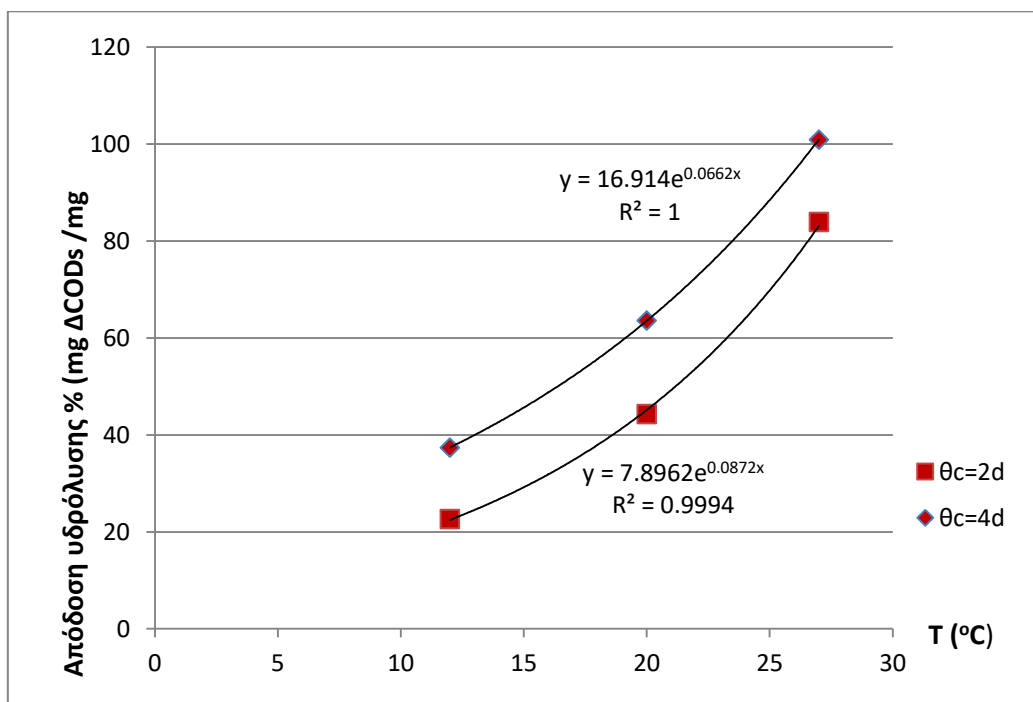
Επίδραση της θερμοκρασίας

Η απόδοση της υδρόλυσης και της οξεογένεσης αυξάνεται με την θερμοκρασία, καθώς ενισχύονται οι μεταβολικές διεργασίες των μικροοργανισμών. Για θερμοκρασίες της μεσόφιλης περιοχής, η απόδοση είναι μειωμένη λόγω της ανάπτυξης των οξικοτροφικών μαθανοβακτήριων που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα το οξικό οξύ. Κατά συνέπεια η απόδοση της οξεογένεσης είναι δραματικά μειωμένη. Όπως φαίνεται στα συνολικά αποτελέσματα για τον χρόνο παραμονής των 2 ημερών στην θερμοκρασία των 30°C, η απόδοση της οξεογένεσης είναι 55.4mg COD/gr VS, ενώ για τους 18.5°C η αντίστοιχη απόδοση είναι 56 mg COD/gr VS. Στο **Διάγραμμα 5.1** παρουσιάζεται η απόδοση της υδρόλυσης για δύο διαφορετικής προέλευσης λάσπες σε σχέση με την θερμοκρασία, με βάση αποτελέσματα των εργασιών του **Πίνακα 5.1**.



Διάγραμμα 5.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση υδρόλυσης ιλύος από ΚΕΛΨ και ιλύος από ΚΕΛΜ για $\theta = \theta_c = 2d$

Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι για την ιλύς από το ΚΕΛΜ, μέχρι και την θερμοκρασία των 27°C, η απόδοση της υδρόλυσης φαίνεται να αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία τόσο για τον χρόνο παραμονής των 2 ημερών, όσο και για των 4 ημερών (**Διάγραμμα 5.2**). Θα μπορούσε επομένως να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μεθανογένεση παρεμποδίζεται για θερμοκρασίες μικρότερες των 27°C.



Διάγραμμα 5.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση υδρόλυσης ιλύος από ΚΕΛΜ για $T \leq 30^\circ C$ (Τσούρτης, 2000)

5.1 Κινητική της υδρόλυσης

Η υδρόλυση περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση του σύνθετου σωματιδιακού υλικού, καθώς και τη βιολογική διάσπαση των οργανικών πολυμερών σε μονομερή ή διμερή τα οποία μπορούν να περάσουν από την κυτταρική μεμβράνη. Η υδρόλυση των οργανικών πολυμερών υποβοηθάται με τη δράση ενζύμων (τις υδρολάσες), αλλά επίσης πραγματοποιείται μέσω φυσικοχημικών αντιδράσεων.

Η υδρόλυση του οργανικού πολυμερούς συχνά περιγράφεται από κινητική πρώτης τάξεως, καθώς δεν συνδέεται άμεσα με τη μικροβιακή ανάπτυξη (Gujer and Zehnder, 1983 ; Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991).

$$\frac{dS}{dt} = -k_h S$$

, όπου S: η συγκέντρωση του βιοδιασπάσιμου σωματιδιακού υλικού στο σύστημα

και k_h : η σταθερά υδρόλυσης

Σε τυπικά αστικά λύματα το ποσοστό των μη βιοδιασπάσιμων οργανικών στερεών είναι συνήθως 10% (Ανδρεαδάκης, 2015). Έτσι η συγκέντρωση του βιοδιασπάσιμου COD μπορεί να προσεγγιστεί ως:

$$S = COD_{\Sigma\Omega M} out - 0.1COD_{\Sigma\Omega M} in$$

Επομένως:

$$k_h = \frac{Q_{in} \times COD_{\Sigma\Omega M} in - Q_{out} \times COD_{\Sigma\Omega M} out}{V \times (COD_{\Sigma\Omega M} out - 0.1COD_{\Sigma\Omega M} in)}$$

Η παραπάνω σχέση λαμβάνει υπόψη το διαλυτό COD που παράγεται και καταναλώνεται ως υπόστρωμα για τον καταβολισμό των αναερόβιων μικροοργανισμών. Έτσι το συνολικό COD που υδρολύεται περιγράφεται από την διαφορά του σωματιδιακού COD που εισέχεται και του σωματιδιακού COD εκροής:

$$k_h = \frac{COD_{\Sigma\Omega M} in - COD_{\Sigma\Omega M} out}{\theta \times (COD_{\Sigma\Omega M} out - 0.1COD_{\Sigma\Omega M} in)}$$

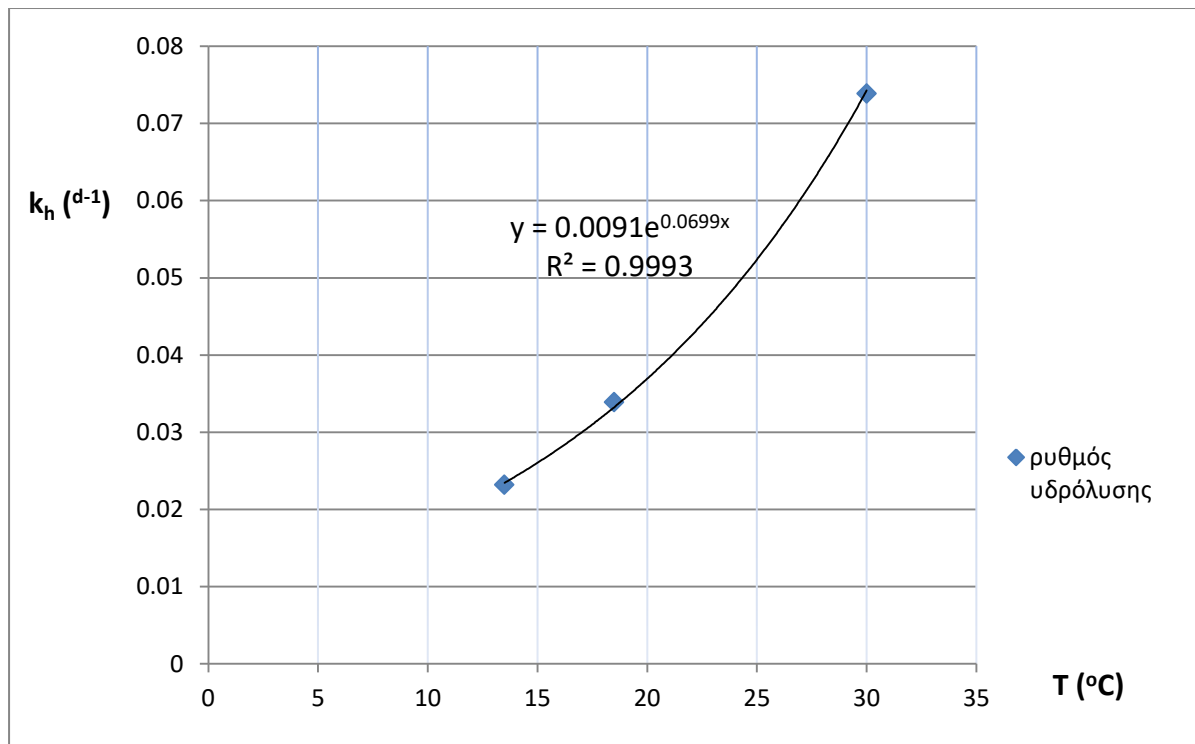
,όπου θ : ο υδραυλικός χρόνος παραμονής

Παρακάτω υπολογίζονται οι σταθερές υδρόλυσης για τις θερμοκρασίες των 13.5 και 30 °C, με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας καθώς και για την θερμοκρασία των 18.5°C με βάση τα αποτελέσματα της Πολυμέρου (2016) για τον χρόνο παραμονής των 2 ημερών.

Πίνακας 5.2: Υπολογισμός της σταθεράς υδρόλυσης για $T=13.5, 18.5$ και 30°C

$\theta=2\text{d}$		$T=13.5$	$T=18.5$	$T=30$
COD _s in	(mg/L)	1568	1114	1573
COD _s out	(mg/L)	2022	2145	3188
COD _{in}	(mg/L)	22785	21259	27421
COD _{out}	(mg/L)	22393	21140	26042
COD _{ΣΩΜ} in	(mg/L)	21217	20145	25848
COD _{ΣΩΜ} out	(mg/L)	20371	18995	22854
S	(mg/L)	18250	16981	20269
k_h (d ⁻¹)		0.0232	0.0339	0.0739

Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 5.3**, οι σταθερές υδρόλυσης που βρέθηκαν για τις 3 θερμοκρασίες, δείχνουν ότι η σταθερά υδρόλυσης μεταβάλλεται εκθετικά με την θερμοκρασία για το εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκε, όπως θα ήταν και αναμενόμενο για βιολογικές διεργασίες.



Διάγραμμα 5.3: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς υδρόλυσης

Η εξάρτηση της σταθεράς ενός ρυθμού αντίδρασης από την θερμοκρασία συνήθως εκφράζεται με την εξίσωση Arrhenius.

$$k = A \times e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

ή

$$\ln(k) = -\frac{Ea}{RT} + \ln A$$

όπου:

Ea: η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης (kJ/mol)

T: η θερμοκρασία σε Kelvin

R: η σταθερά των ιδανικών αερίων (=8.314 J K⁻¹ mol⁻¹)

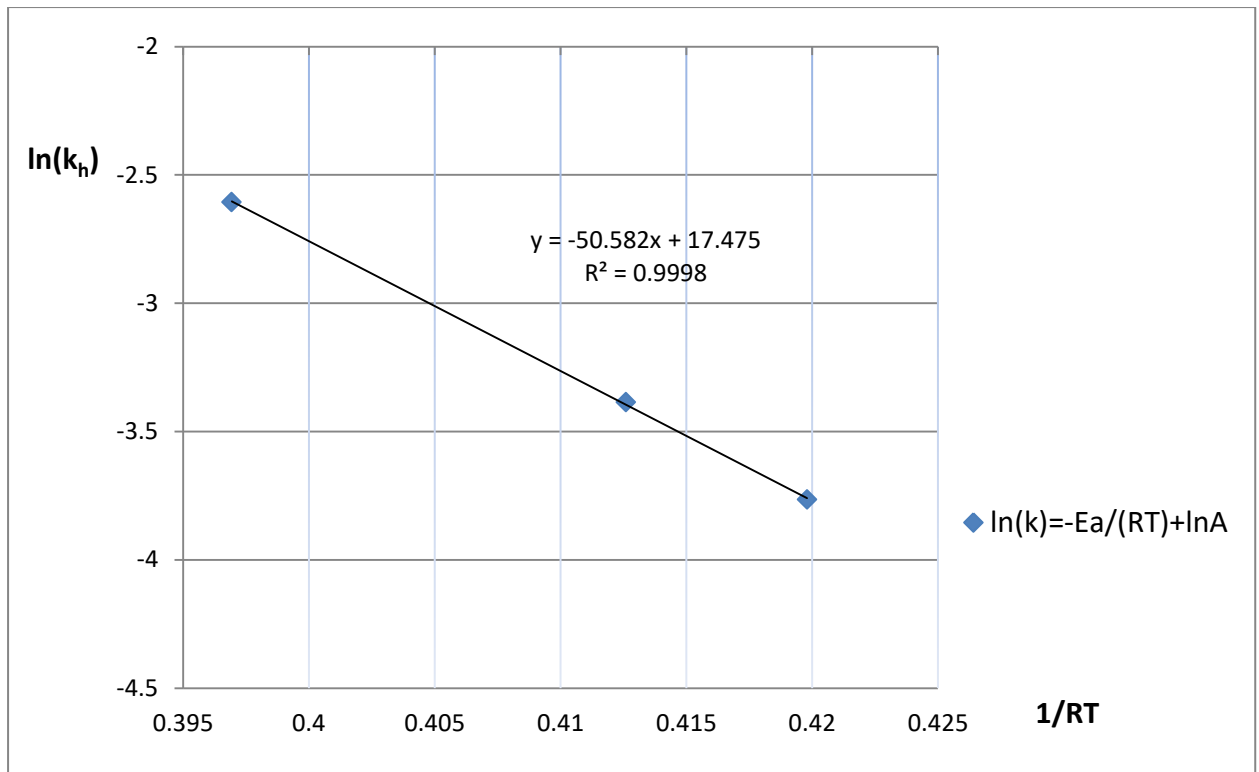
A: σταθερά μετατροπής (παράγων συχνότητας)

Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η επιπλέον ενέργεια που χρειάζεται να πάρουν τα μόρια για να μπορέσουν να αντιδράσουν. Η ενέργεια αυτή αναφέρεται σε 1 mole αντιδρώντων. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι πάντα θετική, επομένως η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί πάντα σε αύξηση των χημικών αντιδράσεων.

Παρακάτω υπολογίζονται οι μεταβλητές $\ln(k_h)$ και $1/RT$ για κάθε θερμοκρασία και ακολουθεί η γραμμική προσαρμογή τους στο **Διάγραμμα 5.4** για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης της υδρόλυσης.

Πίνακας 5.3: Υπολογισμός μεταβλητών για την εξίσωση Arrhenius

T (°C)	T (K)	k (d ⁻¹)	ln(k)	1/RT
13.5	286.5	0.0232	-3.7655	0.4198
18.5	291.5	0.0339	-3.3853	0.4126
30	303	0.0739	-2.6057	0.3969



Διάγραμμα 5.4: Προσδιορισμός ενέργειας ενεργοποίησης της υδρόλυσης

Η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης για την πρωτοβάθμια λάσπη βρέθηκε ίση με 50.582 kJ/mol. Η τιμή αυτή έρχεται σε συμφωνία με αυτές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία (42.38 kJ/mol (Ferreiro and Soto, 2003), 64 kJ/mol (Veeken and Hamelers, 1999)).

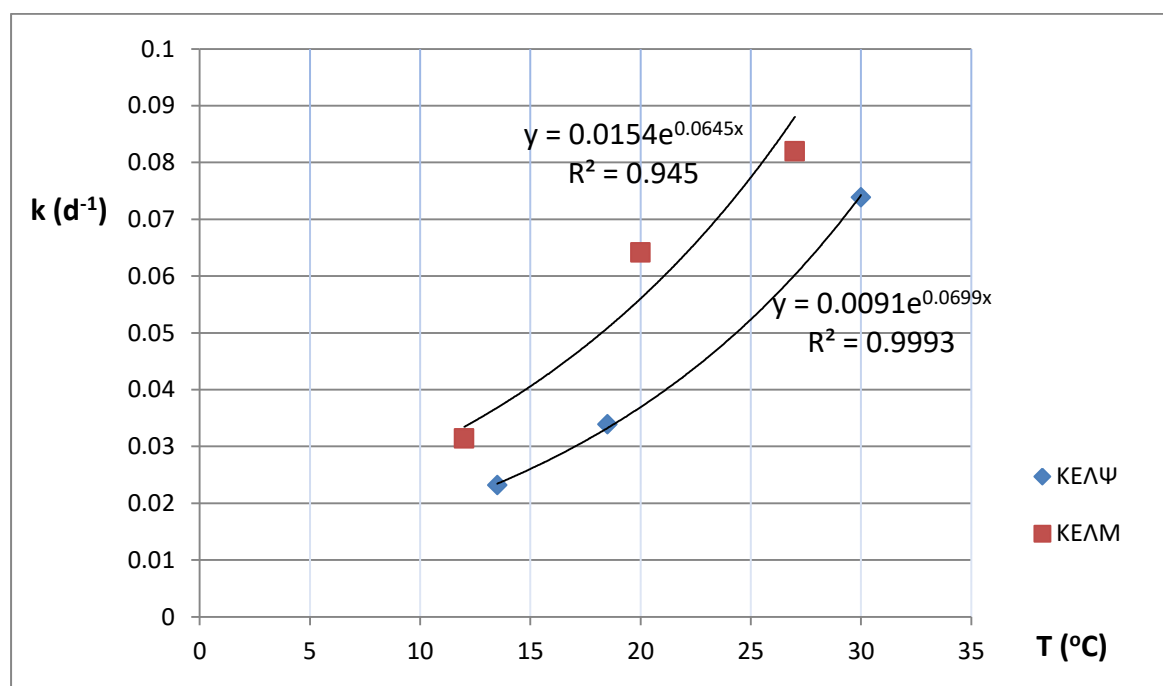
5.1.1 Επίδραση των χαρακτηριστικών της ιλύος στην κινητική της υδρόλυσης

Εκτός από την θερμοκρασία, η διαδικασία της υδρόλυσης επιρεάζεται σημαντικά από μια σειρά παραγόντων όπως το pH, το μέγεθος και την κατανομή των σωματιδίων, την παρουσία αναχαιτιστικών ουσιών και άλλα. Ενώ ο ποιοτικός χαρακτηρισμός της ιλύος με βάση κάποια ποσοτικά δεδομένα είναι δύσκολος, η προέλευση της ιλύος μπορεί να αποτελέσει από μόνη της ποιοτικό δείκτη. Έτσι σε αυτή την ενότητα θα αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα του Τσούρτη (2000) για την διερεύνηση της κινητικής της υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ) και θα συγκριθεί με την κινητική της υδρόλυσης πρωτοβάθμιας λάσπης που μελετήθηκε προηγουμένως.

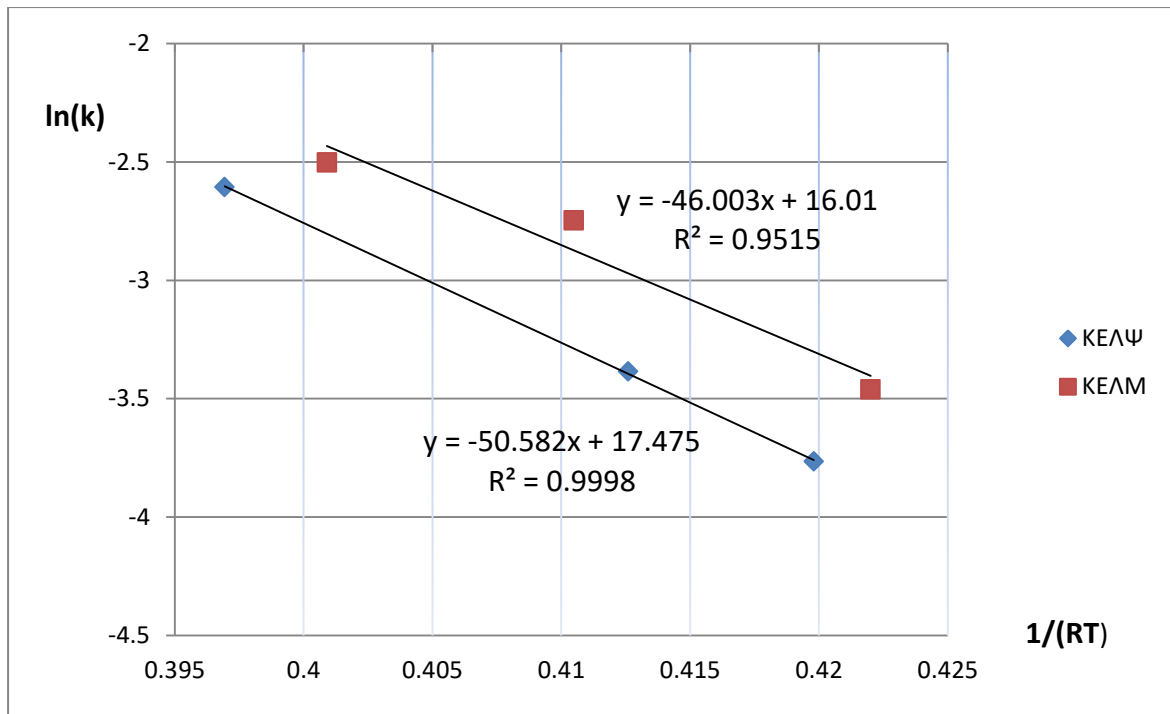
Στον **Πίνακα 5.4**, υπολογίζονται οι σταθερές υδρόλυσης της ιλύος από το ΚΕΛΜ. Με βάση αυτές τις τιμές ακολουθείται η ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε προηγουμένως για την ιλύ από το ΚΕΛΨ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στα **Διαγράμματα 5.5** και **5.6**.

Πίνακας 5.4: Υπολογισμός της σταθεράς υδρόλυσης ιλύος από ΚΕΛΜ για $T=12, 20$ και 27°C

ΚΕΛΜ ($\theta=2\text{d}$)	T=12	T=20	T=27
COD _s in (mg/L)	920	969	846
COD _s out (mg/L)	1438	2180	2307
COD _{in} (mg/L)	30100	42233	31314
COD _{out} (mg/L)	29066	39222	28914
COD _{ΣΩΜ} in (mg/L)	29180	41264	30468
COD _{ΣΩΜ} out (mg/L)	27628	37042	26607
S (mg/L)	24710	32915.6	23560.2
k_h (d^{-1})	0.03140429	0.064133724	0.081939



Διάγραμμα 5.5: Σύγκριση θερμοκρασιακής εξάρτησης της σταθεράς υδρόλυσης για ιλύ από ΚΕΛΜ και ιλύ από ΚΕΛΨ



Διάγραμμα 5.6: Προσδιορισμός ενέργειας ενεργοποίησης υδρόλυσης για ιλύ από ΚΕΛΜ και σύγκριση με ιλύ από ΚΕΛΨ

Η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης για την ιλύ από το ΚΕΛΜ βρέθηκε ίση με 46 kJ/mol, τιμή πολύ κοντά στην ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε για την ιλύ της Ψυττάλειας (50.582 kJ/mol) και στο εύρος τιμών που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Όπως προκύπτει, η υδρόλυση της ιλύος του ΚΕΛΜ είναι ταχύτερη από την υδρόλυση της ιλύος του ΚΕΛΨ, ωστόσο η απόδοσή της είναι μικρότερη όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 5.1**. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι παρατηρείται αρκετά μεγάλη κατανάλωση οργανικού φορτίου στην ιλύ του ΚΕΛΜ που αποτυπώνεται με ένα έλλειμμα ολικού COD των 1000-3000 mg/L. Το ελλειμματικό COD για την ιλύ του ΚΕΛΨ ήταν σημαντικά μικρότερο. Η διαφορά του στο ελλειμματικό COD των δύο ιλύων που παρατηρείται κατά την υδρόλυσή τους, οφείλεται πιθανότατα στα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους και στην ανάπτυξη διαφορετικών μικροβιακών πληθυσμών.

5.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στην Οξεογένεση/Οξικογένεση

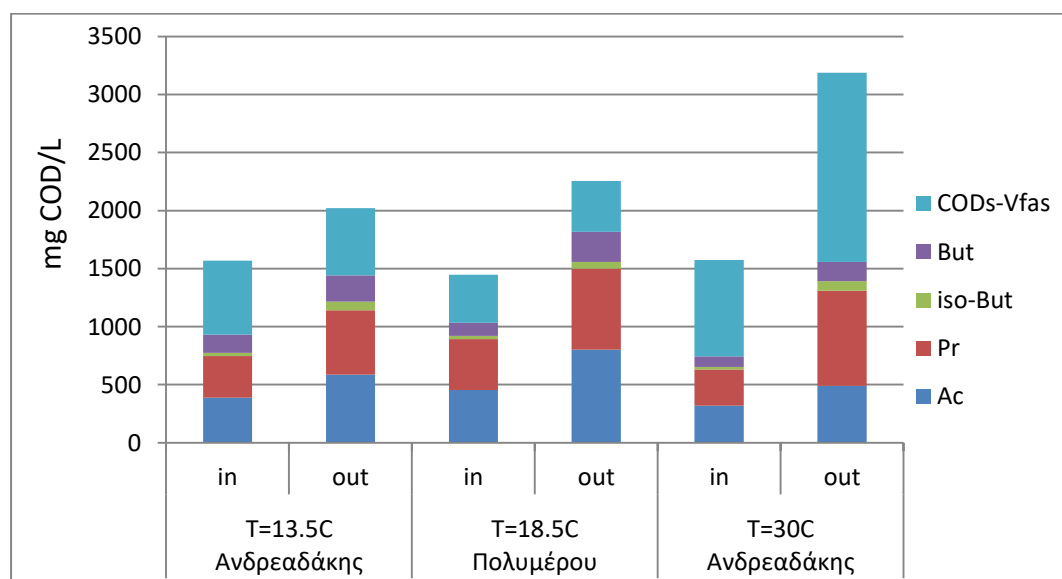
Σε αυτή την ενότητα διερευνάται η επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων με βάση τα αποτελέσματα για τις θερμοκρασίες των 13.5, 18.5 και 30°C και SRT=2d. Η κατανομή των VFAs για τις τρεις θερμοκρασίες παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 5.7** ενώ τα αποτελέσματα των μετρήσεων και οι αποδόσεις παραγωγής των VFAs και κάθε επιμέρους οξέος αναγράφονται αναλυτικά στον **Πίνακα 5.5**. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής των πτητικών λιπαρών οξέων παρουσιάζεται στα **Διαγράμματα 5.8 - 5.12** με βάση τα οποία παρατηρούνται τα εξής:

Για το οξικό οξύ (Ac), η απόδοση είναι μεγαλύτερη στην θερμοκρασία των 18.5 °C από την αντίστοιχη στους 13.5°C καθώς η κινητική της υδρόλυσης και της οξεογένεσης/οξικογένεσης είναι ενισχυμένη. Αντίθετα, η απόδοση παραγωγής οξικού οξέος στην θερμοκρασία των 30°C εμφανίζεται μικρότερη και από αυτή που παρατηρήθηκε στους 13.5 °C. Όπως έχει αναφερθεί, η αιτία για αυτό είναι η κατανάλωση του μεγαλύτερου μέρους του Ac από οξικοτροφικά μεθανοβακτήρια που αναπτύσσονται σε αυτή τη θερμοκρασία.

Για το προπιονικό οξύ, η απόδοση φαίνεται να αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία. Όπως έχει αναφερθεί, το προπιονικό οξύ δεν μπορεί να μεταβολιστεί από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Από την άλλη, το προπιονικό οξύ καταναλώνεται προς την παραγωγή οξικού οξέος μέσω των διεργασιών οξικογένεσης. Δεδομένης της εκθετικής αύξησης του προπιονικού οξέος σε σχέση με την θερμοκρασία, εξάγεται το συμπέρασμα ότι και η κινητική της οξικογένεσης μεταβάλλεται με ανάλογο τρόπο.

Για το ισό-βουτυρικό οξύ, η απόδοση φαίνεται να είναι μικρότερη για την θερμοκρασία των 18.5, ενώ στην ίδια θερμοκρασία παρατηρείται η μεγαλύτερη απόδοση για την παραγωγή βουτυρικού οξέος. Είναι πιθανό λοιπόν στην συγκεκριμένη θερμοκρασία οι αντιδράσεις οξεογένεσης/οξικογένεσης να ευνοούν την μορφή του βουτυρικού έναντι του ισοβουτυρικού οξέος. Η απόδοση για τις δύο μορφές ως άθροισμα αυξάνεται από τους 13.5 στους 18.5 °C ενώ η μικρότερη απόδοση παρατηρείται στους 30 °C. Δεδομένου ότι το βουτυρικό οξύ δεν μπορεί να μεταβολιστεί από τα μεθανοβακτήρια, μια εξήγηση για αυτό το φαινόμενο είναι ότι η οξικογένεση με βάση το βουτυρικό και ισοβουτυρικό οξύ, ενισχύεται σημαντικά με την θερμοκρασία.

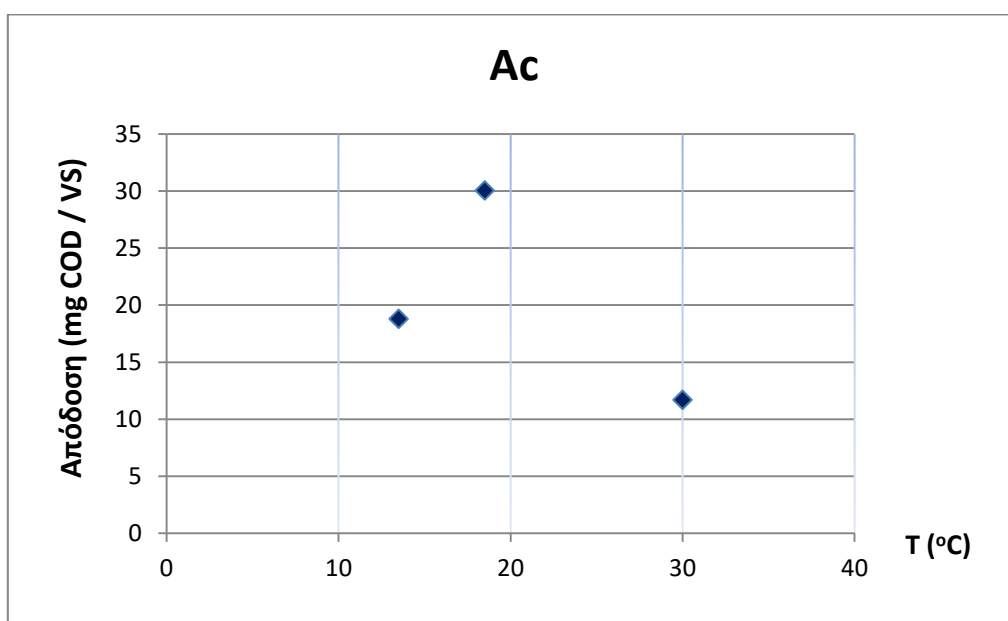
Τέλος, η απόδοση του συνόλου των VFAs αυξάνεται από τους 13.5 στους 18.5 °C αλλά στους 30 °C εμφανίζεται μικρότερη. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγάλη κατανάλωση οξικού οξέος που παρατηρείται στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.



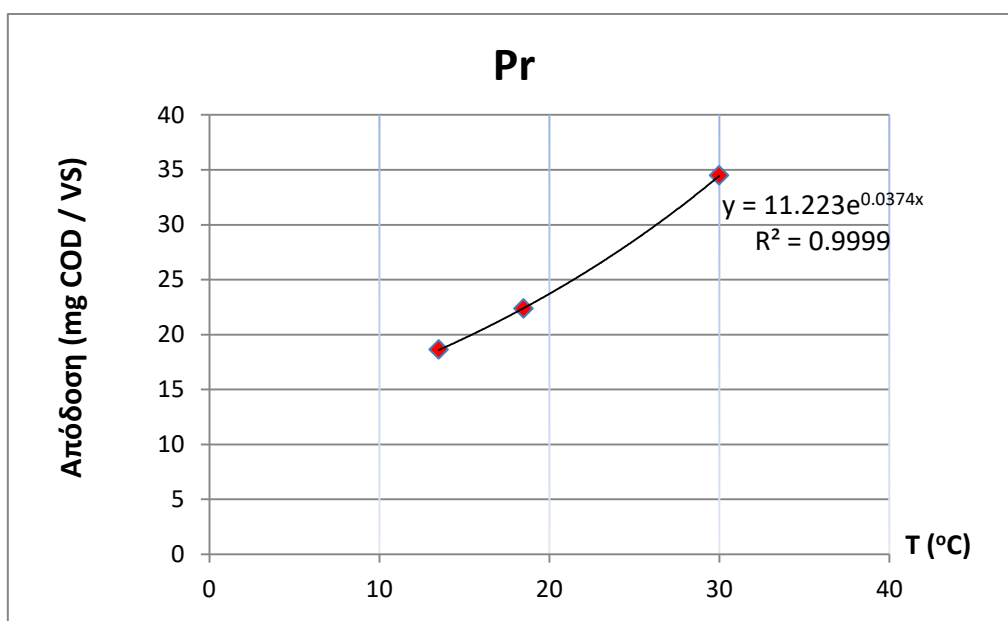
Διάγραμμα 5.7: Κατανομή διαλυτού COD στην είσοδο και έξοδο του χωνευτή για T=13.5,18.5 και 30°C.

Πίνακας 5.5: Μετρήσεις των πτητικών λιπαρών οξέων για τις θερμοκρασίες των 13.5, 18.5 και 30°C για SRT=HRT=2d

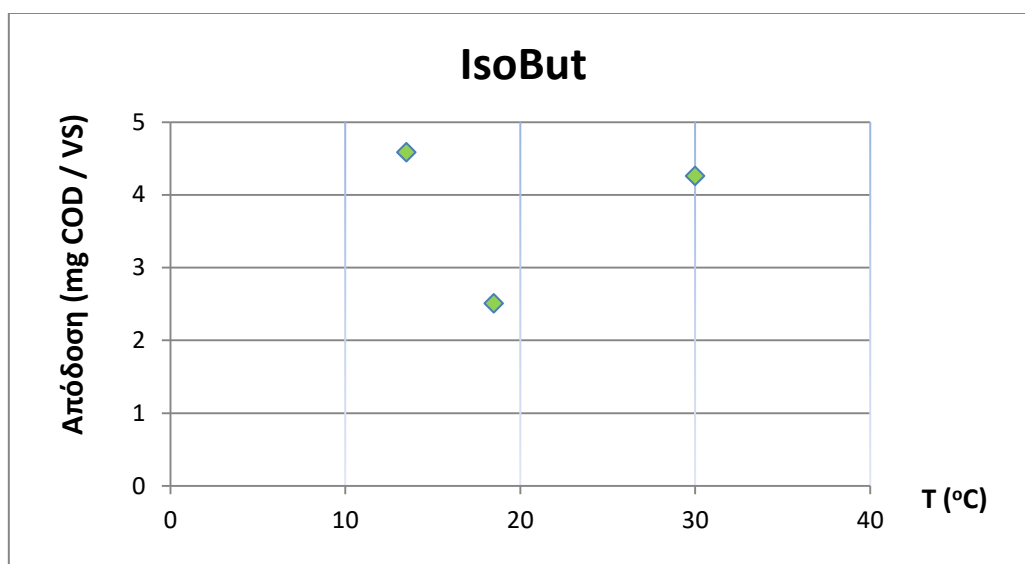
T (°C)		13.5	18.5	30
VS (gr/L)		10.514	11.585	14.673
Ac _{in}	(mg COD/L)	389.2	455	318.3
Ac _{out}	(mg COD/L)	586.6	803	489.8
Ac _{out} - Ac _{in}	(mg COD/L)	197.4	348	171.5
aAc	(mg COD/gr VS)	18.8	304	11.7
Pr _{in}	(mg COD/L)	357.4	438	313.5
Pr _{out}	(mg COD/L)	553.3	697	819.5
Pr _{out} - Pr _{in}	(mg COD/L)	195.8	259	506.0
aPr	(mg COD/gr VS)	18.6	22.4	34.5
IsoBut _{in}	(mg COD/L)	27.1	28	19.8
IsoBut _{out}	(mg COD/L)	75.3	57	82.3
IsoBut _{out} - IsoBut _{in}	(mg COD/L)	48.2	29	62.5
alsoBut	(mg COD/gr VS)	4.6	2.5	4.3
But _{in}	(mg COD/L)	156.4	113	92.3
But _{out}	(mg COD/L)	227.0	260	164.4
But _{out} - But _{in}	(mg COD/L)	70.7	147	72.1
aBut	(mg COD/gr VS)	6.7	12.7	4.9
VFAs _{in}	(mg COD/L)	930.1	743.9	1034.0
VFAs _{out}	(mg COD/L)	1442.2	1556	1817.0
VFAs _{out} - VFAs _{in}	(mg COD/L)	512.1	783	812.1
aVFAs	(mg COD/gr VS)	48.7	67.6	55.3



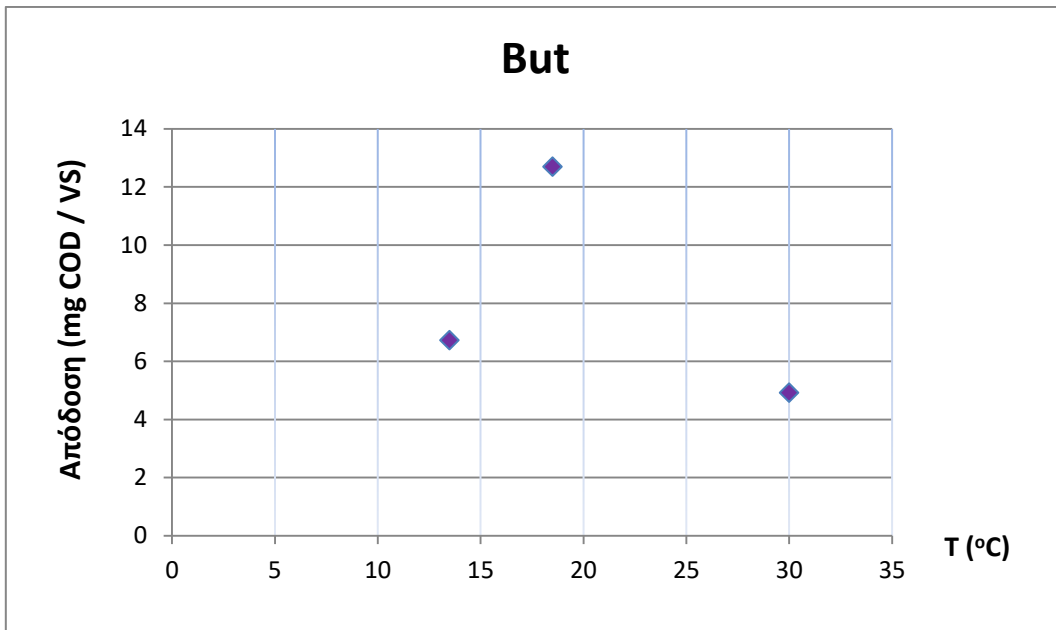
Διάγραμμα 5.8: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής οξικού οξέος



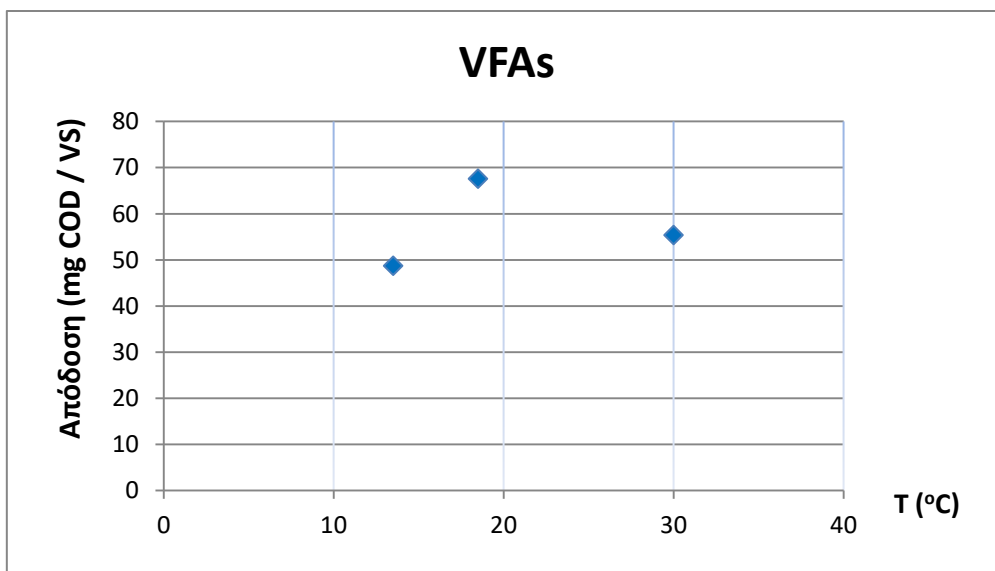
Διάγραμμα 5.9: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής προπιονικού οξέος



Διάγραμμα 5.10: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής ισοβουτυρικού οξέος



Διάγραμμα 5.11: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής βουτυρικού οξέος



Διάγραμμα 5.12: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων

5.2.1 Διερεύνηση της πραγματικής απόδοσης της οξεογένεσης

Όπως αναφέρθηκε, μέρος των πτητικών οξέων που παράγονται με τις διεργασίες οξεογένεσης καταναλώνονται από τα αναερόβια βακτήρια με αποτέλεσμα να αποτυπώνεται ένα έλλειμα στο ισοζύγιο του ολικού COD. Ειδικά για θερμοκρασίες κοντά στην μεσόφιλη περιοχή, το έλλειμα γίνεται σημαντικότερο λόγω της δραστηριότητας των οξικοτροφικών μεθανοβακτηρίων που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα το οξικό οξύ. Σε αναερόβιους αντιδραστήρες το 65- 70% του παραγόμενου μεθανίου, προέρχεται από την κατανάλωση οξικού οξέος ενώ το υπόλοιπο 30-35% προέρχεται από τα αυτοτροφικά μεθανοβακτήρια (Jeris and McCarty, 1965).

Για την διερεύνηση της πραγματικής θερμοκρασιακής εξάρτησης της οξεογένεσης πρέπει να ληφθούν υπόψη τα VFAs που έχουν παραχθεί και καταναλωθεί. Για τον σκοπό αυτό θα οριστεί η πραγματική απόδοση οξεογένεσης με δύο διαφορετικές παραδοχές. Σε κάθε περίπτωση ως “πραγματική απόδοση”, ορίζεται η παραγωγή των VFAs ανά των VS της εισόδου, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η κατανάλωσή τους.

5.2.1.1 Πρώτη υπόθεση για τον ορισμό της πραγματικής απόδοσης της οξεογένεσης

Για την πρώτη παραδοχή γίνεται η υπόθεση ότι, σε κάθε θερμοκρασία που εξετάζεται, το ολικό COD που χάνεται αφορά πτητικά λιπαρά οξέα και συγκεκριμένα το οξικό οξύ. Τα συνολικά VFAs που παράγονται είναι λοιπόν:

$$VFAs_{prod} = VFAs_{out} - VFAs_{in} + \Delta COD$$

όπου: $\Delta COD = COD_{in} - COD_{out}$

Με βάση τα παραπάνω οι πραγματικές αποδόσεις της οξεογένεσης και της παραγωγής οξικού οξέος (ως άμεσο προϊόν της οξεογένεσης και ως προϊόν οξικογένεσης) ορίζονται ως εξής:

Απόδοση οξεογένεσης:

$$a_{VFAs}^1 = \frac{VFAs_{out} - VFAs_{in} + \Delta COD}{VS} \quad \forall T$$

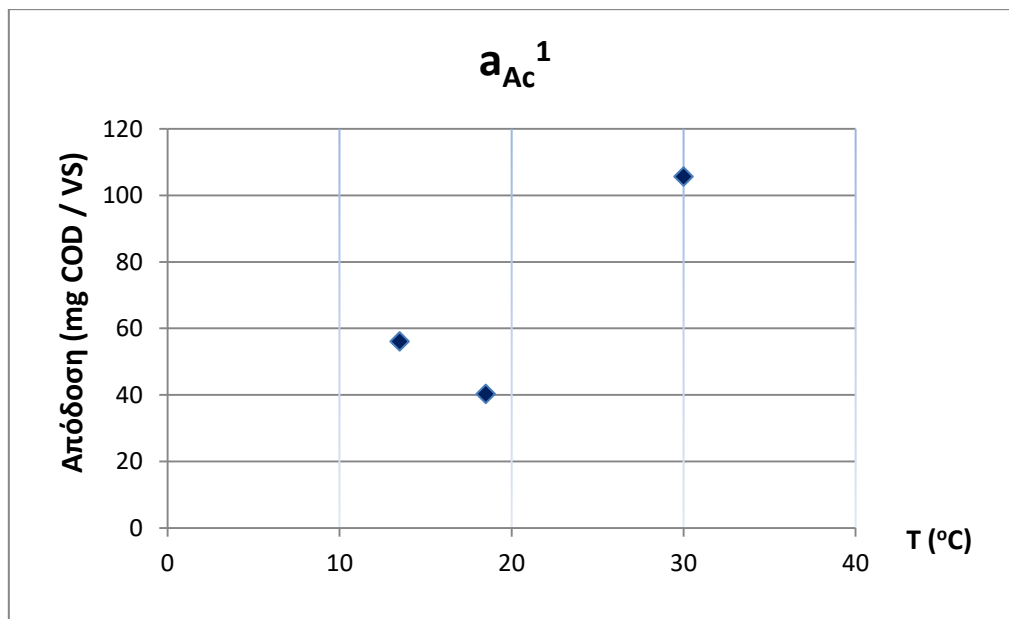
Απόδοση παραγωγής οξικού οξέος:

$$a_{Ac}^1 = \frac{Ac_{out} - Ac_{in} + \Delta COD}{VS} \quad \forall T$$

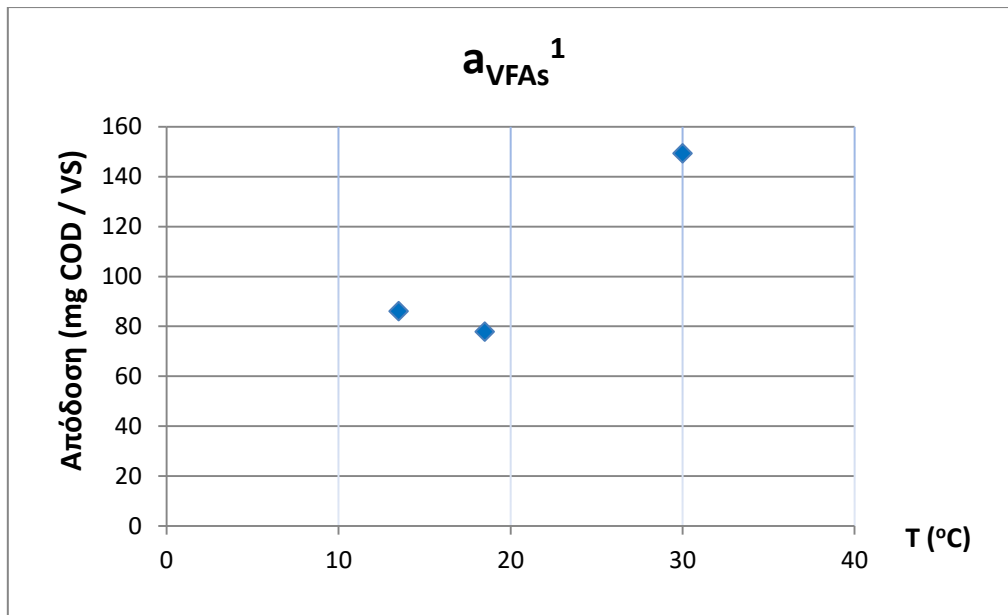
Πίνακας 5.6: Πρώτη εκτίμηση της πραγματικής απόδοσης παραγωγής Ac και VFAs

T (oC)		13.5	18.5	30
VS (gr/L)		10.514	11.585	14.673
Δ COD	(mg COD/L)	392	119	1378
Ac _{in}	(mg COD/L)	389.2	455	318.3
Ac _{out}	(mg COD/L)	586.6	803	489.8
Ac _{prod}	(mg COD/L)	589.4	467.0	1549.5
aAc ¹	(mg COD/gr VS)	56.1	40.3	105.6
VFAs _{in}	(mg COD/L)	930.1	743.9	1034.0
VFAs _{out}	(mg COD/L)	1442.2	1556	1817.0
VFAs _{prod}	(mg COD/L)	904.1	902	2190.1
aVFAs ¹	(mg COD/gr VS)	86.0	77.9	149.3

Με τα δεδομένα του **Πίνακα 5.6** κατασκευάζονται τα **Διαγράμματα 5.13** και **5.14**. Η υπόθεση δεν φαίνεται να στέκει καθώς δεν υπάρχει προφανής λόγος η παραγωγή, τόσο του οξικού οξέος, όσο και των συνολικών VFAs να είναι ελάχιστη στην θερμοκρασία των 18.5°C.



Διάγραμμα 5.13: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πραγματική απόδοση παραγωγής οξικού οξέος για την πρώτη υπόθεση



Διάγραμμα 5.14: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πραγματική απόδοση παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων για την πρώτη υπόθεση

5.2.1.2 Δεύτερη υπόθεση για τον ορισμό της πραγματικής απόδοσης της οξεογένεσης

Σε αυτήν την περίπτωση γίνεται η υπόθεση ότι το ελλειματικό COD που παρατηρείται στις χαμηλές θερμοκρασίες δεν οφείλεται στην κατανάλωση των πτητικών λιπαρών οξέων αλλά στην ίδια την παραγωγή τους. Καθώς οι ζυμωτές χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα αμινοξέα, σάκχαρα και λιπαρά οξέα προς την παραγωγή VFAs και ενέργειας, το συνολικό COD αναμένεται να μειωθεί.

Η ίδια υπόθεση δεν μπορεί να ισχύσει για την θερμοκρασία των 30°C καθώς είναι εμφανής η δράση των οξικοτροφικών μεθανογόνων βακτηρίων. Η κατανάλωση του οξικού οξέος για τις διεργασίες μεθανογένεσης σε αυτή την θερμοκρασία φαίνεται από το μικρό ποσοστό που καταλαμβάνει επί των VFAs και στηρίζεται από το αυξημένο ελλειματικό COD που παρατηρείται. Επομένως για τους 30°C το μεγαλύτερο μέρος του ελλειματικού COD πρέπει να αποδοθεί στην κατανάλωση οξικού οξέος.

Η πραγματική απόδοση της οξεογένεσης θα οριστεί ως:

$$a_{VFAs}^2 = \frac{VFAs_{out} - VFAs_{in}}{VS} \quad \text{για } T = 13.5, 18.5^\circ C$$

και

$$a_{VFAs}^2 = \frac{VFAs_{out} - VFAs_{in} + \Delta COD}{VS} \quad \text{για } T = 30^\circ C$$

Αντίστοιχα η πραγματική απόδοση του οξικού οξέος θα οριστεί ως:

$$a_{Ac}^2 = \frac{Ac_{out} - Ac_{in}}{VS} \quad \text{για } T = 13.5, 18.5^{\circ}C$$

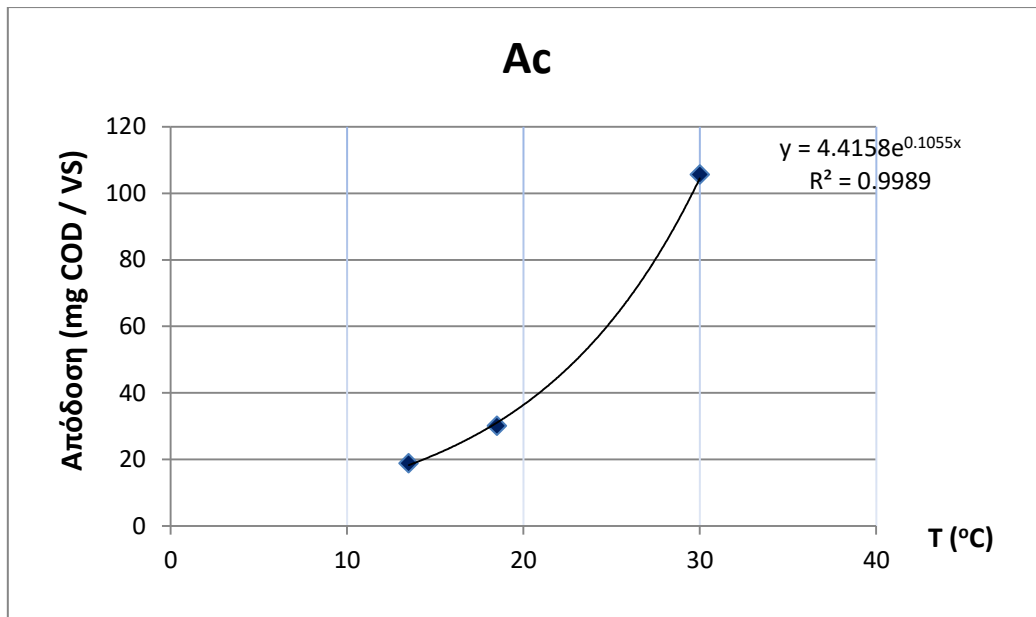
και

$$a_{Ac}^2 = \frac{Ac_{out} - Ac_{in} + \Delta COD}{VS} \quad \text{για } T = 30^{\circ}C$$

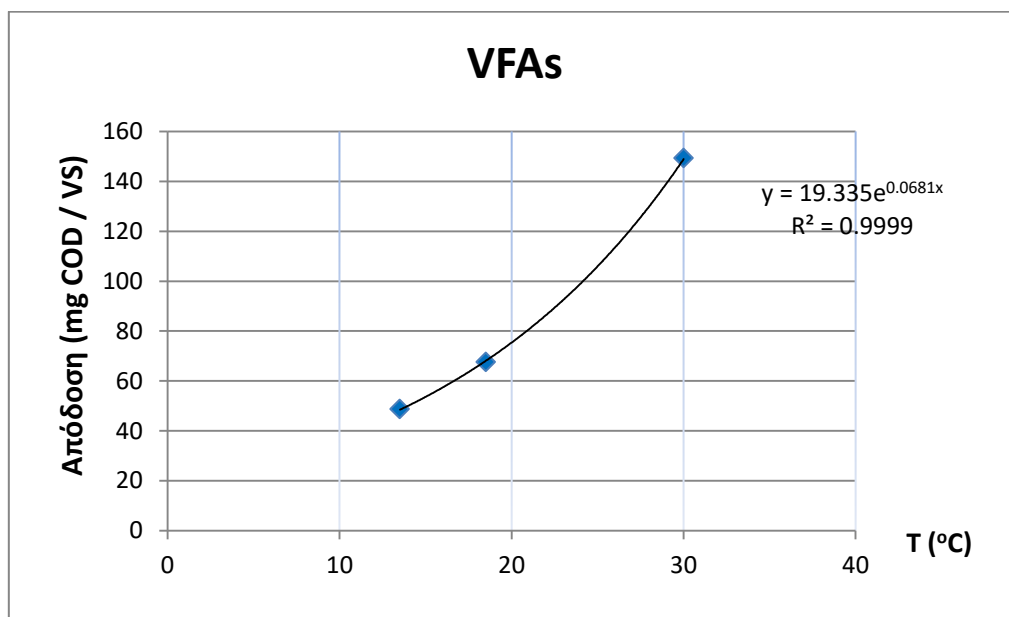
Πίνακας 5.7: Δεύτερη εκτίμηση της πραγματικής απόδοσης παραγωγής Ac και VFAs

T (oC)		13.5	18.5	30
VS (gr/L)		10.514	11.585	14.673
ΔCOD	(mg COD/L)	392	119	1378
Ac_{in}	(mg COD/L)	389.2	455	318.3
Ac_{out}	(mg COD/L)	586.6	803	489.8
Ac_{prod}	(mg COD/L)	197.4	348	1483.6
aAc^1	(mg COD/gr VS)	18.8	30	105.6
$VFAs_{in}$	(mg COD/L)	930.1	743.9	1034.0
$VFAs_{out}$	(mg COD/L)	1442.2	1556	1817.0
$VFAs_{prod}$	(mg COD/L)	512.1	783	2190.1
$aVFAs^1$	(mg COD/gr VS)	48.7	67.5	149.3

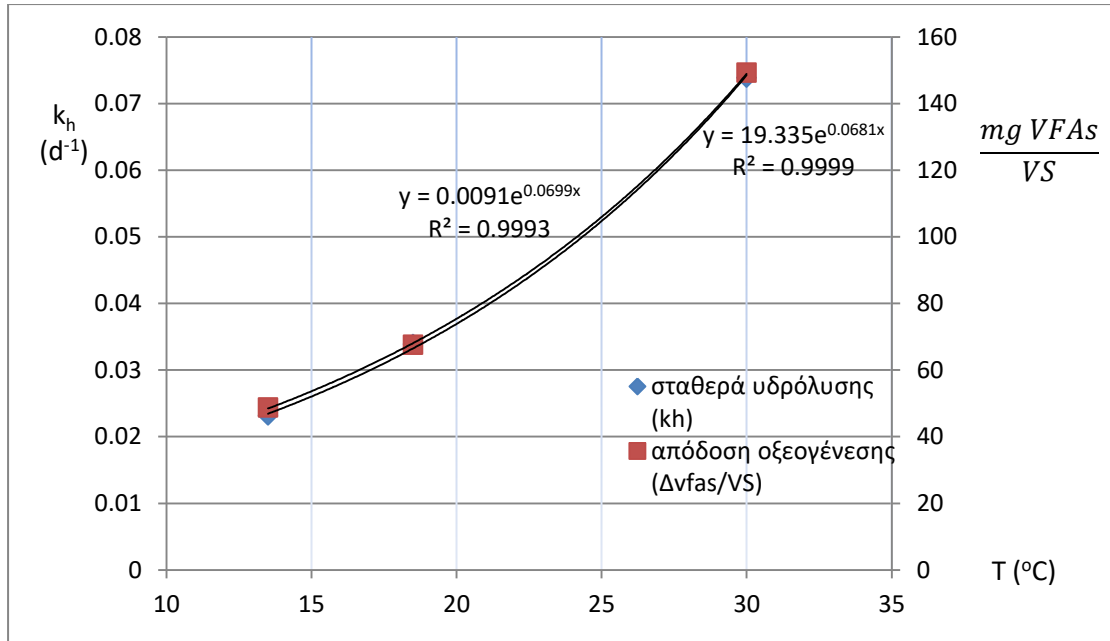
Με τα δεδομένα του **Πίνακα 5.7** κατασκευάζονται τα **Διαγράμματα 5.15** και **5.16**. Η απόδοση, τόσο του οξικού οξέος, όσο και των συνολικών VFAs φαίνεται να αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι η εξάρτηση της απόδοσης παραγωγής VFAs από την θερμοκρασία είναι ανάλογη με την θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς υδρόλυσης. Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 5.17**, η εκθετική κλίση της απόδοσης είναι πρακτικά ίδια με την εκθετική κλίση της σταθεράς υδρόλυσης. Δεδομένου ότι η υδρόλυση αποτελεί το βραδύ στάδιο των αναερόβιων διεργασιών, αυτή η σύγκλιση φαίνεται λογική. Η εκθετική κλίση της απόδοσης παραγωγής οξικού οξέος είναι μεγαλύτερη από αυτή της συνολικής απόδοσης VFAs καθώς εκτός από την οξεογένεση, παράγεται και μέσω της οξικογένεσης.



Διάγραμμα 5.15: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πραγματική απόδοση παραγωγής οξικού οξέος για την δεύτερη υπόθεση



Διάγραμμα 5.16: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πραγματική απόδοση παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων για την δεύτερη υπόθεση



Διάγραμμα 5.17: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς υδρόλυσης και της πραγματικής απόδοσης παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων

5.2.2 Συσχέτιση οξεογένεσης/οξικογένεσης και υδρόλυσης

Με την υπόθεση ότι η παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων είναι ανάλογη του COD που υδρολύεται, παίρνουμε το ακόλουθο ισοζύγιο μάζας.

$$Q \times VFAs_{prod} = c \times k_h \times VS \times V$$

$$\rightarrow VFAs_{prod} = c \times k_h \times VS \times \theta_c$$

$$\rightarrow \frac{VFAs_{prod}}{VS} = c \times \theta_c \times k_h$$

και τελικά:

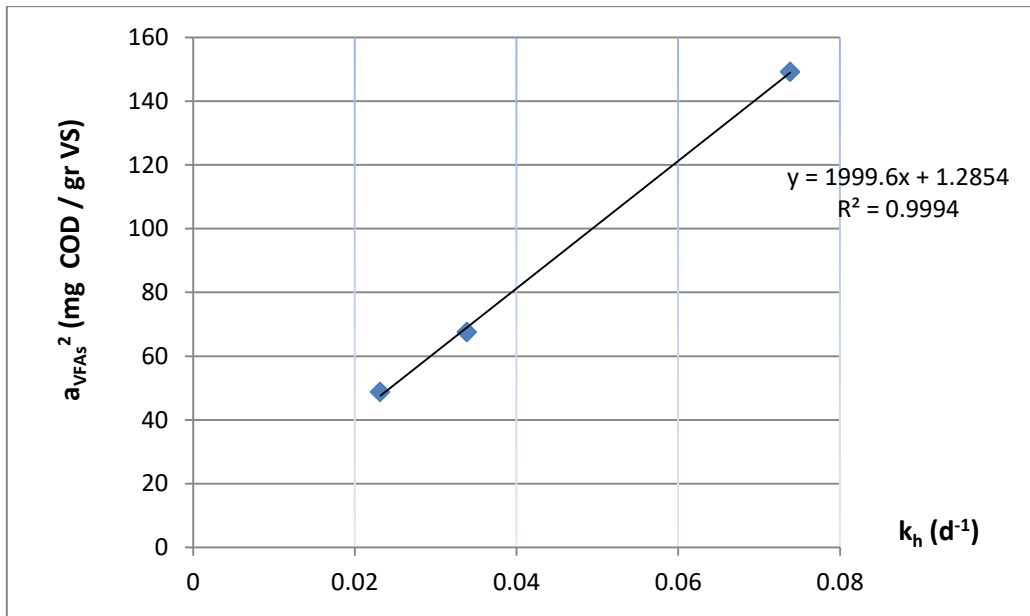
$$a_{VFAs} = c \times \theta_c \times k_h$$

Η συσχέτιση της πραγματικής απόδοσης όπως εκτιμήθηκε για κάθε θερμοκρασία με την αντίστοιχη σταθερά υδρόλυσης φαίνεται στο **Διάγραμμα 5.18**. Με βάση το παραπάνω ισοζύγιο και για χρόνο παραμονής $\theta_c=2d$, η σταθερά c μπορεί να προσεγγιστεί ως:

$$c = 1 \frac{mg\ COD}{mg\ VS}$$

Συμπερασματικά, για κάθε γραμμάριο VS της πρωτοβάθμιας ιλύος, παράγονται $10^3 \times \theta_c \times k_h$ mg COD πτητικών λιπαρών οξέων, όπου θ_c ο χρόνος παραμονής της ιλύος και k_h η σταθερά υδρόλυσης για την θερμοκρασία λειτουργίας του χωνευτή. Σημειώνεται ότι αυτή η σχέση ισχύει αποκλειστικά για τον χρόνο παραμονής των 2 ημερών καθώς η σχέση της απόδοσης με το θ_c δεν είναι γραμμική. Πιο ορθά λοιπόν:

$$a_{VFAs}(\theta = 2) = 2 \times 10^3 k_h$$



Διάγραμμα 5.18: Συσχέτιση της πραγματικής απόδοσης παραγωγής VFAs με την σταθερά υδρόλυσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της υδρόλυσης της ιλύος, της παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων και ειδικότερα της παραγωγής οξικού οξέος. Συγκεκριμένα εξετάστηκε η λειτουργία συστήματος αναερόβιας χώνευσης που συστάθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θερμοκρασίες των 13.5°C και 30°C. Για την αξιολόγηση της επίδρασης ενδεχόμενης μεθανογένεσης στην θερμοκρασία των 30°C, το σύστημα λειτούργησε για 2 διαφορετικούς χρόνους παραμονής των 2 και 4 ημερών. Ο χρόνος παραμονής του συστήματος στην θερμοκρασία των 13.5°C ήταν 2 ημέρες. Το σύστημα αναερόβιας χώνευσης λειτούργησε κατά τη χρονική περίοδο 01/10/2016 έως 04/04/2017. Για την διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας, η φιάλη ήταν εμβαπτισμένη σε λουτρό όπου η θερμοκρασία ρυθμιζόταν με θερμοστάτη. Για την προσομοίωση καθεστώς συνεχούς ροής, καθημερινά απομακρύνονταν από τον χωνευτή V/θ λίτρα ιλύος και τροφοδοτούταν με ίση ποσότητα ανεπεξέργαστης πρωτοβάθμιας ιλύος από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ).

Παρακάτω συνοψίζονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν κατά την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, σε συνδυασμό με τα δεδομένα από προγενέστερες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας.

1. Στην θερμοκρασία των 30°C, παρατηρείται μεθανογενής δραστηριότητα ακόμα και για τους σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής των 2 και 4 ημερών. Για τον χρόνο παραμονής των 2 ημερών, η απόδοση της υδρόλυσης στις θερμοκρασίες λειτουργίας των 13.5 και 30°C βρέθηκε 46 και 106 mg COD_s/gr VS_{in} αντίστοιχα. Οι σχετικές αποδόσεις παραγωγής οξικού οξέος ήταν 18.8 και μόλις 11.7 mg COD_{Ac}/gr VS_{in} για τους 30°C, για χρόνους παραμονής 2 και 4 ημερών αντίστοιχα.
2. Η απόδοση της υδρόλυσης γενικά αυξάνεται κατά αυξανόμενο χρόνο παραμονής της ιλύος με την προϋπόθεση όμως ότι η αύξηση αυτή δεν προκαλεί μεθανογένεση. Όταν το στάδιο της μεθανογένεσης δεν παρεμποδίζεται, η αύξηση του χρόνου παραμονής της ιλύος έχει το αντίθετο αποτέλεσμα. Στους 30°C η απόδοση της υδρόλυσης υπολογίστηκε στα 106 mgCOD/grVS για τον χρόνο παραμονής των 2 ημερών και στα 58 mgCOD/grVS για τον χρόνο παραμονής των 4 ημερών.
3. Όταν, λόγω χαμηλού χρόνου παραμονής ή θερμοκρασίας, η μεθανογένεση παρεμποδίζεται, η απόδοση της υδρόλυσης και της οξεογένεσης αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία. Στο σύνολο των συστημάτων υδρόλυσης που λειτούργησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας τα τελευταία χρόνια, η ανώτερη θερμοκρασία στην οποία δεν έχει παρατηρηθεί μεθανογένεση για SRT ≤ 4d, είναι στους 27°C. Η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας για την παραγωγή των VFAs αναμένεται λοιπόν να είναι κοντά σε αυτή την τιμή.

4. Η διεργασία της υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος μπορεί να περιγραφεί με κινητική πρώτης τάξεως και την εξίσωση Arrhenius. Η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης για την ιλύς από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας βρέθηκε $E_a=50.58 \text{ kJ/mol}$, ενώ για την ιλύς από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Μεταμόρφωσης υπολογίστηκε $E_a=46 \text{ kJ/mol}$. Και οι δύο τιμές έρχονται σε συμφωνία με αυτές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία.

5. Η υδρόλυση αποτελεί το βραδύ στάδιο των αναερόβιων διεργασιών συνεπώς η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων εξαρτάται από την κινητική της υδρόλυσης. Για τον χρόνο παραμονής των 2 ημερών, μπορεί να εκτιμηθεί ότι 1 γραμμάριο VS της πρωτοβάθμιας ιλύος παράγει $2 \times 10^3 \text{ kh mg COD}$ πτητικών λιπαρών οξέων, όπου kh η σταθερά υδρόλυσης για την θερμοκρασία λειτουργίας του χωνευτή. Η σχέση αυτή δεν λαμβάνει υπόψη την κατανάλωση των VFAs σε περίπτωση που η μεθανογένεση δεν παρεμποδίζεται.

Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσση

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

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

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. 2007.

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. 1994.

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. 1995.

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. 2007.

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. 2009.

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

D.J.I., Gustavsson. 2010. Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants— a review. *Vatten*, 66, 179-192. 2010.

De Pra M.C., Kunz A., Bortoli M., Scussiato L.A., Coldebella A., Vanotti M., Soares H.M. 2016. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. *Bioresource Technology*, 202, 33-41. 2016.

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, 1981.

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

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

- Ge H, Jensen PD, Batstone DJ. 2011.** Relative kinetics of anaerobic digestion under thermophilic and mesophilic conditions. *Water Sci Technol.* 64(4):848-53.
- Ghaly, A.E. 2000.** Effect of reseeded and pH control on the performance of a two-stage mesophilic anaerobic digester operating on acid cheese whey. *Can. Agr. Eng., Vol. 42, N. 4, pp 173-183.* 2000.
- 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.* 2002.
- Gujer W, Zehnder A.J.B. 1983.** Conversion process in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 15: 127-167. 1983.
- H. Siegrist, D. Vogt, J.L. Garcia-Heras, W. Gujer. 2002.** Mathematical model for mesoandthermophilic anaerobic sewage sludge digestion,. *Environ. Sci. Technol.* 36 1113–1123. 2002.
- Hatziconstantinou G.J., Yannakopoulos P., Andreadakis A. 1996.** Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal. *Water Science and Technology, 34, 417-423.* 1996.
- 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.* 2010.
- 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.* 2009.
- Lotti T., Kleerebezem R., Abelleira-Pereira J. M., Abbas B., van Loosdrecht M.C. 2015.** Faster through training: The anammox case. *Water Research, 81, 261-268.* 2015.
- M., Gerardi. 2003.** The Microbiology of Anaerobic Digesters , Wastewater Microbiology Series. 2003.
- Mackenzie D.L. 2010.** *Water and wastewater engineering: Design principles and Practice.* Michigan State University : s.n., 2010.
- Madigan M.T., Martinko J.M., Stahl D.A., Clark D.P. 2011.** *Brock: Biology of Microorganisms, 13th edition .* Pearson Education Inc, USA. : s.n., 2011.
- 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.* 2004.
- Miron Y., Zeeman G., Van Lier J.B., Lettinga G. 1999.** The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water Research, 34, 1705-1713.* 1999.
- 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.* 1998.

- Ferreiro N., Soto M. 2003.** Anaerobic hydrolysis of primary sludge: influence of sludge concentration and temperature. *Water Sci. Technol.* 47. 239–246, 2003.
- Ostrem, K. 2004.** *Greening Waste: Anaerobic Digestion For Treating The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes.* Earth Engineering Center Columbia University : s.n., 2004.
- Jeris J.S., McCarty P.L. 1965.** The biochemistry of methane fermentation using C14 tracers. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 37: 178-198 . 1965.
- Pavlostathis S.G., Giraldo-Gomez E. 1991.** Kinetics of anaerobic Treatment. *Water Science and Technology*, 24(8): 35-59. 1991.
- Ristow N.E., Sötemann S.W., Loewenthal R.E., Wentzel M.C., Ekama G.A. 2005.** Hydrolysis of primary sewage sludge under methanogenic, acidogenic and sulfate-reducing conditions. *Water Research Commission, report No. 1216/1/05.* . 2005.
- S.M., Rybicki. 2014.** Role of primary sludge hydrolysis in energy recovery from municipal wastewater sludge. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23, 1033-1037. 2014.
- Hey. T. 2013.** *Carbon utilisation for extended nitrogen removal and resource savings.* Lund University : s.n., 2013.
- Takai T., Hirata A., Yamauchi K. and Inamori Y. 1997.** Effects of temperature and volatile fatty acids on nitrification–denitrification activity in small–scale anaerobic–aerobic recirculation biofilm process. *Water Science Technology*, 35(6): 101-108. 1997.
- Ucisik A.S., Henze M. 2008.** Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids. *Water Research*, 42, 3729-3738. 2008.
- Veeken A., Hamelers B. 1999.** Effect of Temperature on Hydrolysis Rates of Selected Biowaste. *Bioresource Technology* 69 249±254. 1999.
- 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. 2009.

Ελληνική

- Ανδρεαδάκης Α., 2015.** *Επεξεργασία και διαχείριση λυμάτων και ιλύος.* Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- Αντωνοπούλου Γ., 2006.** *Ανάπτυξη ολοκληρωμένης διεργασίας παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου από ενεργειακή καλλιέργεια γλυκού σόργου, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.*
- Μαμάης Δ., 1996.** *Διαχείριση υγρών αποβλήτων II.* Πανεπιστήμιο Αιγαίου - Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.

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

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

Πατέρα Α., 2016. *Πειραματική διερεύνηση της απόδοσης διβάθμιων συστημάτων αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος. Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.*

Πολυμέρου Ε., 2016. *Διερεύνηση του χρόνου παραμονής στερεών στην αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος. Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.*

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

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

Κάλφας Χ., 2007. *Παραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολτού, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.*