



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

Σχολή: Χημικών Μηχανικών

Τομέας: Ι Χημικών Επιστημών

Εργαστήριο: Ανοργ. και Αναλυτικής Χημείας

## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**«Ενόργανες Αναλυτικές Τεχνικές για τον έλεγχο και την αποτελεσματικότητα συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με χρήση μεμβρανών».**

ΛΟΥΚΑΣ Γ. ΛΙΝΤΖΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΠΑΤΡΩΝ

Αθήνα 2020

### Συμβουλευτική Επιτροπή:

1. Νικόλαο Τζαμτζή Πιλάλη, Καθηγητή Σχολής Χ.Μ. του ΕΜΠ (επιβλέποντα)
2. Κωνσταντίνο Κορδάτο, Καθηγητή Σχολής Χ.Μ. του ΕΜΠ
3. Συμεών Μαλαμή, Επίκουρο Καθηγητή Π.Μ. του ΕΜΠ

### Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

1. Ν. Τζαμτζής-Πιλάλης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ
2. Κωνσταντίνο Κορδάτο, Καθηγητή Σχολής Χ.Μ. του ΕΜΠ
3. Συμεών Μαλαμή, Επίκουρο Καθηγητή Π.Μ. του ΕΜΠ
4. Παππά Αθηνά, Καθηγήτρια ΕΜΠ
5. Ευαγγελία Παυλάτου, , Καθηγήτρια ΕΜΠ
6. Αικατερίνη Χαραλάμπους, Καθηγήτρια ΕΜΠ
7. Μαρία Λοϊζίδου , Καθηγήτρια ΕΜΠ

**«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)».**

## Περιεχόμενα

ΕΚΤΕΝΗΣ ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	8
SUMMARY.....	9
ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	15
Υγρά Απόβλητα.....	15
1.1 Κατηγορίες υγρών αποβλήτων .....	15
1.2 Παράμετροι και χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων .....	19
1.3 Φυσικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων .....	22
1.4 Χημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων .....	23
1.5 Μικροβιολογική σύσταση των υγρών αποβλήτων.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	32
Μεμβράνες – Βιοαντιδραστήρες MBR.....	32
2.1. Δομή και είδη μεμβρανών.....	32
2.2. Υλικά μεμβρανών .....	36
2.3 Βασικές αρχές διήθησης .....	37
2.4 Τύποι Βιοαντιδραστήρων Μεμβρανών.....	39
2.5 Βιολογική διεργασία σε MBR – Λειτουργικές παράμετροι.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	56
Τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με βιοαντιδραστήρες μεμβρανών – MBR .....	56
3.1. Γενικά .....	56
3.2. Διατάξεις MBR .....	57
3.3 Λειτουργικές παράμετροι συστημάτων MBR.....	58
3. 4 Διαφορές των Τεχνολογιών ΣΕΙ & MBR.....	63
3.5. Εφαρμογές συστημάτων MBR.....	65
3.6 Η Ελληνική εμπειρία στην τεχνολογία των συστημάτων MBR .....	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	69
Έμφραξη - Αντιμετώπιση της έμφραξης των μεμβρανών σε συστήματα MBR.....	69

4.1 Ορισμός έμφραξης.....	69
4.2. Είδη και μηχανισμοί έμφραξης.....	69
4.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη των μεμβρανών .....	72
4.4 Έλεγχος της ρύπανσης μεμβρανών.....	82
Παράμετροι στον έλεγχο της ρύπανσης μεμβρανών .....	82
4.5 Αντιμετώπιση της ρύπανσης των μεμβρανών.....	86
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....</b>	<b>90</b>
<b>Κυάνιο σε υγρά απόβλητα.....</b>	<b>90</b>
5.1 Γενικά .....	90
5.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης κυανίου από υγρά απόβλητα και υφιστάμενη νομοθεσία .....	91
5.3 Απομάκρυνση κυανιούχων ενώσεων με χρήση MBR .....	93
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....</b>	<b>96</b>
<b>Σχεδιασμός-κατασκευή-περιγραφή πιλοτικής μονάδας MBR .....</b>	<b>96</b>
6.1 Γενικά- στόχοι .....	96
6.2 Περιγραφή πιλοτικής εγκατάστασης .....	97
6.3 Χαρακτηριστικά module μεμβρανών της διάταξης.....	104
6.4 Πειραματικός σχεδιασμός, δειγματοληψία. ....	105
6.5 Μετρούμενα μεγέθη .....	106
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....</b>	<b>108</b>
<b>Ενόργανες Αναλυτικές μέθοδοι στον έλεγχο πιλοτικής μονάδας.....</b>	<b>108</b>
7.1 Χημικά είδη-οργανολογία .....	108
7.2 Πρωτόκολλα μετρήσεων αναλυτικών μεθόδων.....	115
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....</b>	<b>124</b>
<b>Λειτουργικός έλεγχος μονάδας MBR- Επεξεργασία προσομοιωμένου αστικού απόβλητου.....</b>	<b>124</b>
8.1 Αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (MLSS-MLVSS) .....	124
8.2 Απομάκρυνση ολικών αιωρούμενων στερεών.....	126
8.3 Απομάκρυνση οργανικής ύλης .....	127
8.4 Απομάκρυνση ολικού αζώτου, ολικού φωσφόρου .....	130
8.5 Συμπεράσματα.....	132
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.....</b>	<b>133</b>

<b>Λειτουργικός έλεγχος συνδεδεμένων μονάδων MBR-RO στην επεξεργασία προσομοιωμένου αστικού απόβλητου.....</b>	<b>133</b>
9.1 Διάταξη μονάδας RO.....	133
9.2 Λειτουργία μονάδας RO.....	134
9.3 Μεμβράνες RO.....	135
9.4 Πειραματική διαδικασία.....	135
9.5 Αποτελέσματα.....	136
9.6 Συμπεράσματα.....	143
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10.....</b>	<b>145</b>
<b>Έλεγχος αποτελεσματικότητας καθαρισμού μεμβρανών σε σύστημα MBR με την μέθοδο αντίστροφης πλύσης με χρήση νερών. Μελέτη διάρκειας- θερμοκρασίας Α.Π.....</b>	<b>145</b>
10.1 Γενικά.....	145
10.2 Διατάξεις και υλικά.....	147
10.3 Πειραματική διαδικασία.....	148
10.4 Αποτελέσματα καθαρισμού μεμβρανών.....	149
10.5 Συμπεράσματα.....	156
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11.....</b>	<b>158</b>
<b>Έλεγχος αποτελεσματικότητας καθαρισμού μεμβρανών σε σύστημα MBR με την μέθοδο αντίστροφης πλύσης με χρήση χημικών μέσων.....</b>	<b>158</b>
11.1 Γενικά.....	158
11.2 Διατάξεις και υλικά.....	158
11.3 Πειραματική διαδικασία.....	160
11.4 Αποτελέσματα καθαρισμού μεμβρανών.....	161
11.5 Συμπεράσματα.....	163
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12.....</b>	<b>164</b>
<b>Έλεγχος αποτελεσματικότητας πιλοτικής μονάδας MBR στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυμένων με κυάνιο.....</b>	<b>164</b>
12.1 Γενικά.....	164
12.2 Διατάξεις και Υλικά.....	165
12.3 Πειραματική διαδικασία.....	168
12.4 Αναλυτικές μέθοδοι.....	169
12.5 Αποτελέσματα.....	169
12.6 Συμπεράσματα.....	175
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13.....</b>	<b>177</b>

<b>Συμπεράσματα- προοπτικές .....</b>	<b>177</b>
13.1 Συμπεράσματα.....	177
13.2 Προοπτικές .....	179
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>180</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....</b>	<b>193</b>
ΠΑΡΑΤΗΜΑ Ι.....	193
Ακρωνύμια .....	193
ΠΑΡΑΤΗΜΑ ΙΙ.....	196
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	196
ΠΑΡΑΤΗΜΑ ΙΙΙ.....	197
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	197
ΠΑΡΑΤΗΜΑ ΙV.....	199
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	199
ΠΑΡΑΤΗΜΑ V.....	200
ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΑΤΩΝ.....	200
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ .....	203

## ΕΚΤΕΝΗΣ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μείωση του κόστους παραγωγής των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στις μονάδες MBR- καθαρισμού υγρών αποβλήτων έδωσε τα τελευταία χρόνια ένα επιπλέον κίνητρο για την ολοένα και περισσότερο χρησιμοποίηση της MBR τεχνολογίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η τεχνολογία επεξεργασίας MBR υδατικών αποβλήτων περιλαμβάνει μεμβράνες μικροδιήθησης (MF) και υπερδιήθησης (UF). Αυτή η αναπτυσσόμενη ραγδαία τεχνολογία έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τύπου ενεργού ιλύος (E.I. ή Conventional Activated Sludge - CAS). Το βασικότερο της πλεονέκτημα είναι η εξοικονόμηση χώρου της εγκατάστασης, η εξασφάλιση καλύτερης και πιο σταθερής ποιότητας εκροής επεξεργασμένου αποβλήτου, η υψηλού επιπέδου απομάκρυνση οργανικού και μικροβιακού φορτίου, και τέλος η διεργασία και ο έλεγχος της μονάδας μπορεί να γίνει άμεσα μέσω αυτοματισμών. Επίσης ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι η παραγωγή της ιλύος είναι σε αρκετά πιο μειωμένη ποσότητα από τα συμβατικά συστήματα. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των συστημάτων MBR το οποίο παρουσιάζεται και στην πράξη είναι η σταδιακή έμφραξη των μεμβρανών τους, που μειώνει την αποτελεσματικότητα του συστήματος. Παρόλες τις τεχνολογικές προσπάθειες υπάρχει γενικότερη αδυναμία στον έλεγχο και κυρίως στην αντιμετώπιση της έμφραξης των συστημάτων MBR. Συγκεκριμένα για την αντιμετώπιση του προβλήματος της έμφραξης των μεμβρανών χρειάζονται, μεταξύ άλλων, μεγάλες απαιτήσεις προσφοράς ενέργειας στα μηχανολογικά μέρη του συστήματος, για τον αερισμό – καθαρισμό των μεμβρανών [1-2]. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι η ελλιπής βιβλιογραφία σε πειραματικά δεδομένα καθαρισμού αποβλήτων, που έχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις επικίνδυνων ενώσεων όπως το κυάνιο (σε περιπτώσεις βιομηχανίας εξόρυξης χρυσού) μέσω συστημάτων MBR. Για τους ανωτέρω λόγους που αφορούν τον έλεγχο και την αντιμετώπιση της έμφραξης των μεμβρανών, αλλά και για τον έλεγχο της απομάκρυνσης επικίνδυνων ενώσεων κυανίου από προσομοιωμένο απόβλητο μέσω των συστημάτων MBR, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένα μικρής κλίμακας πιλοτικό σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών MBR, του οποίου η λειτουργία προσομοιάζει την αντίστοιχη συστημάτων MBR πραγματικής κλίμακας. Μέσω ενόργανων αναλυτικών μεθόδων ελέγχθηκαν για πρώτη φορά διεξοδικά πλήθος φυσικοχημικών παραμέτρων για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της πιλοτικής μονάδας MBR σε εφαρμογή καθαρισμού προσομοιωμένου αστικού απόβλητου. Τα αποτελέσματα έδειξαν σχεδόν ολική απομείωση στερεών ουσιών, πολύ μεγάλη οργανικού φορτίου >97% σε όρους COD και >96% σε όρους BOD, καθώς και μεγάλη απομείωση ολικού φωσφόρου >90% και αζώτου >55%, τα οποία βάση βιβλιογραφίας [3-6] δείχνουν την επίτευξη καλής λειτουργίας του συστήματος. Ο συνδυασμός των μονάδων επεξεργασίας MBR-RO με σκοπό τον έλεγχο και την βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του επεξεργασμένου απόβλητου και τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας ανέδειξαν την δυνατότητα για μια τέλεια εκροή σύμφωνα και με την βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, βιβλιογραφικά όσων αφορά την επεξεργασία αστικού αποβλήτου παρατηρούνται κατά μέσο όρο απομειώσεις 82,5% σε όρους COD, σε όρους BOD 89,6%, σε όρους κυανίου 44,5% και φωσφόρου 91%[7-9]. Σημειώνεται ότι η βιβλιογραφία παραμένει ελλιπής σε επεξεργασία αποβλήτων μέσω συνδυασμού μονάδων MBR-RO. Με βάση την εξαιρετική λειτουργία της μονάδας σε προκαταρκτικό επίπεδο ελέγχου της μονάδας στην επεξεργασία του αποβλήτου, εφαρμόστηκαν καινοτόμες τεχνικές σε σχέση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [10-12] για τον καθαρισμό μεμβρανών με στόχο την αντιμετώπιση της έμφραξης αυτών όπως : εφαρμογή αντίστροφης πλύσης των στοιχείων διήθησης εφαρμόζοντας νερό αυξημένων θερμοκρασιών και διαφορετικών περιόδων πλύσης. Η παραπάνω τεχνική οδήγησε σε ικανοποιητική μείωση της διαμεμβρανικής πίεσης σε ποσοστά έως και 30% Επίσης η εφαρμογή αντίστροφης πλύσης των στοιχείων διήθησης με διάφορα χημικά μέσα παρουσίασε αντίστοιχα ποσοστά μείωσης κατά 11-35%, Η επεξεργασία τέλος προσομοιωμένου αστικού αποβλήτου επιβαρυνόμενο με κυάνιο τριών συγκεντρώσεων 1-3-10 mg/l με την πιλοτική μονάδα MBR κατέδειξε **απομακρύνσεις >90% σε κυάνιο, ποσοστό το οποίο καταδεικνύει σε σχέση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, την μεγάλη ικανότητα της μονάδας στην απομάκρυνση κυανίου.** Συγκεκριμένα αν και η βιβλιογραφία στην επεξεργασία αποβλήτων με κυάνιο είναι ελλιπής κατά καιρούς έχουν υπάρξει

δημοσιεύσεις στις οποίες η απομάκρυνση κυανίου κυμαίνεται από 45-90% [13-14] Τα batch πειράματα απομάκρυνσης του κυανίου που παρουσιάζονται στον συγκεκριμένο πειραματικό κύκλο κατέδειξαν την καλή λειτουργία της μονάδας σε καταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτου με επιβάρυνση κυανίου.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ.** Pilot scale MBR, Προσομοιωμένο αστικό απόβλητο, μέθοδοι ελέγχου, αποτελεσματικότητα, αντίστροφη πλύση, κυανιόντα σε απόβλητα, επεξεργασία αστικού απόβλητου, μεμβράνες.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας συστήματος μεμβρανών (MBR) σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα βιολογικών καθαρισμών, είναι η εξοικονόμηση χώρου της εγκατάστασης, η σταθερή ποιότητα εκροής του επεξεργασμένου αποβλήτου και η υψηλή απομάκρυνση οργανικού και μικροβιακού φορτίου. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των συστημάτων MBR το οποίο παρουσιάζεται και στην πράξη είναι η σταδιακή έμφραξη των μεμβρανών τους λόγω της σταδιακής ρύπανσής των, που μειώνει την αποτελεσματικότητα του συστήματος. Υπάρχει γενικότερη τεχνολογική αδυναμία παρόλο που γίνονται συνεχείς προσπάθειες στον έλεγχο και κυρίως στην αντιμετώπιση της έμφραξης των μεμβρανών. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι η ελλιπής βιβλιογραφία σε πειραματικά δεδομένα του καθαρισμού αποβλήτων, που έχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις επικίνδυνων ενώσεων όπως το κυάνιο (κυρίως σε απόβλητα βιομηχανίας εξόρυξης χρυσού) μέσω συστημάτων MBR. Για τους ανωτέρω λόγους, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένα μικρής κλίμακας πιλοτικό σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, του οποίου η λειτουργία προσομοιάζει την αντίστοιχη συστημάτων MBR πραγματικής κλίμακας. Ελέγχθηκαν για πρώτη φορά διεξοδικά πλήθος φυσικοχημικών παραμέτρων για την κατ' αρχήν αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της μονάδας MBR σε εφαρμογή καθαρισμού προσομοιωμένου αστικού απόβλητου. Τα αποτελέσματα έδειξαν σχεδόν ολική απομείωση στερεών ουσιών, πολύ μεγάλη οργανικού φορτίου >97% σε όρους COD και >96% σε όρους BOD, καθώς και μεγάλη απομείωση ολικού φωσφόρου >91% και αζώτου >55%. Στην συνέχεια ελέγχθηκε ο συνδυασμός μονάδων MBR-RO που έδωσε επί πλέον βελτίωση των παραπάνω απομειώσεων. Συγκεκριμένα η απομάκρυνση οργανικού φορτίου σε όρους BOD ήταν σχεδόν 98% και σε όρους COD 99%. Με βάση την ανωτέρω εξαιρετική λειτουργία της μονάδας σε προκαταρκτικό επίπεδο, εφαρμόστηκαν καινοτόμες τεχνικές για τον καθαρισμό μεμβρανών με στόχο τον έλεγχο και την αντιμετώπιση της έμφραξης αυτών όπως : εφαρμογή αντίστροφης πλύσης με νερό αυξημένων θερμοκρασιών και διαφορετικών περιόδων πλύσης. Η παραπάνω τεχνική οδήγησε σε ικανοποιητική μείωση της διαμεμβρανικής πίεσης σε ποσοστά ως και 30% σε σχέση με τις τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης πριν από την διαδικασία καθαρισμού. Επίσης η εφαρμογή αντίστροφης πλύσης των στοιχείων διήθησης με διάφορα χημικά μέσα παρουσίασε αντίστοιχα ποσοστά μείωσης κατά 11-35% σχέση με τις τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης πριν από την διαδικασία της πλύσης. Τέλος η επεξεργασία προσομοιωμένου αστικού απόβλητου επιβαρυμένο με κυάνιο τριών συγκεντρώσεων 1-3-10 mg/l έδειξε max απομακρύνσεις των κυανιόντων >90% οι οποίες αξιολογούνται πολύ ικανοποιητικές, σε σχέση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία (45-90%).

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ.** Pilot scale MBR, Προσομοιωμένο αστικό απόβλητο, μέθοδοι ελέγχου, αποτελεσματικότητα, αντίστροφη πλύση, κυανιόντα σε απόβλητα, επεξεργασία αστικού απόβλητου, μεμβράνες.

## SUMMARY

The main advantages of membrane bio reactors (MBR) over the conventional biological treatment systems, are the small need of space, the effluent's stable quality and the high removal of organic and microbial load. The most disadvantage of MBR systems, is the membrane fouling, which reduces the efficiency of the system. Another disadvantage is the lack of reference in wastewater treatment, which have very high concentrations of hazardous compounds such as cyanide (mainly in gold mining industry waste) through MBR systems. For the above reasons, a pilot-scale bioreactor membrane system was designed and manufactured, the operation of which simulates the corresponding real-scale MBR systems. A lot of physicochemical parameters have been thoroughly tested for the first time for the evaluation of the effectiveness of the MBR unit in the application of cleaning of simulated urban waste. The results showed almost total solid matter depletion, very high organic load > 97% in COD terms and > 96% in BOD terms, as well as large total phosphorus > 99% and nitrogen > 55% depletion. Then, the combination of MBR-RO units, improve the above decreases. Specifically, the organic load removal in BOD terms was almost 98% and COD terms was 99%. Based on the above excellent operation of the unit, innovative techniques were used to clean the membranes in order to control and deal with their blockage such as: application of backwashing with water with increased temperatures and different washing periods. The above technique led to a satisfactory reduction in transmembrane pressure by up to 30% compared to transmembrane pressure values before the cleaning process. Also, the application of backwash with various chemical agents showed corresponding reduction rates by 11-35% in relation to the values of the transmembrane pressure with respect to transmembrane pressure before the cleaning process. Finally, the treatment of simulated urban waste loaded with cyanide of three concentrations of 1-3-10 mg / l showed max removal of cyanides > 90% which are evaluated as very satisfactory, in relation to existing literature (45-90%).

**KEYWORDS.** Pilot scale MBR, Simulated urban waste, control methods, efficiency, reverse washing, waste cyanide, municipal waste treatment, membranes.

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή ανατέθηκε από τον Κ<sup>ο</sup> Νικόλαο Τζαμτζή-Πιλάλη Καθηγητή στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ το 2015. Η συνολική διάρκεια της διατριβής ήταν 5 έτη. Ώθηση για την διαμόρφωση του θέματος της παρούσας διατριβής ήταν το μεγάλο ενδιαφέρον που παρουσιάζει σήμερα, η ρύπανση του πλανήτη από ανθρωπογενείς παράγοντες και οι τρόποι αντιμετώπισής της. Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με σύγχρονες τεχνικές και μεθόδους (συστήματα μεμβρανών MBR), έρχονται για να δώσουν λύση στο πρόβλημα αυτό. Οι αλλαγές της νομοθεσίας που έχουν γίνει πλέον πολύ αυστηρές για πολλές βιομηχανίες, έστρεψε τις τελευταίες στην επεξεργασία των αποβλήτων τους με χρήση μονάδων επεξεργασίας με μεμβράνες (MBR) ώστε να υπάρχει καλύτερος και πιο αποτελεσματικός λειτουργικός έλεγχος στην ποιότητα των εκροών των συγκεκριμένων μονάδων επεξεργασίας. Στην συγκεκριμένη διατριβή χρησιμοποιήθηκαν ενόργανες αναλυτικές τεχνικές στον έλεγχο σημαντικών παραμέτρων στην λειτουργική αποτελεσματικότητα πιλοτικής μονάδας βιοαντιδραστήρα MBR. Συγκεκριμένα κατασκευάστηκε μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων μικρής κλίμακας MBR η οποία αυτοματοποιήθηκε πλήρως και λειτουργούσε 24 ώρες το 24ωρο σε ειδικά διαμορφωμένο εργαστηριακό χώρο που βρίσκεται και το σύστημα αντίστροφης ώσμωσης που ανήκει στην σχολή των Χημικών Μηχανικών. Στην μονάδα MBR καθημερινά ελέγχονταν οι παράμετροι τόσο της εισόδου του αποβλήτου όσο και οι παράμετροι της εξόδου του, ώστε να υπάρχει σαφής εικόνα για την σωστή λειτουργία της. Μελετήθηκαν δυο ειδών απόβλητα. Το πρώτο είδος ήταν απόβλητο προσομοιωμένο σε συστατικά υγρού αστικού αποβλήτου. Σε αυτό μελετήθηκε η απομάκρυνση των επιβλαβών για τον άνθρωπο και το περιβάλλον ουσιών. Το δεύτερο είδος αποβλήτου ήταν προσομοιωμένο απόβλητο βιομηχανικής φύσης επιβαρυμένο με κυάνιο ώστε να ελεγχθεί η ικανότητα της μονάδας και σε πιο επιβαρυμένες καταστάσεις. Συγχρόνως πραγματοποιήθηκαν πειραματικοί κύκλοι σε συνδυασμό με πολλές εργαστηριακές μεθόδους ελέγχου σημαντικών παραμέτρων, με σκοπό να βρεθεί τρόπος να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της ρύπανσης των μεμβρανών στα συστήματα MBR. Για την επίτευξη των στόχων της διατριβής χρησιμοποιήθηκε η οργάνωση, η τεχνογνωσία και η οργανολογία τριών εργαστηρίων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι χώροι του εργαστηρίου αντίστροφης ώσμωσης για τον σχεδιασμό, την κατασκευή και την λειτουργία σε πειραματικό επίπεδο της μονάδας, καθώς και οι εργαστηριακοί χώροι αναλυτικού ελέγχου του Καθ. Ν. Τζαμτζή και της Καθ. Μ. Λοιζίδου. Οι θεωρητικές βάσεις για την διδακτορική αυτή διατριβή ελήφθησαν κατά πολύ από το ερευνητικό έργο του Δρα Κ. Χατζηκωνσταντίνου σε παρεμφερές αντικείμενο καθώς επίσης και σε διάφορες εργασίες Ελλήνων και ξένων επιστημών αν και η τεχνολογία της χρήσης μεμβρανών είναι μια σχετικά νέα τεχνολογία στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Από τη θέση αυτή θεωρώ υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους τους κύριους συντελεστές για την ολοκλήρωση αυτής της διατριβής, όπως: (α) τον κύριο επιβλέποντα της διδακτορικής μου διατριβής Καθ. Ν. Τζαμτζή-Πιλάλη της Σχολής ΧΜ του ΕΜΠ, (β) όλος ιδιαίτερα τον Επικ. Καθ. Σ. Μαλαμή της σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ για τις θεωρητικές βάσεις που αποκόμισα και τις πολύτιμες συμβουλές του, (γ) τον Καθ. Κ. Κορδάτο της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, όλα τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς μου επιτροπής, Ιδιαίτερες ευχαριστίες αποδίδω στον Δρα Κ. Χατζηκωνσταντίνου τόσο για την συνεργασία μας όσο και για την βοήθεια του στην ολοκλήρωση της κατασκευής της μονάδας που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη διατριβή. Φυσικά ευχαριστώ και όλους του επιστημονικούς συνεργάτες που με την έμπρακτη βοήθεια τους και με τις γνώσεις τους είχαμε μια πετυχημένη συνεργασία. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ που με διευκόλυνε ποικιλοτρόπως σε πολλούς τομείς για την διεκπεραίωση της διατριβής. Αναμφίβολα τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου, που με στήριξε ηθικά και οικονομικά για στην ολοκλήρωση του κύκλου των κύριων σπουδών μου στην Πολυτεχνική σχολή Πατρών, αλλά και στην την ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής στο ΕΜΠ που αποτελεί το επιστέγασμα των σπουδών μου.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η έλλειψη νερού σε πολλές περιοχές του κόσμου, και ταυτόχρονα οι νέοι νομοθετικοί περιορισμοί που αφορούν την διαχείριση των υγρών αποβλήτων οδήγησε στην ανάπτυξη τεχνολογιών που αφορούν την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με σύγχρονους τρόπους. Οι σύγχρονοι αυτοί τρόποι και μέθοδοι οδηγούν στην κατεύθυνση ώστε το επεξεργασμένο προϊόν που παράγεται να συνάγει με τους νέους, αυστηρούς κανονισμούς, οι οποίοι θεσπίστηκαν για την προστασία των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με χρήση βιολογικών αντιδραστήρων μεμβρανών (MBR) ανήκει στην κατηγορία των νέων τεχνολογιών που όλο και περισσότερες βιομηχανίες τα τελευταία χρόνια επιλέγουν για την επεξεργασία των αποβλήτων τους. Τα συστήματα MBR έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων τύπου ενεργού ιλύος (E.I. ή Conventional Activated Sludge - CAS), κυρίως διότι ουσιαστικά καταργούν την ογκώδη μονάδα καθίζησης στα CAS, με αποτέλεσμα τα MBR να δεσμεύουν μικρότερη επιφάνεια γης, και επιπλέον απαιτούν μικρότερο σε όγκο βιοαντιδραστήρα. Επίσης οι μονάδες MBR δίνουν καλύτερη και σταθερή ποιότητα εκροής, εξασφαλίζουν υψηλό επίπεδο απομάκρυνσης οργανικού και μικροβιακού φορτίου, επιτρέπουν την λειτουργία με φορτία αποβλήτων προς επεξεργασία σε περιόδους αιχμής, η διεργασία μπορεί να είναι άμεσα ελεγχόμενη μέσω αυτοματισμών και φυσικά παράγουν μειωμένη ποσότητα ιλύος .

Παρόλα τα πλεονεκτήματα των MBR που αναφέρθηκαν παραπάνω, η διεργασία της διήθησης μέσω μεμβρανών που χρησιμοποιούν και που είναι η καρδιά των συστημάτων MBR, παρουσιάζει προβλήματα **λόγω της έμφραξης των μεμβρανών** κατά την διαδικασία επεξεργασίας με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγάλες απαιτήσεις προσφοράς ενέργειας (σε αέρα κυρίως) που βοηθούν στον έλεγχο της έμφραξης και την απρόσκοπτη και αδιάκοπη λειτουργία τους.

Σήμερα σχεδόν όλες οι εταιρείες έχουν στραφεί στην έρευνα ώστε να αναπτύξουν τεχνολογίες, τρόπους και καινοτόμες μεθόδους που να οδηγούν στην μείωση του απαιτούμενου αέρα καθαρισμού και επομένως του ενεργειακού κόστους. Ανάλογα με την εκάστοτε εταιρία αυτό γίνεται με διάφορους μεθόδους ,τρόπους και τεχνικές. Επίσης ένα άλλο μεγάλο πρόβλημα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με MBR είναι οι μεγάλες συγκεντρώσεις επικίνδυνων χημικών ειδών μέσα στον κύριο όγκο των αποβλήτων, που πολλές φορές έρχονται προς επεξεργασία. Ένα σύγχρονο παράδειγμα είναι η αυξημένη συγκέντρωση σε κυανιόντα υδατικών αποβλήτων που προέρχονται από πρωτογενή επεξεργασία των μεταλλείων χρυσού. Η βιβλιογραφία είναι ελλιπής στην επεξεργασία των παραπάνω αποβλήτων με την μέθοδο των βιοαντιδραστήρων μεμβρανών.

**Για τον ανωτέρω σκοπό** η παρούσα διατριβή **και σε πρώτο στάδιο** παρουσιάζει τον σχεδιασμό, την κατασκευή και τον έλεγχο ενός πιλοτικού συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) μικρής κλίμακας, που προσομοιάζει την λειτουργία συστημάτων MBR πραγματικής κλίμακας. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι διαμόρφωσης μεμβρανών δηλαδή τύπου κοίλων ινών, επίπεδων φύλλων και επίπεδων στοιχείων με πλαίσιο (H.F., F.S., P&F). Δυο διαφορετικού τύπου μεμβράνες μικροδιήθησης (MF) και υπερδιήθησης (UF) και πέντε διαφορετικών γνωστών κατασκευαστικών οίκων στοιχεία μεμβρανών. Παρουσιάζονται αποτελέσματα της επεξεργασίας προσομοιωμένου αστικού και βιομηχανικού αποβλήτου, καθώς και αποτελέσματα επεξεργασίας αστικού αποβλήτου τα οποία προήλθαν από συνεργασία συστήματος MBR και αντίστροφης ώσμωσης RO.

**Σε δεύτερο στάδιο** στην μονάδα πραγματοποιούνται ολοκληρωμένοι πειραματικοί κύκλοι καθαρισμού μεμβρανών εξετάζοντας διάφορες μεθόδους καθαρισμού με αντίστροφη πλύση, με χρήση νερών σε αυξημένες θερμοκρασίες όπως επίσης και διάφορων άλλων χημικών μέσων (οικολογικών και μη). Τα αποτελέσματα των ταυτόχρονων αναλυτικών ελέγχων αξιολογούνται και με τον τρόπο αυτό συμβάλλουν στην έρευνα για τον έλεγχο και τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών. **Σε τρίτο στάδιο** στην μονάδα

πραγματοποιούνται ολοκληρωμένοι πειραματικοί κύκλοι επεξεργασίας αστικού προσομοιωμένου αποβλήτου επιβαρυμένου με κυάνιο με ταυτόχρονο έλεγχο τόσο της λειτουργίας του συστήματος όσο και της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του κυανίου από το απόβλητο.

Η δομή της παρούσας διδακτορικής διατριβής έχει ως ακολούθως:

**Στο πρώτο κεφάλαιο** του θεωρητικού μέρους, παρουσιάζεται γενικά η φύση και τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και γίνεται ειδική αναφορά στους λόγους που επιβάλουν την επεξεργασία τους.

**Στο δεύτερο κεφάλαιο** του θεωρητικού μέρους, παρουσιάζεται εκτενώς η τεχνολογία μεμβρανών, τα πλεονεκτήματα τους όσο και το μεγάλο μειονέκτημά τους που όπως είναι η ρύπανση τους με αποτέλεσμα την σταδιακή έμφραξή τους.

**Στο τρίτο κεφάλαιο** του θεωρητικού μέρους, παρουσιάζεται η Ελληνική εμπειρία στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στο πλαίσιο των συστημάτων βιοαντιδραστήρων μεμβρανών.

**Στο τέταρτο κεφάλαιο** του θεωρητικού μέρους, γίνεται η θεωρητική αλλά και πρακτική παρουσίαση τόσο της ρύπανσης – έμφραξης των μεμβρανών και παρουσιάζονται αναλυτικά οι τρόποι αντιμετώπισης της.

**Στο πέμπτο κεφάλαιο** το θεωρητικό μέρος ολοκληρώνεται με την παρουσίαση περιπτώσεων επεξεργασίας αποβλήτων επιβαρυμένων με κυάνιο.

**Στα κεφάλαια 6 και 7** του πειραματικού μέρους, παρουσιάζονται ο σχεδιασμός και η κατασκευή της μονάδας MBR στην οποία και βασίστηκε η συγκεκριμένη διατριβή όπως επίσης παρουσιάζεται και η οργανολογία - μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά τις πειραματικές διαδικασίες.

**Στο κεφάλαιο 8** του πειραματικού μέρους, που αποτελεί τον πρώτο πειραματικό κύκλο, παρουσιάζεται ο έλεγχος του συστήματος MBR σε απομάκρυνση οργανικού φορτίου σε σχέση με το εισερχόμενο απόβλητο τόσο σε όρους COD όσο και σε όρους BOD5 σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμα και σε αυξημένες οργανικές φορτίσεις (COD) στο εισερχόμενο απόβλητο. Στο κεφάλαιο αυτό τίθενται οι βάσεις για την απρόσκοπτη λειτουργία της πιλοτικής μονάδας για την μελέτη των περιπτώσεων που παρουσιάζονται στους επόμενους πειραματικούς κύκλους.

**Στο κεφάλαιο 9** του πειραματικού μέρους, που αποτελεί τον δεύτερο πειραματικό κύκλο παρουσιάζεται η λειτουργία του συστήματος MBR σε συνδυασμό με μονάδα αντίστροφης ώσμωσης με συνεχείς ελέγχους της σχετικής επί πλέον απομείωσης των παραμέτρων της επεξεργασίας προσομοιωμένου αστικού αποβλήτου .

**Στο κεφάλαιο 10 και 11** του πειραματικού μέρους, παρουσιάζεται ο τρίτος και τέταρτος πειραματικός κύκλος, όπου διάφοροι τύποι φυσικών μεθόδων καθαρισμού εφαρμόστηκαν στις μεμβράνες on-line και off-line λειτουργίας του συστήματος MBR. Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκε έλεγχος ως προς τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των συστημάτων MBR. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν αντίστροφες πλύσεις με νερά σε διάφορες χρονικά διάρκειας περιόδους αντίστροφης πλύσης (Α.Π.), αλλά και σε διάφορες θερμοκρασίες. Και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν Α.Π. με χρήση χημικών μέσων σε διάφορες θερμοκρασίες. Όλα τα παραπάνω εφαρμόστηκαν σε πλήρη λειτουργία της μονάδας MBR κατά την διαδικασία επεξεργασίας προσομοιωμένου αστικού αποβλήτου.

**Στο κεφάλαιο 12** του πειραματικού μέρους, παρουσιάζεται ο πέμπτος πειραματικός κύκλος. Σε αυτόν ελέγχθηκε η απόδοση του συστήματος στην επεξεργασία προσομοιωμένου βιομηχανικού υγρού αποβλήτου επιβαρυμένου με κυάνιο. Μελετήθηκαν τρεις συγκεντρώσεις κυανίου 1, 3 και 10ppm σε προσομοιωμένο απόβλητο και μελετήθηκε ο βαθμός απομάκρυνσης κυανίου στην έξοδο του συστήματος MBR.

Η παρούσα διατριβή ολοκληρώνεται με τα συμπεράσματα και τις προοπτικές και προτάσεις για μελλοντικές εργασίες.

## ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Τα εξαιρετικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής τόσο στην επεξεργασία των αποβλήτων όσο και στις διαδικασίες πλύσης μας οδήγησαν σε νέες ιδέες και προοπτικές. Συγκεκριμένα προτείνεται:

- ✚ Η επανάληψη των πειραματικών πρωτοκόλλων για την πλύση μεμβρανών και η μελέτη σε θερμοκρασίες άνω των 40 βαθμών ώστε να ελεγχθεί και η συμπεριφορά της μεμβράνης σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.
- ✚ Ο έλεγχος αυξημένης θερμοκρασίας σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές καθαρισμού που προέκυψαν από προηγούμενες μελέτες.
- ✚ Ο έλεγχος της Α.Π. με περισσότερα χημικά φιλικά προς το περιβάλλον.
- ✚ Επεξεργασία και έλεγχος με σύστημα MBR αποβλήτου επιβαρυμένου με κυάνιο σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 10mg/l που ίσως είναι και το μεγαλύτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον στην παρούσα διατριβή.

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

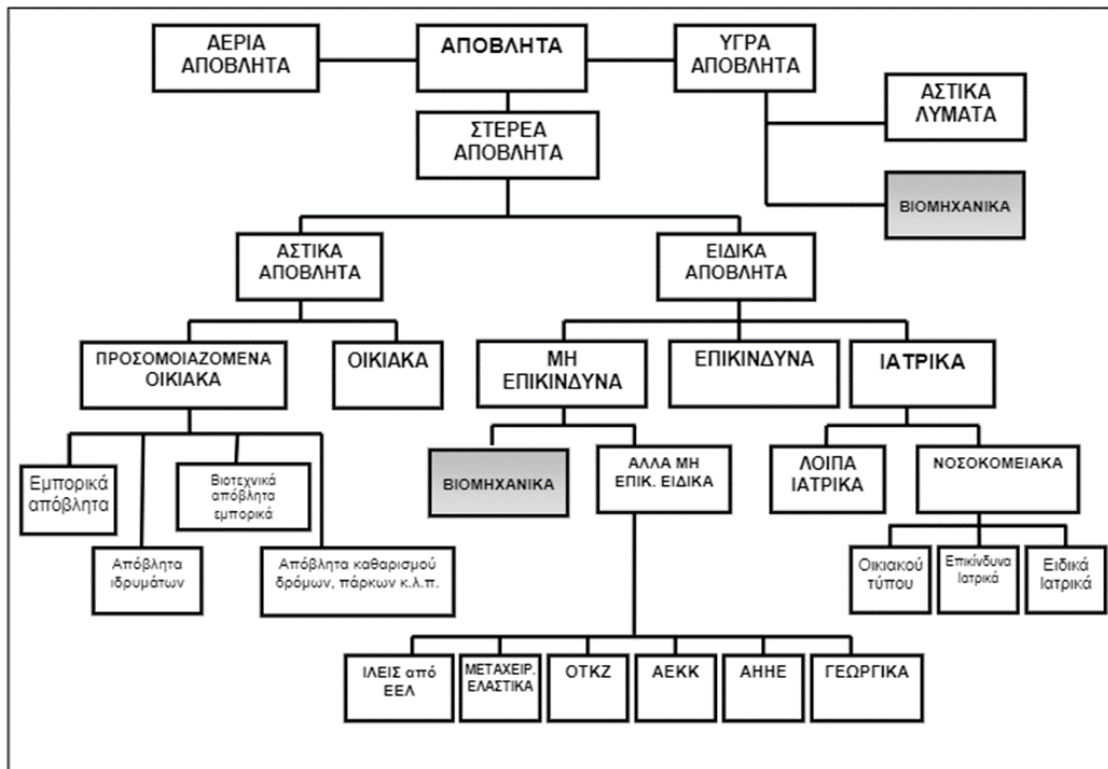
## Υγρά Απόβλητα

Απόβλητο είναι κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες αποβλήτων, τα οποία ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση διακρίνονται σε στερεά, υγρά και αέρια. [15]

Τα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν τα στερεά υπολείμματα τα οποία είναι διαλυμένα σε ένα υγρό μέσο (νερό ή κάποιο οργανικό διαλύτη) και αποτελούν σήμερα μια από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Κύριες πηγές προέλευσης των υγρών αποβλήτων είναι τα οικιακά, τα αστικά και τα βιομηχανικά απόβλητα. Γενικά οι κύριοι ρύποι των υγρών αποβλήτων είναι τα οργανικά βιοαποικοδομήσιμα υλικά, τα οργανικά μη βιοαποικοδομήσιμα υλικά, θρεπτικά υλικά, τοξικές ουσίες (π.χ. θειούχα, τα χρωμικά, τα αρσενικά άλατα, τα κυανιούχα, οι φαινόλες και τα παράγωγά τους, τα οργανοσφωρικά, το οργανικό θείο, τα αλογόνα), βαρέα μέταλλα, άλλα ανόργανα υλικά (π.χ. χλωριούχο νάτριο), παθογόνοι μικροοργανισμοί (π.χ. *Escherichia coli* κ.α. Συγκεκριμένα τα σημαντικότερα συστατικά των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων είναι τα αιωρούμενα στερεά, το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD5), το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο COD και το άζωτο.[16]

### 1.1 Κατηγορίες υγρών αποβλήτων

Αναλόγως από την χρήση την οποία προήλθαν τα υγρά απόβλητα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες.



Σχήμα 1.1: Κατηγοριοποίηση Αποβλήτων

**Οικιακά υγρά απόβλητα**, θεωρούνται όλα τα απόβλητα τα οποία παράγονται από τις ατομικές δραστηριότητες όπως είναι το μπάνιο και τα μπάνια τόσο σε οικιακό και ξενοδοχειακό επίπεδο όσο και σε εμπορικό, όπως είναι οι χώροι αεροδρομίων ή εμπορικών κέντρων.



**Βιομηχανικά υγρά απόβλητα**, είναι τα απόβλητα που παράγονται σε διάφορες βιομηχανίες όπως για παράδειγμα μεταλλουργικές, ηλεκτροπαραγωγικές ή κλωστοϋφαντουργικές.

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα σε αντίθεση με τα αστικά λύματα μεταφέρουν κατά κανόνα σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, που, παρουσιάζει ατέλειωτη ποικιλία, ανάλογα με τον κλάδο της βιομηχανίας από τον οποίο προέρχονται. Ακόμα και σε βιομηχανίες παραγωγής ίδιων προϊόντων τα απόβλητα τους παρουσιάζουν ποικιλία ανάλογα με τις πρώτες ύλες και την παραγωγική διαδικασία, που εφαρμόζεται στην εκάστοτε.

Η τεχνολογία της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων τα τελευταία χρόνια έχει σημειώσει μεγάλη πρόοδο παρόλαυτα όμως η λύση του προβλήματος παρουσιάζει πάντα δυσκολίες και κάθε μονάδα πρέπει να μελετηθεί με βάση τα ειδικά χαρακτηριστικά και συνθήκες που επικρατούν σε κάθε μονάδα, ώστε να εφαρμοστούν οι αρχές και οι κανόνες της υγειονομικής μηχανικής σε κάθε περίπτωση. Να διευκρινιστεί ότι σε λίγες περιπτώσεις μπορεί να εφαρμοστούν τυποποιημένες λύσεις αλλά στις περισσότερες είναι απαραίτητη η μελέτη σε πειραματική μονάδα.

Η συνεχής αύξηση των πηγών ρυπάνσεως και η προοδευτική εξάντληση της φυσικής αφομοιωτικής ικανότητας του περιβάλλοντος σε συνδυασμό με την ευαισθητοποίηση και την αυξημένη αντίδραση της κοινής γνώμης οδηγεί στην ανάγκη εφαρμογής από τη βιομηχανία όλο και πιο αποδοτικών μεθόδων καθαρισμού. Ο χειρισμός των αποβλήτων δεν περιορίζεται μόνο στον καθαρισμό και την απομάκρυνση ή εξουδετέρωση ανεπιθύμητων συστατικών, αλλά περιλαμβάνει και γενικότερα μέτρα αντιμετώπισης του προβλήματος, όπως ελάττωση της καταναλώσεως νερού και της παραγωγής αποβλήτων, ανακύκλωση, ανάκτηση υλικών, αλλαγή της παραγωγικής διαδικασίας, κατάλληλη εκλογή του βιομηχανικού γηπέδου κτλ.

Το θέμα των βιομηχανικών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα εκτεταμένο και πολύμορφο και αποτελεί κανονικά αντικείμενο ειδικής εξετάσεως ακόμη και για ορισμένους κλάδους βιομηχανίας. Στη συνέχεια αναφέρονται συνοπτικά ορισμένα στοιχεία με τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά στοιχεία των αποβλήτων και τις σχετικές μεθόδους επεξεργασίας τους. Επίσης δίνονται ενδεικτικά περισσότερες πληροφορίες και στοιχεία για ορισμένες κατηγορίες βιομηχανιών. Τα βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν μεγάλη ποικιλία ουσιών, που προκαλούν ρύπανση του περιβάλλοντος. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται:

Τα βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν μεγάλη ποικιλία ουσιών, που προκαλούν ρύπανση του περιβάλλοντος. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται:

- ✚ Ανόργανα άλατα (χλωριούχα, ενώσεις σιδήρου, αζώτου και φωσφόρου, σκληρότητα κλπ.).
- ✚ Οργανικές ενώσεις που δεσμεύουν το οξυγόνο και δημιουργούν ανεπιθύμητες αναερόβιες συνθήκες.
- ✚ Οξέα ή αλκάλια (θειικό οξύ, υδροξείδιο του νατρίου κλπ.).
- ✚ Αιωρούμενα στερεά, που δημιουργούν ιζήματα.
- ✚ Επιπλέοντα υλικά (λίπη, έλαια κλπ.)
- ✚ Τοξικές ουσίες ανόργανες ή οργανικές. Πολλές από τις ουσίες αυτές είναι τοξικές για την υδρόβια ζωή σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και συνήθως δεν απομακρύνονται με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των αστικών λυμάτων. Πολλές σύνθετες οργανικές ενώσεις, που παράγονται από τη χημική βιομηχανία για την παραγωγική διαδικασία άλλων κλάδων, έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα τοξικές για την υδρόβια ζωή (π.χ. το ακρυλονιτρίλιο που χρησιμοποιείται στην παραγωγή συνθετικών ινών).
- ✚ Μικροοργανισμοί, είτε παθογόνοι (βάκλιοι άνθρακα από βυρσοδειψία, μικρόβια εντερολοιμόξεων από σφαγεία), είτε συντελεστές της βιοαποδομήσεως.
- ✚ Χρώματα από βαφεία, είτε βυρσοδειψία, χαρτοβιομηχανίες κτλ. Επίσης ορισμένες ουσίες απορροφούν εκλεκτικά μέρος μόνο του φωτεινού φάσματος (μήκη κύματος) και ανακλούν το υπόλοιπο με αποτέλεσμα να δημιουργούν την εντύπωση χρώματος.
- ✚ Αφριστικές ουσίες από υφαντουργεία, χαρτοβιομηχανίες και χημικές βιομηχανίες.
- ✚ Θερμά υγρά από συμπυκνωτές και εγκαταστάσεις ψύξεως.
- ✚ Ραδιενεργά υλικά από πυρηνικούς αντιδραστήρες, επεξεργασία μεταλλευμάτων ουρανίου,

εργαστήρια ή θεραπευτικά κέντρα που χρησιμοποιούν ραδιενεργά υλικά, πλύσιμο προστατευτικού ρουχισμού των εργαζομένων σε σχετικές εργασίες. [18-19]

Γενικά τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των βιομηχανικών αποβλήτων είναι πολύ μεταβλητά ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας, τις πρώτες ύλες και τα τελικά προϊόντα, την παραγωγική διαδικασία, την ανάκτηση υλικών, την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων και τέλος την κατάλληλη οργάνωση για τον περιορισμό των διαρροών και απωλειών και την εξοικονόμηση των υδατικών πόρων.[20]

Στον Πίνακα 1.1 σημειώνονται ενδεικτικά τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ορισμένων επιλεγμένων βιομηχανιών, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για προκαταρκτικές εκτιμήσεις σε συνδυασμό με τα αναλυτικότερα στοιχεία.

**Πίνακας 1.1 Ενδεικτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων επιλεγμένων βιομηχανιών (\*TS: Ολικά στερεά \*\*TDS: Ολικά Διαλυμένα Στερεά**

Βιομηχανία	Μονάδα μετρήσεως	Υγρά απόβλητα m <sup>3</sup> /μον.	BOD <sub>5</sub> Kg/μον	COD Kg/μον	Αιωρ. στερεά Kg/μον	Άλλες παράμετροι kg/μονάδα	
ΧΑΡΤΟΠΟΛΤΟΣ ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ						TS*	TDS**
Θειώδης πολτός	t πολτός	92.4	130		26	284	258
Ημιχημική μέθοδος	t πολτός	47	27		12.5	146	134
<b>ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΧΗΜΙΚΑ</b>							
Διύλιση πετρελαίου						Φαιν.	Αμμ.(N)
Απλή διύλιση	1000m <sup>3</sup> τροφοδοσία	66	3,4	337	11,7	0,034	1,2
Ολοκληρωμένο διυλιστήριο	1000m <sup>3</sup> τροφοδοσία	234	197	328	50	3,8	10,5

Οι επιπτώσεις από την απόρριψη στους αποδέκτες υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, ιδιαίτερα όταν αυτά δεν έχουν υποβληθεί σε καθαρισμό, παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1.2. Σημαντική και κοινή για τα περισσότερα απόβλητα είναι η μείωση στη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στον αποδέκτη, η οποία οφείλεται στη διάσπαση του οργανικού υλικού από μικροοργανισμούς του αποδέκτη που αφαιρεί οξυγόνο το οποίο μόνο κατά ένα μέρος αναπληρώνεται με τη διαλυτοποίηση ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Όταν το φορτίο ρύπανσης είναι ανεκτό, το επίπεδο διαλυμένου οξυγόνου παραμένει πάνω από το 50% της τιμής κορεσμού που απαιτείται για την παρουσία ψαριών και ο αποδέκτης έχει τη δυνατότητα αυτοκαθαρισμού. Όταν όμως το φορτίο είναι μεγάλο, όχι μόνο θα παρεμποδιστεί η παρουσία ψαριών, αλλά είναι δυνατόν να επικρατήσουν και ανοξικές-αναερόβιες συνθήκες με συνεπακόλουθη έκλυση οσμηρών αερίων. Αύξηση στη θερμοκρασία του αποδέκτη από την εκφόρτωση θερμών αποβλήτων επιδρά αρνητικά τον αυτοκαθαρισμό του, ενώ μπορεί να επηρεάσει και το βιόκοσμο του και να συντελέσει στη θερμική του στρωμάτωση.

**Πίνακας 1.2: Επιπτώσεις από τη Διάθεση Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων σε Υδάτινους Αποδέκτες.**

<b>Κατηγορία Ρύπων</b>	<b>Επιπτώσεις</b>
<b>Οργανικές Ύλες</b>	Βιολογικά οξειδούμενες προκαλούν τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου, θάνατο ψαριών και σηπτικές συνθήκες στον αποδέκτη μπορούν να είναι τοξικές ή να προσδώσουν οσμή και γεύση στο νερό.
<b>Ανόργανες Ύλες</b>	Προκαλούν επιταχυνόμενο ευτροφισμό σε λίμνες και κλειστούς θαλάσσιους κόλπους (ενώσεις φωσφόρου και αζώτου) και μείωση του διαλυμένου οξυγόνου (αμμωνία) ή είναι τοξικές.
<b>Τοξικές Ουσίες</b>	Υπεύθυνες για τη θανά ψαριών.
<b>Οξέα και Αλκάλια</b>	Προκαλούν προβλήματα στον στη χρήση του νερού για αναψυχή, δυσκολίες στην ανάπτυξη ψαριών και άλλων υδρόβιων οργανισμών.
<b>Αιωρούμενες και επιπλέουσες ύλες</b>	Έχουν δυσμενή αισθητική επίδραση στους αποδέκτες, προκαλούν θάνατο ψαριών με εναπόθεση στα σπάραχνα (αιωρούμενες), αποτελούν κίνδυνο πυρκαγιάς και προκαλούν δυσκολίες στον ζωικό και φυτικό κόσμο του αποδέκτη, ρυπαίνουν τις ακτές, εναποτίθενται στον πυθμένα.
<b>Χρωστικά και αφρίζοντα υλικά</b>	Είναι εύκολα ορατά και προκαλούν αισθητικά προβλήματα στους αποδέκτες.
<b>Ραδιενεργές ουσίες</b>	Υπάρχει κίνδυνος βιολογικής συμπύκνωσης από πανίδα και χλωρίδα, προβλήματα σε ψάρια, πτηνά και άνθρωπο.
<b>Μικροοργανισμοί</b>	Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι αυτοί που προβληματίζουν
<b>Θερμική ενέργεια</b>	Υψώνει τη θερμοκρασία του αποδέκτη και επιδρά δυσμενώς στον αυτοκαθαρισμό του (επιταχύνει τη βιολογική δραστηριότητα ενώ ελαττώνει την διαλυτότητα του οξυγόνου). Η αυξημένη θερμοκρασία του αποδέκτη μπορεί να επιταχύνει τον ρυθμό παραγωγής ορισμένων ειδών ψαριών ή να βλάψει άλλα.

(Πηγή: Σ. Γρηγορόπουλος, Διαχείριση Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων)

Η παρουσία φωσφόρου και αζώτου συμβάλλει στην ανάπτυξη φυκών και τον ευτροφισμό του αποδέκτη, ενώ ειδικά η αμμωνία είναι τοξική για τα ψάρια και προκαλεί ζήτηση οξυγόνου με την βιοοξείδωση του αμμωνιακού σε νιτρικό άζωτο. Τα αιωρούμενα, επιπλέοντα, χρωστικά και αφρίζοντα υλικά έχουν αισθητικές κυρίως επιπτώσεις, αλλά και ρυπαίνουν τις ακτές, αποτελούν κίνδυνο πυρκαγιάς και προκαλούν προβλήματα στο ζωικό και φυτικό κόσμο του αποδέκτη.

Σημαντικά προβλήματα μπορούν να προκληθούν από την εκπομπή οργανικών ή ανόργανων τοξικών ουσιών, ιδιαίτερα όταν δεν είναι βιοαποικοδομήσιμες ή συσσωρεύονται στα ιζήματα με αποτέλεσμα η παρουσία τους να είναι μακροχρόνια. Ο σωστός τρόπος αντιμετώπισης των τοξικών είναι η κατά το δυνατόν μεγαλύτερη συγκράτησή τους στην πηγή και η αφαίρεσή τους με προεπεξεργασία. Τέλος η παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών στα απόβλητα μπορεί να επιβάλει απολύμανση πριν την εκπομπή, ώστε να διασφαλιστεί η χρήση του αποδέκτη.

Στην παρούσα διατριβή γίνεται και ειδική μελέτη και έρευνα στην απομάκρυνση κυανίου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Συγκεκριμένα μιλάμε για την βιομαχανία εξόρυξης χρυσού και για την κυάνωση.

Η κυάνωση είναι βασικότερη μέθοδος (σε 460 από τις 875 εκμεταλλεύσεις χρυσού και αργύρου παγκοσμίως) που χρησιμοποιείται σήμερα στην οποία η ανάκτηση του χρυσού από το πέτρωμα επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενός διαλύματος κυανίου με επίσης σοβαρές συνέπειες για την υγεία.

Το μέταλλευμα που περιέχει χρυσό θρυμματίζεται, στοιβάζεται σε σωρούς και ψεκάζεται με κυάνιο το οποίο διαπερνά το σωρό συμπαρασύροντας το χρυσό. Το προκύπτον διάλυμα χρυσού-κυανίου συλλέγεται στη βάση του σωρού και αντλείται σε ένα μύλο όπου γίνεται ο χημικός διαχωρισμός των δυο υλικών. Το κυάνιο στη συνέχεια αποθηκεύεται σε τεχνητές δεξαμενές για να ξαναχρησιμοποιηθεί. Αυτή η διαδικασία διαρκεί μερικούς μήνες. Αν σκεφτεί κανείς τη διάρκεια αλλά και την έκταση αυτών των εργασιών μπορεί να συμπεράνει ότι η μόλυνση του περιβάλλοντος με κυάνιο είναι σχεδόν αναπόφευκτη.

Τα Κυανιούχα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 3 mg/l στους υπονόμους και σε 0,1 mg/l στα ρεύματα.

## **1.2 Παράμετροι και χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων**

Η οδηγία 91/271/ΕΟΚ 21.05.1991, η οποία εκδόθηκε με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος από τις αρνητικές επιπτώσεις της απόρριψης των υγρών αποβλήτων και αφορά την ολοκληρωμένη διαχείρισή τους, αναφέρει ότι αστικά λύματα είναι τα υγρά απόβλητα που προέρχονται κυρίως από χώρους υγιεινής, κουζίνες, πλυντήρια και γενικά από διαδικασίες καθαριότητας κατοικιών, γραφείων, καταστημάτων κ.λ.π. Στην κατηγορία των αστικών λυμάτων περιλαμβάνονται και αυτά των εστιατορίων, ξενοδοχείων, δημοσίων υπηρεσιών, καταστημάτων, γραφείων κ.λπ. Συνεπώς τα αστικά λύματα περιέχουν κυρίως υπολείμματα τουαλέτας, απόνερα λουτρού και κουζίνας, απόνερα λάτρης και καθαριότητας κ.λ.π.

Τα λύματα παρουσιάζονται σαν πολυφασικό μίγμα, στο οποίο συνυπάρχουν στερεά, τέλεια διαλύματα, ελαιώδη υγρά και κολλοειδείς διασπορές. Η κύρια μάζα των λυμάτων είναι νερό. Το οργανικό περιεχόμενο των λυμάτων αποτελείται από πρωτεΐνες (40-60%), υδατάνθρακες (25-50%) και λιπαρές ενώσεις (5-10%). Οι οργανικές αυτές ενώσεις συνυπάρχουν με τα προϊόντα αποικοδόμησης τους που είναι : αμινοξέα, αμμωνία, υδρόθειο, αλκοόλες, λιπαρά οξέα, φαινόλες, ινδόλη, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, νιτρικά και νιτρώδη άλατα, θείο και θειικά άλατα καθώς και διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις, όπως απορρυπαντικά και άλατα (ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά κ.ά.) [22]

Το κεντρικό στοιχείο όλων αυτών των οργανικών ενώσεων είναι ο άνθρακας (C) και τα σπουδαιότερα στοιχεία με τα οποία ο άνθρακας συνθέτει τις οργανικές ενώσεις είναι το άζωτο (N) και ο φώσφορος (P). Τα στοιχεία αυτά αφορούν σχεδόν όλες τις διεργασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και εξετάζονται χωριστά, με περισσότερες λεπτομέρειες παρακάτω.

Ιδιαίτερη επίσης αναφορά πρέπει να γίνει στις στερεές ουσίες (αδιάλυτες, διαλυμένες, κολλοειδείς, επιπλέουσες, αιωρούμενες, καθιζάνουσες) και στους μικροοργανισμούς οι οποίοι συνδέονται με την ποιότητα και την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 1.3 :Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων υγρών αστικών αποβλήτων

Contaminants / Ρυπογόνοι δείκτες		Concentration / Συγκέντρωση		
Solids total / Ολικά στερεά (TS)	mg L <sup>-1</sup>	350	720	1200
Dissolved, total (TDS)/Διαλυμένα ολικά στερεά	mg L <sup>-1</sup>	250	500	850
Fixed/Σταθερό	mg L <sup>-1</sup>	145	300	525
Volatile/Πτητικά	mg L <sup>-1</sup>	105	200	325
Suspended solids (SS) / Αιωρούμενα στερεά	mg L <sup>-1</sup>	100	220	350
Fixed/Σταθερό	mg L <sup>-1</sup>	20	55	75
Volatile/Πτητικά	mg L <sup>-1</sup>	80	165	275
Settleable solids / Καθιζάνοντα στερεά	mg L <sup>-1</sup>	5	10	20
BOD <sub>5</sub> at 20° C / Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο	mg L <sup>-1</sup>	110	220	400
Total organic carbon (TOC) / Ολικός οργανικός άνθρακας	mg L <sup>-1</sup>	80	160	290
Chemical oxygen demand (COD) / Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο	mg L <sup>-1</sup>	250	500	1000
Nitrogen (total as N)/Ολικό άζωτο	mg L <sup>-1</sup>	20	40	85
Organic/Οργανικό	mg L <sup>-1</sup>	8	15	35
Free ammonia/Ελεύθερη αμμωνία	mg L <sup>-1</sup>	12	25	50
Nitrites/Νιτρώδη	mg L <sup>-1</sup>	0	0	0
Nitrates/Νιτρικά	mg L <sup>-1</sup>	0	0	0
Phosphorus (total as P) / Ολικός φώσφορος	mg L <sup>-1</sup>	4	8	15
Organic/Οργανικός	mg L <sup>-1</sup>	1	3	5
Inorganic/Ανόργανος	mg L <sup>-1</sup>	3	5	10
Chlorides/Χλωριόντα	mg L <sup>-1</sup>	30	50	100
Sulfate/Θειικά	mg L <sup>-1</sup>	20	30	50
Alkalinity (as CaCO <sub>3</sub> ) / Αλκαλικότητα	mg L <sup>-1</sup>	50	100	200
Grease/Λίπη	mg L <sup>-1</sup>	50	100	150
Total coliform / Κολοβακτηρίδια	CFU 100 mL <sup>-1</sup>	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup> -10 <sup>9</sup>
Volatile organic compounds (VOCs)/Πτητικές οργανικές ενώσεις	mg L <sup>-1</sup>	<100	100-400	>400

Πίνακας 1.4 :Τυπικές τιμές ανόργανων συστατικών από νερό οικιακής χρήσης

Constituent/Συστατικό	Increment range in milligrams per liter/Προσαύξηση εύρους σε μιλιγραμμάρια ανά λίτρο
<i>Anions/Ανιόντα</i>	
Bicarbonate (HCO <sub>3</sub> )/Διττανθρακικό	50-100
Carbonate (CO <sub>3</sub> )/Ανθρακικό	0-10
Chloride (Cl)/Χλωριόντα	20-50 <sup>c</sup>
Nitrate (NO <sub>3</sub> )/Νιτρικά	20-40
Phosphate (PO <sub>4</sub> )/Φώσφορος	5-15
Sulfate (SO <sub>4</sub> )/Θειικά	15-30
<i>Cations/Κατιόντα</i>	
Calcium (Ca)/Κάλιο	6-16
Magnesium (Mg)/Μαγνήσιο	4-10
Potassium (K)/Ποτάσα	7-15
Sodium (Na)/Σόδα	40-70
<i>Other constituents/Άλλα συστατικά</i>	
Aluminum (Al)/Αλουμίνιο	0.1-0.2
Boron (B)/Βόριο	0.1-0.4
Fluoride (F)/Φθόριο	0.2-0.4
Manganese (Mn)/Μαγγάνιο	0.2-0.4
Silica (SiO <sub>2</sub> )/Διοξείδιο του πυριτίου	2-10
Total alkalinity (as CaCO <sub>3</sub> )/Αλκαλικότητα	60-120
Total dissolved solids (TDS)/Ολικά διαλυμένα στερεά	150-380

Πηγή: Metcalf & Eddy, 2003

Το pH των λυμάτων είναι σχεδόν ουδέτερο (περίπου 7,0). Η θερμοκρασία τους παρουσιάζεται μερικούς βαθμούς μεγαλύτερη από εκείνη του περιβάλλοντος το χειμώνα και κάπως κατώτερη το καλοκαίρι.

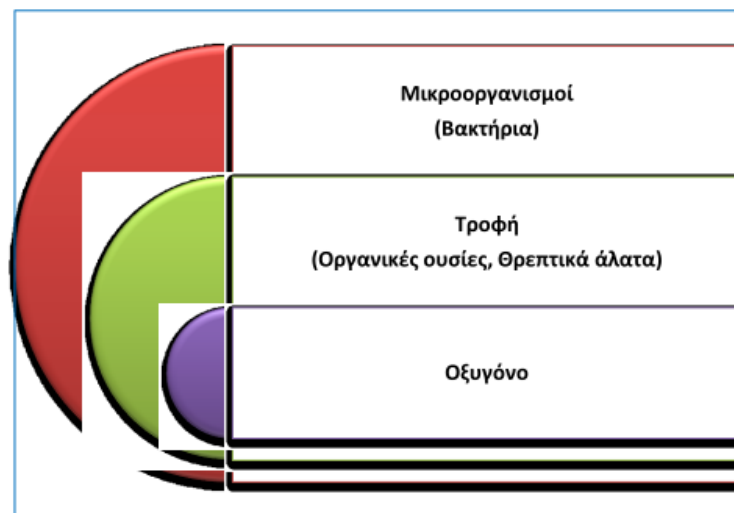
Η μέση ημερήσια παραγωγή ρυπαντικών φορτίων για κάθε άτομο φαίνεται στον πίνακα

**Πίνακας 1.5 : Μέση ημερήσια παραγωγή ρυπαντικών φορτίων για κάθε άτομο**

Φορτία ρυπαντικά	Μέση ημερήσια παραγωγή (ανά κάτοικο και ημέρα)
Ολικά αιωρούμενα στερεά TSS	80 g ανά κάτοικο και ημέρα
Καθιζάνοντα αιωρούμενα στερεά	54 g ανά κάτοικο και ημέρα
BOD <sub>5</sub>	65 g ανά κάτοικο και ημέρα
COD	165 g ανά κάτοικο και ημέρα
Ολικό άζωτο κατά kjeldahl	10 g ανά κάτοικο και ημέρα
Ολικός φώσφορος	3.2 g ανά κάτοικο και ημέρα
Λίπη και έλαια	10 ml ανά κάτοικο και ημέρα
Ανδρομερή μεγαλύτερα των 20 mm	65 g ανά κάτοικο και ημέρα

Πηγή: Βλυσίδης, 2001

Το βασικό τρίπτυχο που ενδιαφέρει στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι οι μικροοργανισμοί, η περιεχόμενη οργανική ύλη η οποία αποτελεί την τροφή των μικροοργανισμών και το οξυγόνο το οποίο είναι απαραίτητο για την ενέργεια και την επιβίωση των μικροοργανισμών [25]



**Σχήμα 1.2 Το βασικό τρίπτυχο στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων**

Τα υγρά απόβλητα χαρακτηρίζονται με βάση τη φυσική, τη χημική και τη βιολογική τους σύσταση.

### **1.3 Φυσικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων**

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων συμπεριλαμβάνουν την ολική περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά, την οσμή, τη θερμοκρασία, την πυκνότητα, το χρώμα και τη θολρότητα.

### **1.3.1. Θερμοκρασία**

Η θερμοκρασία ανάλογα με την γεωγραφική θέση και μόνο κατά μέσο όρο κυμαίνεται στους 10-21 °C. Είναι υψηλότερη από την θερμοκρασία του πόσιμου νερού επειδή ένα μέρος του νερού θερμαίνεται κατά τις διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες. Η θερμοκρασία επιδρά σημαντικά στις χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις, στην υδρόβια ζωή και στην καταλληλότητα του νερού για διάφορες χρήσεις γι' αυτό και ο προσδιορισμός της στα υγρά απόβλητα είναι σημαντικός. Αυξανόμενη θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση του διαλυμένου οξυγόνου, ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, επηρεάζοντας τους οργανισμούς που ζουν στους υδάτινους αποδέκτες.

### **1.3.2. Οσμή**

Οι οσμές στα αστικά απόβλητα προκύπτουν συνήθως από εκλυόμενα αέρια στην αποσύνθεση οργανικών ουσιών ή ουσιών που προστίθενται στο απόβλητο. Η οσμή μπορεί να μετρηθεί με οργανοληπτικές μεθόδους ή με ενόργανη ανάλυση.

### **1.3.3. Χρώμα**

Το χρώμα συνδέεται με το χρόνο παραγωγής των υγρών αποβλήτων. Τα φρέσκα απόβλητα εμφανίζουν καφέ-γκρίζο χρώμα που μεταβάλλεται σταδιακά σε σκούρο γκρι και τέλος σε μαύρο όσο παραμένουν στο δίκτυο λόγω της δημιουργίας αναερόβιων συνθηκών. Στην τελευταία περίπτωση το απόβλητο χαρακτηρίζεται σαν σηπτικό.

### **1.3.4. Πυκνότητα**

Η πυκνότητα των αστικών λυμάτων που δεν περιέχουν σημαντικές ποσότητες βιομηχανικών αποβλήτων είναι ίδια με αυτή του νερού στην ίδια θερμοκρασία.

### **1.3.5. Ολική περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά**

Ολική περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά υγρών αποβλήτων ονομάζεται το στερεό υλικό που απομένει μετά από εξάτμιση σε 103-105 °C. Τα ολικά στερεά (Total Solids-TS) κατηγοριοποιούνται αρχικά σε διηθήσιμα (Filterable Solids-FS) και αιωρούμενα (Suspended Solids-SS) στερεά. Για τη διήθηση των ολικών στερεών χρησιμοποιούνται διηθητικές μεμβράνες από οργανικά πολυμερή ή γυάλινες ίνες. Η μάζα των στερεών αφυδατωμένων συστατικών που παραμένουν στο φίλτρο μετά εξάτμιση του νερού διαφοροποιούνται σε ολικά διηθήσιμα (TDS), δηλαδή μάζα του υπολείμματος που απομένει, και ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS).

## **1.4 Χημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων**

Στα χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνονται χημικές ενώσεις και στοιχεία, οργανικής και ανόργανης προέλευσης. Τα οργανικά συστατικά διακρίνονται σε εύκολα και δύσκολα βιοαποικοδομήσιμα.

### **1.4.1. Πρωτεΐνες**

Οι πρωτεΐνες είναι μακρομόρια που προέρχονται από τροφές φυτικής ή ζωικής προέλευσης. Λόγω της ύπαρξης θείου στα μόρια τους, όταν βρίσκονται σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις κατά την αποσύνθεσή τους εκλύουν δυνατές οσμές.



### 1.4.2 Υδατάνθρακες

Οι υδατάνθρακες αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Είναι βιοδιασπάσιμες, (άμυλο, σάκχαρα, κυτταρίνη)

### 1.4.3 Οργανικά συστατικά (N και P)

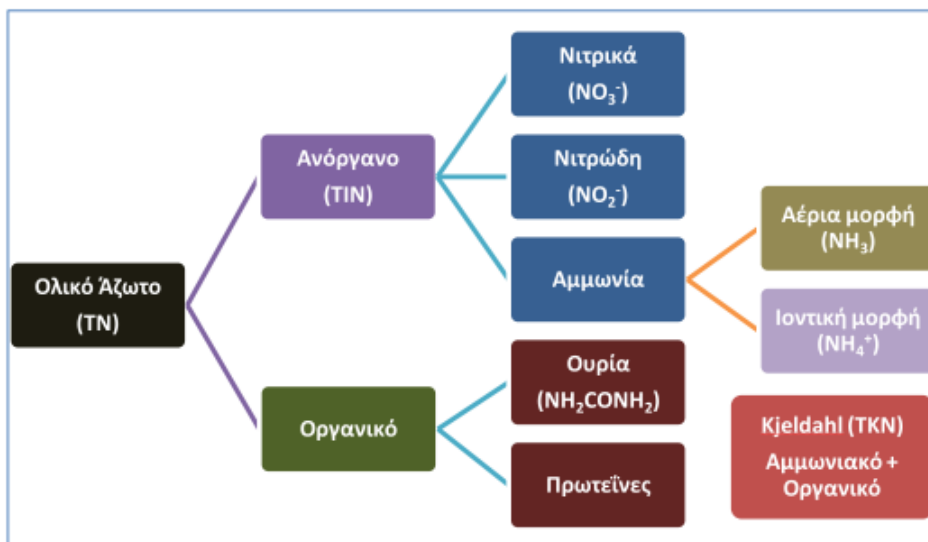
Τα οργανικά συστατικά (άζωτο και φώσφορος) είναι θρεπτικά στοιχεία απαραίτητα για την ανάπτυξη πολλών οργανισμών όπως οι μικροοργανισμοί. Σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα για την βιολογική επεξεργασία αλλά φαινόμενα όπως του ευτροφισμού κάνουν απαραίτητη την μέτρηση της συγκέντρωσής τους αφού αποτελούν σημαντική παράμετρο της ποιότητας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Το άζωτο στα αστικά απόβλητα περιέχεται στις μορφές:

- ✚ Οργανικό άζωτο(πρωτεΐνες ,ουρία, αμινοξέα)
- ✚ Αμμωνιακό άζωτο(αμμωνιακά άλατα ή αμμωνία)

Ο φώσφορος στα αστικά απόβλητα περιέχεται στις μορφές:

- ✚ Ανόργανος φώσφορος κυρίως ως ορθοφωσφορικά ή ως πολυφωσφορικά.
- ✚ Οργανικός φώσφορος, σε μικρότερες ποσότητες από ότι ο ανόργανος



Σχήμα 1.3 Μορφές και συμβολισμοί των διαφόρων μορφών του αζώτου

**Πίνακας 1.6 : Πληροφορίες για τις μορφές και τους συμβολισμούς των διαφόρων μορφών του αζώτου**

Μορφή του αζώτου	Συμβολισμός	Προσδιορισμός
Αμμωνία (αέρια μορφή)	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
Αμμωνιακά ιόντα	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Ολικό αμμωνιακό άζωτο	TAN	NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Νιτρώδη ιόντα	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Νιτρικά ιόντα	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ολικό ανόργανο άζωτο	TIN	NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ολικό άζωτο Kjeldahl	TKN	Οργανικό N + NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Οργανικό άζωτο	Οργανικό N	TKN – (NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )
Ολικό άζωτο	TN	Οργανικό N + NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

#### 1.4.4 Λίπη και Έλαια

Τα λίπη και έλαια είναι ενώσεις που δεν διασπώνται εύκολα από βακτήρια, ενώ μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα αν δεν απομακρυνθούν από τα απόβλητα πριν την διάθεσή τους στην φύση δημιουργώντας προβλήματα σε πολλούς ζωντανούς οργανισμούς.

#### 1.4.5 Βαρέα μέταλλα

Είναι στοιχεία, όπως ο χαλκός, το νικέλιο και ο υδράργυρος, που αντιδρούν με τα μικροβιακά ένζυμα, αναστέλλοντας ή επιβραδύνοντας το μεταβολισμό τους, γι' αυτό και σε υψηλές συγκεντρώσεις πρέπει να απομακρύνονται από τα απόβλητα γιατί γίνονται τοξικά, τερατογόνα και καρκινογόνα.

#### 1.4.6 BOD5

Όταν η οργανική ύλη αποσυντίθεται, οι μικροοργανισμοί (όπως τα βακτήρια και οι μύκητες) τρέφονται από τα υλικά της αποσύνθεσης και προκαλείται οξειδωση. Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, ή BOD, μετρά την ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς στη διαδικασία αποσύνθεσης οργανικών ουσιών στο νερό. Όσο περισσότερο οξυγόνο χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί, τόσο μεγαλύτερο είναι και το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, αφήνοντας λιγότερο οξυγόνο για την υπόλοιπη υδρόβια χλωρίδα και πανίδα. Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών, BOD<sub>5</sub>, είναι η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου (mg/l) που καταναλώνεται σε πέντε ημέρες από βιολογικές διαδικασίες στους 20C.

Η μέθοδος μέτρησης του BOD περιλαμβάνει την τοποθέτηση γνωστής ποσότητας αποβλήτων, αραιωμένη με ειδικά προετοιμασμένο νερό, σε ειδικές για το BOD φιάλες. Στη φιάλη προστίθενται κατάλληλα προσαρμοσμένοι στο απόβλητο μικροοργανισμοί, για τον “εμβολιασμό” του δείγματος, εάν δεν υπάρχουν αρκετοί στα απόβλητα. Το νερό της αραιώσης που περιέχει ρυθμιστικό διάλυμα (pH 7.2), θειικό μαγνήσιο, χλωριούχο ασβέστιο και τριχλωριούχο σίδηρο, είναι κορεσμένο σε διαλυμένο οξυγόνο.

Το οργανικό φορτίο (περιεχόμενο) των αποβλήτων, χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς, σαν θρεπτικό υπόστρωμα το δε νερό αραιώσης προσφέρει το απαραίτητο οξυγόνο για τις βιοαντιδράσεις. Η τελική μείωση του διαλυμένου οξυγόνου που χρησιμοποιείται στην φιάλη δοκιμής εξαρτάται άμεσα από

τις ποσότητες των βιοαποικοδομήσιμων οργανικών υλικών. Το BOD των αποβλήτων όταν ήδη υπάρχουν μικροοργανισμοί και δεν χρειάζεται πρόσθετη “σπορά” απ’ αυτούς, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{mg BOD/l} = \frac{\text{mg/l αρχικού DO} - \text{mg/l τελικό DO}}{\text{ml δείγματος}} \cdot \text{ml όγκου φιάλης Winkler}$$

\*Η πρότυπη μέτρηση έχει μια περίοδο εκκόλαψης 5 ημερών στους 20°C.

**Πίνακας 1.7: Τιμές BOD αποβλήτων από διάφορες βιομηχανίες**

Πηγή αποβλήτων	BOD <sub>5,20°C</sub> (mg/l)
Εργοστάσια παραγωγής ζάχαρης	450-2000
Ζυθοποιίες (ελαφριά απόβλητα)	500-1200
Ζυθοποιίες (Βαριά απόβλητα)	11500-26500
Κονσερβοποιίες	300-4000
Οινοπνευματοποιίες	20000-45000
Τυροκομία	40000-60000
Χαρτοβιομηχανίες	16000-25000
Γαλακτοβιομηχανίες	300-2000
Βυρσοδεψία	500-5000
Κρεατοβιομηχανίες	600-2000
Βαφεία υφάνσιμων υλών	50-1750
Εριουργεία	200-10000
Βιομηχανίες αεριούχων ποτών	300-1000
Ελαιουργεία	40000-60000
Αστικά λύματα	250-450

#### 1.4.7 COD

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι η ποσότητα οξυγόνου (mg/l) που απαιτείται για χημική οξείδωση των οργανικών στοιχείων ενός υγρού αποβλήτου. Χρησιμοποιείται συνήθως για την έμμεση μέτρηση της ποσότητας των οργανικών ενώσεων στο νερό. Η μέτρηση του COD χρησιμοποιείται πολλές φορές αντί της μέτρησης του BOD ή συμπληρωματικά. Η ταχύτητα της μέτρησης είναι το μεγάλο πλεονέκτημά της αφού ολοκληρώνεται σε 2-3 ώρες, σε αντίθεση με τη μέτρηση του BOD<sub>5</sub>, η οποία διαρκεί 5 ημέρες. Το μειονέκτημα όμως είναι ότι με το COD μετριέται όχι μόνο η βιοδιασπάσιμη αλλά και η μη βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη. Συνεπώς, η μέτρηση του COD είναι κατά κάποιο τρόπο λιγότερο αντιπροσωπευτική από τη μέτρηση του BOD<sub>5</sub> όταν πρόκειται για προσδιορισμό του οργανικού φορτίου που υπάρχει στα τυπικά αστικά λύματα. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/l COD. Κατά κανόνα το COD είναι πάντα μεγαλύτερο από το BOD<sub>5</sub>.

#### 1.4.8 Ολικός Οργανικός Άνθρακας

Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) είναι το ποσό του άνθρακα που δεσμεύεται σε μια οργανική ένωση και χρησιμοποιείται συχνά ως ένας μη ειδικός δείκτης της ποιότητας του νερού Εκφράζει το συνολικό οργανικό φορτίο σε ένα δείγμα ύδατος(mg C/l ύδατος). Είναι ένα μέτρο κατάλληλο για μετρήσεις μικρών συγκεντρώσεων οργανικής ύλης που ενδιαφέρουν ιδιαίτερα την παραγωγή πόσιμου νερού. Με τις σύγχρονες αναλυτικές συσκευές ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα είναι πολύ απλή διαδικασία. Ένας αυτόματος αναλυτής TOC απαιτεί ελάχιστη ποσότητα υγρού δείγματος το οποίο εισάγεται σε ειδική στήλη με καταλύτη όπου καίγεται σε υψηλή θερμοκρασία προς διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Η ανάλυση του TOC έχει το πλεονέκτημα ότι ολοκληρώνεται σε 5 με 10 λεπτά. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/l TOC.

Στον επόμενο πίνακα δίνονται συσχετίσεις μεταξύ BOD, COD και TOC. Εάν ο λόγος BOD/COD για ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα είναι ίσος με 0,5 ή μεγαλύτερος, τότε τα απόβλητα θεωρούνται ότι είναι εύκολα επεξεργάσιμα με βιολογικές μεθόδους. Εάν ο λόγος είναι μικρότερος από 0,3, τότε τα απόβλητα μπορεί να περιέχουν ορισμένα τοξικά στοιχεία, ενώ ταυτόχρονα προσαρμοσμένοι μικροοργανισμοί απαιτούνται για τη σταθεροποίησή τους. Ο αντίστοιχος λόγος BOD/TOC για ανεπεξέργαστα απόβλητα ποικίλλει από 1,2 έως 2,0.

**Πίνακας 1.8 : Συσχετίσεις μεταξύ BOD, COD και TOC**

Είδος αποβλήτων	BOD/COD	BOD/TOC
Ανεπεξέργαστα	0,3 – 0,8	1,2 – 2,0
Μετά από πρωτοβάθμια επεξεργασία	0,4 – 0,6	0,8 – 1,2
Εκροή	0,1 – 0,3	0,2 – 0,5

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 1.9 και Πίνακας 1.10) παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά και η σύσταση των τυπικών αστικών λυμάτων καθώς και οι παραγόμενες ποσότητες ρύπανσης σε gr/κατ. ημ.

**Πίνακας 1.9: Χαρακτηριστικά τυπικών αστικών λυμάτων**

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ gr/κατ. ημ.	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ mg/lt
Ολικά στερεά	115 – 170	680 – 1.000
Πτητικά στερεά	65 – 85	380 – 500
Αιωρούμενα στερεά	35 – 50	200 – 290
Οργανική ύλη ως BOD <sub>5</sub>	50 – 70	290 – 410
Οργανική ύλη ως COD	115 – 125	680 – 730
Ολικό άζωτο	6 – 17	35 – 100
Αμμωνία	1 – 3	6 – 18
Νιτρώδη & Νιτρικά	< 1	< 5
Ολικός φώσφορος	1 – 4	6 – 24
Ολικά κολοβακτηριοειδή	-	1010 - 1012 αποικ./ml
Κολοβακτηριοειδή κοπράνων	-	108 - 1010 αποικ./ml

**Πίνακας 1.10: Σύσταση αστικών λυμάτων και παραγόμενες ποσότητες ρύπανσης**

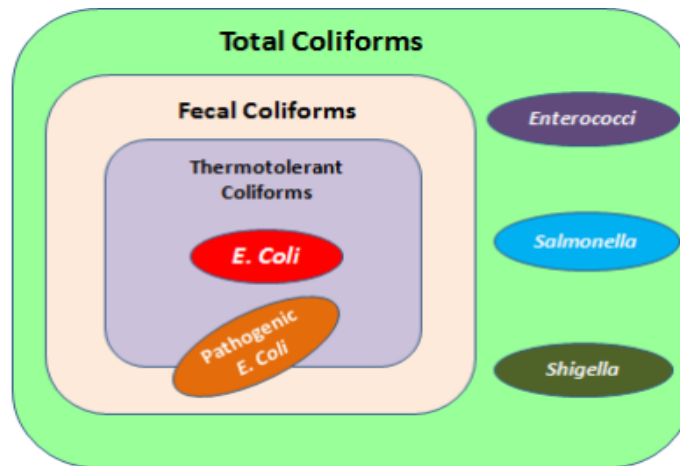
Είδος	Ανόργανα		Οργανικά		ΣΥΝΟΛΟ		BOD <sub>5</sub>	
	mg/lt	gr/κατ. ημ	mg/lt	gr/κατ. ημ	mg/lt	gr/κατ. ημ	mg/lt	gr/κατ. ημ
<b>Καθιζάνοντα στερεά</b>	130	20	270	40	400	60	130	21
<b>Αιωρούμενα στερεά</b>	70	10	130	20	200	30	80	14
<b>Διαλυμένες ουσίες</b>	330	50	330	50	660	100	150	25
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	530	80	730	110	1260	190	360	60

### **1.5 Μικροβιολογική σύσταση των υγρών αποβλήτων**

Η σπουδαιότητα των βιολογικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων συνίσταται σε λόγους προστασίας της υγείας των ανθρώπων από τους παθογόνους μικροοργανισμούς ανθρώπινης προέλευσης και τη σημασία των βακτηρίων και άλλων μικροοργανισμών στην αποικοδόμηση και την σταθεροποίηση της οργανικής ύλης. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί οι οποίοι βρίσκονται στα υγρά απόβλητα προέρχονται από απεκκρίσεις ανθρώπων ή ζώων που έχουν προσβληθεί από μολυσματική ασθένεια ή είναι φορείς αυτής. Διακρίνονται τέσσερις γενικές κατηγορίες παθογόνων μικροοργανισμών, τα βακτήρια, τα πρωτόζωα, οι έλμινθες (σκουλήκια) και οι ιοί. Με τα βακτήρια εκτιμάται η παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών και η

αποτελεσματικότητα της απολύμανσης και με τους ειδικούς μικροοργανισμούς εκτιμάται η λειτουργία της ΕΕΛ καθώς και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων μέσω των ελέγχων τοξικότητας. [26]

Με τους οργανισμούς δείκτες γίνεται έμμεση ανίχνευση των παθογόνων μικροοργανισμών του νερού. Η ύπαρξη οργανισμών δεικτών στο νερό υποδηλώνει μόλυνση του νερού. Οι οργανισμοί δείκτες ενδέχεται να συνοδεύονται από παθογόνους μικροοργανισμούς, οι ίδιοι όμως δεν είναι παθογόνοι.



Σχήμα 1.4: Η οικογένεια των κολοβακτηριοειδών

Οι ιδανικοί οργανισμοί δείκτες πρέπει να είναι εφαρμόσιμοι σε όλα τα νερά, να συνυπάρχουν με τα παθογόνα είδη μικροοργανισμών, η συγκέντρωσή τους να είναι αρκετά μεγάλη σε σχέση με τα παθογόνα είδη, να είναι εύκολα ανιχνεύσιμοι, να έχουν χρόνο ζωής παραπλήσιο με τα παθογόνα είδη, να μην υπάρχουν στα καθαρά νερά, να έχουν σταθερά βιοχημικά χαρακτηριστικά για ανίχνευση και να είναι αβλαβείς. Οι πιο σημαντικοί οργανισμοί δείκτες είναι:

- ✚ τα ολικά κολοβακτηριοειδή (Total Coliforms, TC)
- ✚ τα κολοβακτηριοειδή κοπράνων (Fecal Coliforms, FC)
- ✚ οι στρεπτόκοκκοι κοπράνων (Fecal Streptococci)
- ✚ οι εντερόκοκκοι (Enterococci).

Στα βιολογικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων κατατάσσονται και τα πειράματα προσδιορισμού της τοξικότητας. Τα πειράματα αυτά προσφέρουν χρήσιμα στοιχεία για την προστασία της ανθρώπινης υγείας, των υδρόβιων οργανισμών και του περιβάλλοντος από ουσίες που εμπεριέχονται στα απόβλητα και εκβάλλουν σε επιφανειακά υδάτινα οικοσυστήματα. Πέρα από τον έλεγχο για τη ρύπανση που προκαλείται από τις κλασσικές παραμέτρους (BOD, COD, TSS, N, P, μέταλλα κ.λ.π.), απαιτείται έλεγχος όλων των τοξικών ουσιών που υπάρχουν στις εκροές των ΕΕΛ. Η προσέγγιση βάσει των χημικών ιδιοτήτων των τοξικών ουσιών αποδείχτηκε ανεπαρκής γιατί δεν μπορούσε να διακρίνει συνεργιστικές επιδράσεις και το βαθμό βιοδιαθεσιμότητας. Η πιο σύγχρονη προσέγγιση περιλαμβάνει πειράματα προσδιορισμού τοξικότητας σε επεξεργασμένες εκροές χωρίς παρεμβολές στη σύστασή τους. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται η συνολική τοξικότητα του δείγματος που θα εισέλθει σε ένα υδάτινο οικοσύστημα.

Τα πειράματα τοξικότητας κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη διάρκειά τους σε βραχεία, ενδιάμεσα και χρόνια, ανάλογα με τη μέθοδο προσθήκης της ουσίας σε στατικά, επανακυκλοφορίας, ανανέωσης ή

συνεχούς παροχής, ανάλογα με τον τύπο της βιοδοκιμής σε in vivo ή in vitro και ανάλογα με το σκοπό που έχουν, π.χ. για θέσπιση ορίων, κατάσταση αποδεκτών κ.λ.π.

Οι μέθοδοι για την εξαγωγή συμπερασμάτων σε πειράματα τοξικότητας χρησιμοποιούν συνήθως θαλάσσιους οργανισμούς και περιλαμβάνουν σύντομες αλλά και μακροχρόνιες βιοδοκιμές για την επιβίωση, τη γονιμοποίηση, την ικανότητα αναπαραγωγής, την ανάπτυξη, τα ποσοστά των ανωμαλιών κ.λ.π. Η οξεία τοξικότητα εκφράζεται με τη θνησιγόνα συγκέντρωση όταν σαν αποτέλεσμα της δοκιμής είναι η θνησιμότητα ή η συγκέντρωση που μπορεί να έχει επίδραση στο 50 % των οργανισμών.

Η σπουδαιότητα των βιολογικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων συνίσταται σε λόγους προστασίας της υγείας των ανθρώπων από τους παθογόνους μικροοργανισμούς ανθρώπινης προέλευσης και τη σημασία των βακτηρίων και άλλων μικροοργανισμών στην αποικοδόμηση και την σταθεροποίηση της οργανικής ύλης. Αποτέλεσμα για παράδειγμα του μεταβολισμού των αερόβιων ετερότροφων οργανισμών είναι η κατανάλωση οργανικού άνθρακα για σύνθεση καθώς και οξυγόνου για οξειδωση.

Οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε φυτικούς (Βακτήρια, Μύκητες, Φύκια) και ζωικούς (Πρωτόζωα, Έλμινθες, Μαλακόστρακα). Πολύ σημαντική είναι όμως για τη βιοτεχνολογία η κατηγοριοποίηση των μικροοργανισμών που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.



**Σχήμα 1.5 : Ταξινόμηση των μικροοργανισμών**

Αυτότροφοι ή αυτοτροφικοί είναι οι μικροοργανισμοί οι οποίοι για να παρασκευάσουν κυτταρική ύλη χρησιμοποιούν ανόργανο άνθρακα που βρίσκεται στο νερό με τη μορφή του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και των προϊόντων ιονισμού του.

Ετερότροφοι ή ετεροτροφικοί είναι οι μικροοργανισμοί οι οποίοι χρησιμοποιούν άνθρακα ενσωματωμένο σε οργανικές ουσίες (οργανικό άνθρακα).

Φωτότροφοι ή φωτοσυνθετικοί είναι οι μικροοργανισμοί για τους οποίους πηγή ενέργειας είναι το ηλιακό φως.

Χημειότροφοι ή χημικοσυνθετικοί είναι οι μικροοργανισμοί για τους οποίους πηγή ενέργειας είναι διάφορες χημικές ενώσεις. Αυτοί χρησιμοποιούν ως πηγή ενέργειας την οξείδωση οργανικών ή ανόργανων ουσιών. [27]



**Σχήμα 1.6 : Μικροοργανισμοί που σχετίζονται με τη λειτουργία της Ε.Ε.**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Μεμβράνες – Βιοαντιδραστήρες MBR

Τα κύρια χαρακτηριστικά των μεμβρανών που σχετίζονται με τα φαινόμενα έμφραξης είναι το υλικό κατασκευής τους, ο υδρόφιλος ή υδρόφοβος χαρακτήρας τους, το μέγεθος και η κατανομή των πόρων τους, το πορώδες και το είδος της διάταξης των μονάδων των μεμβρανών.

#### 2.1. Δομή και είδη μεμβρανών

Παρόλο που τα υλικά των μεμβρανών διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με την χημική τους σύνθεση και τον τρόπο κατασκευής τους, οι βασικές αρχές όμως παραμένουν οι ίδιες. Ένα ιδεατό υλικό θα πρέπει να :

- Έχει αρκετή μηχανική αντοχή
- Διατηρεί υψηλή παροχή μέσω της επιφάνειάς του
- Είναι επιλεκτικό για το συγκεκριμένο υλικό που επιθυμούμε να διαπεράσει τους πόρους του.

Οι τελευταίες δύο παράμετροι είναι μεταξύ τους αντικρουόμενες επειδή ένα υψηλό ποσοστό επιλεκτικότητας φυσιολογικά επιτυγχάνεται μόνο αν υπάρχουν μικροί πόροι με αποτέλεσμα να δημιουργείται εγγενώς υψηλή υδραυλική αντίσταση (ή χαμηλή διαπερατότητα). Η διαπερατότητα επίσης αυξάνει με την αύξηση της πυκνότητας των πόρων και η ολική αντίσταση είναι ανάλογη με το πάχος της μεμβράνης (σύμφωνα με τον νόμο του Darcy). Τέλος, η επιλεκτικότητα δεν ικανοποιείται από ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων. Έτσι η άριστη κατασκευή για κάθε υλικό μεμβράνης είναι:

- Λεπτό πάχος υλικού
- Περιορισμένη διακύμανση μεγέθους πόρων και
- Υψηλό πορώδες.

Οι μεμβράνες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως πυκνές ή πορώδεις (dense or porous) και από τον μηχανισμό μέσω του οποίου επιτελείται ο διαχωρισμός (Πίνακας 2.1) [28].

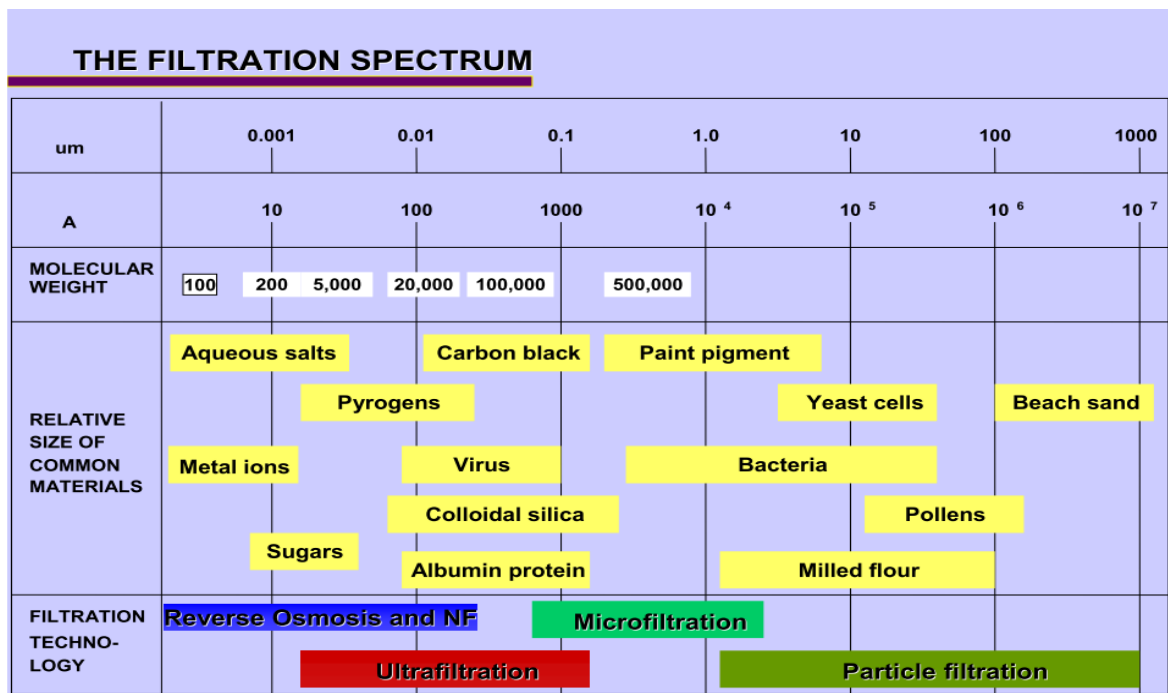
**Πίνακας 2.1 : Γενικά χαρακτηριστικά μεμβρανών**

<b>Διεργασία</b>	<b>Ωθούσα δύναμη</b>	<b>Τυπικός μηχανισμός διαχωρισμού</b>	<b>Δομή (μέγεθος πόρων)</b>	<b>Εύρος λειτουργίας (μm)</b>	<b>Περιγραφή διηθήματος</b>
<b>Μικροδιήθηση</b>	Διαφορά υδροστατικής πίεσης ή κενό	Κοσκίνισμα	Μακροπόροι (>50 nm)	0,08-2	<b>Νερό + διαλυτές ουσίες</b>
<b>Υπερδιήθηση</b>	Διαφορά υδροστατικής πίεσης	Κοσκίνισμα	Μεσοπόροι (2-50 nm)	0,005-0,2	<b>Νερό + μικρά μόρια</b>
<b>Νανοδιήθηση</b>	Διαφορά υδροστατικής πίεσης	Κοσκίνισμα + διάλυση / διάχυση	Μικροπόροι (<2 nm)	0,001-0,01	<b>Νερό + πολύ μικρά μόρια, διαλυμένα ιόντα</b>
<b>Αντίστροφη όσμωση</b>	Διαφορά υδροστατικής πίεσης	Διάλυση / διάχυση	Πυκνή (<2 nm)	0,0001-0,001	<b>Νερό + πολύ μικρά μόρια, διαλυμένα ιόντα</b>
<b>Διάλυση</b>	Διαφορά συγκέντρωσης	Διάχυση	Μεσοπόροι (2-50 nm)	-	<b>Νερό + μικρά μόρια</b>
<b>Ηλεκτροδιάλυση</b>	Διαφορά δυναμικού	Ιοντοεναλλαγή με επιλεκτικές μεμβράνες	Μικροπόροι (<2 nm)	-	<b>Νερό + διαλυτά ιόντα</b>

Πηγή: Metcalf and Eddy, 2003

Ο διαχωρισμός μέσω των πυκνών μεμβρανών (λέγονται πυκνές διότι στην πραγματικότητα το μέγεθος των πόρων είναι τόσο μικρό που δεν μετρείται) βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στις φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών που διήθονται και του υλικού της μεμβράνης και σχετίζεται με διεργασίες διαχωρισμού που έχουν την μέγιστη επιλεκτικότητα. Οι πορώδεις μεμβράνες από την άλλη επιτυγχάνουν το διαχωρισμό μηχανικά βάσει του μεγέθους («κοσκίνισμα») όπου το απορριπτόμενο υλικό μπορεί να είναι είτε διαλυμένο είτε αιωρούμενο ανάλογα με το σχετικό του μέγεθος ως προς την διάμετρο των πόρων. [29].

Επειδή ορισμένες μεμβράνες παρουσιάζουν ιδιότητες που σχετίζονται με περισσότερους από έναν τύπο διεργασίας, τα ακριβή όρια μεταξύ των γειτονικών διεργασιών δεν είναι τόσο καθορισμένα όπως δείχνει και το σχήμα 2.1



**Σχήμα 2.1 : Φάσμα καθαρισμού ανάλογα με το μέγεθος των φίλτρων**

Για παράδειγμα σύμφωνα με την IUPAC (1985) το άνω και κάτω όριο για τους μεσοπόρους (χαρακτηριστικό υπερδιήθησης) είναι αντίστοιχα 2 και 50nm. Σύμφωνα όμως με τον Kesting (1989) τα όρια αυτά είναι 1 και 20nm.

Οι διεργασίες μικροδιήθησης (MF) και υπερδιήθησης (UF) είναι οι δύο διαδικασίες που συνδέονται πιο συχνά με τον όρο «διήθηση μεμβράνης». Οι MF και UF χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να απομακρύνουν αιωρούμενα ή κολλοειδή σωματίδια μέσω ενός μηχανισμού κοσκίνισματος με βάση το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης σε σχέση με εκείνη της σωματιδιακής ύλης. Ενώ οι μεμβράνες MF παρουσιάζουν ένα χαρακτηριστικό μέγεθος πόρων, οι μεμβράνες UF κατηγοριοποιούνται βάσει του μεγέθους του μικρότερου μορίου που αναμένεται να απορρίψουν. Αυτό συνήθως αναφέρεται ως «απόρριψη μοριακού βάρους – molecular weight cut off (MWCO)» που εκφράζεται σε Daltons (γραμμάρια/γραμμομόριο). Αν και η σχέση μεταξύ MWCO και μεγέθους πόρων ασφαλώς εξαρτάται από την φυσική και χημική φύση του μορίου, παρόλα αυτά ο ακριβής προσδιορισμός τους είναι αδύνατος. Το ακριβές μέγεθος πόρων των μεμβρανών νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης είναι μικρής πρακτικής σημασίας επειδή στις συγκεκριμένες περιπτώσεις επικρατούν άλλοι μηχανισμοί πιο ισχυροί σε σχέση με το «κοσκίνισμα» οι οποίοι καθορίζουν τη συμπεριφορά των μεμβρανών. Η λειτουργία αυτή μπορεί μόνο να εκτιμηθεί βάσει της πραγματικής τους επιλεκτικότητας. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης οι οποίες έχουν ένα τμήμα απόρριψης με ηλεκτρικό φορτίο γενικά σχεδιάζονται να είναι επιλεκτικές για πολυσθενή ιόντα και λιγότερα για μονοσθενή. Αντίστοιχα οι μεμβράνες RO σχεδιάζονται να απορρίπτουν τα πάντα εκτός από νερό αν και δεν μπορούν να εμποδίσουν τη διέλευση διαλυμένων αερίων και συγκεκριμένων οργανικών μορίων μικρού μοριακού βάρους [29].

Ωστόσο, όλες οι μεμβράνες έχουν μία κατανομή του μεγέθους των πόρων, και αυτή η κατανομή θα ποικίλει ανάλογα με το υλικό της μεμβράνης και τη διαδικασία κατασκευής. Όταν ένα μέγεθος πόρου αναφέρεται, μπορεί να παρουσιαστεί είτε κατ' όνομα (δηλ, το μέσο μέγεθος πόρου), ή απόλυτα (δηλαδή, το μέγιστο μέγεθος πόρου) σε όρους (μm). Οι μεμβράνες MF θεωρούνται γενικά ότι έχουν ένα εύρος μεγέθους πόρου

0,1-0,2 μm (ονομαστικά 0.1 μm), αν και υπάρχουν εξαιρέσεις, όπως MF μεμβράνες με πόρους μεγέθους έως 10 μm οι οποίες είναι διαθέσιμες. Για UF, τα μεγέθη πόρου γενικά κυμαίνονται από 0.01-0,05 μm (0,01 μm ονομαστικά) ή λιγότερο, μειώνοντας το μέγεθος κατά τον οποίο η έννοια του διακριτή "πόρου" γίνεται ακατάλληλο, ένα σημείο στο οποίο ορισμένα διακριτά μακρομόρια μπορούν να συγκρατούνται από το υλικό της μεμβράνης. Σε όρους μεγέθους πόρου, η χαμηλότερη αποκοπή για μία μεμβράνη UF είναι περίπου 0,005 μm. Επειδή ορισμένες μεμβράνες UF έχουν την ικανότητα να διατηρούν μεγαλύτερα οργανικά μακρομόρια, έχουν ιστορικά χαρακτηριστεί από ένα μοριακό βάρος αποκοπής (MWCO) και όχι από ένα συγκεκριμένο μέγεθος πόρου. Η έννοια του MWCO (που εκφράζεται σε Daltons - μια μονάδα μάζας) είναι ένα μέτρο της χαρακτηριστικής απομάκρυνσης μίας μεμβράνης από την άποψη του ατομικού βάρους (ή μάζας) και όχι του μεγέθους.

**Πίνακας 2.2 : Σύγκριση των διεργασιών με μεμβράνες βασιζόμενων στη διαφορά πίεσης.**

Filtration class	Particle capture size	Typical contaminants removed	Typical operating pressure ranges
Microfiltration (MF)	0.1-10 μm	suspended solids, bacteria, protozoa	0.1-2 bar
Ultrafiltration (UF)	ca.0.003-0.1 μm	colloids, proteins, polysaccharides, most bacteria, viruses (partially)	1-5 bar (cross-flow) 0.2-0.3 bar (dead-end and submerged)
Nanofiltration (NF)	ca.0.001 μm	viruses, natural organic matter, multivalent ions (including hardness in water)	5-20 bar
Reverse osmosis (RO)	ca.0.0001 μm	almost all impurities, including monovalent ions	10-100 bar

Πηγή: Membrane Technologies for Water Applications, European Research Projects, 2010

Έτσι, οι μεμβράνες UF με καθορισμένο MWCO, υποτίθεται ότι ενεργούν σαν ένα εμπόδιο σε ενώσεις ή μόρια με μοριακό βάρος που υπερβαίνει το MWCO τους. Επειδή τέτοια οργανικά μακρομόρια είναι μορφολογικά δύσκολο να οριστούν και βρίσκονται συνήθως σε διάλυμα παρά ως αιωρούμενα στερεά, μπορεί να είναι βολικό από εννοιολογικής άποψης να χρησιμοποιήσει κανείς ένα MWCO και όχι ένα συγκεκριμένο μέγεθος πόρου για τον ορισμό των UF μεμβρανών σε σχέση με αυτού του τύπου ενώσεις. Τυπικά επίπεδα MWCO για UF μεμβράνες κυμαίνονται από 10.000 - 500.000 Daltons, με τις περισσότερες μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του νερού να έχουν 100.000 Da. Ωστόσο, οι UF μεμβράνες απομακρύνουν προσμίξεις σωματιδίων μέσω ενός μηχανισμού αποκλεισμού μεγέθους και όχι με βάση το βάρος ή της μάζας.[30]

Οι διεργασίες διήθησης μεμβράνης ταξινομούνται σύμφωνα με τα μεγέθη των πόρων της μεμβράνης, η οποία υπαγορεύει το μέγεθος των σωματιδίων που είναι σε θέση να συγκρατήσει (

**Πίνακας 2.2).** Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών των οποίων η λειτουργία οφείλεται στη διαφορά πίεσης

## 2.2. Υλικά μεμβρανών

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μεμβρανών των συστημάτων MBR είναι οργανικά πολυμερή. Τα υλικά αυτά παρασκευάζονται με επικάλυψη ενός λεπτού στρώματος ενεργού πολυμερούς επάνω σε βάση μικροπόρων. Κάποια από τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή μεμβρανών στα συστήματα MBR είναι: η οξική κυτταρίνη, η πολυσουλφόνη (PS), το πολυαμίδιο, το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυαιθυλένιο (PE), φθορίδιο πολυβινυλίου (PVDF), η πολυαιθεροσουλφόνη (PES) και η αναγεννημένη κυτταρίνη. Επειδή, τα περισσότερα από τα προαναφερθέντα πολυμερή είναι υδρόφοβα απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία αυτών, ώστε η επιφάνειά τους να αποκτήσει υδρόφιλα χαρακτηριστικά [31-32]

Σε έρευνα των Yamato et al. (2006) πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ μεμβρανών που αποτελούνται από PE και PVDF αντίστοιχα, από τα αποτελέσματα της οποίας φαίνεται ότι η μεμβράνη από PVDF παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερη μόνιμη έμφραξη. Στην ίδια έρευνα αναφέρεται ότι η σύσταση των σωματιδίων που προκαλούν τη μόνιμη έμφραξη των μεμβρανών εξαρτάται από το υλικό της μεμβράνης [33]. Οι Zhang et al. διερεύνησαν το βαθμό έμφραξης των μεμβρανών, λόγω της προσρόφησης των EPS σε τρεις διαφορετικές πολυμερικές μεμβράνες (PES, PVDF και PAN) και συμπέραναν ότι ο βαθμός έμφραξης ακολουθεί τη σειρά: έμφραξηPES > έμφραξηPVDF > έμφραξηPAN, γεγονός που υποδηλώνει ότι η πολυμερική μεμβράνη από PAN παρουσιάζει τη μικρότερη έμφραξη.

Οι μηχανισμοί της έμφραξης των μεμβρανών μπορεί να παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις ανάλογα με το είδος του πολυμερούς που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μεμβρανών. Οι Fang & Shi (2005), σε πειράματα διήθησης που πραγματοποίησαν με εφαρμογή διαφορετικών πολυμερικών μεμβρανών παρατήρησαν ότι στην περίπτωση των μεμβρανών από PVDF και από MCE3 ο κυρίαρχος μηχανισμός έμφραξης είναι αυτός του σχηματισμού στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ στην περίπτωση εφαρμογής μεμβρανών από PES ο κυρίαρχος μηχανισμός έμφραξης είναι αυτός της απόφραξης των πόρων. [34]

Οι κεραμικές μεμβράνες, που παρασκευάζονται από σύνθετα οξείδια ζιρκονίου και τιτανίου, παρόλο που παρουσιάζουν υψηλότερη χημική, θερμική και υδραυλική αντίσταση σε σύγκριση με τις πολυμερικές μεμβράνες δεν αποτελούν προτιμητέα επιλογή για εφαρμογές στα συστήματα MBR. Αυτό οφείλεται τόσο στην περιορισμένη γεωμετρία των κεραμικών μεμβρανών, όσο και στο υψηλό τους κόστος, σε σύγκριση με τις πολυμερικές μεμβράνες [35-36]. Παρόλα αυτά, οι κεραμικές μεμβράνες έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε μεμονωμένες εφαρμογές συστημάτων MBR, όπως στην επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με υψηλό ρυπαντικό φορτίο [37-38]. Οι κεραμικές μεμβράνες, λόγω της υψηλότερης ανθεκτικότητάς τους, μπορούν να εφαρμοσθούν σε εξωτερικά συστήματα MBR, όπου οι απαιτούμενες πιέσεις και η απαιτούμενη τύρβη είναι υψηλότερες από ότι στα εμβαπτιζόμενα συστήματα [39]. Οι Judd et al. συνέκριναν την απόδοση μιας κεραμικής μεμβράνης με την αντίστοιχη απόδοση μιας πολυμερικής μεμβράνης και διαπίστωσαν ότι στην κεραμική μεμβράνη παρατηρήθηκε σημαντική έμφραξη για πειράματα διήθησης μικρής χρονικής διάρκειας σε ροή μεγαλύτερη από 60 l/m<sup>2</sup>h. Αντίθετα, στο σύστημα με την πολυμερική μεμβράνη παρατηρήθηκε σημαντική έμφραξη σε ροές υψηλότερες από 36 l/m<sup>2</sup>h. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι το κόστος της κεραμικής μεμβράνης είναι μία τάξη μεγέθους υψηλότερο από το αντίστοιχο κόστος της πολυμερικής μεμβράνης [40]. Οι Zhang et al., το 2007 εξέτασαν την απόδοση μονάδας μεμβρανών από ανοξείδωτο χάλυβα, και παρατήρησαν ότι η συγκεκριμένη μεμβράνη επιτυγχάνει υψηλές ροές διήθησης, παρουσιάζει καλή υδραυλική συμπεριφορά και περιορισμένη έμφραξη.[41]

Οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαλυμένων ουσιών, των βιοκροκίδων και του υλικού της μεμβράνης επηρεάζουν την έμφραξη των μεμβρανών, η οποία είναι σημαντικότερη στις υδρόφοβες σε σύγκριση με τις υδρόφιλες μεμβράνες [42-46]. Η τάση προσρόφησης των πρωτεϊνών, των διαλυμένων ουσιών και των μικροοργανισμών στις υδρόφοβες επιφάνειες των μεμβρανών είναι μεγαλύτερη από ότι στις υδρόφιλες επιφάνειες αυτών με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συσσώρευση σωματιδίων στις υδρόφοβες επιφάνειες.

Τα αποτελέσματα από αρκετές έρευνες αναφέρουν ότι στις υδρόφιλες μεμβράνες παρατηρείται μικρότερη έμφραξη από ότι στις υδρόφοβες. Οι Futamura et al. (1994) εφάρμοσαν εμβαπτιζόμενες υδρόφιλες και υδρόφοβες μεμβράνες κοίλων ιών και τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι στην περίπτωση της εφαρμογής των υδρόφοβων μεμβρανών παρατηρείται σημαντική αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης από 0,5 bar σε 10 bar κατά τη διάρκεια διενέργειας των πειραμάτων, ενώ στην περίπτωση εφαρμογής μεμβρανών από το υδρόφιλο υλικό η πίεση παραμένει σταθερή και ίση με 1 bar [47]. Οι Madaeni et al. (2009) αναφέρουν ότι η κρίσιμη ροή διήθησης εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τον υδρόφιλο ή υδρόφοβο χαρακτήρα της μεμβράνης. [48] Οι Fane et al. εξέτασαν την απόδοση υδρόφιλων και υδρόφοβων μεμβρανών από PVDF, σε σταθερή πίεση λειτουργίας 1 bar. Τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι η ανάκτηση ροής στην περίπτωση εφαρμογής υδρόφοβων μεμβρανών ανέρχεται μόλις στο 50%, ενώ στην περίπτωση εφαρμογής υδρόφιλων μεμβρανών επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης (100%) ανάκτηση ροής. Αυτό φανερώνει μια πιθανή υδροφοβική αλληλεπίδραση μεταξύ της μεμβράνης και της βιομάζας [49-50]. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα αποτελέσματα, οι Mueller και Davis (1996) αναφέρουν ότι κατά τη διήθηση διαλυμάτων αλβουμίνης διαμέσου υδρόφοβων και υδρόφιλων μεμβρανών μικροδιύλισης παρατηρείται παρόμοια έμφραξη. [51] Οι Fang & Shi (2005) διαπίστωσαν ότι οι υδρόφιλες μεμβράνες είναι περισσότερο ευαίσθητες στην εναπόθεση ουσιών υδρόφιλης φύσεως, όπως είναι τα υδρόφιλα εξωκυτταρικά πολυμερή σε σύγκριση με τις υδρόφοβες μεμβράνες. [52]

Προκειμένου να μειωθούν τα προβλήματα έμφραξης που αντιμετωπίζουν οι υδρόφοβες μεμβράνες έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές τροποποίησης των επιφανειών τους ώστε να αποκτήσουν υδρόφιλο χαρακτήρα [45-46]. Παρόλο που η υδρόφιλη ή υδρόφοβη φύση των μεμβρανών παίζει σημαντικό ρόλο στο αρχικό στάδιο δημιουργίας της έμφραξης, η παράμετρος αυτή αναμένεται να μην έχει τόσο σημαντική επίδραση στην έμφραξη κατά τη μακροχρόνια λειτουργία των συστημάτων MBR. Αυτό συμβαίνει διότι η επίδραση των χαρακτηριστικών των μεμβρανών στην έμφραξη γίνεται επουσιώδης σε σχέση με την επίδραση που έχουν τα συστατικά της ύλης σε αυτή.

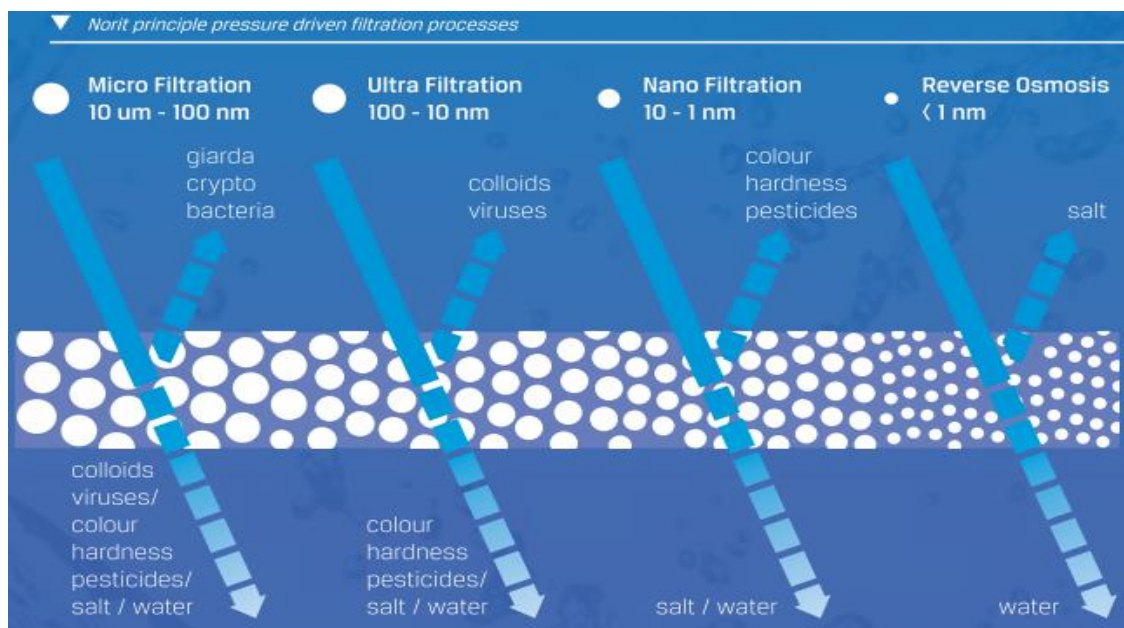
## 2.3 Βασικές αρχές διήθησης

### 2.3.1 Διεργασία μικροδιήθησης

Η μικροδιήθηση είναι η διεργασία που παρουσιάζει τις περισσότερες ομοιότητες με μια συμβατική διήθηση. Το μέγεθος των πόρων στις μεμβράνες μικροδιήθησης κυμαίνεται από 0.05 έως 10 μm καθιστώντας τη διεργασία κατάλληλη για την κατακράτηση αιωρημάτων και γαλακτωμάτων. Η ανηγμένη ροή του ρευστού,  $J$  που διέρχεται από τη μεμβράνη μικροδιήθησης περιγράφεται απ' τον νόμο του Darcy και είναι ανάλογη προς την εφαρμοζόμενη πίεση, [43]

$$J = B * \Delta P$$

Όπου η σταθερά διαπερατότητας  $B$ , επηρεάζεται από τα δομικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης, όπως το πορώδες και το μέγεθος των πόρων της, αλλά επίσης και από το ιξώδες του διηθήματος.



**Σχήμα 2.2 : Φάσμα συγκράτησης ρύπων ανάλογα με το μέγεθος των φίλτρων**

### 2.3.2 Διεργασία υπερδιήθησης

Η υπερδιήθηση ως διεργασία μεμβρανών, κατατάσσεται μεταξύ της μικροδιήθησης και της νανοδιήθησης. Το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών υπερδιήθησης κυμαίνεται μεταξύ 2-50 nm. Συνήθως χρησιμοποιείται, για τη συγκράτηση μακρομορίων και κολλοειδών σωματιδίων με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από μερικές εκατοντάδες Daltons. Η υπερδιήθηση, όπως και η μικροδιήθηση, θεωρείται διεργασία η απόδοση της οποίας στην απόρριψη των συστατικών εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και το σχήμα των διαλελυμένων στερεών. Όπως και στη μικροδιήθηση, η μεταφερόμενη ποσότητα του διαλύτη είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης πίεσης. Μολονότι για τις μεμβράνες ισχύει η ίδια αρχή διαχωρισμού με τις μεμβράνες μικροδιήθησης, εντούτοις λόγω της ασύμμετρης δομής τους (με ένα πολύ πιο πυκνό άνω στρώμα), παρουσιάζουν αρκετά υψηλότερη υδροδυναμική αντίσταση [43].

Τα κύρια πλεονεκτήματα των μεμβρανών MF και UF είναι τα ακόλουθα:

Πλεονέκτημα MF	Πλεονεκτήματα UF
<ul style="list-style-type: none"> <li>Υψηλή ροή</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ευρύτερη διαθέσιμη επιλογή των υλικών μεμβράνης</li> <li>Ανώτερη ποιότητα διηθήματος - 99,9999% αφαίρεση των ιόν</li> <li>Κάτω τάση για απόφραξη των πόρων</li> </ul>

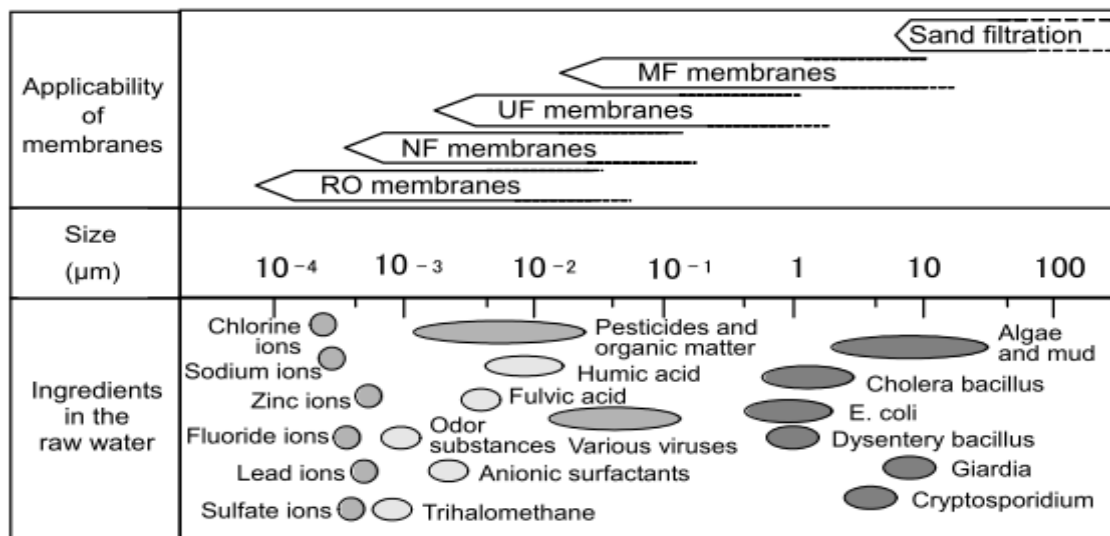
### 2.3.3 Διεργασίες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης

Οι διεργασίες της νανοδιήθησης και της αντίστροφης ώσμωσης χαρακτηρίζονται από τις ίδιες βασικές αρχές λειτουργίας, γι αυτό συχνά αντιμετωπίζονται και ως μία διεργασία. Η βασική διαφορά μεταξύ υπερδιήθησης και των διεργασιών αυτών, έγκειται στο μέγεθος της διαλυμένης ουσίας που η κάθε μεμβράνη συγκρατεί. Εξαιτίας επίσης, της μεγαλύτερης αντίστασης που παρουσιάζουν οι μεμβράνες αυτές απαιτείται η εφαρμογή υψηλότερων πιέσεων λειτουργίας. Παράλληλα, θα πρέπει να υπερνικηθεί η οσμωτική πίεση που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των μεμβρανών, λόγω της απόρριψης και

συσσώρευσης αλάτων στην πλευρά της τροφοδοσίας. Η αρχή λειτουργίας των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης περιγράφεται στο **Σχήμα** . Η μεμβράνη είναι περατή στον διαλύτη (νερό) αλλά όχι και στην διαλυμένη ουσία (άλας). Όταν στην πλευρά με το υψηλής συγκέντρωσης σε άλας διάλυμα ασκηθεί εξωτερική πίεση μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση του διαλύματος, τότε τα μόρια του διαλύτη εξέρχονται από το πυκνότερο προς το αραιότερο διάλυμα. [51].

$$J_w = k_w \cdot (\Delta P - \Delta \pi) = \frac{Q_p}{A}$$

Όπου  $J_w$  είναι η ανηγμένη ροή του νερού,  $k_w$  ο συντελεστής μεταφοράς του νερού,  $\Delta P$  η εφαρμοζόμενη πίεση,  $\Delta \pi$  η ωσμωτική πίεση,  $Q_p$  ο ρυθμός ροής του ρεύματος του διηθήματος και  $A$  η επιφάνεια της μεμβράνης.

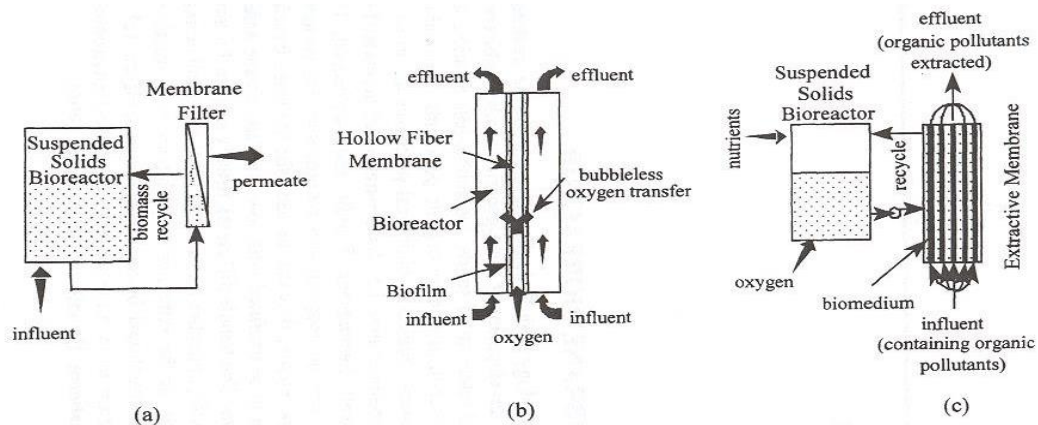


**Σχήμα 2.3 : Τύποι μεμβρανών και ουσίες που μπορούν να διαχωριστούν**

## 2.4 Τύποι Βιοαντιδραστήρων Μεμβρανών

Ο συνδυασμός της τεχνολογίας μεμβρανών με τους βιολογικούς αντιδραστήρες για την επεξεργασία των αποβλήτων έχει οδηγήσει σε τρία είδη βιοαντιδραστήρων με μεμβράνη (MBRs): για διαχωρισμό και παραμονή των στερεών, για αερισμό δίχως φυσαλίδες μέσα στον αντιδραστήρα και για την απομάκρυνση κυρίων οργανικών ρυπαντών από βιομηχανικά απόβλητα. [54] Οι μεμβράνες όταν συνδυάζονται με βιολογικές διεργασίες χρησιμοποιούνται συνήθως για την αντικατάσταση των καθιζήσεων. Εντούτοις οι μεμβράνες μπορεί να χρησιμοποιηθούν με δύο ακόμη τρόπους. Πρώτον, μπορεί να χρησιμοποιηθούν για τη μεταφορά μάζας αερίων, συνήθως οξυγόνου για αερόβιες διεργασίες. Δεύτερον, οι μεμβράνες μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την ελεγχόμενη μεταφορά θρεπτικών μέσα σε ένα βιοαντιδραστήρα ή για την απομάκρυνση ρυπαντών από τα απόβλητα που δεν είναι επεξεργάσιμα σύμφωνα με τις συμβατικές βιολογικές μεθόδους. Οι ρυπαντές μεταφέρονται στη συνέχεια σε έναν αντιδραστήρα όπου με κατάλληλες συνθήκες επεξεργάζονται βιολογικά. [55] Η σχηματική απεικόνιση των παραπάνω φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Η παρούσα εργασία ασχολείται με το πρώτο από τα τρία είδη.

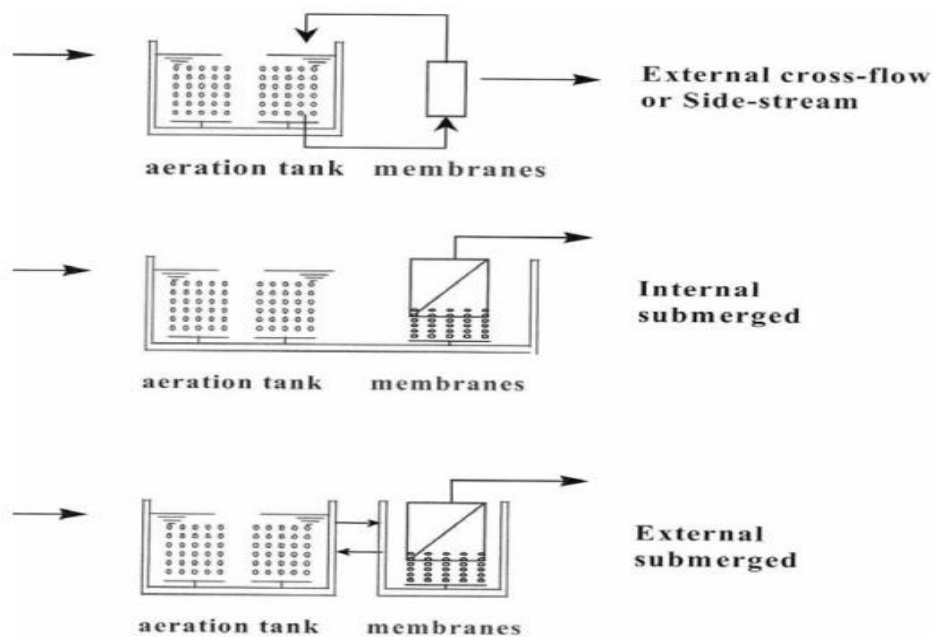




**Σχήμα2.4: Χαρακτηριστικά των τριών διεργασιών βιοαντιδραστήρων μεμβράνης.**

α) Διαχωρισμός στερεών-υγρών (MBR), β) μεταφορά μάζας οξυγόνου (Membrane Aeration BioReactors, MABR), γ) βιοαντιδραστήρας απομάκρυνσης (Extraction MBR, EMBR)

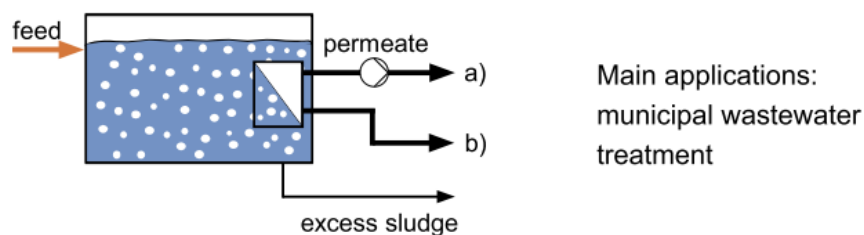
Τα συστήματα MBR που επιτελούν διαχωρισμό των στερεών από το υγρό διακρίνονται σε τρία συστήματα ανάλογα με το είδος της διάταξης: (1) στα εξωτερικά συστήματα MBR (External Cross-Flow MBR), (2) στα εσωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Internally Submerged MBR) και (3) στα εξωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Externally Submerged MBR), όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο [42]. Στα εξωτερικά συστήματα οι μονάδες των μεμβρανών είναι τοποθετημένες έξω από τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Οι βιολογικές διεργασίες πραγματοποιούνται κανονικά στους αντιδραστήρες και η βιομάζα τροφοδοτείται, μετά, υπό πίεση σε ένα κύκλωμα ανακυκλοφορίας μέσα στο οποίο περιέχονται οι μονάδες των μεμβρανών και στο οποίο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό. Το διήθημα αφαιρείται και αποτελεί την τελική εκροή, το μεγαλύτερο μέρος του συμπυκνώματος επανακυκλοφορείται στον αντιδραστήρα, ενώ ένα μικρό μέρος του αφαιρείται ως περίσσεια ιλύς. Στα εσωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα, η μεμβράνη είναι βυθισμένη μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα. Η διήθηση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τις βιολογικές διεργασίες, ενώ δεν υπάρχει κύκλωμα ανακυκλοφορίας, καθώς η διήθηση λαμβάνει χώρα μέσα στον αντιδραστήρα. Το εξωτερικά εμβυθιζόμενο σύστημα αποτελεί μια παραλλαγή των δύο άλλων διατάξεων καθώς οι μεμβράνες βυθίζονται σε μία ανεξάρτητη δεξαμενή, η οποία τοποθετείται μετά τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Το διήθημα αφαιρείται από αυτή τη δεξαμενή, ενώ μέρος της βιομάζας επανακυκλοφορείται από τη δεξαμενή της διήθησης στη δεξαμενή αερισμού. Στις εμβυθιζόμενες διατάξεις, η περίσσεια ιλύς αφαιρείται κατευθείαν από τη δεξαμενή όπου είναι τοποθετημένες οι μεμβράνες [56]. Και οι τρεις διατάξεις MBR έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ΕΕΛ.



**Σχήμα2.5 : Εναλλακτικές διατάξεις για το Αερόβιο Σύστημα Διαχωρισμού Στερεών / Υγρού**

➤ Βυθισμένη διαμόρφωση MBR

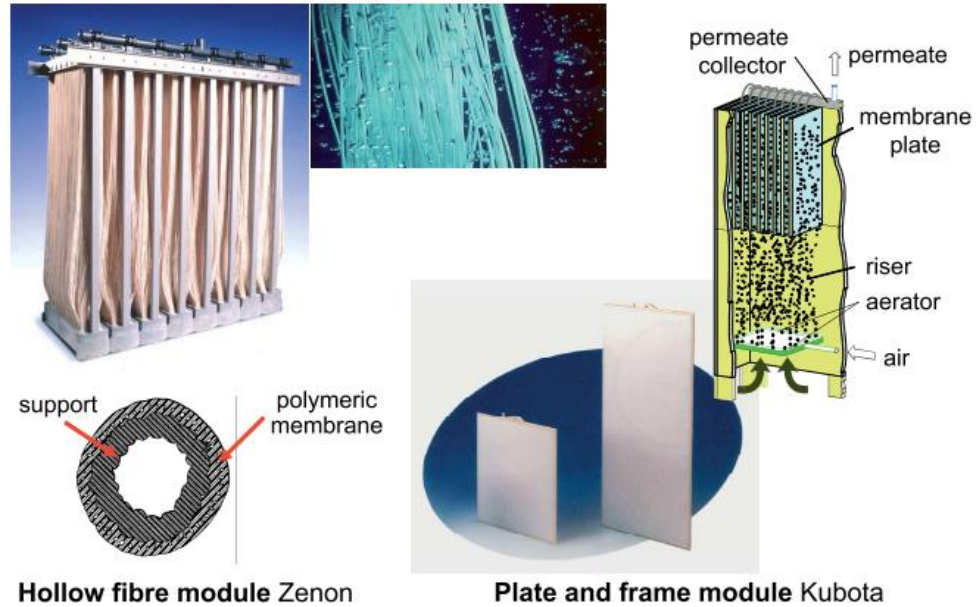
Στα τέλη της δεκαετίας του 1980, Ιάπωνες ερευνητές άρχισαν να διερευνούν την εφαρμογή της τεχνολογίας MBR, όπου οι μεμβράνες τοποθετούνται απευθείας στο βιολογικό αντιδραστήρα, βυθισμένες στο ανάμικτο υγρό, και το προϊόν διήθησης αναρροφάται μέσω των μεμβρανών με τη χρήση μιας αντλίας αναρρόφησης [57]. Το 1998, το πρώτο, πλήρους κλίμακας σύστημα MBR με εσωτερική μεμβράνη εγκαταστάθηκε στις ΗΠΑ για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων σε εργοστάσιο παραγωγής τροφίμων.



Main applications:  
municipal wastewater  
treatment

**Σχήμα 2.6: Βυθισμένη διαμόρφωση MBR**

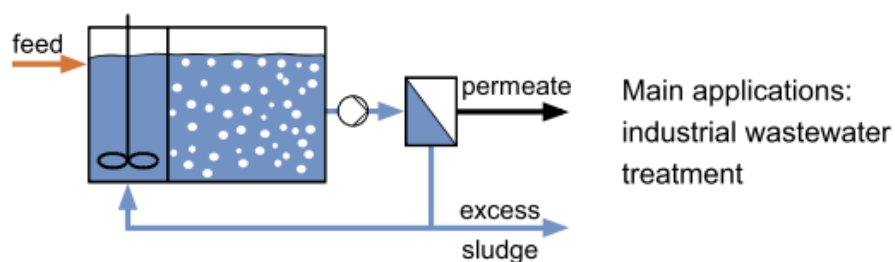
Σε αυτήν την διαμόρφωση η διαμεμβρανική πτώση πίεσης κυμαίνεται μεταξύ 50 - 500 mbar και η αναρρόφηση γίνεται είτε με αντλία (α) είτε με βαρυτική ροή. Η εφαρμογή της ροής εγκάρσιας (β) Crossflow, επιτυγχάνεται με ειδικό αερισμό στο κάτω μέρος της μονάδας μεμβρανών. Η ανοιγμένη ροή διήθησης έχει συνήθως εύρος μεταξύ 10 - 60 L/(m<sup>2</sup> h). Η ενεργειακή ζήτηση για αυτή την διαμόρφωση είναι χαμηλότερη και κυμαίνεται μεταξύ 0.2 - 0,8 kWh / m<sup>3</sup> διηθήματος ενώ απαιτείται μεγάλη επιφάνεια της μεμβράνης.



Σχήμα 2.7: Βυθιζόμενες διατάξεις MBR

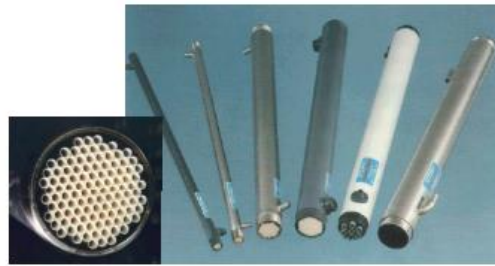
➤ Εξωτερική διαμόρφωση MBR

Τα συμβατικά συστήματα εξωτερικής μεμβράνης MBR, χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στην Βόρεια Αμερική. Η διήθηση μέσω της μεμβράνης επιτυγχάνεται με τη δημιουργία υψηλών διαμηθικών τάσεων σε σωλήνες ή κανάλια, τυπικά τουλάχιστον  $1,2 \text{ cm}^2$  σε διατομή, όπου τα στερεά του ανάμικτου υγρού συγκρατούνται και επιτυγχάνεται ή εκροή μέσω των μεμβρανών. Στην περίπτωση των σωληνοειδών μεμβρανών, η λειτουργία γίνεται σε υψηλή ταχύτητα εγκάρσιας ροής (δηλαδή, τυπικά 2 έως 5 m/sec) και υψηλή TMP (π.χ., μεγαλύτερη από 210 kPa). Τυπικά, αυτές οι συμβατικές σωληνοειδείς μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην εφαρμογή MBR έχουν εσωτερική διάμετρο τουλάχιστον 20 χιλιοστών, αν και ορισμένα εμπορικά συστήματα περιλαμβάνουν σωλήνες με διαμέτρους 5,2 χιλιοστών.



Σχήμα 2.8.: Εξωτερική διαμόρφωση MBR

Σε αυτήν την διαμόρφωση η διαμεμβρανική πτώση πίεσης κυμαίνεται μεταξύ 0,5 έως 5 bar και η αναρρόφηση γίνεται με αντλία. Η εφαρμογή της ροής γίνεται με εγκάρσια ροή ταχύτητας 2-5 m/s. Η ανοιγμένη ροή διήθησης έχει συνήθως εύρος μεταξύ 40 - 120 L/(m<sup>2</sup> h). Η ενεργειακή ζήτηση για αυτή την διαμόρφωση είναι υψηλή και κυμαίνεται μεταξύ 2 - 10 kWh / m<sup>3</sup> διηθήματος.



**Tubular modules X-Flow**



**Tubular modules Koch**



**Flat sheet module Rochem**

**Housed modules**

Tube diameter: 5-15 mm

Membrane material PVDF, PE, PES, PAN

**Σχήμα 2.9 : Εξωτερικές διατάξεις MBR**

**Πίνακας 2.3 Σύγκριση των εξωτερικών και εσωτερικών διαμορφώσεων συστημάτων MBR**

Submerged MBR	Side-stream MBR
<p><i>Advantages</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Small footprint</li> <li>• Feed-forward control of O<sub>2</sub> demand</li> <li>• Less frequent cleaning required</li> <li>• Lower operating costs</li> <li>• Low liquid pumping costs (28% of total costs) (Gender <i>et al.</i>, 2000)</li> <li>• Low energy consumption (Côte <i>et al.</i>, 1998)</li> </ul>	<p><i>Advantages</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Small footprint</li> <li>• Complete solids removal from effluent</li> <li>• Effluent disinfection</li> <li>• High loading rate capability</li> <li>• Combined COD, solids and nutrient removal in a single unit</li> <li>• Low/zero sludge production</li> <li>• Rapid start up</li> <li>• Sludge bulking not a problem</li> </ul>
<p><i>Disadvantages</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Susceptible to membrane fouling</li> <li>• High aeration cost</li> </ul>	<p><i>Disadvantages</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aeration limitations</li> <li>• Membrane fouling</li> <li>• Membrane costs</li> <li>• High operating costs</li> <li>• High pumping cost (60-80% of total costs) (Gender <i>et al.</i>, 2000).</li> <li>• High cleaning requirement</li> <li>• Process complexity</li> </ul>

## Πίνακας 2.4 : Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα εμβαπτιζόμενων συστημάτων μεμβρανών

### Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των εμβαπτιζόμενων συστημάτων μεμβρανών κοίλων ινών (Hollow Fiber Modules)

#### Πλεονεκτήματα:



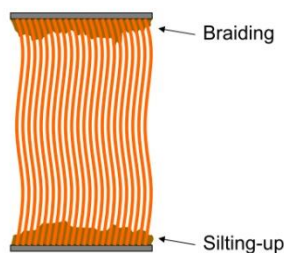
- Αντίστροφη πλήυση
- Σε περίπτωση φθοράς λίγων ινών το σύστημα συνεχίζει να λειτουργεί
- Υψηλή πυκνότητα δέσμης – μεγάλη ενεργή επιφάνεια
- Απαιτούν λιγότερη ενέργεια συγκριτικά με άλλου τύπου σε μεγάλες εγκαταστάσεις
- Οικονομικότερες για μεγάλες εγκαταστάσεις

#### Μειονεκτήματα:



- Ανομοιόμορφη έμφραξη κατά μήκος των μεμβρανών
- Ευκολότερη καταστροφή ινών
- Έμφραξη από τρίχες
- Νεκρές ζώνες
- Ανομοιόμορφη επίδραση ρεύματος αέρα καθαρισμού
- Απαιτήση υψηλότερης ποιότητας προεπεξεργασίας (1mm)
- Μικρό σχετικά ύψος στοιχείου μεμβρανών
- Υψηλή τάση εναπόθεσης λάσπης, σχηματισμός στρώματος λάσπης και συσσωμάτωσης
- Υψηλή τάση εμπλοκής
- Δυσκολία στον καθαρισμό στα σημεία σύνδεσης
- Πιο περίπλοκη λειτουργία συστήματος
- Δεν λειτουργεί σε πολύ υψηλό MLSS
- Συχνότερος χημικός καθαρισμός

Hollow Fibres



### Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των εμβαπτιζόμενων συστημάτων επίπεδων μεμβρανών (Flat Sheet, Flat Plate Modules)

#### Πλεονεκτήματα:



- Πιο ομοιόμορφη έμφραξη από τις κοίλες μεμβράνες
- Δεν έχει μεγάλες νεκρές ζώνες
- Σχετικά ομοιόμορφη επίδραση ρεύματος αέρα καθαρισμού
- Απαιτήση χαμηλότερης ποιότητας προεπεξεργασίας (2-3mm)
- Μεγάλο ύψος συστοιχιών στοιχείων μεμβρανών
- Οικονομικότερη επιλογή για μεσαίου μεγέθους εγκαταστάσεις

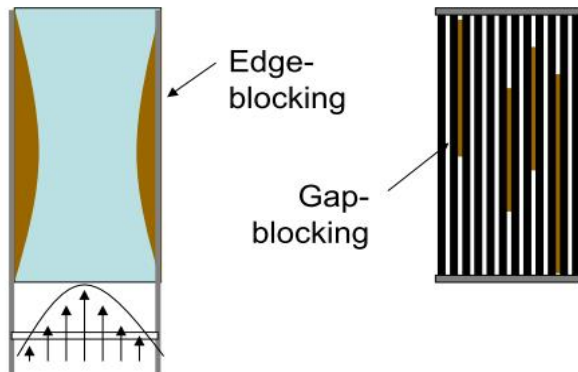
#### Μειονεκτήματα:

- Οι περισσότερες δεν επιδέχονται αντίστροφη πλήυση



- Σε περίπτωση φθοράς απαιτείται άμεση αντικατάσταση του φθαρμένου στοιχείου
- Χαμηλή πυκνότητα – μικρή ενεργή επιφάνεια
- Απαιτούν περισσότερη ενέργεια συγκριτικά με άλλου τύπου σε μεγάλες εγκαταστάσεις

## Plate Modules



Photograph 2: Examples of severe sludge caking (from left: Tr Arakla W WTP (26012016), Tr Arakla W WTP (27032018))



Photograph 3: Examples of severe sludge caking observed



Εικόνα 2.1 Βιοφίλμ σε επίπεδες μεμβράνες

## 2.5 Βιολογική διεργασία σε MBR – Λειτουργικές παράμετροι

Οι βιολογικές διεργασίες σχεδιάζονται κυρίως για την απομάκρυνση διαλυμένων και αιωρούμενων συστατικών από τα απόβλητα. Για το λόγο αυτό παρέχονται κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη μικροοργανισμών που χρησιμοποιούν το οργανικό υπόστρωμα που αναφέρεται ως BOD ως πηγή άνθρακα. Στη συνέχεια γίνεται διαχωρισμός των μικροοργανισμών αυτών από τα επεξεργασμένα απόβλητα. Οι μικροοργανισμοί παράγουν ενέργεια και κυτταρικό υλικό από την οξείδωση των οργανικών συστατικών και μπορεί να είναι αερόβιοι ή αναερόβιοι. Πέρα από τον άνθρακα η βιολογική επεξεργασία συντελεί στην απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων, αζώτου, φωσφόρου, βαρέων μετάλλων κτλ.

Μέσω της επεξεργασίας αυτής οι ανεπιθύμητες ουσίες των αποβλήτων μετατρέπονται σε αέρια, αδρανή υλικά και νερό. Αν η διεργασία είναι αερόβια παράγεται διοξείδιο του άνθρακα, αν είναι αναερόβια παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η στερεά παραγόμενη λάσπη συνήθως επεξεργάζεται (σταθεροποιείται, αφυδατώνεται κτλ) πριν την τελική της διάθεση.

### 2.5.1. Είδη Διεργασιών

Οι βιολογικές διεργασίες κατηγοριοποιούνται γενικά σε συνεχούς λειτουργίας ή διαλείποντος έργου ανάλογα με τον τρόπο τροφοδοσίας τους, σε αερόβιες, ανοξικές ή αναερόβιες ανάλογα με τις συνθήκες αερισμού, σε αιωρούμενης ή προσκολλημένης βιομάζας ανάλογα με το είδος της βιομάζας που περιέχουν.

Συνήθως οι βιολογικοί αντιδραστήρες μεμβρανών είναι συνεχούς λειτουργίας αν και υπάρχουν αναφορές συστημάτων που δεν τροφοδοτούνται συνέχεια. Αναφορικά με τις συνθήκες αερισμού οι περισσότεροι MBRs λειτουργούν σε αερόβιες συνθήκες. Τα τελευταία χρόνια υπάρχουν πολλές εφαρμογές αναερόβιων συστημάτων, ιδιαίτερα σε επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Τέλος, οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών λειτουργούν σε εφαρμογές αιωρούμενης βιομάζας.

### 2.5.2 Βασικές Αρχές Μικροβιολογίας

Οι βιολογικές διεργασίες βασίζονται σε πολλά είδη μικροοργανισμών, κυρίαρχο όμως ρόλο διαδραματίζουν τα βακτήρια (περισσότερα από 300 διαφορετικά είδη βακτηρίων έχουν βρεθεί), διότι μετατρέπουν τα οργανικά συστατικά σε βιομάζα και αέρια προϊόντα, μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρικά και κατόπιν σε άζωτο. Τα βακτήρια είναι από τους μικρότερους και σε αφθονία ζωντανούς οργανισμούς. Κάθε ένα αποτελείται από ένα μόνο κύτταρο ποικίλλοντας σε μέγεθος από περίπου 0.5-2  $\mu\text{m}$ . Τα περισσότερα βακτήρια είναι σφαιρικά, αλλά ορισμένα μπορεί να είναι σε σχήμα ράβδου ή να έχουν σπειροειδή μορφή. Τα νηματοειδή βακτήρια περιλαμβάνουν μακριές αλυσίδες μικρών βακτηριακών κυττάρων, ενίοτε δε περιβάλλονται από ένα σωληνοειδές περίβλημα, και μπορεί να φθάσουν σε μήκος τα 100  $\mu\text{m}$ . [58].

Πιο σύνθετοι μικροοργανισμοί όπως τα πρωτόζωα παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση συγκεκριμένων συστατικών και στη διατήρηση της ισορροπίας μεταξύ των διαφόρων ειδών μικροβίων. Υπάρχουν αναφορές όπου οι πληθυσμοί νηματοειδών μικροοργανισμών σε MBRs είναι μικρότεροι σε σχέση με συμβατικές εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος και με υψηλότερη ενζυματική δραστηριότητα [59]. Οι μικροοργανισμοί κατηγοριοποιούνται σε αυτότροφους ή ετερότροφους. Αυτότροφοι είναι αυτοί που χρησιμοποιούν ανόργανες αντιδράσεις για πρόσληψη ενέργειας και άνθρακα από ανόργανες ενώσεις (π.χ. διοξείδιο του άνθρακα). Τέτοιοι μικροοργανισμοί είναι τα μεθανογενή βακτήρια και τα βακτήρια που είναι υπεύθυνα για την νιτροποίηση και τη μείωση των θεικών. Ετερότροφοι μικροοργανισμοί είναι αυτοί που χρησιμοποιούν τον οργανικό άνθρακα ως πηγή ενέργειας και ως μέσο για τη σύνθεση της κυτταρικής μάζας (π.χ. βακτήρια που είναι υπεύθυνα για τη μείωση του BOD και για την απονιτροποίηση). Σαν γενικός κανόνας ισχύει ότι οι αυτότροφοι μικροοργανισμοί είναι λιγότερο αποτελεσματικοί στην πρόσληψη ενέργειας και αυτό έχει συνέπεια την πιο αργή ανάπτυξή τους.

Τα βακτήρια χρησιμοποιούν την κατάποση μορίων για τη σύνθεση των νέων μορίων, κατά τη διαδικασία της ανάπτυξης. Όταν έχουν φθάσει σε κανονικό μέγεθος, το βακτήριο διαιρείται σε δύο, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Αν τα μόρια των θρεπτικών συστατικών δεν είναι περιορισμένα, αυτό οδηγεί σε εκθετική αύξηση στον αριθμό των βακτηρίων.

Σε μία καλά λειτουργούσα δεξαμενή αερισμού, τα βακτήρια συγκεντρώνονται στο υλικό της ενεργού ιλύος, αν και ορισμένα εμφανίζονται πάντα ελεύθερα στα λύματα. Οι κροκιδώσεις σχηματίζονται από συσσωματώματα μη-ζωντανών οργανικών πολυμερών τα οποία είναι πιθανόν να εκκρίνονται από τα βακτήρια. Έχουν μια ανοιχτή πορώδη δομή, και είναι επαρκώς ισχυρά να αντέχουν τις δυνάμεις διάτμησης που δημιουργούνται από την κίνηση του νερού, κατά την διάρκεια εξαερισμού των δεξαμενών. Ποικίλλουν σε μέγεθος το λιγότερο από 10  $\mu\text{m}$  έως 1 χιλιοστό έως (1000  $\mu\text{m}$ ).

Τα βακτήρια απορροφώνται επί των εσωτερικών και εξωτερικών κροκιδών και ένα μέσο μέγεθος κροκιδώσεων μπορεί να φιλοξενεί αρκετά εκατομμύρια βακτήρια. Αμέσως μετά την εισροή των λυμάτων στην δεξαμενή αερισμού, τα λεπτά σωματίδια, τα κολλοειδή σωματίδια και τα μεγάλα μόρια, ανακατεύονται και απορροφώνται από το υλικό. Αυτό έχει το πλεονέκτημα ότι τα ένζυμα που εκκρίνονται από τα βακτήρια στο νερό, τείνουν να περιορίζονται στην περιοχή του υποστρώματος, διευκολύνοντας έτσι

την πέψη τους. Ωστόσο, για τα βακτήρια που ζουν στο εσωτερικό, η διαθεσιμότητα του οξυγόνου μπορεί να είναι ένα πρόβλημα. Αυτό συμβαίνει επειδή το οξυγόνο πρέπει να διαχέεται από το ακάθαρτο νερό στο εσωτερικό των κροκιδών. Τα βακτήρια των διασπώμενων κροκιδώσεων μπορεί να συνεχίσουν να αυξάνονται, όταν η συγκέντρωση του οξυγόνου του μικτού υγρού είναι μόνο 0,6 mg O<sub>2</sub>/l, ενώ για να εξασφαλιστεί αυτή η συγκέντρωση στο εσωτερικό ενός μεγάλου όγκου, μια μικτή συγκέντρωση υγρού οξυγόνου από 1,2 έως 2,0 mg O<sub>2</sub>/l μπορεί να απαιτείται. Αρκετά συχνά, όταν η δεξαμενή αερισμού λειτουργεί κάτω από τα 2,0 mg O<sub>2</sub>/l, το κέντρο των κροκιδώσεων μπορεί να έχει έλλειψη σε οξυγόνο, και αποικείται από αναερόβια βακτήρια. Η εξωτερική επιφάνεια των ενεργοποιημένων κροκιδώσεων λάσπης συχνά αποικείται από μικροοργανισμούς του υψηλότερου τροφικού επιπέδου, συμπεριλαμβανομένων των πρωτόζωων και τριχόζωων. Αυτά τρέφονται με βακτήρια και σωματιδιακό υλικό στα λύματα.

Όπως σε όλα τα οικοσυστήματα, οι οργανισμοί είναι σε μια δυναμικά σταθερή κατάσταση. Έτσι τα κυρίαρχα είδη βακτηρίων μπορεί να αλλάξουν, μερικές φορές σε καθημερινή βάση, σε απόκριση στις αλλαγές στη σύνθεση των λυμάτων. Τα είδη των βακτηρίων που έχουν την ικανότητα να εκκρίνουν τα ένζυμα για να διασπαστεί μια νέα πηγή τροφής θα αυξηθούν ταχύτερα, αυξάνοντας έτσι το σχετικό αριθμό. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως προσαρμογή ή εγκλιματισμός. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η έκθεση σε χαμηλά επίπεδα δυνητικά τοξικών χημικών ουσιών, όπως η φαινόλη, μπορεί να οδηγήσει σε μια περίοδο ημερών επαγωγής των ενζύμων που θα τις αφομοιώσει. Αυτά τα είδη των βακτηρίων μπορεί τότε να εκμεταλλευτούν την τοξική ουσία ως πηγή τροφής. [58].

### 2.5.3. Κινητική

Η κινητική ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι η ίδια που χρησιμοποιείται και στις κλασικές διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων [59] και περιγράφεται από την κινητική Monod, η οποία είναι μια αντίδραση πρώτης τάξης ως ακολούθως:

$$(\mu_{\max} * S) / (K_s + S)$$

Όπου:

**μ**, η ειδική ταχύτητα ανάπτυξης,

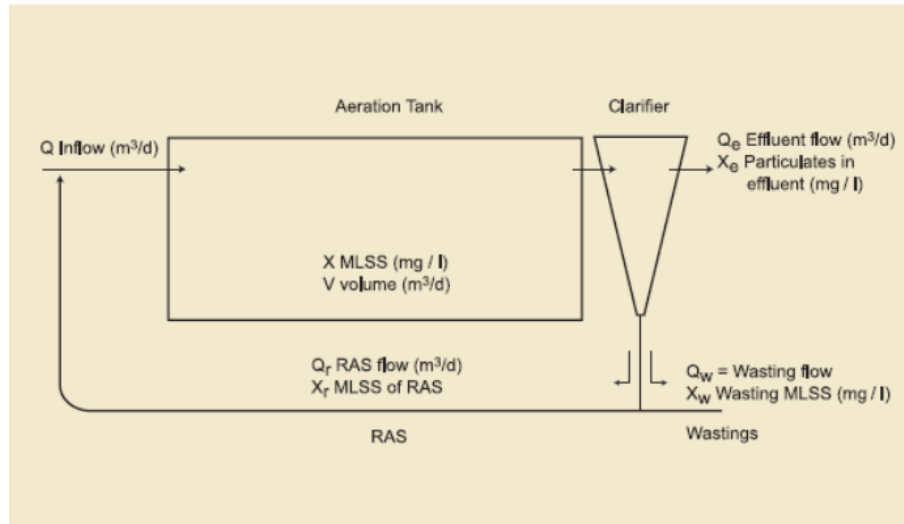
**μ<sub>max</sub>**, η μέγιστη ταχύτητα ανάπτυξης,

**S**, το υπόστρωμα

**K<sub>s</sub>**, η σταθερά ημικορεσμού

Προκειμένου να εφαρμοστούν βασικές εξισώσεις για τις μεταβλητές αυτές, ο αντιδραστήρας εμβολικής ροής μπορεί να απεικονιστεί διαγραμματικά [58].





Σχήμα 2.10 Βασικές μεταβλητές σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής

Αντίστοιχα οι σχέσεις που προσδιορίζουν την ηλικία λάσπης και τον λόγο τροφής/μικροοργανισμούς είναι:

$$\theta_c = (V * X) / [(Q_w * X_w) + (Q_e * X_e)]$$

όπου

$V$ , ο όγκος της δεξαμενής αερισμού

$X$ , η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στη δεξαμενή αερισμού

$X_e$ , η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στην έξοδο

$Q_e$ , η παροχή εξόδου

$Q_w$ , η παροχή λάσπης

$Q_w$ , η παροχή εισόδου και

$$F:M = S Q/V X$$

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των MBRs είναι η ικανότητα λειτουργίας σε υψηλές ηλικίες λάσπης κάτι που συνεπάγεται υψηλές συγκεντρώσεις MLSS χαμηλό λόγο F/M και κατά συνέπεια μειωμένη παραγωγή λάσπης. Ως οργανική φόρτιση ορίζεται ο λόγος της τροφής που παρέχεται στο σύστημα προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε αυτό (λόγος F/M), και αποτελεί το πιο διαδεδομένο κριτήριο σχεδιασμού.

#### 2.5.4 Χαρακτηριστικά βιομάζας

Η μελέτη της βιολογικής λειτουργίας των ετεροτροφικών μικροοργανισμών στο σύστημα MBR δείχνει ότι υπάρχουν κάποιες διαφορές σε σύγκριση με τη λειτουργία των μικροοργανισμών αυτών στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Στο σύστημα της EI, μετά την προσρόφηση και υδρόλυση των οργανικών ουσιών στη βιομάζα, μέρος των οργανικών ουσιών οξειδώνεται με συνέπεια την παραγωγή ανόργανων ενώσεων ( $CO_2 + H_2O$ ) και ενέργειας, ενώ παράλληλα ένα άλλο ποσοστό της οργανικής τροφής χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νέας βιομάζας με την κατανάλωση της παραγόμενης ενέργειας. Τέλος,

μέρος της παραγόμενης βιομάζας μετατρέπεται σε νεκρή οργανική ύλη, μέσω της διεργασίας της ενδογενούς αναπνοής. Στο MBR, εκτός από τις διεργασίες της προσρόφησης στη βιομάζα, της υδρόλυσης, της ανάπτυξης και της ενδογενούς αναπνοής των μικροοργανισμών, υπάρχει και μία άλλη σημαντική διεργασία που πρέπει να ληφθεί υπόψη και είναι αυτή της αποθήκευσης οργανικών ουσιών και/ή της συντήρησης των κυττάρων. Σε συνθήκες χαμηλών οργανικών φορτίσεων, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των συστήματος MBR, λόγω της μεγάλης έλλειψης τροφής, οι μικροοργανισμοί οι οποίοι μπορούν να αποθηκεύσουν τροφή αποκτούν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα. Η αποθήκευση είναι μια διεργασία που απαιτεί ενέργεια, την οποία πιθανόν στερούνται οι μικροοργανισμοί για την ανάπτυξή τους [61]. Οι κινητικές εξισώσεις που περιγράφουν την κατανάλωση του υποστρώματος και την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας στα συστήματα MBR είναι οι κινητικές πρώτης τάξης που χρησιμοποιούνται και στα συμβατικά συστήματα της ΕΙ. Αυτό επιβεβαιώνεται από συγκεκριμένες ερευνητικές προσπάθειες [62-64]

### **2.5.5. Χαρακτηριστικά ιλύος**

Η παρουσία μιας μεμβράνης για διαχωρισμό της ιλύος έχει πολλές συνέπειες. Αυτό επηρεάζει τις ρεολογικές ιδιότητες και τη σύνθεση της ιλύος. Οι Defrance et al., 2000 [65], παρατήρησαν σε μια διάταξη MBR παράπλευρης ροής με υψηλή ταχύτητα εγκάρσιας ροής ότι η ιλύς του MBR ήταν λιγότερο παχύρρευστη από αυτήν ενός συμβατικού συστήματος. Το ίδιο παρατηρήθηκε από τους Rosenberger et al. (2002) [66]. Επιπλέον, με τον αυξημένο ρυθμό διάτμησης, το ιξώδες της ιλύος μειώνεται [67], αν και σε ορισμένες περιπτώσεις, η ενεργός ιλύς συμπεριφέρεται ως Νευτώνειο ρευστό [68]. Οι Defrance & Jaffrin [69] ανακάλυψαν ότι το φιλτράρισμα-ενεργού ιλύος από ένα MBR οδήγησε σε ρύπανση που θα μπορούσε να είναι εντελώς αναστρέψιμη με φυσικές μεθόδους, ενώ η διήθηση ιλύος από CAS οδήγησε σε σωματιδιακή μη αναστρέψιμη ρύπανση. Είναι αρκετά δύσκολο να γενικεύσουμε πληροφορίες για τη σύνθεση της ιλύος από διαφορετικές εγκαταστάσεις, δεδομένου ότι κάθε εγκατάσταση προωθεί διαφορετικούς τύπους ενεργού ιλύος. Αυτό έχει επίδραση στη μικροβιακή κοινότητα που μπορεί να βρεθεί σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος. Παρόλα αυτά, είναι προφανές ότι η παρουσία της μεμβράνης σε ένα σύστημα MBR επηρεάζει τη σύνθεση της βιομάζας. Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν αιωρούμενα στερεά στο επεξεργασμένο απόβλητο, το μόνο ρεύμα που απομακρύνεται είναι η περίσσεια ιλύος. Σε μια δευτεροβάθμια καθίζηση, τα ελαφρύτερα στερεά ξεπλένονται με την ροή, ενώ σε ένα MBR διατηρούνται στο σύστημα από τη μεμβράνη. Επιπλέον, οι αλλαγές στην SRT και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις MLSS μπορούν να οδηγήσουν σε αλλαγές στη μικροβιακή κοινότητα. Μικροβιακές αναλύσεις έχουν αποκαλύψει σημαντικές διαφορές μεταξύ των συστημάτων CAS και MBR και ένα υψηλό κλάσμα βακτηρίων βρέθηκε σε μη αναπτυσσόμενη κατάσταση στο MBR [70-72].

Στα ποσοτικά χαρακτηριστικά της ιλύος φαίνεται ότι υπάρχει κάποια συμφωνία στα αποτελέσματα, όμως στην εξέταση των ποιοτικών χαρακτηριστικών επικρατεί αρκετή σύγχυση, κυρίως σε σχέση με την επιρροή των λειτουργικών συνθηκών ( $\theta_c$ ) και της διεργασίας της διήθησης. Οι περισσότερες μελέτες του συστήματος MBR δείχνουν ότι παράγεται λιγότερη ιλύς σε σύγκριση με όλα τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Αυτό οφείλεται στους αυξημένους χρόνους παραμονής των στερεών στους οποίους μπορούν να λειτουργήσουν τα MBR και στις συνεπαγόμενες χαμηλές οργανικές φορτίσεις, που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του ενδογενούς μεταβολισμού στο σύστημα. Οι εκτιμήσεις σε σχέση με το ποσοστό μείωσης της παραγόμενης ιλύος διαφέρει και κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 20-50%. Οι Stephenson et al., [73], αναφέρουν ότι τα συστήματα MBR συνήθως ελαττώνουν την ποσότητα της περίσσειας ιλύος σε λιγότερη από τη μισή σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα της ΕΙ. [64].

Το μέγεθος των βιοκροκίδων στο MBR επηρεάζεται καταλυτικά από το χρόνο παραμονής των στερεών αλλά και από άλλες παραμέτρους όπως η διεργασία της διήθησης και το είδος της διάταξης MBR. Σύμφωνα με τους Masse et al., 2006, επειδή το MBR συνήθως λειτουργεί σε υψηλούς χρόνους παραμονής των στερεών είναι λογικό το μέγεθος των βιοκροκίδων να είναι μικρό, λόγω της αύξησης φαινομένων αποκροκίδωσης και η ιλύς να έχει δυσμενή χαρακτηριστικά καθίζησης. Όσον αφορά τη διάταξη, εάν η διάταξη εισάγει μεγάλες διατμητικές τάσεις στη βιομάζα (όπως συμβαίνει στα εξωτερικά MBR), τότε το μέσο μέγεθος των βιοκροκίδων μειώνεται. Αντιθέτως, εάν δεν πραγματοποιείται ανακυκλοφορία της βιομάζας, (όπως συμβαίνει στα βυθισμένα MBR που δεν πραγματοποιούν απομάκρυνση θρεπτικών) απουσιάζουν οι διατμητικές τάσεις και επομένως οι βιοκροκίδες είναι μεγαλύτερες.

Ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό με διήθηση διαμέσου των μεμβρανών και όχι με καθίζηση επηρεάζει σημαντικά τους μικροοργανισμούς γιατί οι συσσωματούμενοι μ/ο (floc-formers) που μπορούν να καθιζάνουν εύκολα χάνουν το ανταγωνιστικό τους πλεονέκτημα σε σύγκριση με τους νηματοειδείς μ/ο [71]. Επιπλέον οι νηματοειδείς μ/ο αποκτούν διπλό ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε βάρος των συσσωματούμενων μ/ο λόγω του υψηλού θς που δημιουργεί συνθήκες έλλειψης τροφής.

Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις μετάλλων στην ιλύ που προέρχεται από συστήματα MBR, δεν αναμένονται ιδιαίτερες διαφορές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις σε ιλύ από συμβατικά συστήματα. Επομένως στο MBR δεν υπάρχει επικίνδυνος εμπλουτισμός της ιλύος με τοξικές και άλλες ρυπαντικές ουσίες και η χρήση της ιλύος στη γεωργία αλλά και σε άλλες εφαρμογές (π.χ. αναπλάσεις χώρων, κηπουρική) είναι δυνατή, εφόσον βέβαια έχει προηγηθεί η απαραίτητη επεξεργασία της όπως συμβαίνει και με την ιλύ του κλασικού συστήματος EI [64].

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ιδιότητες της ιλύος που διευκολύνουν ή δυσχεραίνουν τα μετέπειτα έργα επεξεργασίας της ιλύος και κυρίως την αφυδάτωση. Στη βιβλιογραφία συναντάμε συγκεχυμένες απόψεις στο κατά πόσο η ιλύς που προέρχεται από MBR αφυδατώνεται και φιλτράρεται πιο εύκολα από την ιλύ που προέρχεται από ένα συμβατικό σύστημα. Σύμφωνα με τους Murakami et al. 1999 [74], η ιλύς που προέρχεται από MBR μπορεί να αφυδατωθεί πιο εύκολα και σε αυτό συμβάλει η αυξημένη ηλικία της ιλύος. Οι Lee et al. 2001 [77], βρήκαν ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών της ιλύος από MBR καλυτερεύουν τις ιδιότητες διήθησης της ιλύος. Αντιθέτως, οι Stephenson et al., 2000 [73] βρήκαν ότι η αυξημένη συγκέντρωση SS της ιλύος έχει αρνητική επίδραση στις ιδιότητες φιλτραρίσματος της ιλύος γιατί αυξάνει το ιξώδες.

### 2.5.6 Οργανική φόρτιση σε συστήματα MBR

Ο ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας, και ο ρυθμός της αναπνοής (και επομένως του ρυθμού απομάκρυνσης BOD μέσω βακτηρίων) αυξάνει με τη αύξηση του BOD. Εντούτοις, ο ρυθμός της απομάκρυνσης BOD στην δεξαμενή αερισμού σχετίζεται επίσης με την βιομάζα της λάσπης. Όσο υψηλότερη είναι η ποσότητα βιομάζας, τόσο υψηλότερο και το ποσοστό αφαίρεσης BOD. Προκειμένου να μετρηθεί η διαθέσιμη ποσότητα τροφοδοσίας σε μια μονάδα, το BOD διαιρείται με το MLSS. Η τιμή που προκύπτει είναι η λεγόμενη φόρτιση λάσπης, πιο συχνά αναφέρεται ως αναλογία f/m ή αναλογία τροφής/μικροοργανισμών. Όσο η αναλογία τροφής (BOD) προς μικροοργανισμούς αυξάνεται, τόσο θα αυξάνεται το ποσοστό απομάκρυνσης BOD, ο ρυθμός ανάπτυξης, και ο ρυθμός αναπνοής [58].

Ο λόγος f/m είναι μια χρήσιμη τιμή για τον διαχειριστή μονάδας επεξεργασίας, δεδομένου ότι υπάρχουν προβλέψιμες συνέπειες από τη λειτουργία της μονάδας σε διαφορετικές τιμές του λόγου f/m. Υπολογίζεται

ως η καθημερινή ροή του BOD διαιρούμενο με το συνολικό MLSS στην δεξαμενή αερισμού (που υπολογίζεται από το MLSS και τον όγκο της δεξαμενής αερισμού).

$$f/m = \frac{\text{BOD g/l} \times \text{flow m}^3/\text{l}}{\text{MLSS g/l} \times \text{tank volume m}^3} \quad \text{g O}_2 \cdot \text{g MLSS/d} \quad \text{Εξίσωση 0.1}$$

ή χρησιμοποιώντας τους γνωστούς συμβολισμούς :

$$f/m = \frac{\text{BOD} \times \text{Q}}{\text{X} \times \text{V}} \quad \text{Εξίσωση 0.2}$$

Η λειτουργία των συστημάτων MBR συνήθως χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλές τιμές οργανικής φόρτισης ( $F/M < 0,4$ ). Αυτό συμβαίνει γιατί τα συστήματα MBR λειτουργούν συνήθως σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμικτου υγρού στον αντιδραστήρα ( $\text{MLSS} > 4000 \text{mg/l}$ ). Κάτι τέτοιο είναι εφικτό γιατί τα χαρακτηριστικά καθιζημασιμότητας της ιλύος δεν έχουν καμία επίπτωση στην λειτουργία του συστήματος MBR. Στις περισσότερες πειραματικές και πιλοτικές εφαρμογές συστημάτων MBR που επεξεργάζονται αστικά υγρά απόβλητα, η οργανική φόρτιση στα MBR κυμαίνεται μεταξύ  $0,001-0,4 \text{ kg COD/kg MLSS-d}$  [64]. Τα συστήματα MBR σαφώς και μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλότερες οργανικές φορτίσεις, η λειτουργία τους όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμικτου υγρού, και επομένως σε χαμηλές οργανικές φορτίσεις, έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτεί μικρότερη δεξαμενή αερισμού γι' αυτό και εφαρμόζεται. Η ογκομετρική οργανική φόρτιση αποτελεί ένα εναλλακτικό κριτήριο σχεδιασμού πέρα από αυτό της οργανικής φόρτισης και ορίζεται ως η ποσότητα της οργανικής ύλης ανά  $\text{m}^3$  δεξαμενής την ημέρα. Σύμφωνα με τους Stephenson et al., 2000 [44] οι ογκομετρικές φορτίσεις που παρατηρούνται στα MBR κυμαίνονται συνήθως μεταξύ  $0,2-3,5 \text{ kg COD/m}^3 \text{-d}$ , με πολύ καλές αποδόσεις στην αφαίρεση του COD ( $>90\%$ ). Οι τιμές των ογκομετρικών παροχών στις περισσότερες περιπτώσεις δεν διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες του συστήματος ΣΕΙ, οι αποδόσεις όμως στην απομάκρυνση του COD είναι πολύ καλύτερες για τις ίδιες φορτίσεις στο MBR, καθώς στο σύστημα της ΕΙ δεν ξεπερνούν το  $80-85\%$ . Το σύστημα MBR χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλούς χρόνους παραμονής της ιλύος  $\theta_c$ , οι οποίοι μπορούν να συνδυασθούν με χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους και να επιτύχουν έτσι πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της οργανικής ύλης. Ο συνδυασμός αυτός καθίσταται δυνατός γιατί ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, καθώς οι μεμβράνες δεν επιτρέπουν το πρόωρο ξέπλυμα των αιωρούμενων στερεών [76]

### 2.5.7. Ηλικία λάσπης σε συστήματα MBR

Η ηλικία της λάσπης είναι ο μέσος χρόνος παραμονής των μικροοργανισμών στο σύστημα. Υπολογίζεται ως το συνολικό ποσό του MLSS στο σύστημα διαιρούμενο με το MLSS που απομακρύνεται ή χάνεται στην εκροή, κάθε ημέρα κλπ ως ακολούθως:

$$\frac{\text{Tank volume m}^3 \times \text{MLSS mg/l}}{(\text{Wastings flow m}^3/\text{d} \times \text{Wastings MLSS mg/l}) + (\text{Effluent flow m}^3/\text{d} \times \text{Effluent particulates mg/l})}$$

ή χρησιμοποιώντας τους γνωστούς συμβολισμούς :

$$\text{SRT or } t_s = \frac{V \cdot X}{Q_w \cdot X_w + Q_e \cdot X_e} \text{ days}$$

Το MLSS στην ανακυκλοφορία ιλύος (RAS) δεν περιλαμβάνεται στον υπολογισμό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπό σταθερές συνθήκες, ο παρονομαστής ισούται με την καθαρή καθημερινή παραγωγή ιλύος. Εάν είναι μεγάλη ποσότητα, ως αποτέλεσμα της ταχείας αναπτύξεως της ενεργού ιλύος, η ηλικία της λάσπης θα είναι

μικρή. Αντίθετα, αν παράγεται λάσπη με πολύ μικρή ανάπτυξη (για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας ένα πολύ χαμηλό δείκτη τροφής στη βιομάζα  $f / m$ , η «μέση ηλικία» της λάσπης στο σύστημα αυξάνει, δεδομένου ότι ανακυκλώνεται στην ανακυκλοφορία πολλές φορές.

Η επιλογή του χρόνου παραμονής των στερεών στον οποίο θα λειτουργεί το σύστημα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών στον αντιδραστήρα, την ποσότητα ιλύος που αφαιρείται από το σύστημα και το μέγεθος των βιοκροκίδων. Πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη ηλικία της λάσπης έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα της περίσσειας ιλύος να είναι μειωμένη και το μέγεθος των βιοκροκίδων μικρότερο σε σύγκριση με αυτό που παρατηρείται σε μικρότερους χρόνους παραμονής, οι οποίοι είναι χαρακτηριστικοί σε συμβατικά συστήματα ΣΕΙ [53]. Σε ένα συμβατικό σύστημα, το SRT κανονικά κυμαίνεται μεταξύ 3-4 ημερών. Στις περισσότερες εφαρμογές τα MBR λειτουργούν με χρόνους παραμονής στερεών μεγαλύτερους από 20 ημέρες [77] με πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του COD (>95%). Οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής είναι πλεονεκτικοί γιατί επιτρέπουν τη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων στερεών στο βιολογικό αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ολικές απαιτήσεις της δεξαμενής αερισμού σε όγκο, το οποίο μεταφράζεται σε μικρότερο κατασκευαστικό κόστος της ΕΕΛ. Οι υψηλοί χρόνοι παραμονής παρέχουν επίσης ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε μικροοργανισμούς οι οποίοι αναπτύσσονται αργά, όπως είναι οι νιτροποιητές, και επιπλέον αυξάνεται η ικανότητα του συστήματος να διασπά δύσκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις [64]. Η απόδοση του MBR δεν εξαρτάται ιδιαίτερα από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής HRT, όταν αυτός κυμαίνεται μεταξύ 2-24h. Σύμφωνα με τους Melin et al., 2006 [77], συνήθως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των MBR κυμαίνεται από 1-9 h υπάρχουν όμως και εφαρμογές με αρκετά μεγαλύτερες τιμές [73].

Στο παρελθόν, τα περισσότερα συστήματα MBR σχεδιάστηκαν με εξαιρετικά μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών (SRTs), της τάξεως των 30 έως 70 ημερών και πολύ λίγα λειτουργούσαν σε λιγότερο από 20 ημέρες. Δύο λόγοι οδήγησαν στην υιοθέτηση μιας τέτοιας πρακτικής: (1) η ανάγκη για την ελαχιστοποίηση της παραγωγής λυματολάσπης ή την εξάλειψή της (2) η ανησυχία για τη μειωμένη παροχή διήθησης (flux) που προκύπτει από μικρούς χρόνους παραμονής, προφανώς λόγω της επίδρασης της ρύπανσης των μεγαλομοριακών ενώσεων. Επί του παρόντος, η επιλογή της SRT βασίζεται περισσότερο στις απαιτήσεις του βαθμού επεξεργασίας και SRTs χαμηλά δηλαδή 8-10 ημέρες μπορούν πλέον να αντιμετωπίζονται. [72]

### 2.5.8 Υδραυλικός χρόνος παραμονής ή ογκομετρική φόρτιση

Είναι ο μέσος χρόνος διέλευσης ή παραμονής των εισερχόμενων αποβλήτων στην δεξαμενή αερισμού. Υπολογίζεται ως ο όγκος της δεξαμενής ( $m^3$ ) διαιρούμενος με την παροχή εισόδου. Αφού η παροχή  $Q$  κανονικά εκφράζεται σε  $m^3/d$  και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής κανονικά εκφράζεται σε ώρες, ο τύπος που χρησιμοποιείται είναι:

$$HRT = V/Q \times 24 \text{ ώρες}$$

Είναι σαφές ότι όσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός εισροής  $Q$ , τόσο πιο γρήγορα η εισροή λυμάτων θα φτάσει στην έξοδο και επομένως, τόσο μικρότερος θα είναι ο χρόνος παραμονής ή ο υδραυλικός χρόνος παραμονής.

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος για την αφαίρεση του απαιτούμενου ποσοστού του BOD από το μικτό υγρό. Σε ένα συμβατικό σύστημα ενεργής λάσπης η HRT είναι μεταξύ 5 και 14 ωρών. [58].

### 2.5.9 Συγκέντρωση Ανάμικτου Υγρού

Σε μία καλά λειτουργούσα εγκατάσταση, το μεγαλύτερο μέρος της βακτηριακής βιομάζας συνδέεται με τις βιοκροκίδες ενεργού ιλύος. Με διήθηση και αποξήρανση ενός δείγματος των αιωρούμενων στερεών, και στη συνέχεια ζύγιση του υπολείμματος, μπορεί να πραγματοποιηθεί η μέτρηση της συγκέντρωσης της βιομάζας σε αιωρούμενα στερεά. Αναφέρεται ως συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο ανάμεικτο υγρό, ή MLSS και εκφράζεται σε mg/l. Ωστόσο, κάτω από ορισμένες συνθήκες ένα σημαντικό ποσοστό του MLSS μπορεί να είναι ανόργανο υλικό. Για το λόγο αυτό, ορισμένοι μηχανικοί διεργασιών προτιμούν να διαχωρίζουν τη ζύγιση της οργανικής ύλης στη λάσπη. Αυτό γίνεται με καύση του ξηρού υπολείμματος σε κλίβανο στους 500°C, ζυγίζοντας εκ νέου, βρίσκοντας το ποσοστό της εξατμισθείσας οργανικής ύλης, με αφαίρεση. Αυτό αναφέρεται ως συγκέντρωση Πτητικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμεικτο υγρό ή MLVSS. Ωστόσο, ακόμη και αυτό το βάρος είναι μία ανακριβής μέτρηση της ενεργής μικροβιακής βιομάζας, δεδομένου ότι ένα σημαντικό μέρος της περιλαμβάνει αδρανή οργανική ύλη.

Παρά τα μειονεκτήματά του, το MLVSS χρησιμοποιείται ευρέως για τον έλεγχο της διαδικασίας ως μέτρηση της βιομάζας. Οι τιμές MLVSS κυμαίνονται από περίπου 800-1.500 mg/l για τα συστήματα παρατεταμένου αερισμού και σε περίπου 8.000 mg/l ή περισσότερο, για συστήματα υψηλού ρυθμού επεξεργασίας. Πιθανόν να φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί υψηλότερη αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας με αύξηση του MLSS, δεδομένου ότι όσο περισσότεροι οργανισμοί βρίσκονται στο μικτό υγρό, τόσο πιο γρήγορα απορροφάται το BOD. Ωστόσο, οι υψηλές συγκεντρώσεις MLSS μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα στον αερισμό και, επίσης, στην επεξεργασία της λάσπης. [58].

Στα κλασικά συστήματα ΣΕΙ η συγκέντρωση του ανάμικτου υγρού (MLSS) προκύπτει από τη βελτιστοποίηση του συνολικού όγκου του βιολογικού αντιδραστήρα και της δεξαμενής τελικής καθίζησης. Η τιμή των MLSS κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 3.000-4.500 mg/l, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις δεν συμφέρουν γιατί δυσχεραίνουν την καθιζησιμότητα της ιλύος, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη δεξαμενή τελικής καθίζησης (ΔTK) με συνεπακόλουθη αύξηση του κόστους κατασκευής. Στα συστήματα MBR η ΔTK καταργείται με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας της ιλύος να μην έχουν καμία επίπτωση στη λειτουργία του συστήματος. Επομένως τα συστήματα MBR έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν αποδοτικά σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις του ανάμικτου υγρού, οι οποίες μπορεί να κυμαίνονται από 10-20.000 mg/l [73]. Η λειτουργία του MBR σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμικτου υγρού είναι πλεονεκτική γιατί μειώνονται οι ολικές απαιτήσεις των δεξαμενών σε όγκο με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η συνολική έκταση της ΕΕΛ. Αυτό επιφέρει μειώσεις τόσο στο κόστος αγοράς της γης όσο και στο συνολικό κατασκευαστικό κόστος της ΕΕΛ.

Πρέπει να τονιστεί ότι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις MLSS (>25.000 mg/l) δεν θεωρούνται λειτουργικές σε μεγαλύτερης κλίμακας MBR καθώς υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης αναερόβιων συνθηκών λόγω της δυσκολίας μεταφοράς του οξυγόνου στη βιομάζα. Επιπλέον αυξάνεται πολύ το ενεργειακό κόστος, λόγω της λιγότερο αποδοτικής μεταφοράς του οξυγόνου στη βιομάζα αλλά και λόγω του εντατικότερου καθαρισμού που απαιτείται. Για το λόγο αυτό οι προτεινόμενες συγκεντρώσεις λειτουργίας είναι από 6.000-15.000 mg/l [77].

### 2.5.10 Ιξώδες και Θερμοκρασία

Το ιξώδες του ανάμικτου υγρού επηρεάζεται σημαντικά από τη συγκέντρωση των MLSS και από τη θερμοκρασία. Είναι γνωστό ότι μια αύξηση στην τιμή των MLSS αυξάνει το ιξώδες του ανάμικτου υγρού. Όμως είναι πολύ δύσκολο να προσδιορισθεί η ακριβής σχέση μεταξύ MLSS και ιξώδους. Το πιο πιθανό είναι το ιξώδες να συνδέεται εκθετικά με τη συγκέντρωση του ανάμικτου υγρού [73].

Η θερμοκρασία επίσης επηρεάζει την απόδοση των MBR, καθώς μια ενδεχόμενη μείωση της θερμοκρασίας αυξάνει το ιξώδες του υγρού ενώ παράλληλα μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη λειτουργία των μικροοργανισμών, ιδιαίτερα των πιο ευαίσθητων σε αλλαγές θερμοκρασιών, όπως είναι οι νιτροποιητές, με συνέπεια τη μείωση του ρυθμού εκτέλεσης των βιολογικών διεργασιών. Μια μέση ιδανική τιμή θερμοκρασίας στην οποία δουλεύουν τα εμβυθιζόμενα MBR είναι 20°C [78]. Η μεγάλη αύξηση του ιξώδους στα συστήματα MBR δεν είναι επιθυμητή, καθώς μειώνεται η ροή του υγρού μέσα από τις μεμβράνες για δεδομένη πτώση πίεσης, ή αυξάνεται η πτώση πίεσης που απαιτείται για τη διατήρηση σταθερής ροής, αφού μειώνεται η διαπερατότητα της μεμβράνης [79]. Επιπλέον το ιξώδες επηρεάζει το βαθμό της τυρβώδους ροής που παρατηρείται στο χώρο που βρίσκονται οι μεμβράνες, καθώς και την ταχύτητα διασταυρούμενης ροής (cross flow velocity) κατά μήκος της επιφάνειας της μεμβράνης [80].

Λόγω της σημαντικής διακύμανσης της θερμοκρασίας του ανάμικτου υγρού, είναι συνηθισμένη η κανονικοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων στις κανονικές θερμοκρασίες των 20°C. Αυτό γίνεται ως εξής:

$$\mu_{v-20} = \mu_T / \mu_{20}$$

όπου:

$\mu_{v-20}$  = Διορθωμένο ιξώδες

$\mu_T$  = Ιξώδες σε θερμοκρασία T

$\mu_{20}$  = Ιξώδες σε θερμοκρασία 20°C

Εναλλακτικά το ιξώδες μπορεί να κανονικοποιηθεί με τη χρήση σχέσεων που έχουν προκύψει εμπειρικά, όπως οι παρακάτω εξισώσεις [64]:

$$\text{Για } t < 20 \text{ } ^\circ\text{C } \mu_T = \exp(-0,0282 (T-20))$$

$$\text{Για } t \geq 20 \text{ } ^\circ\text{C } \mu_T = \exp(-0,021 (T-20))$$

### 2.5.11 Μεταφορά οξυγόνου

Εάν τα επίπεδα του οξυγόνου στο μικτό υγρό είναι πολύ χαμηλά, η αναπνοή θα ανασταλεί και επομένως λόγω έλλειψης ενέργειας δεν θα υπάρξει ανάπτυξη. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό, τόσο μεγαλύτερη είναι η δυνατότητα εισόδου προς το εσωτερικό του βακτηριακού κυττάρου, όπου η συγκέντρωση οξυγόνου είναι κοντά στο μηδέν. Οι συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου περιορίζονται συνήθως μεταξύ 1,5-2,0 mg O<sub>2</sub>/l για τα βακτήρια σε κροκίδες και περίπου 0,6 mgO<sub>2</sub>/l για διάσπαρτα βακτήρια.

Κάτω από αυτές τις κρίσιμες συγκεντρώσεις ο ρυθμός αναπνοής μειώνεται γρήγορα λόγω της μη διαθεσιμότητας του οξυγόνου. Νηματοειδή βακτήρια έχουν μεγαλύτερη ανοχή σε χαμηλά επίπεδα οξυγόνου σε σχέση με τα άλλα βακτήρια. Σε συγκεντρώσεις οξυγόνου κάτω από την κρίσιμη συγκέντρωση, νηματοειδής διόγκωση μπορεί να συμβεί, καθώς αυξάνεται η σχετική βιομάζα τους. [58].

Σε υψηλές συγκεντρώσεις MLSS, η ζήτηση για οξυγόνο μπορεί να είναι σημαντική. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ζήτηση μπορεί να υπερβεί την ογκομετρική δυναμικότητα των τυπικών συστημάτων οξυγόνωσης. Η ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου του συστήματος αερισμού πρέπει να αναλύεται προσεκτικά. Στις εμβυθιζόμενες μεμβράνες συνήθως παρέχεται χοντρή φυσαλίδα αέρα ώστε να δημιουργείται κίνηση στις μεμβράνες ως διαδικασία ελέγχου της ρύπανσης. Τέτοιος υποβρύχιος αερισμός

παρέχει κάποια οξυγόνωση, αλλά με χαμηλή απόδοση. Συστήματα μεμβρανών με αερισμό λεπτών φυσαλίδων μπορούν να τοποθετηθούν σε μεγαλύτερο βάθος. [72]

### 2.5.12 Προεπεξεργασία

Όλα ανεξαιρέτως τα MBRs απαιτούν διατάξεις προεπεξεργασίας, για παράδειγμα, εσχάρωση και αφαίρεση άμμου, για την προστασία των μεμβρανών. Η εσχάρωση συνήθως περιορίζεται σε συγκράτηση στερεών μεταξύ 1-3 mm. Ωστόσο, οι τρίχες και οι φυτικές ίνες μπορεί ακόμα να περάσουν μέσα από αυτό το μέγεθος της εσχάρας και να εισέλθουν ή να τυλιχθούν γύρω από τις κοίλες ίνες. Οι κατασκευαστές MBR κοίλων ινών έχουν τυποποιήσει πλέον τις επιλογές της εσχάρωσης για τα συστήματά τους, σε εσχάρες με διάκενο 2 mm είτε τύπου step screen είτε τύπου κόσκινου είτε τυμπάνου με βούρτσα.

Αντιστρόφως, κατασκευαστές MBR επίπεδων μεμβρανών αντιμετωπίζουν λιγότερα προβλήματα με τις τρίχες και τις φυτικές ίνες, και έχουν προβλέπουν τυποποιημένα μεγέθη εσχάρωσης κατά προτίμηση με επιμήκεις οπές 3mm.

Η προεπεξεργασία είναι ένας από τους πιο κρίσιμους παράγοντες για την εξασφάλιση σταθερής και συνεχούς λειτουργίας των MBR. Λόγω της ευαισθησίας της μεμβράνης στην παρουσία ξένων σωμάτων, θα πρέπει να προβλέπεται πάντοτε ένα στάδιο λεπτοεσχάρωσης, καμιά φορά και στο ανάμικτο υγρό. Ο τύπος του κόσκινου που εγκαθίσταται είναι πολύ σημαντική επιλογή για την διεργασία σε σχέση με το συνολικό έλεγχο για τις τρίχες και τις ίνες.

Πρόσφατες μελέτες [81-82] έχουν δείξει ότι κόσκινα με μικρότερα μεγέθη οπών και με οβαλ γεωμετρίες οπών απέδωσαν καλύτερα. Ωστόσο, όταν η τροφοδοσία υφίσταται τόσο λεπτή εσχάρωση, παράγεται μια μεγάλη ποσότητα εσχαρισμάτων (μέχρι 3,8 m<sup>3</sup> ανά εβδομάδα για μια εγκατάσταση 1,4 MLD) [77,82-83] Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η επένδυση για την προεπεξεργασία είναι μικρής χρησιμότητας εάν ο βιοαντιδραστήρας είναι ακάλυπτος, περίπτωση κατά την οποία, διάφορα είδη στερεών μπορούν εύκολα να εισέλθουν στο βιοαντιδραστήρα με τον αέρα. Προκειμένου να διατηρηθούν οι μεμβράνες σε καλή κατάσταση διαχωρίζοντας τα ινώδη υλικά, οι Schier et al. [82] προτείνουν την ακόλουθη διάταξη μηχανικής προεπεξεργασίας: η συμβατική προεπεξεργασία συμπεριλαμβανομένης της εσχάρωσης, εξάμμωσης και απολίπανσης να τοποθετηθεί πριν από τη βιολογική δεξαμενή και όλες οι ινώδεις συσσωματώσεις να συγκρατούνται σε ξεχωριστό κόσκινο που τοποθετείται πριν από την ξεχωριστή δεξαμενή των μεμβρανών διήθησης. [62]



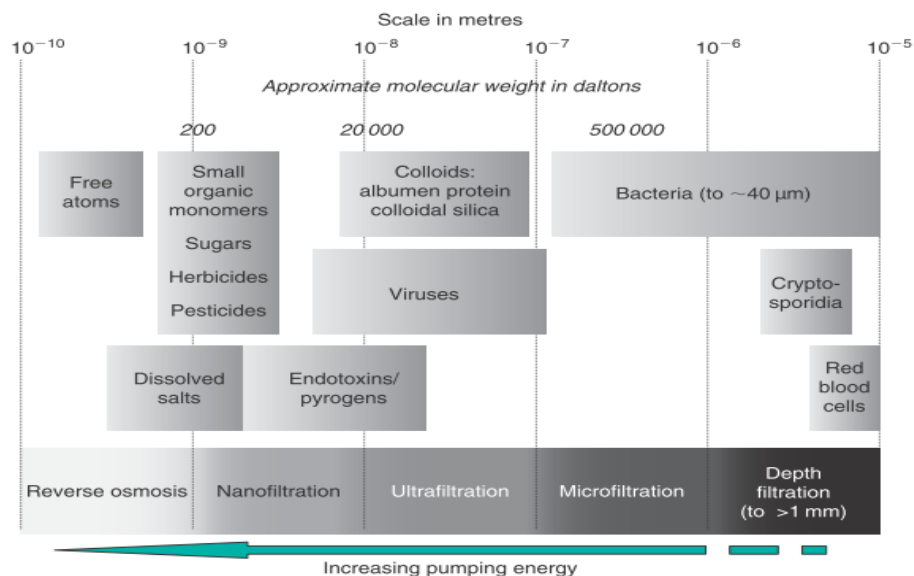
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

# Τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με βιοαντιδραστήρες μεμβρανών – MBR

### 3.1. Γενικά

Τα τελευταία χρόνια τα συστήματα Βιοαντιδραστήρων Μεμβρανών (MBR) έχουν υιοθετηθεί τα τελευταία χρόνια για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Ο λόγος είναι ότι τα MBR επιτυγχάνουν υψηλή ποιότητα τελικής εκροής εφάμιλλη ή και καλύτερη από τα τριτοβάθμια συστήματα. Το παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνονται οι δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων με ασφάλεια για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον [77,84-85]. Η επίτευξη υψηλής ποιότητας εκροής εξασφαλίζεται με την εφαρμογή μεμβρανών με μικρό μέγεθος πόρων, το οποίο κυμαίνεται από 0,04  $\mu\text{m}$  – 1  $\mu\text{m}$  ανάλογα με το είδος των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται (μεμβράνες μικροδιύλισης ή υπερδιύλισης). Οι μεμβράνες αυτές δεν επιτρέπουν τη διέλευση των αιωρούμενων σωματιδίων και των περισσότερων κολλοειδών ουσιών στην τελική εκροή. Στο Σχήμα 2.1 κατατάσσονται οι διάφορες εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιείται η τεχνολογία των μεμβρανών για την επεξεργασία λυμάτων και νερού. Η κατάταξη πραγματοποιείται με γνώμονα το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Τα μεγέθη των πόρων των μεμβρανών που εφαρμόζονται στα συστήματα MBR ουσιαστικά αντιστοιχούν στα όρια των μεγεθών των κολλοειδών ουσιών.

Η έμφραξη των μεμβρανών είναι το βασικότερο λειτουργικό πρόβλημα που αντιμετωπίζουν τα συστήματα MBR και αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για την ευρύτερη εφαρμογή των συστημάτων αυτών [86]. Επιπλέον, η εφαρμογή των MBR σε μεγάλη κλίμακα για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων προϋποθέτει τη μείωση του κόστους των μεμβρανών, γεγονός το οποίο παρατηρείται στην πράξη. Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες για την κατανόηση και τη λεπτομερή «αποτύπωση» του φαινομένου της έμφραξης των μεμβρανών. Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιείται ανασκόπηση της έμφραξης των μεμβρανών, των παραγόντων που την επηρεάζουν, καθώς και των τεχνικών – στρατηγικών ελέγχου και περιορισμού του φαινομένου αυτού.



Σχήμα 3.1 Φάσμα καθαρισμού διεργασίας διήθησης μεμβρανών για την απομάκρυνση διαφόρων παθογόνων οργανισμών βάσει του μεγέθους.

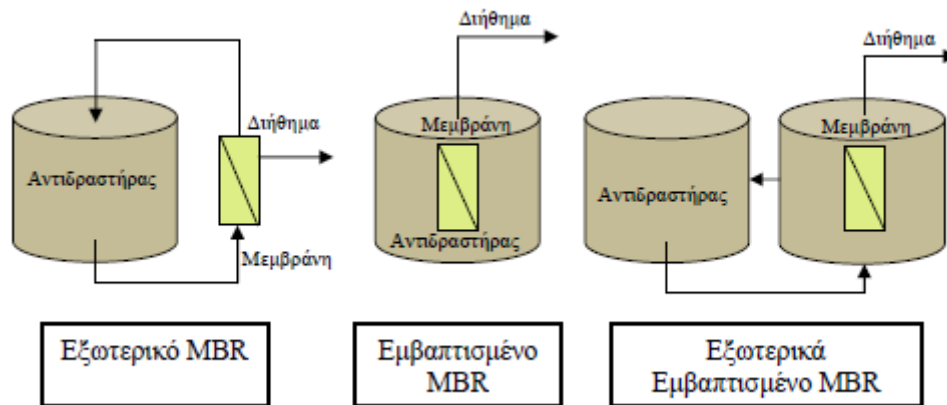
### 3.2. Διατάξεις MBR

Στα συστήματα MBR, υπάρχουν τρεις βασικές διατάξεις: (i) το εξωτερικό MBR, το (ii) εμβαπτισμένο MBR και το εξωτερικά εμβαπτισμένο MBR. Στο εξωτερικό MBR, οι μεμβράνες δεν είναι σε επαφή με τους βιολογικούς αντιδραστήρες καθώς τοποθετούνται εξωτερικά και ανεξάρτητα από αυτούς. Το ανάμικτο υγρό τροφοδοτείται υπό πίεση από τον αντιδραστήρα βιολογικής επεξεργασίας στη μονάδα των μεμβρανών, όπου πραγματοποιείται η διεργασία της διήθησης. Το διήθημα απομακρύνεται προς την τελική του διάθεση. Το μεγαλύτερο μέρος του συμπυκνώματος επανακυκλοφορείται στον αντιδραστήρα, ενώ ένα μικρό μέρος του αφαιρείται ως περίσσεια ιλύς. Στο εξωτερικό MBR η ροή του τροφοδοτούμενου ρεύματος εφαρμόζεται εφαπτομενικά της επιφάνειας των μεμβρανών και είναι γνωστή ως σταυρωτή ροή (cross-flow filtration). Η ταχύτητα σταυρωτής ροής πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη (>0,5-1m/s), ώστε να αναπτύσσεται τυρβώδης ροή στην επιφάνεια της μεμβράνης για να μειώνεται η συσσώρευση σωματιδίων. Η παροχή οξυγόνου στη βιομάζα και η ανάδυσή της πραγματοποιούνται από τα συστήματα αερισμού και ανάδευσης που χρησιμοποιούνται και στο συμβατικό σύστημα EI [61]

Στο εμβαπτισμένο σύστημα MBR η μονάδα των μεμβρανών τοποθετείται μέσα στο βιολογικό αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα η διήθηση να πραγματοποιείται στον ίδιο χώρο όπου επιτελούνται και οι βιολογικές διεργασίες. Η διεργασία της διήθησης πραγματοποιείται με την εφαρμογή χαμηλής αρνητικής πίεσης στο διήθημα. Το υγρό διηθείται διαμέσου των εσωτερικά τοποθετημένων μεμβρανών, ενώ δεν παράγεται συμπύκνωμα. Στα εμβαπτιζόμενα MBR υπάρχει διπλό σύστημα αερισμού. Το συμβατικό σύστημα αερισμού τροφοδοτεί διαμέσου διαχυτήρων τη βιομάζα με το απαραίτητο οξυγόνο για την επιτέλεση των βιολογικών διεργασιών που απαιτούν οξυγόνο. Επιπλέον, υπάρχει ένα δεύτερο σύστημα αερισμού, το οποίο είναι τοποθετημένο στη βάση της δεξαμενής ακριβώς κάτω από τις μονάδες των μεμβρανών και χρησιμοποιείται για τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών. Το σύστημα αυτό εισάγει χονδρές φυσαλίδες αέρα οι οποίες καθώς κινούνται προς τα πάνω δημιουργούν διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια των μεμβρανών, μειώνοντας έτσι τις επικαθίσεις σε αυτές [87]. Η αφαίρεση της περίσσειας ιλύος πραγματοποιείται άμεσα από τη δεξαμενή αερισμού.

Το εξωτερικά εμβαπτισμένο MBR αποτελεί παραλλαγή του εμβαπτισμένου MBR. Η διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων έγκειται στο γεγονός ότι στο εξωτερικά εμβαπτισμένο MBR οι μεμβράνες βυθίζονται σε ανεξάρτητη δεξαμενή, στην οποία επιτελείται μόνο η διεργασία της διήθησης. Το ανάμικτο υγρό τροφοδοτείται από τους βιολογικούς αντιδραστήρες σε αυτή τη δεξαμενή, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του. Τέλος, η περίσσεια ιλύς αφαιρείται από τη δεξαμενή των μεμβρανών [61]. Οι τρεις διαφορετικές διατάξεις MBR παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.

Τόσο τα εξωτερικά όσο και τα εμβαπτιζόμενα συστήματα MBR χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των λυμάτων. Όμως, την τελευταία πενταετία, έχει επικρατήσει η εφαρμογή των εμβαπτισμένων συστημάτων, λόγω των χαμηλότερων ενεργειακών τους απαιτήσεων.



**Σχήμα 3.2: Εναλλακτικές διατάξεις στα συστήματα MBR: (α) εξωτερικό MBR, (β) εμβαπτισμένο MBR, (γ) εξωτερικά εμβαπτισμένο MBR**

### 3.3 Λειτουργικές παράμετροι συστημάτων MBR

Οι λειτουργικές παράμετροι που εξετάζονται στα συστήματα MBR περιλαμβάνουν αυτές που σχετίζονται με αυτή καθαυτή την μεμβράνη αλλά και με αυτές που αφορούν τον βιοαντιδραστήρα. Όσον αφορά στις δεύτερες δηλαδή στις παραμέτρους της βιολογικής διεργασίας δεν διαφέρουν σχεδόν καθόλου από εκείνες ενός κλασικού συστήματος ενεργού ιλύος (CAS), αν και τα MBRs είναι σε θέση να λειτουργούν με μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στερεών. Από πλευράς της μεμβράνης τα εξεταζόμενα μεγέθη είναι συνήθως η ανοιγμένη ροή διήθησης, η διαμεμβρανική πίεση, η διαπερατότητα, η ανάκτηση, η απόρριψη, ο ρυθμός αερισμού της μεμβράνης ή ταχύτητα εγκάρσιας ροής, ο φυσικός και χημικός καθαρισμός, ο χρόνος κάθε κύκλου λειτουργίας κτλ. (The MBR site) [88].

Η ροή (συνήθως συμβολίζεται J) είναι ο όγκος του διηθήματος που παράγεται ανά μονάδα επιφάνειας της μεμβράνης ανά μονάδα χρόνου. Αυτό σημαίνει σε μονάδες SI  $m^3/(m^2 \cdot s)$ , ή απλά  $m/s$ , αλλά συνήθως χρησιμοποιείται ως μονάδα στο SI, λίτρα ανά  $m^2$  ανά ώρα (ή LMH). Τα MBRs γενικά λειτουργούν σε ανοιγμένες ροές διήθησης μεταξύ 10 και 150 LMH, αλλά αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαμόρφωση της διεργασίας της μεμβράνης και της ποιότητας ρευστού τροφοδοσίας.

Η ροή σχετίζεται άμεσα με την εφαρμοζόμενη διαμεμβρανική πίεση, ή TMP, η οποία περιλαμβάνει την υδραυλική αντίσταση που οφείλεται τόσο στην μεμβράνη όσο και στη επιφανειακή περιοχή δίπλα σε αυτή (ή «στρώμα ρύπανσης»). Ο λόγος της ροής διήθησης προς TMP στη συνέχεια αναφέρεται ως «διαπερατότητα», που συνήθως έχει μονάδες LMH/bar. Στις ΗΠΑ, η διαπερατότητα συχνά ονομάζεται «ειδική ροή» και έχει μονάδες GFD/psi.

Η επιθυμητή λειτουργία των MBR είναι να διατηρείται μια υψηλή ροή διήθησης, συνοδευόμενη από χαμηλή πτώση πίεσης, το οποίο σημαίνει και υψηλή διαπερατότητα. Μια τέτοια συμπεριφορά θα μείωνε σε μεγάλο βαθμό την ολική απαιτούμενη επιφάνεια των μεμβρανών, ενώ θα σήμαινε ότι η έμφραξη είναι πολύ μικρή. Όμως στην πραγματικότητα η αναπόφευκτη, σταδιακή έμφραξη των μεμβρανών μειώνει τη ροή του διηθήματος για δεδομένη διαφορά πίεσης.

### 3.3.1 Διαμεμβρανική πίεση, Ανοιγμένη ροή διήθησης και Αντιστάσεις διήθησης

Η διαμεμβρανική πίεση είναι η κινητήρια δύναμη πίσω από τη διαδικασία της διήθησης. Η ροή είναι η ποσότητα των υλικών που περνά μέσα από μια περιοχή μονάδας μεμβράνης ανά μονάδα χρόνου και μπορεί να προσδιορίζεται τόσο από την κινητήρια δύναμη και την διεπιφανειακή περιοχή δίπλα σε αυτό. Υπό τις απλούστερες συνθήκες λειτουργίας, η αντίσταση στη ροή προσφέρεται εξ ολοκλήρου από την μεμβράνη.

$$J_T = \frac{TMP}{R_t \cdot \mu_T}$$

όπου  $J_T$  : Ανοιγμένη ροή διήθησης στην θερμοκρασία T - flux ( $L/m^2 \cdot h$ )

$\Delta P$ : Διαμεμβρανική πίεση - TMP (kPa)

$\mu$ : Ιξώδες του διηθήματος (Pa.s) (π.χ. Ιξώδες στους 30 °C =  $0.798 \cdot 10^3$  N.s/m<sup>2</sup>) όταν Pa = N/m<sup>2</sup>

$R_t$  : Συνολική αντίσταση ( $1/m$ ) :  $R_t = R_m + R_c + R_f$

$R_m$ : Εγγενής αντίσταση της μεμβράνης

$R_c$  : Αντίσταση στρώματος ρύπων από το στρώμα κέικ (αναστρέψιμη έμφραξη)

$R_f$  : Ρύπανση που προκαλείται από την αντίσταση διαλυμένης ουσίας προσρόφησης στους πόρους της μεμβράνης και το σχηματισμό γέλης (gel) (μη αναστρέψιμη απόφραξη).

Ο παροχή διήθησης υπαγορεύεται από τις απαιτήσεις της διαδικασίας επεξεργασίας. Αυτή η απαιτούμενη παροχή πρέπει να περάσει μέσα από το φράγμα της μεμβράνης δηλαδή μιας ορισμένης επιφάνειας μεμβράνης. Η ροή ενός υγρού διαμέσω μιας συγκεκριμένης επιφάνειας μεμβράνης ονομάζεται Flux, και εκφράζεται ως:

$$\text{Flux rate (l/(m}^2 \cdot \text{h))} = \frac{\text{Permeate flow (l/h)}}{\text{Membrane surface used (m}^2 \text{)}}$$

Οι μεμβράνες είναι σε κατάσταση λειτουργίας τον περισσότερο χρόνο. Ανάλογα με τον τύπο της μεμβράνης, μια περίοδος χαλάρωσης/ξεκούρασης και/ή μια διαδικασία αντίστροφης πλύσης ίσως απαιτείται για σκοπούς καθαρισμού. Οι διαδικασίες αυτές επηρεάζουν επομένως την παροχή του συστήματος, η οποία είναι, επομένως, χαμηλότερη από την ακαθάριστη ανοιγμένη ροή. [89].

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας χαλάρωσης (RLX) οι μεμβράνες ανακτώνται χωρίς ανάκτηση του διηθήματος άρα η παροχή διηθήματος υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$F_n \cdot (l/(m^2 \cdot h)) = F_g \cdot (l/(m^2 \cdot h)) \times \left\{ \frac{PR(s)}{PR(s) + RLX(s)} \right\}$$

Κατά τη διάρκεια της αντίστροφης πλύσης με διήθημα που αντλείται προς τα πίσω μέσα από τις μεμβράνες η παροχή διηθήματος υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$F_n \text{ (l/m}^2 \cdot \text{h)} = F_g \text{ (l/m}^2 \cdot \text{h)} \times \left\{ \frac{[PR(s) \times Q_{PR} \text{ (l/s)} - BP(s) \times Q_{BP} \text{ (l/s)}]}{[(PR(s) + RLX(s)) \times Q_{PR} \text{ (l/s)}]} \right\}$$

όπου:

$F_n$  ή  $J_n$  : Net flux (l/m<sup>2</sup> h)

$F_g$  ή  $J_g$  : Gross flux (l/m<sup>2</sup> h)

PR : Process mode (s)

RLX : Relaxation mode (s)

BP : Back pulse mode (s)

$Q_{PR}$  : Process flow (l/s)

$Q_{BP}$  : Back pulse flow l/s

Κατά την παραγωγή μιας ροής μέσω μεμβράνης το υγρό πρέπει να έχει μια σχετική κινητήρια δύναμη, μια πτώση πίεσης. Η πτώση πίεσης δημιουργείται τόσο από την στατική πίεση σε συνθήκες μηδενικής ροής διήθησης όσο και από την δυναμική πίεσης κατά την διήθηση. Συνεπώς εξ αυτών η διαμεμβρανική πίεση (TMP) μπορεί να προσδιοριστεί ως ακολούθως:

Trans-Membrane Pressure (TMP - bar) = static pressure – dynamic pressure

Η διαμεμβρανική πίεση (TMP) είναι η καθαρή κινητήρια πίεση πάνω στη μεμβράνη. Αυτή είναι η ωθούσα δύναμη που αναγκάζει το υγρό να διέλθει μέσω της μεμβράνης. Το TMP μετράται με την διόρθωση της πίεσης διήθησης που διαβάζεται στο ύψος του επιπέδου του νερού στη δεξαμενή των μεμβρανών, συμπεριλαμβανομένων των απωλειών της πίεσης στις σωληνώσεις. Η ακόλουθη εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του TMP.

$$TMP = P_{\text{feed}} - P_{\text{filtrate}}$$

Όπου,

$P_{\text{feed}}$  = στατική πίεση πάνω από τη μεμβράνη, και

$P_{\text{filtrate}}$  = ένδειξη μανόμετρου διορθωμένη για το ύψος εγκατάστασης της μεμβράνης

Η θερμοκρασία του νερού παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην αξιολόγηση της απόδοσης της μεμβράνης, λόγω των αλλαγών στο ιξώδες του διηθήματος και του συμπυκνώματος (βιομάζα στο MBR). Οι πόροι της μεμβράνης είναι πολύ μικροί και το ιξώδες του νερού αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας, οπότε η κινητήρια δύναμη ή TMP που απαιτείται για να επιτευχθεί η απαιτούμενη ροή θα αυξηθεί, μειώνοντας έτσι τη διαπερατότητα. Για να αποφευχθεί η σύγχυση των δεδομένων που αφορούν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, όλα τα δεδομένα θα πρέπει να διορθωθεί σε μια τυπική θερμοκρασία των 20 °C. Πρέπει να σημειωθεί ότι η διαπερατότητα που απεικονίζεται σε όλες τις γραφικές παραστάσεις που μετρώνται σε κάθε εγκατάσταση MBR είναι η διαπερατότητα στην θερμοκρασία της διαδικασίας λειτουργίας κατά τον χρόνο της δειγματοληψίας.

Εάν οι τιμές για το ιξώδες είναι γνωστές, μπορεί να δοθεί μια απλουστευμένη έκφραση ως συντελεστής διόρθωσης θερμοκρασίας (TCF). Για μία διεργασία MF, UF, ή MCF, ο TCF ορίζεται ως ο λόγος του ιξώδους σε θερμοκρασία T στο ιξώδες στους 20 °C, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση.

$$TCF = \frac{\mu_T}{\mu_{20}}$$

Όπου: TCF = συντελεστής διόρθωσης θερμοκρασίας (αδιάστατος)

$\mu_T$  = ιξώδες του νερού σε θερμοκρασία T (Pa s)

$\mu_{20}$  = ιξώδες του νερού στους 20 °C (Pa s)

Ο όρος TCF συχνά χρησιμοποιείται να αναφέρεται σε οποιοδήποτε τύπο συντελεστή διόρθωσης χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση μιας παραμέτρου για τη θερμοκρασία. Έτσι, η συγκεκριμένη εξίσωση για το TCF μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την παράμετρο στο οποίο εφαρμόζεται. Για παράδειγμα, στο πλαίσιο της διήθησης μεμβράνης, η TCF εφαρμόζεται σε αναφορά με την χρήση μεμβρανών MF, UF, και MCF σε κανονική θερμοκρασία, όπως ορίζεται στην ανωτέρω σχέση και είναι διαφορετική από εκείνη που εφαρμόζεται στα συστήματα NF και RO σε κανονική θερμοκρασία. Έτσι, είναι σημαντικό να λαμβάνεται πάντοτε υπόψη το πλαίσιο στο οποίο ο όρος TCF χρησιμοποιείται.

Επειδή το TCF είναι μια αδιάστατη αναλογία, οι τιμές για το ιξώδες μπορούν να εκφραστούν σε οποιοδήποτε βολικές μονάδες. Έτσι, η κανονικοποιημένη ροή βάσει της θερμοκρασίας μπορεί να εκφράζεται απλοποιημένα με όρους, όπως φαίνονται εξίσωση που ακολουθεί,

$$J_{20} = J_T \cdot TCF$$

Όπου:  $J_{20}$  = τυποποιημένη ροή στους 20 °C (l/m<sup>2</sup> h)

$J_T$  = πραγματική ροή σε θερμοκρασία T (l/m<sup>2</sup> h)

TCF = συντελεστής διόρθωσης θερμοκρασίας (δίνεται από τον κατασκευαστή)

Γενικά, προκειμένου να προσδιοριστούν οι αλλαγές στην παραγωγικότητα (όπως μετράται με το flux) όπου σχετίζεται με την ρύπανση της μεμβράνης, είναι επιθυμητό να ομαλοποιείται και η ροή διήθησης για την πίεση καθώς και την θερμοκρασία. Πρέπει να σημειωθεί ότι η κανονικοποιημένη ανοιγμένη ροή διήθησης ως προς την θερμοκρασία - και πίεση - αναφέρεται συχνά ως ειδική ροή ή ως διαπερατότητα (L ή M).

$$M_{20} = \frac{J_{20}}{TMP}$$

Όπου:  $M_{20}$  = κανονικοποιημένη ροή διήθησης ως προς την θερμοκρασία και πίεση (l/(m<sup>2</sup> h.bar))

$J_{20}$  = διορθωμένη ροή διήθησης στους 20 °C (l/(m<sup>2</sup> h))

TMP = διαμεμβρανική πίεση (bar)

Προκειμένου τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τη συνεχή λειτουργία του συστήματος να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους απαιτείται διόρθωση της ροής διήθησης στους 20 °C βάσει του ακόλουθου εμπειρικού τύπου

$$J_t = J_{20} \times 1.025^{t-20}$$

όπου:  $J_t$  : Ροή διήθησης σε θερμοκρασία T (l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

$J_{20\text{ }^\circ\text{C}}$ : Ροή διήθησης διορθωμένη στους 20 °C ( $\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )

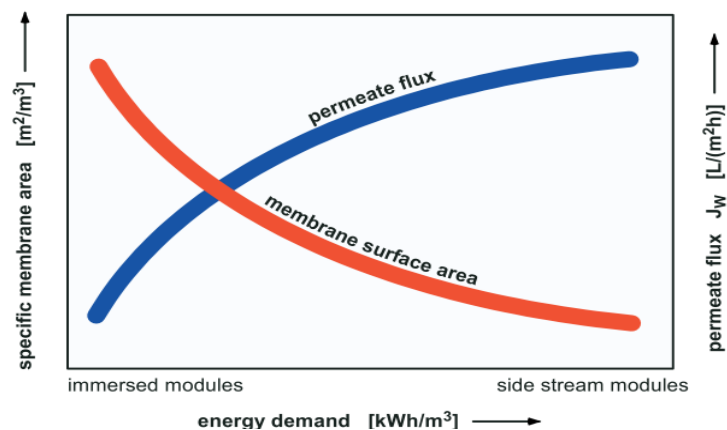
Η διόρθωση της ροής στους 20 °C είναι απαραίτητη προκειμένου να γίνει σύγκριση του βαθμού έμφραξης που παρατηρείται σε κάθε κύκλο λειτουργίας του συστήματος, καθώς η θερμοκρασία επηρεάζει το ιξώδες του υγρού και επομένως το βαθμό έμφραξης των μεμβρανών.

Η ροή του συστήματος εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη διάταξη. Η κάθε διάταξη έχει ένα συγκεκριμένο πεδίο τιμών για τη ροή διήθησης μέσα στο οποίο πρέπει να λειτουργεί, ώστε να είναι αποδοτική η διήθηση και να περιορίζεται η συσσώρευση σωματιδίων στις μεμβράνες. Επιπλέον η ροή εξαρτάται από το υλικό κατασκευής των μεμβρανών. Οι κεραμικές μεμβράνες είναι λιγότερο ευπαθείς στην έμφραξη από τις οργανικές μεμβράνες με αποτέλεσμα να μπορούν να δεχθούν αυξημένες ροές για μεγάλα χρονικά διαστήματα [73].

Μεγάλο μέρος της ανάλυσης της σχέσης μεταξύ ροής και έμφραξης έχει βασισθεί στη θεωρία της κρίσιμης ροής. Θεωρητικά η κρίσιμη ροή ορίζεται ως η τιμή της ροής την οποία εάν το σύστημα υπερβεί, τότε αρχίζει να παρατηρείται συσσώρευση σωματιδίων στη μεμβράνη. Πρακτικά όμως, ακόμα και σε μικρές ροές διήθησης παρατηρείται κάποια συσσώρευση σωματιδίων. Η εύρεση της τιμής της κρίσιμης ροής σε ένα σύστημα είναι πολύ σημαντική, ώστε να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία του συστήματος MBR, καθώς επιτρέπει να υπάρξει η χρυσή τομή μεταξύ αυξημένης ροής και μειωμένης έμφραξης.

Σε κάθε σύστημα MBR είναι σημαντικό να καθορίζεται η υποκρίσιμη (sub-critical) και η υπερκρίσιμη (super-critical) ζώνη λειτουργίας. Η υπερκρίσιμη ζώνη ορίζεται ως η ζώνη στην οποία η ροή είναι υψηλότερη από την κρίσιμη ροή, ενώ αντίθετα υποκρίσιμη είναι η περιοχή όπου η ροή είναι χαμηλότερη από την κρίσιμη. Το σύστημα δεν πρέπει να λειτουργεί στην υπερκρίσιμη ζώνη για μεγάλο χρονικό διάστημα, ούτε όμως πρέπει να λειτουργεί σε πολύ χαμηλές ροές. Η βέλτιστη λειτουργία του συστήματος είναι στην υψηλότερες τιμές ροής που βρίσκονται μέσα στην υποκρίσιμη ζώνη και κοντά στην υπερκρίσιμη.

Η ανάπτυξη ταχύτητας εγκάρσιας ροής στα βυθιζόμενα συστήματα μεμβρανών είναι αποφασιστικής σημασίας για την ενεργειακή απαίτηση κατά την διήθηση. Ένας από τους κύριους στόχους διεθνώς στην έρευνα και ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων είναι να ελαχιστοποιηθεί η χρήση ενέργειας στην ελάχιστη απαιτούμενη για να διατηρηθεί η ροή διήθησης σε ένα υψηλό επίπεδο. Μόνο έτσι αυτό το λειτουργικό και επενδυτικό κόστος μπορεί να ελαχιστοποιηθεί. Το διάγραμμα που ακολουθεί δείχνει τη θεωρητική συσχέτιση μεταξύ της επιφάνειας της μεμβράνης, της ζήτησης ενέργειας και της ροής διηθήματος για MBRs.



**Σχήμα 3.3 Διαγραμματική απεικόνιση της θεωρητικής συσχέτισης της επιφάνειας της μεμβράνης, της ζήτησης ενέργειας και της ροής διηθήματος για MBRs**

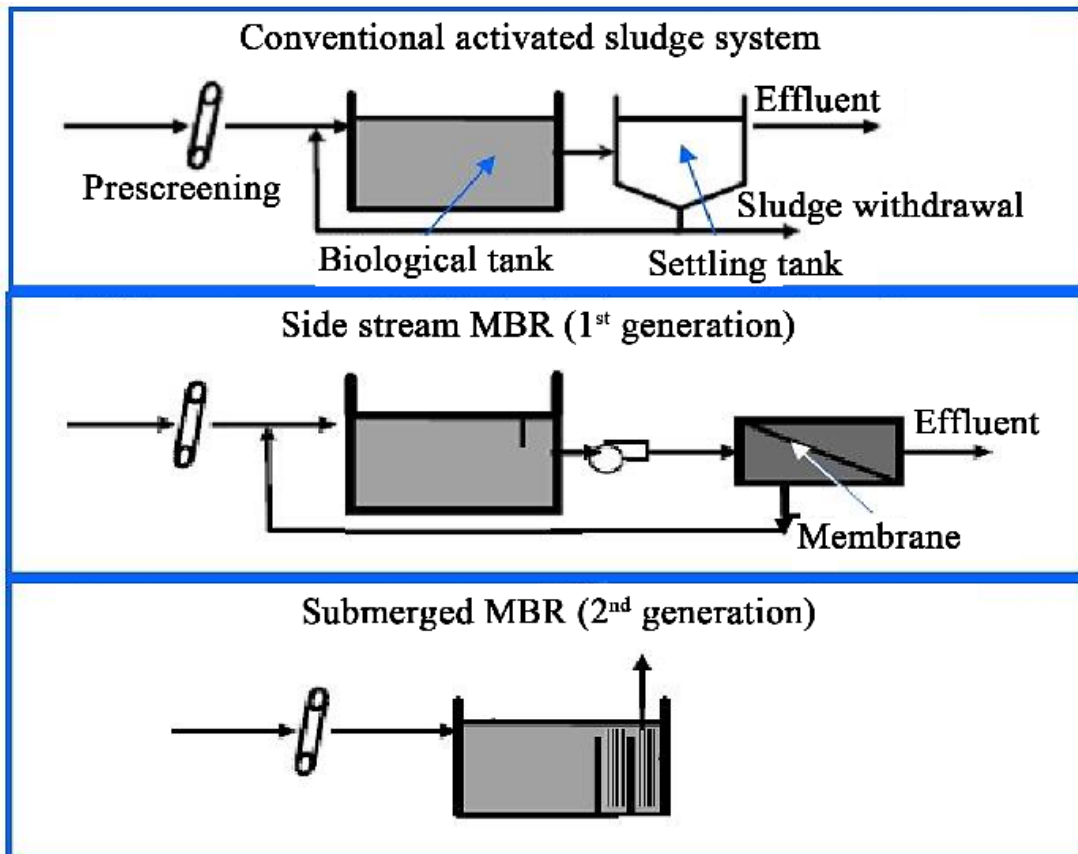
### 3. 4 Διαφορές των Τεχνολογιών ΣΕΙ & MBR

Τα πλεονεκτήματα των συστημάτων MBR σε σχέση με τα συμβατικά βιολογικά συστήματα περιλαμβάνουν την καλύτερη ποιότητα εκροής (πληροί πολύ πιο εύκολα και πιο συχνά τα κριτήρια της Οδηγίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης 91/271 σε σχέση με την εκροή ενός συστήματος ΕΙ), μικρότερες απαιτήσεις χώρου και την ευκολία της αυτοματοποίησης της εγκατάστασης. Συγκεκριμένα, οι μονάδες MBR λειτουργούν σε υψηλότερες ογκομετρικές φορτίσεις που οδηγούν σε χαμηλότερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής. Οι χαμηλότεροι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής, οδηγούν σε μικρότερου όγκου/επιφάνειας απαιτήσεις σε σύγκριση με ένα συμβατικό σύστημα. Τα MBR συχνά λειτουργούν με μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στερεών (SRTs), οι οποίοι οδηγούν σε μείωση της παραγόμενης ιλύος [91].

Ο συνδυασμός των υψηλών συγκεντρώσεων ανάμικτου υγρού και η πλήρης κατακράτηση των αιωρούμενων στερεών από τη μονάδα των μεμβρανών επιτρέπουν τη λειτουργία του συστήματος και κάτω από χαμηλές οργανικές φορτίσεις. Οι τιμές του λόγου F/M στα συστήματα MBR είναι συχνά πολύ χαμηλές και κυμαίνονται μεταξύ 0,05-0,15 d<sup>-1</sup> [73]. Οι χαμηλές οργανικές φορτίσεις που επιτυγχάνονται στα συστήματα MBR (που σημαίνει αυξημένους χρόνους παραμονής των στερεών), αφενός δίνει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται αργά (νιτροποιητές) και/ή σε μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε συνθήκες έλλειψης τροφής και αφετέρου μειώνει σημαντικά την ποσότητα της περίσσειας ιλύος. Στις περισσότερες εφαρμογές MBR η ποσότητα της περίσσειας ιλύος είναι 20-50% λιγότερη σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της ΕΙ, ακριβώς λόγω των αυξημένων χρόνων παραμονής και των χαμηλών οργανικών φορτίσεων.

Στα συστήματα MBR, ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα ( $\theta_c$ ), είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, γιατί υπάρχει πλήρης κατακράτηση των στερεών στο σύστημα. Αυτό δίνει τη δυνατότητα μεγαλύτερης ευελιξίας στο χειρισμό του συστήματος, καθώς μπορεί να λειτουργήσει με μεγάλους χρόνους παραμονής των στερεών και χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής, χωρίς τον κίνδυνο διαφυγής στερεών στην εκροή. Στο κλασικό σύστημα της ΕΙ οι πολύ μεγάλοι χρόνοι παραμονής των στερεών αποφεύγονται ( $\theta_c > 25$  ημέρες) γιατί δυσχεραίνουν την καθίζηση της ιλύος, καθώς παρατηρούνται φαινόμενα αποκροκίδωσης των βιοκροκίδων λόγω συνθηκών έλλειψης τροφής. Στα συστήματα MBR το μέγεθος και το βάρος των βιοκροκίδων δεν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τη λειτουργία του συστήματος και επομένως μπορεί το σύστημα να λειτουργήσει με υψηλούς χρόνους παραμονής. Το συνεπακόλουθο της διατήρησης υψηλού  $\theta_c$  στο σύστημα είναι ότι ευνοείται η διατήρηση αργά αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών όπως είναι νιτροποιητές και επομένως προάγεται η διεργασία της νιτροποίησης. Η απομάκρυνση της αμμωνίας στα συστήματα MBR κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα. Επιπλέον, ευνοείται η βιοαποδόμηση δύσκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ουσιών (όπως πολύπλοκες πολυμερείς ενώσεις), οι οποίες στο κλασικό σύστημα της ΕΙ είτε θα ξεπλένονταν είτε θα κατέληγαν στη βιομάζα χωρίς όμως να έχουν σταθεροποιηθεί. Τα συστήματα MBR βελτιώνουν τη βιολογική διεργασία της οξειδωσης της οργανικής ύλης με τη συγκράτηση οργανικών ουσιών (μακρομοριακών ενώσεων) για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα [92]





**Σχήμα 3.4 : Συγκριτική αναπαράσταση απαιτούμενης έκτασης συστημάτων ΣΕΙ & MBR**

Το διήθημα δεν περιέχει καθόλου αιωρούμενα στερεά (TSS), ενώ η θολότητα του διηθήματος είναι μηδαμινή ( $NTU < 0,3$ ). Τα επεξεργασμένα απόβλητα από μονάδες MBR περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις βακτηρίων, οργανικού φορτίου σε όρους ( $BOD_5$  ή  $COD$ ), και φωσφόρου [73,92]. Αυτό διευκολύνει την απολύμανση υψηλού επιπέδου αν και πολλές φορές αυτή δεν απαιτείται λόγω της καλής ποιότητας εκροής. Τα λύματα μπορούν να απορρίπτονται άμεσα σε επιφανειακά ρεύματα ή ακόμα μπορούν να αξιοποιηθούν για επαναχρησιμοποίηση, όπως άρδευση, θέρμανση-ψύξη και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες, τεχνητός εμπλουτισμός υπόγειων υδροφορέων κλπ.. Οι μεμβράνες μπορούν να συγκρατήσουν σε μεγάλο βαθμό βακτήρια και παθογόνους μικροοργανισμούς. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται υψηλές μειώσεις ολικών και περιττωματικών κολοβακτηριδίων και σημαντική μείωση των ιών [79]. Λόγω της πολύ υψηλής ποιότητας του διηθήματος, εξαλείφεται η ανάγκη για τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, όπως είναι για παράδειγμα η τριτοβάθμια επεξεργασία με φίλτρα. Επομένως μειώνονται τόσο το κατασκευαστικό όσο και το λειτουργικό κόστος των ΕΕΛ. Η τεχνολογία MBR λύνει το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν τα συστήματα της ενεργού ιλύος, αυτό της προβληματικής καθίζησης της ιλύος στη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Το πρόβλημα καθιζησιμότητας της ιλύος οφείλεται συνήθως στην υπερβολική ανάπτυξη νηματοειδών μ/ο, οι οποίοι δυσχεραίνουν τη συσσωμάτωση των βιοκροκίδων, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος διαφυγής της ιλύος στην τελική εκροή. Όμως ακόμα και όταν η δεξαμενή τελικής καθίζησης λειτουργεί ικανοποιητικά και το στρώμα της ιλύος καθιζάνει, υπάρχουν πάντα μεμονωμένα σωματίδια τα οποία έχουν πολύ χαμηλές ταχύτητες ζωνικής καθίζησης με αποτέλεσμα να παρασύρονται στη τελική εκροή του διαυγασμένου νερού και να επιβαρύνουν την ποιότητα της εκροής. Αντιθέτως, στα συστήματα MBR, η διήθηση δεν επιτρέπει σε καμία περίπτωση τη δίοδο αιωρούμενων στερεών, καθώς το σημείο αποκοπής της μεμβράνης είναι μικρότερο από το μέγεθος των αιωρούμενων στερεών.

Το κύριο μειονέκτημα των συστημάτων MBR είναι το τυπικά υψηλότερο κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας από τα συμβατικά συστήματα για την ίδια απόδοση, το κόστος συντήρησης που περιλαμβάνει τον καθαρισμό της μεμβράνης και τον έλεγχο ρύπανσης, καθώς και την ενδεχόμενη αντικατάσταση της μεμβράνης κάθε 4-7 χρόνια [73]. Το κόστος της ενέργειας είναι επίσης υψηλότερο λόγω της ανάγκης για καθαρισμό με αέρα των μεμβρανών για τον έλεγχο της ρύπανσης στις μεμβράνες.

Τα προβλήματα αερισμού τα οποία έχουν παρατηρηθεί σε ορισμένες εγκαταστάσεις, δεν Τα συστήματα MBR έχουν εμφανίσει ορισμένα λειτουργικά προβλήματα, τα οποία σχετίζονται κυρίως με την έμφραξη των μεμβρανών και τον αερισμό της βιομάζας. Η έμφραξη μειώνει τη ροή του διηθήματος σταδιακά και αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος, καθώς απαιτείται συχνός καθαρισμός. Επιπλέον, παράμετροι που έχουν σχέση με τον καθαρισμό όπως η συχνότητα καθαρισμού, η συγκέντρωση του διαλύματος, ο χρόνος για τον οποίο πραγματοποιείται αντίστροφη πλύση καθορίζονται εμπειρικά, καθώς δεν έχει γίνει μια ολοκληρωμένη προσπάθεια βελτιστοποίησης αυτών των παραμέτρων.

οφείλονται στο ίδιο το σύστημα MBR, αλλά στο γεγονός ότι λειτουργεί σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμικτου υγρού, οι οποίες πολλές φορές υπερβαίνουν τα 15.000 mg/l. Αυτό δημιουργεί προβλήματα στην αποδοτική μεταφορά του οξυγόνου στο σύνολο της βιομάζας και αυξάνει τον κίνδυνο δημιουργίας αναερόβιων συνθηκών [73,92]. Επιπλέον, η περίσσεια ιλύς από τέτοια συστήματα μπορεί να παρουσιάζει χαμηλή καθαρισιμότητα, με αποτέλεσμα την ανάγκη για προσθήκη χημικών για την παραγωγή αφυδατωμένης ιλύος αποδεκτής για διάθεση [80].

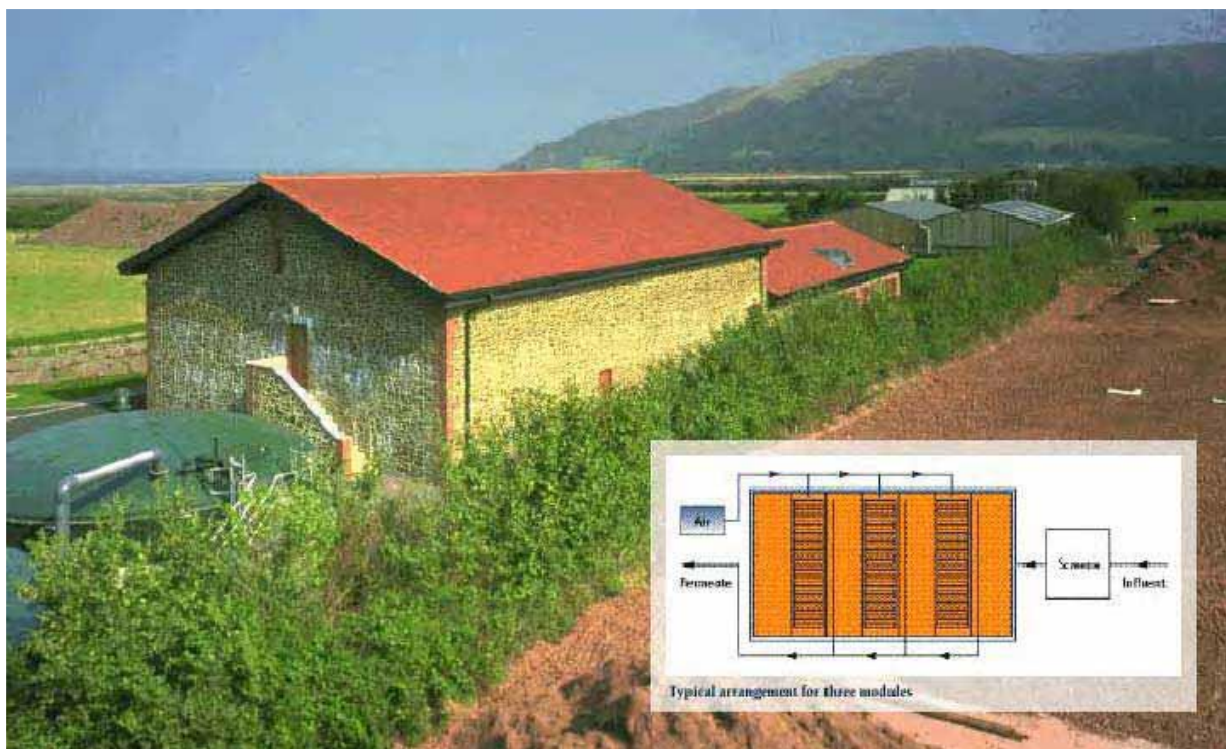
Οι Fleischer et al. 2005 [95] έχουν καταδείξει ότι η απορριπτόμενη ιλύς από μονάδες MBR μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία χρησιμοποιώντας τις κλασικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται και για τα συστήματα ενεργού ιλύος.

### **3.5. Εφαρμογές συστημάτων MBR**

Η μέθοδος MBR είναι μέθοδος επεξεργασίας λυμάτων τελευταίας τεχνολογίας και αποτελεί μια έξυπνη, προσαρμοσμένη στο περιβάλλον και ορθή λύση στο πρόβλημα. Ιδιαίτερα όταν μιλάμε για τουριστικές περιοχές, όπου η εξεύρεση χώρου επεξεργασίας λυμάτων που να έχει κοινωνική αποδοχή είναι πολύ δύσκολη. Η μέθοδος MBR δίνει άριστα αποτελέσματα, ενώ επιτυγχάνει και πλήρη νιτροποίηση. Η μέθοδος MBR λειτουργεί άριστα και ως αποκεντρωμένο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων με μεγάλη ευελιξία ανάλογα με τον εξυπηρετούμενο πληθυσμό. Η επιλογή της μεθόδου MBR στις περιπτώσεις αυτές είναι κατά κανόνα μονόδρομος, ενώ ταυτόχρονα δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα σε ό,τι αφορά την ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων από μια αντίστοιχη μονάδα ενεργού ιλύος.

Η αισθητική της περιοχής δεν επηρεάζεται αρνητικά, ενώ η εν λόγω μονάδα μπορεί να εγκατασταθεί εντός κτιρίου με οικιστικά χαρακτηριστικά της γύρω περιοχής και έτσι να προσαρμοσθεί άριστα στο περιβάλλον. Η μέθοδος αυτή επιλέγεται με ταχείς ρυθμούς σε πολλά μέρη της Ευρώπης, της Βόρειας Αμερικής και της Ασίας ιδίως σε τουριστικές περιοχές, και είναι ιδανική για τα τουριστικά νησιά μας.

Το κόστος κατασκευής μιας τυπικής μονάδος MBR είναι μικρότερο μιας αντιστοίχου μονάδος ενεργού ιλύος, ενώ το κόστος λειτουργίας και συντήρησης είναι λίγο υψηλότερο (5% έως 10%), με σαφείς όμως τάσεις μείωσης.



Εικόνα 3.1 Παράδειγμα πραγματικής μονάδας MBR στην Αγγλία.



Εικόνα 3.2 Το κτήριο στα αριστερά, αν και φαινομενικά απίστευτο, είναι μονάδα επεξεργασίας MBR στις Η.Π.Α.

### 3.6 Η Ελληνική εμπειρία στην τεχνολογία των συστημάτων MBR

Τα τελευταία δέκα χρόνια, η μέθοδος επεξεργασίας των αστικών λυμάτων με σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) έχει αρχίσει να εδραιώνεται και στην Ελλάδα, ακολουθώντας την επιτυχημένη διεθνή εφαρμογή της μεθόδου (την τελευταία 20ετία).

Σήμερα στην Ελλάδα λειτουργούν ήδη τουλάχιστον τρία έργα επεξεργασίας αστικών λυμάτων, στην Μήλο, στο Αίγιο και στο Ηράκλειο Κρήτης, αρκετά έργα είναι σε στάδιο κατασκευής (π.χ. ΕΕΛ Καλαβρύτων και Μενιδίου), άλλα είναι σε στάδιο δημοπράτησης (Άγιος Νικόλαος Κρήτης, Ιωάννινα, Αγρίνιο, κ.λπ.), ενώ πλήθος άλλων έργων πρόκειται να υλοποιηθούν στο εγγύς μέλλον με εφαρμογή συστήματος MBR, με βάση το σχεδιασμό που γίνεται από τους φορείς υλοποίησης.

Παράλληλα αρκετές εταιρείες οι οποίες κατασκευάζουν συστήματα μεμβρανών έχουν αρχίσει και δραστηριοποιούνται στην Ελλάδα, είτε απ' ευθείας, είτε μέσω τεχνικών και εμπορικών αντιπροσώπων (Kubota, GE-Zenon, KOCH, Mitsubishi, Nadir, Huber, κ.λπ.).

Επιπλέον, κατά την υλοποίηση των παραπάνω έργων σε όλα τα στάδια αυτής (προκαταρκτική μελέτη, σύνταξη μελέτης και τευχών δημοπράτησης, σύνταξη μελέτης εφαρμογής, κατασκευή, λειτουργία, κ.λπ.), αλλά και με την βοήθεια των εταιρειών που κατασκευάζουν τα συστήματα μεμβρανών και είναι και οι κύριοι κάτοχοι και πάροχοι της τεχνογνωσίας, ο τεχνικός κόσμος της Ελλάδας (μελετητές, κατασκευαστές, τεχνικές υπηρεσίες, κ.λπ.), έχουν αποκτήσει σημαντική γνώση της τεχνολογίας, η οποία έχει πλέον καθιερωθεί στην τεχνική συνείδηση της χώρας μας σαν μία εφαρμοσμένη και αποδεκτή τεχνολογία επεξεργασίας λυμάτων.

Η πρώτη «επίσημη» μάλιστα αποδοχή της μεθόδου σαν μία από τις βασικές επιλογές υλοποίησης δημοσίων έργων κατασκευής εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων, έγινε το 2011 όταν το Υπουργείο Περιβάλλοντος, το οποίο αποτελεί το κύριο φορέα σχεδιασμού, διαχείρισης και χρηματοδότησης (μέσω κοινοτικών κονδυλίων) των έργων αυτών (Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Περιβάλλον - Αειφόρος Ανάπτυξη»: ΕΠΠΕΡΑΑ), θέσπισε τα «πρότυπα τεύχη δημοπράτησης» των εν λόγω έργων, στα οποία η βιολογική επεξεργασία με σύστημα MBR αποτελούσε (και αποτελεί μέχρι σήμερα) μία από τις τρεις «αποδεκτές» μεθόδους επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Οι λόγοι που προτιμήθηκε η υιοθέτηση του συστήματος MBR για την βιολογική επεξεργασία αστικών λυμάτων είναι κυρίως δύο:

- Η πιθανή έλλειψη και ανεπάρκεια χώρου, περίπτωση που ένα σύστημα MBR πλεονεκτεί λόγω της μικρής επιφάνειας που χρειάζεται.
- Επίτευξη υψηλής ποιότητας εκροής, ιδιαίτερα όταν τα επεξεργασμένα λύματα πρόκειται να επαναχρησιμοποιηθούν για άρδευση, περίπτωση που επίσης η επεξεργασία με μεμβράνες πλεονεκτεί αφού περιλαμβάνει υπερδιήθηση ή μικροδιήθηση με πολύ υψηλή ποιότητα εκροής.

Το 2011, στην προσπάθεια θέσπισης νομικού πλαισίου για την επαναχρησιμοποίηση των αστικών λυμάτων, εκδόθηκε, και ισχύει σήμερα, η ΚΥΑ 145116/2011, η οποία καθιστά ουσιαστικά το σύστημα μεμβρανών σαν μονοσήμαντη λύση για την επαναχρησιμοποίηση για αστική χρήση ή εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων, αλλά και σαν την βασική λύση για επαναχρησιμοποίηση για απεριόριστη άρδευση λόγω των αυστηρών ποιοτικών κριτηρίων εκροής που θεσπίζει.

Η παραπάνω νομοθεσία, σε συνδυασμό με τις ολοένα αυξανόμενες ανάγκες επαναχρησιμοποίησης, καθιστά την μέθοδο MBR σαν την επικρατούσα τεχνολογική λύση για πολύ μεγάλο ποσοστό των έργων επεξεργασίας αστικών λυμάτων που πρόκειται να υλοποιηθούν στην χώρα μας είτε ως νέα έργα είτε ως έργα αναβάθμισης – επέκτασης υφιστάμενων εγκαταστάσεων.

Μια επίσης σημαντική εξέλιξη, η οποία συντείνει στην επικράτηση της τεχνολογίας MBR, είναι η σημαντική μείωση του κόστους των μεμβρανών και των συστημάτων MBR. Με βάση την εμπειρία από μελέτες έργων και τη σύγκριση του κόστους υλοποίησης μεταξύ της «συμβατικής» μεθόδου (ενεργού ιλύος με παρατεταμένο αερισμό) και της μεθόδου επεξεργασίας με MBR, το κόστος υλοποίησης είναι σχεδόν ισοδύναμο, ιδιαίτερα σε έργα με δυναμικότητα άνω των 5.000 ισοδύναμων κατοίκων. Αυτό δε ισχύει πολύ περισσότερο στην χώρα μας σε σύγκριση με τις Ευρωπαϊκές χώρες του Βορρά για του παρακάτω λόγους. :

(α) Λόγω του ότι το μέγεθος της μονάδας διήθησης με μεμβράνες εξαρτάται πρωτίστως από την υδραυλική παροχή, η εφαρμογή της μεθόδου στην Ελλάδα σε σχέση με χώρες του Βορρά πλεονεκτεί, αφού η ανά κάτοικο παροχή λυμάτων είναι χαμηλή (120 – 160 λίτρα ανά κάτοικο και ημέρα), πολύ χαμηλότερη από άλλες χώρες που παρουσιάζουν μεγαλύτερες υδατικές καταναλώσεις και παντορροϊκό σύστημα αποχέτευσης.

(β) Η παροχή που μπορεί να διέλθει μέσα από τις μεμβράνες αυξάνεται με την θερμοκρασία. Μεγάλο τμήμα των προς υλοποίηση έργων αφορά τουριστικές περιοχές στις οποίες η παροχή είναι πολύ μεγαλύτερη το θέρος και μικρότερη το χειμώνα, συνθήκη η οποία ευνοεί τον σχεδιασμό με σύστημα MBR.

Από τα παραπάνω, γίνεται σαφές ότι η μέθοδος βιολογικής επεξεργασίας με σύστημα MBR θα αποτελέσει την βασική επιλογή στα έργα επεξεργασίας λυμάτων στην Ελλάδα, λόγω των βασικών πλεονεκτημάτων που αναφέρθηκαν, αλλά και λόγω του ότι σαν «τεχνολογία αιχμής», είναι σαφώς ελκυστικότερη από την «συμβατική» μέθοδο επεξεργασίας.

Ωστόσο, το μοναδικό ίσως μειονέκτημα, αποτελεί η υψηλή κατανάλωση ενέργειας, λόγω της ανάγκης παροχής αέρα για τον καθαρισμό (air scouring) των μεμβρανών, η οποία αυξάνει σημαντικά το ενεργειακό κόστος (έως και 50% σε σχέση με τον παρατεταμένο αερισμό). Το πρόβλημα αυτό είναι σημαντικό, λόγω του ότι το λειτουργικό κόστος καλύπτεται από τους φορείς λειτουργίας και μετακυλύει στους εξυπηρετούμενους πολίτες, γεγονός που σε συνδυασμό με την υπάρχουσα οικονομική κρίση, καθιστά σε κάποιες περιπτώσεις την εφαρμογή της μεθόδου προβληματική.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

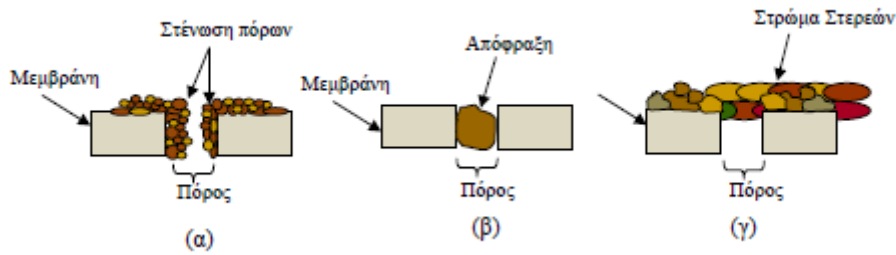
### Έμφραξη - Αντιμετώπιση της έμφραξης των μεμβρανών σε συστήματα MBR

#### 4.1 Ορισμός έμφραξης

Η έμφραξη ορίζεται ως η σταδιακή συσσώρευση και απόθεση σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης, λόγω της κατακράτησής τους από τη μεμβράνη. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι οργανικά στερεά (αιωρούμενα στερεά, κολλοειδή, μακρομόρια), διαλυτές ουσίες και ανόργανα συστατικά (άλατα). Η σταδιακή απόθεση των σωματιδίων αυξάνει βαθμιαία την αντίσταση των μεμβρανών στη ροή διήθησης του υγρού με αποτέλεσμα να απαιτείται εφαρμογή μεγαλύτερης διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) προκειμένου να παραμείνει σταθερή η ροή διήθησης, ή αντίστοιχα μείωση της παροχής του διηθήματος για δεδομένη πτώση πίεσης. Η ποσοτικοποίηση της έμφραξης γίνεται βάσει της διαμεμβρανικής πίεσης (kPa ή bar) στα συστήματα σταθερής ροής διήθησης ή βάσει της ροής διήθησης ( $l/m^2-h$ ) στα συστήματα σταθερής διαμεμβρανικής πίεσης, της διαπερατότητας ( $l/m^2-h-bar$ ) και της αντίστασης ( $m^{-1}$ ) της μεμβράνης στη ροή διήθησης, ενώ ο ρυθμός έμφραξης εκφράζεται ως η χρονική μεταβολή αυτών των παραμέτρων. Η έλλειψη ενός συστηματικού τρόπου ποσοτικοποίησης της έμφραξης και του ρυθμού της δημιουργεί πολλές φορές προβλήματα στη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

#### 4.2. Είδη και μηχανισμοί έμφραξης

Η έμφραξη που παρατηρείται στις μεμβράνες των MBR μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με: (α) τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της μεμβράνης και στο εσωτερικό της, (β) το είδος των σωματιδίων που προκαλούν στην έμφραξη και (γ) την αντιστρεψιμότητα ή μη του φαινομένου. Οι μηχανισμοί που περιγράφουν το φαινόμενο της έμφραξης στα MBR είναι πολύπλοκοι λόγω της ετερογενούς σύστασης της ενεργού ιλύος αλλά και λόγω των πολύπλοκων αλληλεπιδράσεων στη επιφάνεια μεμβράνης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4 τρεις βασικοί μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για την αύξηση της αντίστασης της μεμβράνης στη ροή διήθησης του υγρού: (α) η στένωση των πόρων της μεμβράνης (pore narrowing) που προκαλείται λόγω της προσρόφησης διαλυτών και μικροκολλοειδών σωματιδίων στους πόρους της μεμβράνης, (β) η απόφραξη των πόρων (pore plugging) λόγω της επικάλυψης σωματιδίων ιδίου περίπου μεγέθους με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης και (γ) η δημιουργία ενός στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης [96]



**Σχήμα 4.1 Μηχανισμοί έμφραξης των μεμβρανών: (α) στένωση των πόρων (β) απόφραξη των πόρων (γ) δημιουργία στρώματος στερεών**

Η στένωση των πόρων της μεμβράνης οφείλεται στην προσρόφηση και/ή στη συσσώρευση διαλυτών σωματιδίων που είναι αρκετά μικρότερα σε μέγεθος σε σύγκριση με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης [96]. Όταν η μεμβράνη έρθει σε επαφή με το υγρό, τα μόρια των διαλυμένων ουσιών προσροφώνται λόγω φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων στους πόρους της μεμβράνης, με αποτέλεσμα το κενό των πόρων της να μειώνεται σημαντικά. Ειδικά οι πρωτεΐνες, έχουν την τάση να προσροφώνται σε υδρόφοβες ουσίες και για αυτό το λόγο οι μεμβράνες μικροδιύλισης και υπερδιύλισης κατασκευάζονται κυρίως από υδρόφιλα υλικά. Όταν η προσρόφηση πραγματοποιείται σε περιορισμένη κλίμακα, είναι επιθυμητή γιατί αυξάνει την ικανότητα διήθησης της μεμβράνης και μειώνει το μοριακό σημείο αποκοπής (molecular weight cutoff) [97].

Η απόφραξη των πόρων της μεμβράνης προκαλείται όταν κολλοειδή σωματίδια που έχουν ίδιο περίπου μέγεθος με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, επικάθονται στους πόρους, ανάμεσα στο υλικό των μεμβρανών. Η δημιουργία στρώματος στερεών περιγράφει την τάση των σωματιδίων να συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια μεμβράνης-υγρού σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα. Στο στρώμα αυτό των στερεών, η ταχύτητα είναι σχεδόν μηδενική, καθώς η ταχύτητα του υγρού μηδενίζεται στιγμιαία στην επιφάνεια της μεμβράνης. Επομένως, το μόνο μέσο μεταφοράς του υγρού στο στρώμα αυτό είναι η διάχυση, η οποία όμως είναι σημαντικά μικρότερη από τη μεταγωγή του τροφοδοτούμενου υγρού. Τα σωματίδια που δεν διαπερνούν τη μεμβράνη συγκεντρώνονται στο στρώμα των στερεών με αποτέλεσμα να παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση στερεών σε αυτό σε σύγκριση με τη συγκέντρωση στερεών του τροφοδοτούμενου ρεύματος [84]. Η έμφραξη που προκαλείται από το σχηματισμό στρώματος στερεών αποδίδεται κυρίως στα αιωρούμενα στερεά (βιοκροκίδες και EPS), ενώ τα διαλυτά και κολλοειδή σωματίδια είναι υπεύθυνα για τους μηχανισμούς της απόφραξης και της στένωσης των πόρων της μεμβράνης [98].

Η έμφραξη που προκαλείται από το σχηματισμό στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης αποτελεί αναστρέψιμη έμφραξη που αρκετές φορές συνιστά το κυρίαρχο μέρος της συνολικής έμφραξης. [99]. Οι Lee et al. (2001) διαπίστωσαν ότι η συμβολή του στρώματος στερεών στην αντίσταση της μεμβράνης είναι πολύ μεγάλη (80%), σε αντίθεση με την αντίσταση που προκαλείται λόγω της απόφραξης και της στένωσης του εσωτερικού των πόρων της μεμβράνης (8%) και της αντίστασης λόγω του υλικού της μεμβράνης (12%), δείχνοντας ότι ο σχηματισμός στρώματος στερεών είναι ο βασικός μηχανισμός έμφραξης. Αντίθετα, οι Le-Clech et al. (2006) και οι Itonaga et al. (2004) υποστηρίζουν ότι στα συστήματα MBR που λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές ροές διήθησης, η συνεισφορά του στρώματος στερεών στην έμφραξη των μεμβρανών είναι περιορισμένη, με τα διαλυτά και κολλοειδή σωματίδια να παίζουν σημαντικότερο ρόλο [98,100]. Από τη διεθνή βιβλιογραφία φαίνεται ότι η συνεισφορά των κολλοειδών και διαλυτών ουσιών στην έμφραξη κυμαίνεται μεταξύ 17% [101] και 81% [98]. Αυτή η διακύμανση οφείλεται τόσο στις διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες όσο και στη διαφορετική σύσταση της βιομάζας [100]. Στο τελευταίο συνηγορούν τα αποτελέσματα της έρευνας των Meng & Yang (2007), οι οποίοι παρατήρησαν ότι σε διογκωμένη ιλύ η πλειοψηφία της έμφραξης (76%) οφείλεται στα αιωρούμενα στερεά, ενώ σε φυσιολογική

λύ τα αιωρούμενα στερεά συνεισφέρουν κατά 52% στην έμφραξη, τα διαλυτά κατά 26% και τα κολλοειδή κατά 22%. Η συνεισφορά των διαφορετικών σωματιδίων στην έμφραξη εμφανίζεται τελείως διαφορετική για λύ που παρουσιάζει έντονα φαινόμενα αποκροκίδωσης, καθώς η συνεισφορά των κολλοειδών σωματιδίων είναι πολύ υψηλή (47%), ενώ των στερεών σημαντικά χαμηλότερη (22%) [102]

Η έμφραξη διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το βαθμό απομάκρυνσης των επικαθίσεων: (α) έμφραξη η οποία απομακρύνεται κατά τη λειτουργία του συστήματος (removable), (β) έμφραξη η οποία δεν απομακρύνεται κατά τη λειτουργία του συστήματος (irremovable) και (γ) μόνιμη ή μη αναστρέψιμη έμφραξη (irreversible). Η έμφραξη που απομακρύνεται κατά τη λειτουργία του συστήματος είναι αυτή που μπορεί σχετικά εύκολα να αφαιρεθεί με φυσικές μεθόδους καθαρισμού, όπως με έκπλυση και/ή με αερισμό των μεμβρανών. Μεγάλο μέρος του στρώματος στερεών καθώς και τα σωματίδια που επικάθονται με «χαλαρούς» δεσμούς στην επιφάνεια της μεμβράνης θεωρείται ότι προκαλούν έμφραξη η οποία απομακρύνεται με φυσικά μέσα. Η έμφραξη που δεν απομακρύνεται κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος περιλαμβάνει τις επικαθίσεις οι οποίες δεν απομακρύνονται με φυσικές μεθόδους, αλλά απομακρύνονται με χημικό καθαρισμό. Η έμφραξη που δεν απομακρύνεται αποδίδεται κυρίως στο μηχανισμό της στένωσης των πόρων καθώς και σε σωματίδια που επικάθονται μόνιμα στην επιφάνεια τη μεμβράνης [103]. Η μόνιμη ή μη αναστρέψιμη έμφραξη αποτελεί την έμφραξη η οποία δεν απομακρύνεται με κανένα μέσο καθαρισμού, συμπεριλαμβανομένου του χημικού καθαρισμού. Συνήθως, η στένωση των πόρων αποτελεί το βασικό είδος μόνιμης έμφραξης.

Ανάλογα με το είδος των επικαθίσεων η έμφραξη διακρίνεται σε βιολογική, οργανική και ανόργανη έμφραξη. Η οργανική έμφραξη προκαλείται από την προσρόφηση οργανικών πολυμερών (κυρίως πρωτεϊνών και υδατανθράκων) στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης [104]. Η βιολογική έμφραξη προκαλείται από την προσκόλληση, την ανάπτυξη και το μεταβολισμό μικροοργανισμών ή βιοκροκίδων στην επιφάνεια της μεμβράνης [105-106] με την επακόλουθη προσκόλληση και έκκριση εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών και τη δημιουργία στρώματος στερεών [92]. Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι η έκκριση εξωκυτταρικών πολυμερών αποτελεί κυρίαρχο παράγοντα στην επικαθίση οργανικών και βιολογικών ουσιών και στη δημιουργία του στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης [107-108]. Οι μικροβιακές κοινότητες που αναπτύσσονται στην επιφάνεια της μεμβράνης μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από αυτές που αναπτύσσονται στην υπό αιώρηση βιομάζα καθώς οι συνθήκες στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι διαφορετικές [110]. Η εξέταση της οργανικής και ιδιαίτερα της βιολογικής έμφραξης, που συναντάται στη διεθνή βιβλιογραφία με τον όρο «biofouling», έχει μεγάλο ενδιαφέρον στα συστήματα MBR, γιατί αυτά τα είδη έμφραξης συμβάλλουν πολύ περισσότερο στην έμφραξη των μεμβρανών συγκριτικά με τα υπόλοιπα είδη έμφραξης. Η ανάπτυξη στρώματος βιοφίλμ ευνοείται στα συστήματα MBR από την παρουσία θρεπτικών συστατικών και οξυγόνου [40]. Η ανόργανη έμφραξη προκαλείται από τη χημική ή βιολογική κατακρήμνιση των λιγότερο διαλυτών ανόργανων ουσιών. Η χημική κατακρήμνιση προκαλείται όταν οι συγκεντρώσεις των ανόργανων στοιχείων στη διεπιφάνεια μεμβράνης – υγρού υπερβαίνουν λόγω του φαινομένου της συγκέντρωσης πόλωσης (concentration polarization) τις συγκεντρώσεις κορεσμού [103]. Το μεγαλύτερο πρόβλημα ανόργανης έμφραξης είναι αυτό των επικαθίσεων ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου, του μαγνησίου και του σιδήρου [111]. Η βιολογική κατακρήμνιση οφείλεται στη δημιουργία συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων που περιέχονται στα εισερχόμενα λύματα και των αρνητικά φορτισμένων οργανικών πολυμερών των βιοκροκίδων τα οποία έχουν παγιδευτεί στην επιφάνεια και το εσωτερικό των μεμβρανών. Τέτοιες ομάδες ιόντων είναι τα καρβοξύλια, τα ανθρακικά, τα θειικά, τα φωσφορικά και τα υδροξύλια. Η δημιουργία τέτοιων συμπλόκων επιταχύνει την απόθεση σωματιδίων και επομένως την έμφραξη των μεμβρανών [112]. Η ανόργανη έμφραξη στα MBR δεν έχει εξετασθεί εκτεταμένα, κυρίως γιατί δεν αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό έμφραξης. Οι συγκεντρώσεις των εισερχόμενων μετάλλων δεν είναι τέτοιες ώστε να επιτρέπουν τη δημιουργία σημαντικών προβλημάτων ανόργανης έμφραξης. Συμπερασματικά, η οργανική και βιολογική έμφραξη αποτελούν τα βασικά είδη έμφραξης στις μεμβράνες των συστημάτων MBR. Όσον αφορά τους



μηχανισμούς έμφραξης, δεν είναι ξεκάθαρο ποιος είναι ο βασικός μηχανισμός έμφραξης, και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση καθώς υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις.

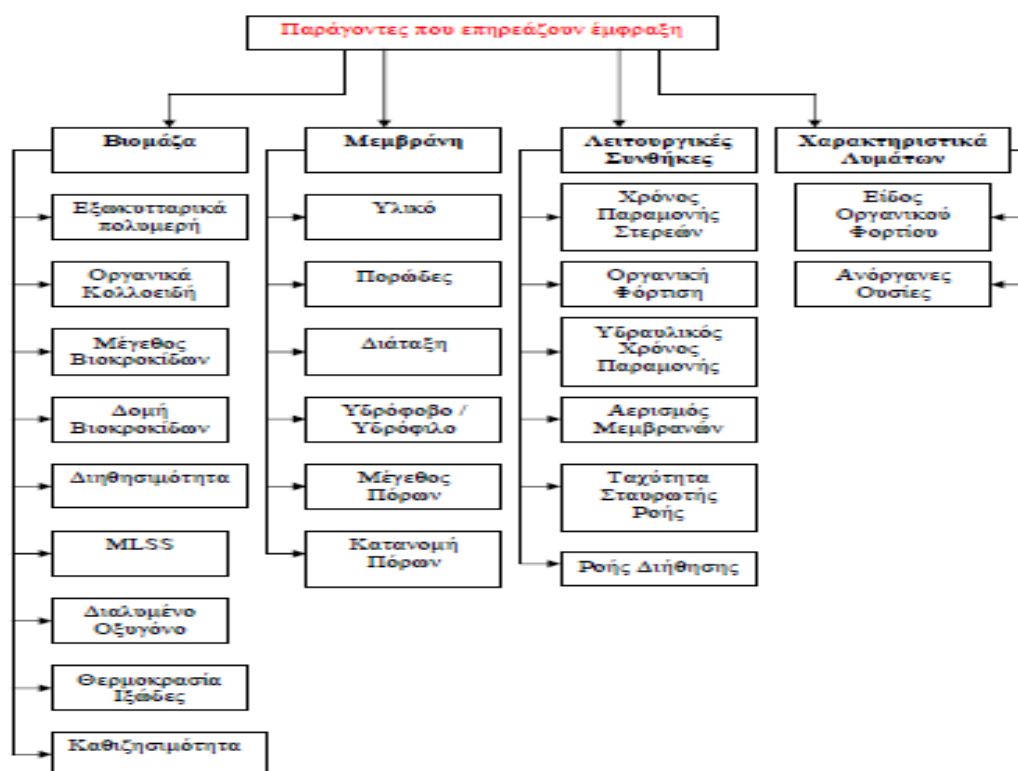
### 4.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη των μεμβρανών

Όλες οι παράμετροι που εμπλέκονται στον σχεδιασμό και τη λειτουργία των διεργασιών MBR επηρεάζουν την έμφραξη μεμβρανών [99-100]. Ενώ μερικές από αυτές τις παραμέτρους έχουν άμεση επιρροή στην έμφραξη MBR, πολλές άλλες οδηγούν σε επακόλουθα φαινόμενα που επιδεινώνουν την έμφραξη. Εντούτοις, τρεις κύριες κατηγορίες παραγόντων μπορούν να προσδιοριστούν:

- Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της μονάδας των μεμβρανών (διάταξη, μέγεθος πόρων, υλικό, υδροφοβικότητα).
- Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας (είδος αποβλήτου, προεπεξεργασία, υδραυλικός χρόνος παραμονής) και της βιομάζας (συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών ανάμικτου υγρού, δομή και μέγεθος βιοκροκίδων, διαλυμένα συστατικά, εξωκυτταρικές πολυμερείς ενώσεις ).
- Οι λειτουργικές συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα (διάταξη, τύπος διήθησης, αερισμός, χρόνος παραμονής στερεών, καθαρισμός μεμβρανών).

Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 4.1) απαριθμεί τις παραμέτρους έμφραξης των μεμβρανών

**Πίνακας 4.1 : Παράμετροι έμφραξης των μεμβρανών**



Τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών και οι ιδιότητες της βιομάζας επηρεάζουν άμεσα την έμφραξη, ενώ τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου και οι λειτουργικές συνθήκες έχουν έμμεση επιρροή στην έμφραξη, εξαιτίας της επίδρασής τους στα χαρακτηριστικά της βιομάζας [115].

Παρακάτω αναλύονται χαρακτηριστικά των μεμβρανών και παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση των MBRs.

### 4.3.1 Χαρακτηριστικά μεμβρανών:

#### 4.3.1.1 Φυσικές παράμετροι.

##### Μέγεθος και κατανομή πόρων.

Μελέτες που έγιναν αποκάλυψαν ότι το μέγεθος πόρων δεν θα μπορούσε από μόνο του να προβλέψει τις υδραυλικές αποδόσεις. Οι επιδράσεις του μεγέθους των πόρων (και της κατανομής των μεγεθών) στην έμφραξη μεμβρανών σχετίζονται έντονα με τα χαρακτηριστικά του διαλύματος τροφοδοσίας και ιδιαίτερα με την κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αντιφατικά αποτελέσματα όσον αφορά την επίδραση του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών στην έμφραξη, γιατί η αλληλεπίδραση μεμβράνης-βιομάζας είναι αυτή που προσδιορίζει το βαθμό έμφραξης και όχι μόνο τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης. Η σύνθετη και μεταβαλλόμενη φύση του αιωρήματος βιομάζας στα συστήματα MBR και η μεγάλη κατανομή μεγέθους των πόρων της μεμβράνης που χρησιμοποιείται γενικά στα συστήματα MBR είναι οι κύριοι λόγοι για την απροσδιόριστη γενική εξάρτηση της παροχής σε σχέση με το μέγεθος πόρων [116-117]. Γενικά αναμένεται ότι οι μεμβράνες μικρών-πόρων θα απέρριπταν ένα ευρύτερο φάσμα των υλικών, και το προκύπτον στρώμα κέικ θα χαρακτηριζόταν από υψηλότερη αντίσταση έναντι των μεμβρανών μεγάλων-πόρων. Η χημικά απομακρυνόμενη έμφραξη, λόγω της επικάλυψης των οργανικών και ανόργανων υλικών επάνω και στο εσωτερικό των πόρων μεμβρανών, είναι η κύρια αιτία των φτωχών μακροπρόθεσμων αποδόσεων των μεμβρανών με μεγαλύτερους πόρους-μεγέθους [118-119]. Εντούτοις, η αντίθετη τάση αναφέρεται μερικές φορές [120]. Η διάρκεια του πειράματος και άλλες λειτουργικές παράμετροι όπως η ταχύτητα εγκάρσιας ροής και η σταθερή πίεση ή η σταθερή παροχή επηρεάζουν άμεσα τον προσδιορισμό της βελτιστοποίησης του μεγέθους πόρων και είναι υπεύθυνες για αντιφατικές εκθέσεις.

##### Πορώδες/τραχύτητα.

Η τραχύτητα και το πορώδες μεμβρανών μαζί με τη μικροδομή μεμβρανών, το υλικό, και την κατανομή πόρου-μεγέθους προτάθηκαν ως ενδεχόμενοι λόγοι για διαφορετικές συμπεριφορές έμφραξης [121-122]. Για παράδειγμα, μια track etched μεμβράνη, με την πυκνή δομή και τους μικρούς αλλά ομοιόμορφους κυλινδρικούς πόρους της, παρουσίασε τη χαμηλότερη αντίσταση σε αντίθεση με άλλες μεμβράνες που έχουν πορώδες δίκτυο αντίστοιχο με το δίκτυο ενός σφουγγαριού [123]. Άλλες μελέτες έχουν επισημάνει τη σημασία της αναλογίας πόρος-πτυχή (μέσου μείζονος άξονα μήκους/μέσου ελάσσονος άξονα μήκους ή της τραχύτητας [124] στην έμφραξη σε έναν MBR.

##### Διαμόρφωση μεμβρανών.

Τα εμβαπτιζόμενα συστήματα έχουν επικρατήσει σε σχέση με τα εξωτερικά, εξαιτίας των χαμηλότερων ενεργειακών τους απαιτήσεων. Επίσης το εμβαπτιζόμενο σύστημα παρουσιάζει μικρότερη έμφραξη, λόγω των ιδιαίτερων υδροδυναμικών συνθηκών που επικρατούν στον βιοαντιδραστήρα. Συγκεκριμένα η εφαρμογή αερισμού με χοντρές φυσαλίδες ευνοεί την αποκόλληση σωματιδίων από την επιφάνεια της μεμβράνης. Στα εμβαπτιζόμενα συστήματα MBR, η μεμβράνη μπορεί να τοποθετηθεί ως κάθετα επίπεδα πιάτα, κάθετες ή οριζόντιες κοίλες λεπτές ίνες (διήθηση από έξω προς τα μέσα) ή, σπανιότερα ως σωλήνες (διήθηση από μέσα έξω). Κάθε ένας από τους τύπους μεμβρανών κοίλων ινών και επίπεδων πλακών έχει συγκεκριμένο αποτύπωμα και απαιτήσεις χημικού καθαρισμού και καθαρισμού με αέρα (air scouring), παράγοντες που μπορεί να ευνοήσουν τη μία διεργασία έναντι της άλλης για μια δεδομένη εφαρμογή [124-125]. Παρόλα αυτά, οι μεμβράνες κοίλων ινών είναι γενικά πιο οικονομικές (ενώ το κόστος των επίπεδων μεμβρανών είναι 20-25% υψηλότερο) να κατασκευαστούν, παρέχουν υψηλότερη ειδική επιφάνεια και αντέχουν υψηλές παροχές αντίστροφης πλύσης [126]. Για λειτουργία χαμηλής-παροχής, οι μεμβράνες

κοίλων ινών επιλέγονται λόγω της υψηλής πυκνότητάς τους. Υψηλότερη πυκνότητα ινών θα αύξανε την παραγωγικότητα εντούτοις, η αύξηση της πυκνότητας μπορεί να οδηγήσει σε εμφράξεις ανάμεσα στις ίνες λόγω της εμποδισμένης διασποράς των φυσαλίδων του αέρα [127-128]. Εντούτοις, οι Hai et al. (2008a) ανέπτυξαν ειδική συστοιχία προκειμένου να εφαρμοσθεί υψηλή πυκνότητα ινών χωρίς να παρατηρείται υψηλή έμφραξη. Μελέτες έχουν αποκαλύψει επίσης τα αποτελέσματα άλλων χαρακτηριστικών των μεμβρανών συμπεριλαμβανομένου του προσανατολισμού των κοίλων ινών, του μεγέθους, και της ευελιξίας [130-131].

#### **4.3.1.2 Χημικές παράμετροι.**

##### Υδροφοβιότητα.

Η τάση προσρόφησης των πρωτεϊνών, των διαλυμένων ουσιών και των μικροοργανισμών στις υδρόφοβες επιφάνειες των μεμβρανών είναι μεγαλύτερη από ότι στις υδρόφιλες επιφάνειες, με αποτέλεσμα η έμφραξη στις υδρόφοβες επιφάνειες να είναι σημαντικά μεγαλύτερη [115,135]. Η επιρροή των υδρόφοβων μεμβρανών στο πρώτο στάδιο του σχηματισμού έμφραξης μπορεί να είναι σημαντική εντούτοις, αυτή η παράμετρος αναμένεται να διαδραματίσει μόνο έναν δευτερεύοντα ρόλο κατά τη διάρκεια εκτεταμένων περιόδων διήθησης σε MBRs. [124]

Μόλις ξεκινήσει η έμφραξη, τα χημικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης αποκτούν δευτερεύοντα ρόλο σε σχέση με τα χαρακτηριστικά της λάσπης που καλύπτει την επιφάνεια μεμβρανών. Εντούτοις, λόγω των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται μεταξύ των διαλυτών ουσιών, των μικροβιακών κυττάρων και του υλικού των μεμβρανών, η έμφραξη των μεμβρανών αναμένεται να είναι πιο έντονη με τις υδρόφοβες παρά με τις υδρόφιλες μεμβράνες [136-138], αν και διαφορετικά αποτελέσματα έχουν αναφερθεί επίσης [123]. Σε πολλές αναφερόμενες μελέτες, η αλλαγή στην υδροφοβία των μεμβρανών εμφανίζεται συχνά με άλλες διαφοροποιήσεις μεμβρανών όπως είναι το μέγεθος και η μορφολογία πόρων, οι οποίες δυσκολεύουν την αξιολόγηση του συσχετισμού μεταξύ υδροφοβίας και έμφραξης..

##### Υλικά.

Η μεγάλη πλειοψηφία των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σε MBRs είναι κατασκευασμένες από πολυμερή υλικά. Κάποια από τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι: η οξική κυτταρίνη, το πολυαμίδιο, η πολυσουλφόνη, η πολυαιθεροσουλφόνη, το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο, το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο, η αναγεννημένη κυτταρίνη και το πολυακρυλονιτρίλιο. Επειδή όμως τα περισσότερα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι υδρόφοβα απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία, ώστε η επιφάνειά τους να αποκτήσει υδρόφιλα χαρακτηριστικά. Οι κεραμικές μεμβράνες παρουσιάζουν άριστη χημική, θερμική και υδραυλική αντίσταση και έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε διάφορες εφαρμογές συστημάτων MBR, όπως στην επεξεργασία αποβλήτων με υψηλό ρυπαντικό φορτίο και στην αναερόβια αποδόμηση [139-140]. Δεν αποτελούν όμως προτιμητέα επιλογή για εφαρμογές στα συστήματα MBR εξαιτίας του υψηλού τους κόστους.

#### **4.3.2 Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας-βιομάζας.**

##### **4.3.2.1 Φύση της τροφοδοσίας και συγκέντρωση.**

Η έμφραξη στο MBR επηρεάζεται κυρίως από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μεμβράνης και της αιωρούμενης βιομάζας παρά από το ίδιο το απόβλητο [141]). Εντούτοις, η έμφραξη του απόβλητου πρέπει να ληφθεί υπόψη έμμεσα κατά τη διάρκεια χαρακτηρισμού της βιομάζας, καθώς η φύση του απόβλητου μπορεί να επιδράσει σημαντικά σε φυσικοχημικές αλλαγές στα αιωρήματα βιομάζας [142-143], οι οποίες μπορεί με τη σειρά τους να επιδεινώσουν την έμφραξη.

#### 4.3.2.2 Κλασμάτωση βιομάζας.

Σε πολλές μελέτες [144-149] που είναι διαθέσιμες στη συμβολή των διαφορετικών κλασμάτων της βιομάζας στην έμφραξη συνήθως δημοσιεύουν αντιφατικά αποτελέσματα. Αν και ο σχετικά μικρός ρόλος που διαδραματίζουν στην έμφραξη τα αιωρούμενα στερεά (βιοκροκίδες και προσκολλημένες εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες-EPS) συγκρινόμενο με εκείνον των διαλυμένων ουσιών και των κολλοειδών (που ορίζονται γενικά ως διαλυμένα μικροβιακά προϊόντα ή SMP) αναφέρεται συνήθως, ότι η αναφερόμενη σχετική συμβολή του SMP στη συνολική έμφραξη κυμαίνεται από 17% [145,146]. Αυτές οι ευρείες αποκλίσεις μπορούν να εξηγηθούν από τις διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες και βιολογικές καταστάσεις του αιωρήματος που χρησιμοποιείται στις αναφερόμενες μελέτες. Αν και ενδιαφέρουσα προσέγγιση για τη μελέτη έμφραξης σε MBR, τα πειράματα κλασμάτωσης αμελούν οποιαδήποτε συνδυαστικά ή συνεργιστικά αποτελέσματα αλληλεπίδρασης που μπορούν να συμβούν μεταξύ διαφορετικών συστατικών της βιομάζας.

#### 4.3.2.3 Παράμετροι βιομάζας

##### Συγκέντρωση MLSS.

Αν και η αύξηση στη συγκέντρωση MLSS αναφέρεται συχνά ότι ασκεί συνήθως αρνητική επίδραση (υψηλότερη διαμεμβρανική πίεση ή μείωση της διηθησιμότητας) στην υδραυλική συμπεριφορά ενός συστήματος MBR [150-151] υπάρχει και αντίθετη άποψη όπως παρουσιάζεται σε πολλές μελέτες [152-154]. Σήμερα, οι πληροφορίες για τα πρόσθετα χαρακτηριστικά βιομαζών (π.χ., σύνθεση και συγκέντρωση EPS) κρίνονται απαραίτητες για να γίνει η εικόνα πιο ξεκάθαρη. Παρόλα αυτά κάποιοι ερευνητές έχουν συμπεράνει θετική επίδραση στην έμφραξη όπως παρουσιάζεται κατά τον Brookes et al. 2006 [154] και κάποιοι άλλοι αμελητέα όπως παρουσιάζεται από τον Hong et al. 2002 [153]. Η ύπαρξη ενός ορίου (30g/l) πάνω από το οποίο η συγκέντρωση των MLSS έχει αρνητική επίδραση στην έμφραξη όπως έχει αναφερθεί [155]. Οι Rosenberger et al. 2005 παρατήρησαν πως μια αύξηση της συγκέντρωσης των MLSS μειώνει την τάση για έμφραξη για μικρότερες συγκεντρώσεις από 6 g/l. Αντίθετα μεγαλύτερη τάση για έμφραξη παρατηρείται καθώς η συγκέντρωση των MLSS αυξάνεται πάνω από 15 g/l, ενώ καμία επίδραση δεν σημειώνεται για συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 8 και 12 g/l. Άλλη μελέτη συμπέρανε τη σημαντική επίδραση των MLSS για συγκεντρώσεις χαμηλότερες των 5 g/l και έδειξε πως τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά περισσότερο από τη συγκέντρωση των MLSS επηρεάζουν την κρίσιμη ροή σε υψηλές συγκεντρώσεις [156]. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω η συγκέντρωση του ανάμικτου υγρού επηρεάζει την έμφραξη κυρίως σε πολύ χαμηλές (<3.500 mg/l) ή σε πολύ υψηλές (>15.000 mg/l) συγκεντρώσεις. Επίσης διαπιστώνεται πως δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για την έμφραξη εξαιτίας της έλλειψης συστηματικής συσχέτισης. Τέλος, οι Hai et al. (2006a) έδειξαν ότι η έκταση της έμφραξης ήταν ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση MLSS, και μάλλον περισσότερο επηρεάστηκε από την αποδοτικότητα των στρατηγικών αποφυγής έμφραξης που υιοθετήθηκαν. [157]

##### Ιξώδες.

Η σημασία του ιξώδους του MLSS είναι ότι τροποποιεί το μέγεθος φυσαλίδων και μπορεί να υγράνει τη μετακίνηση των μεμβρανών κοίλων ινών στις βυθισμένες δέσμες. Το καθαρό αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου θα ήταν ένα μεγαλύτερο ποσοστό. Το αυξανόμενο ιξώδες μειώνει επίσης την αποδοτικότητα της μαζικής μεταφοράς του οξυγόνου και μπορεί επομένως να επηρεάσει το διαλυμένο οξυγόνο [158]. Η έμφραξη, τείνει να είναι χειρότερη σε χαμηλές τιμές διαλυμένου οξυγόνου.

##### Θερμοκρασία.

Τα πειράματα που πραγματοποιούνται κάτω από κανονικές θερμοκρασίες εκθέτουν συνήθως τη μεγαλύτερη απόθεση των υλικών στην επιφάνεια μεμβρανών στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η

θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει στη διήθηση μεμβρανών με την αύξηση του ιξώδους του ρευστού, που προκαλεί αποκροκίδωση της βιομάζας και την υψηλότερη έκκριση EPS, που μειώνουν το ποσοστό βιοδιάσπασης, [159]. Η θερμοκρασία του διαλύματος τροφοδοσίας μπορεί να μεταβάλλεται με συνέπεια την αύξηση της διάχυσης του διαλύματος και μειώνοντας το ιξώδες. Τα μειωμένα αποτελέσματα ιξώδους έχουν αποδείξει πολλές φορές αυξημένη διαπερατότητα της μεμβράνης και μείωσαν τις συνολικές αντιστάσεις [160]. Η θετική επίδραση της μείωσης του ιξώδους μπορεί σαφώς να φανεί από την εξίσωση 2.3, όπου η ροή διήθησης, ( $J_v$ ) είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το ιξώδες διηθήματος,  $\mu_r$ .

#### Διαλυμένο οξυγόνο.

Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε έναν βιοαντιδραστήρα ελέγχεται από την παροχή του αερισμού που εφαρμόζεται στα εμβαπτιζόμενα συστήματα MBR και έχει τριπλό σκοπό: α) παρέχει οξυγόνο στη βιομάζα β) διατηρεί τη βιομάζα υπό αιώρηση και γ) μειώνει την έμφραξη απομακρύνοντας σωματίδια που συσσωρεύονται συνεχώς στη μεμβράνη. Τα αποτελέσματα διαλυμένου οξυγόνου (DO) στην έμφραξη MBR είναι πολλαπλάσια και μπορούν να περιλάβουν τις αλλαγές στη δομή biofilm, τα επίπεδα SMP και EPS και τη κατανομή κροκίδωσης-μεγέθους [161].

Συνήθως υψηλότερες συγκεντρώσεις DO οδηγούν σε καλύτερη διηθησιμότητα ιλύος και χαμηλότερους ρυθμούς έμφραξης [162-163]. Αυτό συμβαίνει γιατί το βιοφίλμ που σχηματίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις DO αποτελείται από μεγαλύτερα σωματίδια με μεγαλύτερο πορώδες σε σχέση με το βιοφίλμ που σχηματίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις DO.

Το μικρότερο πορώδες του βιοφίλμ έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη έμφραξη των μεμβρανών. Επιπλέον η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου έχει μεγάλη επίδραση στη σύσταση των EPS. Η λειτουργία ενός MBR σε υψηλές συγκεντρώσεις DO συντελεί στην χαμηλότερη παραγωγή EPS με αποτέλεσμα το χαμηλότερο ρυθμό έμφραξης (Drews et al. 2006 [164]. Επομένως, γενικά, υψηλότερες τιμές διαλυμένου οξυγόνου τείνει να οδηγήσει σε καλύτερη ικανότητα φίλτρανσης, και σε χαμηλότερο ποσοστό έμφραξης.

#### **4.3.2.4 Χαρακτηριστικά κροκίδων**

##### Μέγεθος κροκίδωσης.

Η κατανομή κροκίδωσης-μεγέθους που λαμβάνεται με τη λάσπη MBR είναι χαμηλότερη από τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται γενικά από CASP [165]. Αντίθετα στα συστήματα CAS, ο αποτελεσματικός διαχωρισμός της αιωρούμενης βιομάζας από το επεξεργασμένο νερό δεν εξαρτάται αυστηρά από τη συνάθροιση των μικροοργανισμών, και το σχηματισμό μεγάλων συσσωματώσεων. Εντούτοις, ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, η βιολογική κροκίδωση παίζει έναν κύριο ρόλο στην έκκριση EPS και το σχηματισμό του κέικ έμφραξης στην επιφάνεια μεμβρανών.

##### Υδροφοβικότητα/επιφανειακή φόρτιση.

Η άμεση επίδραση της συσσωμάτωσης της υδροφοβίας στην έμφραξη MBR είναι δύσκολο να αξιολογηθεί. Εννοιολογικά, υδροφοβικά συσσωματώματα θα οδηγούσαν στην υψηλή ροπή κροκίδωσης, τη λιγότερη έκκριση EPS, και τη χαμηλή αλληλεπίδραση με την υδρόφιλη μεμβράνη. Εντούτοις, εκθέσεις ιδιαίτερα υδροφοβικών συσσωματώσεων που φράζουν τις μεμβράνες MBR μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία. Για παράδειγμα, η υπερβολική αύξηση των νηματοειδών βακτηριδίων, που ήταν γνωστή ως αρμόδια για τη ρύπανση σε MBR, οδήγησε επίσης σε πιο υψηλά επίπεδα EPS, χαμηλότερο δυναμικό, πιο ανώμαλη μορφή συσσωματώσεων και υψηλότερη υδροφοβικότητα [166].

#### 4.3.2.5 Εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες.

Ο όρος EPS χρησιμοποιείται ως γενική και περιεκτική έννοια για τις διαφορετικές κατηγορίες μακρομορίων όπως οι πολυσακχαρίτες, οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊνικά οξέα, (φωσφόρος) λιπίδια, και άλλες πολυμερείς ενώσεις που έχουν βρεθεί στην επιφάνεια κυττάρων και στο μεσοκυττάριο διάστημα των μικροβιακών συνόλων [167]. Τα EPS είναι τα δομικά υλικά για τα μικροβιακά σύνολα όπως τα biofilms, τα συσσωματώματα, και τα υγρά αποβλήτων. Οι λειτουργίες EPS της μήτρας είναι πολλαπλάσιες και περιλαμβάνουν τη συνάθροιση των βακτηριακών κυττάρων σε συσσωματώματα και biofilms, το σχηματισμό ενός προστατευτικού εμποδίου γύρω από τα βακτηρίδια, τη διατήρηση του νερού, και την προσκόλληση στις επιφάνειες [168]. Με την ετερογενή και μεταβαλλόμενη φύση του, EPS μπορεί να διαμορφώσει μια ιδιαίτερα ενυδατωμένη μήτρα πηκτωμάτων στην οποία τα μικροβιακά κύτταρα ενσωματώνονται (Nielsen and Jahn, 1999 [169]). Επομένως, μπορούν να είναι αρμόδιοι για τη δημιουργία ενός σημαντικού εμποδίου για να διαπεράσουν τη ροή στις διαδικασίες μεμβρανών. Η σύγχρονη βιβλιογραφία είναι κορεσμένη με τις εκθέσεις που προσδιορίζουν EPS ως σημαντική παράμετρο ρύπανσης [170-173]. Αφ' ετέρου, δεδομένου ότι η EPS μήτρα παίζει έναν κύριο ρόλο στις υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικροβιακών κυττάρων και έτσι στο σχηματισμό συσσωματώματος [173], προτάθηκε ότι μια μείωση EPS στα επίπεδα μπορεί να προκαλέσει την επιδείνωση ενός συσσωματώματος και μπορεί να είναι καταστρεπτική για τις αποδόσεις MBR. Αυτό δείχνει την ύπαρξη ενός βέλτιστου EPS επιπέδου για του οποίου η δομή κροκιδώσης διατηρείται χωρίς χαρακτηρισμό της υψηλής ροπής έμφραξης. Οι Liang et al. 2007 [174] λειτούργησαν έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα σε 3 διαφορετικούς SRTs (10, 20, 40 ημέρες) και διαπίστωσαν αύξηση της συσώρευσης των SMP και παράλληλα αύξηση της έμφραξης για μικρούς SRTs. Επιπλέον συμπέραναν πως οι υδατάνθρακες αποτελούσαν το βασικό συστατικό των SMP, που ήταν υπεύθυνο για την έμφραξη. Μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των υδατανθράκων και της έμφραξης έχει αναφερθεί. Οι Drews et al. 2008 [175] εξετάζοντας τρία συστήματα MBR διαφορετικής κλίμακας το καθένα δεν διαπίστωσαν καμία συσχέτιση μεταξύ των SMP και της έμφραξης. Επίσης οι μη μόνιμες συνθήκες που επικρατούν σε αντιδραστήρες MBR, όπως η διακοπτόμενη τροφοδοσία, η μη τακτική απώλεια λάσπης, οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου έχουν προσδιοριστεί ως παράγοντες που οδηγούν σε αύξηση των SMP και σε αλλαγή στη συσχέτιση των συγκεντρώσεών τους με την έμφραξη [164]. Τα αντικρουόμενα αυτά αποτελέσματα δίνονται εξαιτίας της πολυπλοκότητας της βιολογικής επεξεργασίας, των πολλών και διαφορετικών ειδών μεμβρανών, του διαφορετικού είδους αποβλήτου, των διαφορετικών λειτουργικών συνθηκών και του διαφορετικού τρόπου με τον οποίο γίνεται η ποσοτικοποίηση της έμφραξης.

Πολλές παράμετροι συμπεριλαμβανομένης της σύνθεσης υποστρωμάτων επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά στο MBR, αλλά το SRT παραμένει πιθανώς το σημαντικότερο [176-177]. Μια λειτουργική σχέση μεταξύ της συγκεκριμένης αντίστασης, των μικτών πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLVSS), TMP, και του διαπερατού ιξώδους, και EPS θεωρείται να υπάρχει.

#### 4.3.2.6 Διαλυτά μικροβιακά προϊόντα.

Τα SMPs ορίζονται ως τα διαλυτά κυψελοειδή συστατικά που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της κυτταρικής λύσης, διασκορπίζονται μέσω της μεμβράνης κυττάρων, και χάνονται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης ή εκκρίνονται για κάποιο σκοπό [168]. Κατά τη διάρκεια της διήθησης, τα SMPs προσροφώνται στην επιφάνεια μεμβρανών, εμποδίζοντας τους πόρους μεμβρανών, ή/και διαμορφώνουν μια δομή πηκτωμάτων στην επιφάνεια μεμβρανών όπου παρέχουν μια πιθανή θρεπτική πηγή για το σχηματισμό biofilm και μια υδραυλική αντίσταση στη ροή.[156]

#### 4.3.2 Λειτουργικές συνθήκες των MBRs:

##### 4.3.2.1 Αερισμός εγκάρσιας ροής.

Από την έναρξη χρήσης των SMBR, η δημιουργία φυσαλίδων έχει οριστεί ως η στρατηγική επιλογή δημιουργίας κυκλοφορίας ροής και διατμητικών τάσεων στην επιφάνεια μεμβρανών. Ο αερισμός που χρησιμοποιείται στα συστήματα MBR έχει τρεις κύριους ρόλους: παροχή οξυγόνου στη βιομάζα, διατήρηση του ανάμικτου υγρού σε αιώρηση, και απομάκρυνση έμφραξης με σταθερό ρυθμό καθαρισμού της επιφάνειας μεμβρανών [178]. Εντούτοις, μια βέλτιστη ποσότητα αερισμού, πέρα από την οποία μια περαιτέρω αύξηση δεν έχει καμία σημαντική επίδραση στην καταστολή της έμφραξης, έχει παρατηρηθεί σε πολλές περιπτώσεις [179-182]. Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί ότι ένας πάρα πολύ έντονος ρυθμός αερισμού μπορεί να βλάψει τη δομή κροκίδωσης μειώνοντας το μέγεθός τους, απελευθερώνοντας EPS στο βιολογικό αντιδραστήρα και με αυτόν τον τρόπο επιδεινώνεται η έμφραξη.[183]

##### 4.3.2.2 Χρόνος παραμονής των στερεών.

Ο χρόνος παραμονής των στερεών (Solids Retention Time-SRT) ορίζεται ως ο λόγος των στερεών του αντιδραστήρα προς τα στερεά που αφαιρούνται από αυτόν. Ο SRT (και με αυτόν τον τρόπο η αναλογία F/M), που ελέγχει πολύ τα χαρακτηριστικά βιομάζας, θεωρείται ίσως ως η σημαντικότερη λειτουργική παράμετρος που επηρεάζει την έμφραξη στα MBRs. Η μεταβολή του SRT επιδρά σημαντικά σε ιδιότητες της βιομάζας, όπως η συγκέντρωση των MLSS, το μέγεθος των βιοκροκίδων, καθώς και η συγκέντρωση των EPS και SMP. Οι πολύ χαμηλοί SRTs (<2 ημέρες) ευνοούν την έμφραξη. Οι Trussell et al. 2006 [184] παρατήρησαν πως ο ρυθμός έμφραξης αυξήθηκε σχεδόν 10 φορές όταν το SRT μειώθηκε από τις 10 στις 2 ημέρες. Εφόσον όμως βασικό πλεονέκτημα των MBR είναι η λειτουργία σε μεγάλους SRTs (>15 ημέρες) οι περισσότερες έρευνες έχουν στραφεί σε τέτοιους χρόνους, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της περίσσειας ιλύος [185]. Από την άλλη οι μελέτες που αναφέρουν λειτουργία συστήματος MBR σε άπειρο SRT (χωρίς απόρριψη ιλύος) είναι συνήθως εργαστηριακής κλίμακας, χρησιμοποιούν συνθετικό απόβλητο (ή προεπεξεργασμένο απόβλητο [186-187] και ως εκ τούτου δεν λαμβάνουν υπόψη τη συσσώρευση αδρανούς υλικού στον αντιδραστήρα. Η συνεχής συσσώρευση στον MBR μη βιοδιασπώμενου υλικού, αναμφισβήτητα οδηγεί σε έμφραξη της μονάδας των μεμβρανών. Επιπλέον σε πολύ υψηλούς SRT αυξάνεται το ιξώδες και έτσι δυσχεραίνεται ο αερισμός της βιομάζας. Εξετάζοντας τα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας πέρα από τη συμβατική διαδικασία ενεργών αποβλήτων (CASP), τα πρώτα MBRs συνήθως λειτουργούσαν σε πολύ μακρά SRTs για να ελαχιστοποιήσουν την υπερβολική λάσπη [187-189] αλλά αντίθετα από τις εργαστηριακής κλίμακας μελέτες που χρησιμοποιούν την απλούστερη συνθετική τροφή, η προοδευτική συσσώρευση των μη βιοδιασπώμενων υλικών (όπως η τρίχα και η ίνα) σε ένα MBR που ταίριζεται με τα πραγματικά λύματα οδηγεί σίγουρα στην έμφραξη συστημάτων μεμβρανών [190]). Η λειτουργία ενός MBR σε υψηλότερο SRT οδηγεί αναπόφευκτα στην αύξηση της συγκέντρωσης MLSS (Zhang et al., 2006c [191]). Η αύξηση στην ένταση αερισμού για να διατηρήσει τα υψηλά επίπεδα MLSS σε εκκρεμότητα και να διατηρήσει την κατάλληλη οξυγόνωση μπορεί να μην είναι μια βιώσιμη επιλογή για τη διαδικασία επεξεργασίας. Σε αυτό το σενάριο, η αυξανόμενη διατμητική τάση που παράχθηκε στην έμφραξη θα μπορούσε να προκαλέσει αλλοίωση στις βιοκροκιδώσεις, καθώς επίσης και κυτταρική λύση και ενισχυμένη έκκριση EPS, και να οδηγήσει στη μοιραία έμφραξη. Από την άλλη πλευρά, σε άπειρο SRT, το μεγαλύτερο μέρος του υποστρώματος καταναλώνεται για να εξασφαλίσει τις ανάγκες συντήρησης και τη σύνθεση των απαραίτητων δομών. Η πολύ χαμηλή προφανής καθαρή δημιουργία βιομάζας που παρατηρείται μπορεί να εξηγήσει τη χαμηλή ροπή ρύπανσης που παρατηρείται για την υψηλή λειτουργία SRT σε ορισμένες μελέτες (Orantes et al., 2004 [192]). Είναι πιθανό ότι υπάρχει ένα βέλτιστο SRT, μεταξύ της υψηλής τάσης ρύπανσης σε πολύ χαμηλής λειτουργίας SRT και της υψηλής αναστολής ιξώδους, επικρατούσας για πολύ μακρό SRT.

### 4.3.2.3 Ασταθής λειτουργία.

Στις πρακτικές εφαρμογές, οι ασταθείς συνθήκες όπως οι παραλλαγές στις συνθήκες λειτουργίας (ροή εισαγωγής/HRT και οργανικό φορτίο) και οι μεταβολές στην παροχή οξυγόνου θα μπορούσαν να εμφανιστούν τακτικά [193]. Η αρχική φάση μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως ασταθής λειτουργία και στοιχεία που συλλέγονται προτού να μπορέσει να γίνει η σταθεροποίηση βιομάζας (συμπεριλαμβανομένης της απαραίτητης περιόδου να φθάσει στον εγκλιματισμό) μπορούν να βοηθήσουν στον σχεδιασμό των MBRs (Cho et al., 2005).

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time-HRT) αποτελεί το χρόνο παραμονής των λυμάτων στον αντιδραστήρα.

Ο HRT αποτελεί μια λειτουργική παράμετρο που πρέπει να επιλέγεται κατάλληλα, ώστε να υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ του κόστους και της αποδοτικότητας που επιτυγχάνει ένα σύστημα MBR.

Η πλειοψηφία των ερευνητικών αναφορών καταλήγει στο συμπέρασμα πως η μείωση του HRT οδηγεί σε αύξηση της έμφραξης των μεμβρανών. Οι Gao et al. 2012 [194] λειτούργησαν έναν εργαστηριακής κλίμακας MBR τροφοδοτούμενο με αστικό απόβλητο σε 4 διαφορετικά HRTs (8h, 4h, 6h, 2,5 h) και συμπέραναν αύξηση της αντίστασης στη διήθηση 3 φορές όταν ο HRT μειώθηκε από 8h στις 2,5h και μεγαλύτερο ρυθμό έμφραξης στα μικρά HRTs. Οι Hong et al. 2012 λειτούργησαν έναν εργαστηριακό εμβαπτιζόμενο αντιδραστήρα κοίλων ινών σε 4 διαφορετικούς HRTs (4h, 2h, 1,3h, 1h) και συμπέραναν πως ο χαμηλότερος HRT οδήγησε σε μεγαλύτερο ρυθμό αύξησης της διαμεμβρανικής πίεσης και συνεπώς αύξηση της έμφραξης. Οι Chae et al. 2006 [195] λειτούργησαν έναν MBR πιλοτικής κλίμακας σε διαφορετικούς HRTs και συμπέραναν πως όταν ο HRT μειώθηκε από τις 10 στις 4h, παρατηρήθηκε αύξηση των EPS και αύξηση της έμφραξης. Οι Viero et al. 2007 [196] χρησιμοποίησαν έναν εμβαπτιζόμενο MBR τροφοδοτούμενο με συνθετικό απόβλητο και εξέτασαν την επίδραση διαφορετικών HRTs (2-5h) στην αποδοτικότητα του αντιδραστήρα. Κατέληξαν πως η λειτουργία σε χαμηλούς HRTs δεν έχει καμία επίδραση στην απομάκρυνση οργανικού υλικού και στη γενικότερη αποδοτικότητα του αντιδραστήρα. Όμως τα συνθετικά απόβλητα περιέχουν εύκολα βιοαποδομήσιμες ενώσεις, με αποτέλεσμα ο HRT να μην παίζει σημαντικό ρόλο στην αποδοτικότητα του συστήματος. Όταν το ίδιο σύστημα MBR χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία ενός πιο σύνθετου αποβλήτου (π.χ. από διυλιστήριο πετρελαίου), ακόμη και μια μικρή αλλαγή στον HRT επηρεάζει την αποδοτικότητα του συστήματος. Τέτοια συστήματα απαιτούν συνήθως υψηλούς HRT, ώστε να μεγιστοποιηθεί η αποδοτικότητά τους.

#### Η κρίσιμη ροή

Ως μια από τις λειτουργικές συνθήκες εξετάζεται και η «κρίσιμη ροή». Οι Field et al. εισήγαγαν την έννοια της «κρίσιμης ροής» με τεχνολογία μεμβράνης. Έτσι ορίζεται μία ροή διηθήματος κάτω από μια κρίσιμη τιμή όπου συμβαίνει μη αναστρέψιμη ρύπανση. Η κρίσιμη ροή καθορίζεται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των υδρο-δυναμικών δυνάμεων (π.χ. ταχύτητα εγκάρσιας ροής), της διαμεμβρανικής πίεσης, της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών τροφοδοσίας και της επιφάνειας της μεμβράνης.

Η υπόθεση της κρίσιμη ροής αποδέχεται ότι κατά την εκκίνηση υπάρχει μια ροή κάτω από την οποία δεν παρατηρείται μείωση της ροής με το χρόνο. Σε μεταγενέστερες αναφορές, η έννοια βελτιώθηκε περαιτέρω, όπου οι αναφορές εστιάζονται περισσότερο στη ροή αντίστασης της μεμβράνης. Αυτό είχε επίσης ως αποτέλεσμα τον ορισμό της «ισχυρής μορφής κρίσιμης ροής» και «ασθενούς μορφής της κρίσιμης ροής». Στο πρώτο ορισμό μια "ισχυρή μορφή" κρίσιμης ροής υφίσταται εάν η ροή ενός αιωρήματος είναι



πανομοιότυπη με τη ροή του καθαρού νερού στην ίδια διαμεμβρανική πίεση. Στον δεύτερο ορισμό μια "ασθενής μορφή" της κρίσιμης ροής υφίσταται εάν η σχέση μεταξύ της πίεσης και της ροής διήθησης είναι γραμμική, αλλά η κλίση της γραμμής διαφέρει από εκείνη για καθαρό νερό.

Στις μέρες μας, κατά το σχεδιασμό και τη λειτουργία, στη μικρο-υπερδιήθηση, υπάρχει μια ισχυρή έμφαση σχετικά με την αποφυγή αντίστασης στην αύξηση της μεμβράνης. Σχεδόν όλες οι τοποθετήσεις μεμβρανών στην επεξεργασία του νερού έχουν σχεδιαστεί με βάση "σταθερή ροή» και χρησιμοποιώντας μια διαμεμβρανική πίεση η οποία είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη.

Αυτή η μέθοδος λειτουργίας έχει γίνει επίσης το "πρότυπο" για τους βιο-αντιδραστήρες μεμβρανών (MBR). Με οποιοδήποτε τρόπο το φαινόμενο ή η διαδικασία περιγράφεται (κρίσιμη ροή, περιορισμένη ροή, χαμηλή πίεση), όλα οδηγούν στο να κρατήσουν την αντίσταση της μεμβράνης όσο χαμηλότερα γίνεται.

Η πιο κοινή μέθοδος για την μέτρηση της κρίσιμης ροής σε ορισμένες συνθήκες (τροφοδοσία, συγκέντρωση, εγκάρσια ροή) είναι η λειτουργία διήθησης σταθερής ροής. Η διαδρομή ξεκινά σε χαμηλή καθορισμένη ροή κατά την οποία μετράται η διαμεμβρανική πίεση (TMP). Με βήμα-βήμα αύξηση στην ροή καταγράφεται και η αντίστοιχη αύξηση του TMP. Η ροή στην οποία καταγράφεται μια δυσανάλογη αύξηση των TMP ονομάζεται «κρίσιμη ροή».

Μια βελτιωμένη μέθοδος ροής-βήματος για τον προσδιορισμό της κρίσιμης ροής και της μη αναστρέψιμης κρίσιμης ροής αναπτύχθηκε από το Πανεπιστήμιο του Twente και Wetsus.

Η κρίσιμη ροή για μη αναστρεψιμότητα ορίζεται ως η ροή όπου η ρύπανση δεν μπορεί να αφαιρεθεί από τις ενδιάμεσες φυσικές τεχνικές καθαρισμού όπως η χαλάρωση (διακοπή διαπερατότητας) και η αντίστροφη πλύση. Στην περίπτωση αυτή, μη αναστρέψιμη έμφραξη έχει λάβει χώρα (συμπύεση του στρώματος κέικ, μπλοκάρισμα πόρου και/ή συγκέντρωση gel).

#### Ρύθμιση διαμεμβρανικής πίεσης (TMP)

Η επιρροή του TMP σε συνθήκες ρύπανσης έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές σε πολλές διαφορετικές συνθήκες τροφοδοσίας. Γενικά όπως συζητήθηκε νωρίτερα, η αύξηση του TMP αυξάνει την ροή διηθήματος γραμμικά φθάνοντας τελικά σε μια περιοριστική τιμή.

Η περιοχή περιοριστικής ροής έχει αναλυθεί με πολλές θεωρίες που προτείνονται, συμπεριλαμβανομένου του μοντέλου στρώματος γέλης καθώς και με τροποποιημένα μοντέλα της οσμωτικής πίεσης όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Οι Barros et al. 2003 έδειξαν ότι οι διακυμάνσεις της ροής σε UF διεργασία για χυμούς ανανά ήταν ανεξάρτητες από το TMP, παραλλαγή που υποδηλώνει ότι λειτουργούσαν εντός της περιοχής περιορισμού της ροής. Αν και οι Vladisavljevic et al. 2003 διαπίστωσαν ότι αυξάνοντας το TMP σε UF διεργασία για χυμούς μήλου γενικά είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση στην ροή διαπερατότητας σε μία βέλτιστη τιμή, ακολουθούμενη από μια μείωση στην ροή διηθήματος που αυξήθηκε μετά από περαιτέρω αύξηση του TMP. Οι Brujin et al. 2002 [197] εκτελώντας εγκάρσια ροή με UF χυμό μήλου, έδειξαν ότι η αύξηση TMP μείωσε τη ροή διηθήματος, καταδεικνύοντας ότι μετά από αυτό η βέλτιστη περιοχή του περιορισμού της ροής μπορεί να επιφέρει επιζήμια ροή που προκλήθηκε από περαιτέρω αύξηση TMP.

#### Ταχύτητα εγκάρσιας ροής (CFV)

Γενικά στη βιομηχανία μεμβρανών η διήθηση διεξάγεται σε υψηλή ταχύτητα εγκάρσιας ροής προκαλώντας τυρβώδη ροή που μειώνει το σχηματισμό της συγκέντρωσης πόλωσης. Αυτό έχει αποδειχθεί από πολλούς συγγραφείς συμπεριλαμβανομένων των Vladisavljevic et al. 2003 και Brujin et al. 2002 [197] που παρατήρησαν με την διεργασία UF σε χυμό μήλου ότι η βέλτιστη ροή και ελάχιστη ρύπανση παρατηρήθηκε με υψηλή εφαπτομενική ροή σε όλη την επιφάνεια της μεμβράνης. Οι Todisco et al. 2002 [198] διαπίστωσαν

επίσης ότι ελάχιστες αντιστάσεις ρύπανσης παρατηρήθηκαν με σημαντική μείωση στην απόρριψη των πολυφαινολών από κεραμικές μεμβράνες καθώς το CFV αυξανόταν, και η παρατήρηση αυτή ενισχύθηκε σε υψηλότερες TMP. Το αντίθετο παρατηρήθηκε από Pradanos κ.ά. 1995 [199], όπου αν και η ροή αυξήθηκε με CFV, η απόρριψη αυξήθηκε επίσης. Αυτή η παρατήρηση ενισχύθηκε σε υψηλότερες πιέσεις. Παρόλο που φαίνεται ότι αυξάνοντας το CFV, αυξάνει τη συνολική διαπερατότητα της μεμβράνης, η αυξημένη κατανάλωση ενέργειας πρέπει να εξετάζεται όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της όλης διαδικασίας.

#### Συγκέντρωση ρύπανσης

Η συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας μπορεί να επηρεάσει τη δυναμική του όλου συστήματος. Η ωσμωτική πίεση είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης και του ιξώδους και μπορεί να αλλάξει σημαντικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, και συνήθως αυξάνεται. Οι Iritani et al. 1995 [200], Yeh et al. 2003 [201] έχουν αποδείξει ότι καθώς η συγκέντρωση ρύπανσης αυξάνεται, η διαπερατότητα της μεμβράνης μειώνεται υποδηλώνοντας την ποσότητα της ρύπανσης της μεμβράνης ή η πόλωση συγκέντρωσης είναι πιο σημαντική σε αυτές τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Έχει αναφερθεί από τους Marshall et al. 1993 [202] ότι, όσον αφορά την επιφανειακή ρύπανση, η αύξηση της ρύπανσης, αυξάνει τη συγκέντρωση αναστρέψιμης ρύπανσης πιο πολύ από την μη αναστρέψιμη, αν και η ρύπανση μέσα στους πόρους είναι ο πιο κυρίαρχος μηχανισμός της ρύπανσης των μεμβρανών.

#### Προεπεξεργασία τροφοδοσίας (pH, ιοντική ισχύς, δισθενή κατιόντα)

Η προεπεξεργασία του διαλύματος τροφοδοσίας μπορεί να προκαλέσει μεγάλες διαφορές στη ροή και τη μετάδοση. Το pH έχει αποδειχθεί να επηρεάζει τα διαλύματα που περιέχουν πρωτεΐνη, όπου η έλλειψη καθαρού φορτίου στο ηλεκτρικό σημείο (iso electric point IEP) προκαλεί κάποιες ενδιαφέρουσες αλλαγές. Πολλοί συγγραφείς, συμπεριλαμβανομένων των Iritani κ.ά. 1995 [200], Persson et al. 2003 [203] έχουν αναφέρει μείωση ροής στο IEP. Οι λόγοι για αυτό είναι ότι η πρωτεΐνη δεν φέρει καθαρό φορτίο στο IEP και μπορεί ως εκ τούτου να πάρει πιο κοντά συγκεντρωμένη πόλωση συγκέντρωσης οριακού στρώματος, και επομένως να εναποθέσουν οι ίδιοι εύκολα στην επιφάνεια της μεμβράνης και εντός των πόρων. Οι Turker και το Hubble το 1987 επιβεβαίωσαν με μεθόδους πρωτεϊνικής προσρόφησης ότι η αυξημένη προσρόφηση παρατηρείται στο IEP. Αποτελεί πλεονέκτημα η προεπεξεργασία της τροφοδοσίας έτσι ώστε το διάλυμα να είναι πάνω ή κάτω από το IEP, παρέχοντας μια τροφοδοσία που δεν είναι υποβαθμισμένη ή μετουσιωμένη. Οι Persson et al. 2003 [203] παρουσίασαν την απόρριψη του BSA σε διαφορετικές τιμές pH και διαπίστωσαν ότι η αύξηση του pH πάνω από το IEP αυξήθηκε σημαντικά σε σύγκριση με τη μείωση μέσα στο IEP καθώς προχωρούσε και η ροή μειώθηκε, αλλά όχι τόσο πολύ όσο στο IEP. Όταν το pH μειώθηκε κάτω από την απόρριψη του IEP, αυξήθηκε προς το τέλος της διαδρομής, αλλά η ροή αυξήθηκε αρχικά, αλλά στη συνέχεια μειωνόταν με το χρόνο. Αυτό αποδεικνύει ότι υπήρχε αυξημένη συσσωμάτωση σε υψηλότερο pH από χαμηλότερο pH λόγω του μεγαλύτερου ιονισμού των ελεύθερων ομάδων θειόλης που είναι υπεύθυνες για τη συσσωμάτωση. Η διακύμανση του pH έχει επίσης πραγματοποιηθεί με φυσική οργανική ύλη κατά τη διάρκεια διαχωρισμού αντίστροφης όσμωσης από τους Lee και Elimelech 2006 [151]. Ανακάλυψαν ότι το pH είχε σημαντική επίδραση στη διήθηση με αυξημένη ροή μείωσης και την αύξηση της ρύπανσης - μεμβράνης προσκόλλησης (Διεπιφανειακές μετρήσεις ισχύος χρησιμοποιώντας AFM) σε χαμηλότερο pH. Σε υψηλότερα pH του 6.0 και 9.0 οι καρβοξυλικές ομάδες της φυσικής οργανικής ύλης ήταν σχεδόν εντελώς χωρίς πρωτεΐνες και έτσι αρνητικά φορτισμένες. Αυτό σήμαινε ότι οι αλληλεπιδράσεις μειώθηκαν λόγω ηλεκτροστατικής απώθησης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε pH 3.0 οι ρυπαντές ήταν αφόρτιστοι και θα μπορούσαν κατά συνέπεια να δεσμεύονται εύκολα αυξάνοντας το στρώμα ρύπανσης επί της επιφάνειας της μεμβράνης, προκαλώντας αυξημένη πτώση ροής [204].

Παραλλαγές στην ιοντική ισχύ της τροφοδοσίας μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την κolloειδή ρύπανση. Οι Singh and Song 2005 [12] κατέδειξαν ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος του νερού τροφοδοσίας

με χρήση NaCl, αύξησε τη δυναμική ρύπανσης των κολλοειδών οξειδίου του πυριτίου σε διάλυμα κατά τη διάρκεια της υπερδιήθησης σημαντικά. Μια αύξηση 10-fold σε ιοντική ισχύ από 0.001 – 0.01 M για μια δεδομένη συγκέντρωση τροφοδοσίας είχε το ίδιο ρυπαντικό αποτέλεσμα στη μεμβράνη όπως ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης τροφοδοσίας. Οι Persson et al. 2003 [203] ερεύνησαν εγκάρσια ροή μικροδιήθησης του BSA επιδεικνύοντας αυξημένη ιοντική ισχύ (χρησιμοποιώντας τροποποιημένο NaCl) και σημαντικά μειωμένη ρύπανση και αυξημένη ροή μετάδοσης του BSA. Τα μόρια πρωτεΐνης ήταν «θωρακισμένα» το ένα από το άλλο και το κέικ διήθησης με επιπλέον ιόντα σε διάλυμα, κάτι το οποίο προκάλεσε τα μόρια πρωτεΐνης για να ενεργούν εάν ήταν αφόρτιστα αυξάνοντας τη μετάδοση BSA. Παρά το γεγονός ότι, οι Li και Elimelech 2004 διαπίστωσαν ότι η ιοντική ισχύς δεν είχε καμία επίδραση στη φυσική διήθηση της οργανικής ύλης μέσω μιας μεμβράνης νανοδιήθησης. Θα διερευνηθεί πτώση ροής διηθήματος σε 10 και 100 mM διαλυμάτων τροφοδοσίας που τροποποιούνται χρησιμοποιώντας NaCl. Μια μελέτη φιλτράροντας την ίδια φυσική οργανική ύλη έγινε με μια μεμβράνη RO από τους Lee και Elimelech 2006 [204]. Εκτελείται μια πιο ουσιαστική μελέτη που διερεύνησε ποικίλες ιοντικές δυνάμεις χρησιμοποιώντας 10, 30, 50 και 100 mM διαλύματα τροποποιημένα με NaCl επίσης. Μετρήσεις της πτώσης ροής κατέδειξαν ότι η αυξημένη ιοντική ισχύ με μειωμένη ροή ( $19 \mu \text{ms}^{-1}$  σε 10 mM έως  $17 \mu \text{ms}^{-1}$  στα 100mM) και αυξημένη προσκόλληση ρυπαντών (μετρήσεις διεπιφανειακών δυνάμεων χρησιμοποιώντας AFM). Αυξημένη ιοντική ισχύς πιστεύεται να συμπιέζει το ηλεκτρικό διπλό στρώμα γύρω από το φορτισμένη οργανική ύλη, η οποία θα μείωνε ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ της οργανικής ύλης και της επιφάνειας της μεμβράνης. Ωστόσο, οι αλλαγές στο pH βρέθηκαν σε αυτή τη μελέτη να έχουν μια πιο ουσιαστική επίδραση στις μετρήσεις προσκόλλησης από την ιοντική ισχύ. Η μείωση του pH σε 3,0, (όπου οι ρυπαντές ήταν ουδέτερα φορτισμένοι) υπερδιπλασίασε την προσκόλληση της φυσικής οργανικής ύλης σε σχέση με την μέγιστη ιοντική ισχύ. Αυτό υποδηλώνει ότι η εξουδετέρωση του φορτίου της φυσικής οργανικής ύλης έχει μια πιο σημαντική επιρροή στους ρυπαντές και στις προσκολλήσεις ρυπαντών στη μεμβράνη από ιοντική δύναμη.

#### 4.4 Έλεγχος της ρύπανσης μεμβρανών

##### Παράμετροι στον έλεγχο της ρύπανσης μεμβρανών

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων της ρύπανσης περιπλέκουν την έννοια της ρύπανσης των μεμβρανών σε συστήματα βιοαντιδραστήρων και συνεπώς είναι ζωτικής σημασίας για την μεμβράνη και το σύστημα επεξεργασίας να υπάρχει μια αντίληψη των βιολογικών, χημικών, και φυσικών φαινομένων που εμφανίζονται στα MBR, προκειμένου να αξιολογηθούν η τάση και οι μηχανισμοί της ρύπανσης ώστε να βρεθούν λύσεις για να την μετριάσουμε.

Η ρύπανση της μεμβράνης αυξάνεται όσο αυξάνεται η ροή του συστήματος έτσι λοιπόν θα έπρεπε σε όλες τις διαδικασίες διαχωρισμού η ροή λειτουργίας να είναι μόνιμα κάτω από την κρίσιμη ροή για να μειώσουμε και τον ρυθμό ρύπανσης της μεμβράνης και η συσσώρευση των σωματιδίων στην περιοχή των μεμβρανών να προληφθεί αποτελεσματικά. Παρόλαυτα ακόμα και όταν ένα σύστημα MBR λειτουργεί κάτω από την κρίσιμη ροή τότε η διαπερατότητα της μεμβράνης μειώνεται με το χρόνο, λόγω των φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων των υλικών μεμβράνης. Ακολουθεί αναλυτικά εξήγηση στο παραπάνω φαινόμενο.

Οι τύποι της ρύπανσης των μεμβρανών είναι τρεις, α) αποσπώμενη, β) μη αποσπώμενη και γ) μη αναστρέψιμη.

**Η αποσπώμενη** ρύπανση μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί με φυσικό καθαρισμό. **Η μη αποσπώμενη** ρύπανση χρειάζεται για την εξάλειψη της χημικός καθαρισμός και τέλος **η μη αναστρέψιμη** έμφραξη είναι μόνιμη ρύπανση που δεν μπορεί να αφαιρεθεί με καμία προσέγγιση. (Οι τύποι των καθαρισμών αναλύονται παρακάτω στο παρόν κεφάλαιο).

Ο έλεγχος της ρύπανσης περιορίζεται σε πέντε κύριες στρατηγικές όσων αφορά τα συστήματα MBRs πλήρους κλίμακας [205].

- Εφαρμογή κατάλληλης προ επεξεργασίας στην εισερχόμενη ροή
- Χρησιμοποίηση κατάλληλων φυσικών ή χημικών πρωτοκόλλων καθαρισμού
- Μείωση την ροής
- Αύξηση του αέρα καθαρισμού μεμβρανών
- Χημική και βιοχημική τροποποίηση του ανάμικτου υγρού.

#### **4.4.1 Προεπεξεργασία**

Τα συστήματα MBR αντικαθιστούν αποτελεσματικά την πρωτοβάθμια καθίζηση, την βιοεπεξεργασία, τον διαχωρισμό στερεού-υγρού δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, και παρουσιάζουν μία εκροή υψηλής ποιότητας, παρόλαυτα μια κλασική εσχάρα 6 mm είναι συνήθως ανεπαρκής για ένα σύστημα MBR. Τέτοιες εσχάρες αυξάνουν τον κίνδυνο έμφραξης των μονάδων μεμβρανών κυρίως από τρίχες οι οποίες βρίσκονται στα αστικά λύματα, τα την μείωση της έμφραξης.

#### **4.4.2 Φυσικός Καθαρισμός**

Ο φυσικός καθαρισμός επιτυγχάνεται κανονικά σε ένα MBR είτε κάνοντας αντίστροφη πλύση είτε χαλάρωση. Στην ουσία πραγματοποιούμε πλύση της διήθησης, συνεχίζοντας παράλληλα και τον καθαρισμό της μεμβράνης με αερισμό. Οι βασικές παράμετροι του φυσικού καθαρισμού είναι η διάρκεια και η συχνότητα, καθώς αυτά καθορίζουν την περίοδο λειτουργίας. Για την αντίστροφη πλύση, μια άλλη βασική παράμετρος είναι η παροχή του υγρού της αντίστροφης πλύσης, η οποία γενικά είναι 1-3 φορές η παροχή λειτουργίας και καθορίζεται από την πίεση που αναπτύσσεται κατά την αντίστροφη πλύση.

#### **4.4.3 Χημικός Καθαρισμός**

Για την απομάκρυνση της "μη αναστρέψιμης" ρύπανσης ο φυσικός καθαρισμός συμπληρώνεται με χημικό καθαρισμό. Οι συνδυασμοί που χρησιμοποιούνται για τον χημικό καθαρισμό δίνονται ακολούθως:

Ο χημικός καθαρισμός διεξάγεται με ανόργανα ή οργανικά οξέα, καυστική σόδα ή υποχλωριώδες νάτριο, και μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε εντός μονάδας είτε εκτός μονάδας. Εναλλακτικά, μια χαμηλή συγκέντρωση χημικού καθαριστικού μπορεί να προστεθεί στο νερό της αντίστροφης πλύσης για να παραγάγει μία χημικά ενισχυμένη αντίστροφη πλύση. Καθώς η ανόργανη ρύπανση μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή μη αποσπώμενη ρύπανση, ο χημικός καθαρισμός είναι πιο αποτελεσματικός από το φυσικό καθαρισμό στην απομάκρυνση των ανόργανων καθιζήσεων. Χημικά καθαριστικά όπως το κιτρικό οξύ και το EDTA μπορούν να αφαιρέσουν αποτελεσματικά ανόργανες ενώσεις από την επιφάνεια της μεμβράνης. Το EDTA μπορεί να αποτελέσει ένα ισχυρό σύμπλοκο με  $Ca^{2+}$ , και τα βιοπολυμερή που συνδέονται με ιόντα  $Ca^{2+}$ .

Κατά καιρούς έχουν δημοσιευτεί ορισμένες επιστημονικές μελέτες οι οποίες αναφέρουν επιπτώσεις του χημικού καθαρισμού στα συστήματα MBR, όπως π.χ. στην μικροβιακή κοινότητα [206] αλλά δεν υπήρξε καμία συστηματική μελέτη που να συγκρίνει την αποτελεσματικότητα των αντιδραστηρίων καθαρισμού ή των συνθηκών καθαρισμού για την ανάκτηση της διαπερατότητας. Μερικά πειράματα με ενίσχυση καθαρισμού, όπως π.χ. συνδυαστικής χρήσης υπερήχων [207] έχουν διεξαχθεί, όμως ενώ ο καθαρισμός υπερήχων μπορεί αναμφίβολα να ενισχύσει την ανάκτηση ροής, δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε πόσιμο νερό δείχνουν ότι μπορεί να οδηγήσει σε αρνητικές επιπτώσεις για την ακεραιότητα της μεμβράνης [208].

#### 4.4.4 Μείωση ανοιγμένης ροής διήθησης (flux)

Ένας άλλος τρόπος να αυξήσουμε τον χρόνο ζωής της μεμβράνης μειώνοντας την ρύπανση της είναι να μειώσουμε της ροή διήθησης της, αλλά προφανώς επηρεάζει άμεσα το κόστος του συστήματος μας καθώς μειώνεται το παραγόμενο προϊόν.

#### 4.4.5 Αύξηση αερισμού

Η παρεμπόδιση του βιοφίλμ που δημιουργείται στην επιφάνεια της μεμβράνης και μειώνει τόσο την ροή διήθησης αλλά αυξάνει και την ρύπανση της μεμβράνης μπορεί να παρεμποδιστεί από την αύξηση του παρεχόμενου αερισμού. Το παραπάνω ωστόσο έχει συνήθως μεγάλο ενεργειακό κόστος. Μεγάλη προσοχή έχει επικεντρωθεί στην εμπορική ανάπτυξη αποτελεσματικών και αποδοτικών συστημάτων αερισμού για τη μείωση της ζήτησης αερισμού. Η χρήση των ομοιόμορφα κατανεμημένων λεπτών φυσαλίδων έχει αποδειχθεί ότι παρέχει μεγαλύτερη διάχυση και χαμηλότερη αντίσταση σε σύγκριση με ένα αερισμό χοντρών φυσαλίδων σε παρόμοια ποσοστά αερισμού. Χρήση ενός μεταβλητού ρυθμού αερισμού για να αυξηθεί η ροή κατά τη διάρκεια των φορτίων αιχμής έχει αναφερθεί για βραχυπρόθεσμες δοκιμές [209].

#### 4.4.6 Χημικά και βιοχημικά τροποποιημένο ανάμεικτο υγρό

Τέλος, η ποιότητα της βιομάζας μπορεί να ελέγχεται βιοχημικά, μέσω προσαρμογής της SRT, ή χημικά. Στην πράξη, το SRT σπάνια επιλέγεται βάσει των ελέγχου συγκέντρωσης ρυπαντών. Αντί αυτού, η τιμή- στόχος είναι σχεδόν πάντοτε βασισμένη στην τάση για έμφραξη του συστήματος μεμβρανών και την απόδοση αερισμού της βιομάζας. Ωστόσο, μελέτες έχουν δείξει ότι ένας μικρός βαθμός ελέγχου ρύπανσης μπορεί να επιτευχθεί μέσω της προσθήκης χημικών ουσιών όπως κροκιδωτικών, προσροφητικούς παράγοντες και ενισχυτές απόδοσης της μεμβράνης.

#### 4.4.7 Παράμετροι στον έλεγχο της ρύπανσης μεμβρανών

Όπως προαναφέρθηκε ο έλεγχος της ρύπανσης των μεμβρανών και η εξοικονόμηση ενέργειας είναι τα βασικά θέματα στη λειτουργία MBR. Οι περισσότερες δημοσιεύσεις στη βιβλιογραφία που αφορούν ευρεσιτεχνίες, που περιγράφουν την ανάπτυξη και εφαρμογή προηγμένων συστημάτων ελέγχου για τη βελτιστοποίηση των MBR, είναι επικεντρωμένες κυρίως στη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας. Η επισκόπηση της πρόσφατης τεχνολογίας γίνεται με σύντομη παρουσία των διαφόρων συστημάτων ελέγχου, συναρτήσει των μεταβλητών που χρησιμοποιούνται, του τύπου αυτομάτου ρύθμισης και των ελεγχόμενων μεταβλητών που χρησιμοποιήθηκαν, έτσι πρέπει να ελέγχονται οι παρακάτω παράμετροι για να πετύχουμε το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα:

- αέρας καθαρισμού
- κύκλος διήθησης,
- ανοιγμένη παροχής
- έλεγχος δοσολογίας
- συχνότητα χημικού καθαρισμού
- έλεγχο απομάκρυνσης θρεπτικών .

#### **4.4.7.1 Έλεγχος αέρα καθαρισμού**

Ο καθαρισμός με αέρα είναι σήμερα ο βασικός παράγοντας στον έλεγχο της ρύπανσης αλλά και στις ενεργειακές απαιτήσεις. Μπορεί να τροποποιηθεί υπό την έννοια της παροχής και της συχνότητας αερισμού, ή των κύκλων αερισμού. [210]

Ο συγκεκριμένος τρόπος ελέγχου της ρύπανσης είναι αυτός που οι περισσότερες εταιρίες και κατασκευαστές μεμβρανών εστιάζουν και προσπαθούν με διάφορες ευρεσιτεχνίες και πειραματικές διαδικασίες να παράγουν προϊόντα εξελιγμένα και με καλές αποδόσεις. Κάποιες από τις συγκεκριμένες ευρεσιτεχνίες αναφέρονται παρακάτω.

Ο Δημητρίου κ.ά.. (2006), από την ITT Manufacturing Enterprises Inc., έχει αναπτύξει ένα σύστημα ελέγχου ανοικτού βρόχου για έναν αντιδραστήρα διακοπτόμενης λειτουργίας που περιλαμβάνει ένα βιοαντιδραστήρα και ένα τμήμα διήθησης μεμβρανών, όπου ο αέρας παρέχεται μόνο κατά τη διάρκεια αντίστροφης πλύσης και όχι κατά τη διάρκεια διήθησης.

#### **4.4.7.2 Έλεγχος διάρκειας κύκλων διήθησης**

Ο έλεγχος της διαδικασίας διήθησης επιχειρείται μέσω της ρύθμισης της διάρκειας της αντίστροφης πλύσης, της έναρξης της αντίστροφης πλύσης, της έναρξης χαλάρωσης, και της διάρκειας της διαπερατότητας.

#### **4.4.7.3 Έλεγχος ανοιγμένης ροής διήθησης.**

Οι Busch et al [213] και οι Ginzburg κ.ά.. [212] έχουν αναπτύξει συστήματα ελέγχου που βασίζονται στον έλεγχο αντίστασης, η οποία, μεταξύ πολλών άλλων χαρακτηριστικών, ρυθμίζουν τις ροές διήθησης και αντίστροφης πλύσης.

Ένα άλλο μέρος του ελέγχου με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τον Kruger είναι ένα σύστημα που βασίζεται στην υπόθεση ότι όταν η ροή του διηθήματος μειώνεται, ο ρυθμός ρύπανσης θα μειωθεί. Το TMP και οι παραλλαγές του σε μία επιλεγμένη χρονική περίοδο (που μπορεί να είναι μεταξύ δύο μοναδικών σημείων σε ένα κύκλο διαπερατότητας ή δύο σημείων σε δύο ή περισσότερους κύκλους διαπερατότητας) χρησιμοποιούνται ως μεταβλητές ελέγχου. Επιπλέον, η στάθμη στη δεξαμενή μεμβρανών παρακολουθείται και συγκρίνεται με τη μέγιστη και ελάχιστη όπως αυτή έχει οριστεί στο σύστημα, και με βάση τα αποτελέσματα της σύγκρισης η παροχή διήθησης μπορεί να μεταβάλλεται [214]

#### **4.4.7.4 Έλεγχος δοσολογίας προσθέτων**

Η δοσολογία ενισχυτή ροής είναι ένα άλλο στοιχείο που αναφέρεται στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας της VITO, αλλά και πάλι αυτό δεν φαίνεται να έχει επικυρωθεί σε πιλοτική ή πλήρη κλίμακα.

Η Degremont [215] έχει κατοχυρώσει με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας μια μέθοδο για τη βέλτιστη διαχείριση της μονάδας διήθησης με μεμβράνες βασιζόμενες στην έγχυση κροκιδωτικών όταν η διαπερατότητα της μεμβράνης (εξομαλυμένη στους 20°C) γίνεται μικρότερη από μία τιμή που έχει καθοριστεί από τον χειριστή του συστήματος .

#### **4.4.7.5 Έλεγχος συχνότητας χημικού καθαρισμού**

Οι περισσότερες υφιστάμενες εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας ελέγχουν τη συχνότητα της συντήρησης και των χημικών καθαρισμών ανάκτησης (αυτόματα ή χειροκίνητα). Συνήθως, ο χημικός καθαρισμός συντήρησης ενεργοποιείται χειροκίνητα εβδομαδιαίως ή κάθε λίγες εβδομάδες, ανάλογα με το TMP που επιτυγχάνεται ή τον όγκο διηθημένου υγρού. Στην περίπτωση του χημικού καθαρισμού ανάκτησης, η πιο κοινή διαδικασία είναι να μπορεί να αρχίσει χειροκίνητα όταν καταγράφεται υψηλή τιμή TMP.

#### 4.4.7.6 Έλεγχος βιολογικής απομάκρυνσης των θρεπτικών συστατικών.

Όσον αφορά στην απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών σε ένα MBR, υπάρχει σχετικό κενό στην βιβλιογραφική κάλυψη.

Οι Zha και Liu, [216]) έχει αναπτύξει έναν άλλο αλγόριθμο ελέγχου που υπολογίζει το βέλτιστο χρόνο κατακράτησης στερεών και καθοδηγεί τους διαχειριστές συστημάτων να αυξήσουν ή να μειώσουν την περίσσεια λάσπης. Επειδή η συγκέντρωση MLSS είναι χαμηλότερη στους θερμότερους μήνες, η τιμή του παράγοντα  $\alpha$  (η αναλογία του συνολικού συντελεστή μεταφοράς οξυγόνου στο βρώμικο νερό προς τον καθαρό συντελεστή μεταφοράς νερού) θα αυξηθεί, και οι απαιτήσεις ροής αέρα της βιολογικής διαδικασίας θα μειωθούν, με αποτέλεσμα μία σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι ένα τέτοιο σύστημα ελέγχου θα αυξήσει την περίσσεια λάσπης (και να μειώσει το χρόνο παραμονής στερεών), όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή, θα έχει θετική επίδραση στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Μια άλλη λειτουργία του συστήματος ελέγχου είναι η αυτόματη τροποποίηση της αναλογίας κυκλοφορίας της μεμβράνης, που υπολογίζεται ως ο ρυθμός ροής που εισέρχεται στη δεξαμενή μεμβρανών διαιρούμενος από τον ημερήσιο μέσο ρυθμό ροής, όταν φθάσει ένα μέγιστο σημείο ρύθμισης της συγκέντρωσης MLSS στη δεξαμενή μεμβρανών.

Ακόμα Οι Fatone et al. [217] έχουν επικυρώσει, σε πιλοτική και πλήρη κλίμακα, on-line έλεγχο του διακοπτόμενου βιολογικού αερισμού. Με τον έλεγχο των σημείων καμψής σε on-line προφίλ διαλυμένου οξυγόνου (DO) και πιθανότητα μείωσης του δυναμικού οξειδοαναγωγής, το σύστημα είναι σε θέση να βελτιστοποιήσει την αφαίρεση του ολικού αζώτου ενώ ελαχιστοποιεί τις απαιτήσεις ισχύος, με on / off περιόδους για τον βιολογικό αερισμό.

### 4.5 Αντιμετώπιση της ρύπανσης των μεμβρανών

Ανάλογα με τον τύπο, το υλικό κατασκευής της μεμβράνης και τις συνθήκες λειτουργίας απαιτείται διαφορετική μέθοδος καθαρισμού. Οι σημαντικότερες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τον καθαρισμό μιας μεμβράνης είναι:

- Τα χημικά για τον καθαρισμό
- Τα φυσικά μέσα που χρησιμοποιούνται
- Τα μηχανικά μέσα που χρησιμοποιούνται
  - Η θερμοκρασία
  - Ο χρόνος
  - Η συγκέντρωση
  - Η διαμεμβρανική πίεση
  - Η ταχύτητα εγκάρσιας ροής

Τα χημικά για τον καθαρισμό καθορίζονται από τον κατασκευαστή της μεμβράνης. Από τους κατασκευαστές προτείνεται το εύρος pH στο οποίο πρέπει να γίνει ο καθαρισμός και οι περιορισμοί σχετικά με τη χρήση οξειδωτικών παραγόντων. Πολλές εταιρίες προμηθεύουν οι ίδιες τα κατάλληλα χημικά για τον καθαρισμό των μεμβρανών. Η βασική κατηγοριοποίηση των χημικών προκύπτει από το pH τους, που μπορεί να είναι όξινο, ουδέτερο ή αλκαλικό. Τα καθαριστικά όξινου pH περιέχουν οξέα, επιφανειοδραστικές ουσίες, αντιαφριστικές ουσίες και ουσίες-αναστολείς. Τα ουδέτερου pH καθαριστικά περιέχουν επιφανειοδραστικές ουσίες, αντιαφριστικές ουσίες και ένζυμα. Τέλος, τα καθαριστικά βασικού pH αποτελούνται από βάσεις, διαχωριστικούς παράγοντες, συμπλοκοποιητικούς παράγοντες, αντιαφριστικές ουσίες, παράγοντες διασποράς ρύπων, επιφανειοδραστικές ουσίες, αναστολείς διάβρωσης και διάφορες

ενισχυτικές ουσίες. Ο τύπος του καθαριστικού που θα χρησιμοποιηθεί κάθε φορά εξαρτάται από το είδος έμφραξης, το υλικό κατασκευής της μεμβράνης και το είδος της επεξεργασίας των αποβλήτων.

Τα φυσικά μέσα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα MBR είτε κάνοντας αντίστροφη πλύση είτε χαλάρωση, το οποίο με απλά λόγια σημαίνει την παύση της διήθησης, συνεχίζοντας παράλληλα τον καθαρισμό της μεμβράνης με φυσαλίδες αέρα. Οι βασικές παράμετροι του φυσικού καθαρισμού είναι η διάρκεια και η συχνότητα, καθώς αυτά καθορίζουν την περίοδο λειτουργίας. Για την μέθοδο της αντίστροφης έκπλυσης (backwash) ή μέθοδο backshock, ή μέθοδο buckpulse, βασικές παράμετροι του καθαρισμού είναι η διάρκεια και η συχνότητα, καθώς αυτά καθορίζουν τη διαδικασία διακοπής λειτουργίας. Για την αντίστροφη πλύση, μια άλλη βασική παράμετρος είναι η παροχή του μέσου της αντίστροφης πλύσης 1-3 φορές την ανοιγμένη ροή διήθησης. Περίοδος της χαλάρωσης των μεμβρανών βοηθάει στο να απομακρυνθεί η συσσωρευμένη λάσπη από την επιφάνεια της μεμβράνης η οποία ενισχύεται περαιτέρω από την διάτμηση που δημιουργείται από τον αέρα [218]. Όσο μεγαλύτερη είναι η χαλάρωση του συστήματος τόσο μεγαλύτερη και η μείωση της διαμεμβρανικής πίεσης της μεμβράνης και κατά συνέπεια η μείωση της ρύπανσης της μεμβράνης αλλά οι μεγάλες περιόδους χαλάρωσης αποτελούν μεγάλο έλλειμμα παραγόμενου προϊόντος από την μονάδα.

Τα μηχανικά μέσα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ουσιαστικά προκαλούν υψηλή ταχύτητα εγκάρσιας ροής στις μεμβράνες, σε συνδυασμό με συνθήκες χαμηλής διαμεμβρανικής πίεσης. Πιο συγκεκριμένα, η δόνηση ή η παλινδρόμηση της μεμβράνης, οι μπάλες – σφουγγάρια και οι υπέρηχοι είναι οι πιο συνήθεις μηχανικοί τρόποι καθαρισμού των μεμβρανών. Οι υπέρηχοι, έχουν την ιδιότητα να αυξάνουν τη διερχόμενη από τη μεμβράνη παροχή, αποτρέποντας το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης «σπάζοντας» τη γέλη που σχηματίζεται στην ανάντη επιφάνεια της μεμβράνης.

Η θερμοκρασία, όσο υψηλότερη είναι, τόσο αποτελεσματικότερος είναι ο καθαρισμός των μεμβρανών, αφού οι ρύποι τείνουν να διαλύονται ευκολότερα. Επιπρόσθετα, κάποια καθαριστικά, για παράδειγμα αυτά που περιέχουν ένζυμα, έχουν βέλτιστη απόδοση σε θερμοκρασία 35ο C – 40ο C. Βέβαια, η θερμοκρασία καθαρισμού εξαρτάται άμεσα από το υλικό κατασκευής της μεμβράνης, π.χ. οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης έχουν όριο τους 45ο C, οι κεραμικές μεμβράνες τους 80οC και οι περισσότερες μεμβράνες από πολυμερές έχουν συνιστώμενη θερμοκρασία καθαρισμού τους 30ο C – 40ο C φτάνοντας όμως και σε υψηλότερες τιμές ανάλογα με τον κατασκευαστή και την ενίσχυση της μεμβράνης.

Ο χρόνος καθαρισμού είναι επίσης σημαντική παράμετρος για τον καθαρισμό των μεμβρανών καθώς προφανώς, όσο περισσότερος είναι, τόσο καλύτερα καθαρίζονται οι μεμβράνες. Όμως, δεδομένου ότι ο χρόνος έκπλυσης προσμετράται στο συνολικό χρόνο λειτουργίας του συστήματος, είναι σημαντικό να μετρησθεί κατά το δυνατόν ο χρόνος έκπλυσης, ώστε να αυξηθεί κατά το δυνατόν ο καθαρός χρόνος επεξεργασίας των λυμάτων.

Η TMP είναι απαραίτητη για να προκαλέσει ροή μεταφοράς του διαλύματος διαμέσου των πόρων της μεμβράνης και κατά τον καθαρισμό. Οι Bartlett et al. 1995 [219] απέδειξαν ότι ο καθαρισμός με ένα θετικό TMP προκάλεσε μείωση στη ροή της αξιοποίησης, καθώς η πίεση αυξήθηκε και η μέγιστη ροή ανάκαμψης παρατηρήθηκε στα μηδέν bar TMP. Αυτό υποδηλώνει ότι η συμπίεση των εναποθέσεων μπορεί να μειώσει την ανάκτηση της ροής που πιθανόν να οφείλεται στα συστατικά που ωθούνται περαιτέρω μέσα στους πόρους. Η βέλτιστη στρατηγική καθαρισμού είναι επομένως πιθανό να ξεκινήσει με ένα μικρό καθαρισμό πάνω στην επιφάνεια που δεσμεύονται οι εναποθέσεις και να ακολουθείται από ένα κύριο καθαρισμό με χημικά.

Η επίδραση της ταχύτητας εγκάρσιας ροής (CFV) στο ρυθμό καθαρισμού μπορεί να βελτιώσει τον καθαρισμό που οφείλεται στο αποτέλεσμα του καθαρισμού κατά μήκος της επιφάνειας της μεμβράνης. Η αλλαγή από στρωτή σε τυρβώδη ροή ερευνήθηκε από τον Bartlett et al. 1995 [219] και τα αποτελέσματα



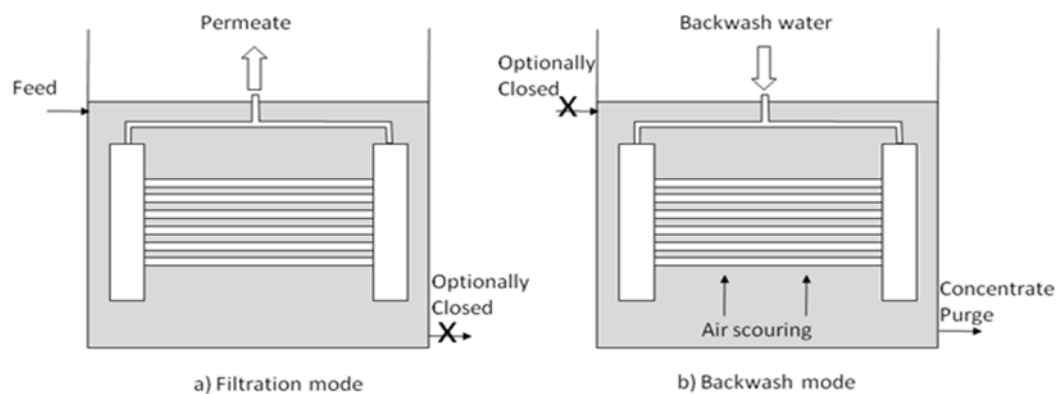
δείχνουν μια μικρή αύξηση στη ροή ανάκαμψης με CFV, αν και αμελητέα. Αυτή η παρατήρηση έχει επίσης αποδειχθεί από τον Kim et al. 1993 [220]. Δυνητικά ο λόγος για αυτό είναι ότι η χημική αντίδραση με τις εναποθέσεις στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι κρίσιμη για την δυνατότητα καθαρισμού σε σχέση με τις υδροδυναμικές συνθήκες εγκαρσίας ροής.

Η ρύπανση μπορεί να αφαιρεθεί με διάφορες μεθόδους. Ο Mulder συνοψίζει τον καθαρισμό σε τέσσερις διαφορετικές μεθόδους:

- Υδραυλικό
- Μηχανικό
- Χημικό και
- Ηλεκτρικό.

#### 4.5.1 Υδραυλικός Καθαρισμός

Ο υδραυλικός καθαρισμός περιλαμβάνει μεθόδους όπως η αφαίρεση των εναποθέσεων μέσω της αναταραχής του μέσου που είναι βυθισμένες οι μεμβράνες ή την αντίστροφη πλύση. Οι υδραυλικοί καθαρισμοί αποκαθιστούν σπάνια τη μέγιστη ροή μεμβράνης. Η αντίστροφη πλύση είναι μια γενίκευση της τεχνικής, όπου η ροή μέσω της μεμβράνης αντιστρέφεται. Αυτό συνήθως γίνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα για να καθαριστεί η μεμβράνη.

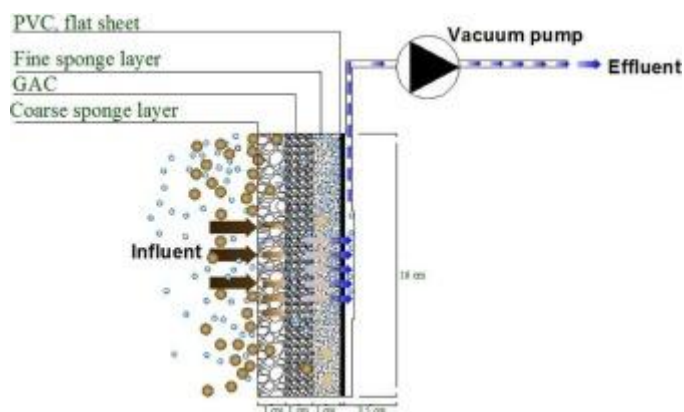


**Σχήμα4.2: Αντίστροφη πλύση σε μεμβράνη κοίλων ινών.**

Ός αντίστροφη πλύση μεμβράνης αναφέρεται η άντληση διηθήματος σε αντίστροφη κατεύθυνση μέσω της μεμβράνης. Έχει διαπιστωθεί ότι η αντίστροφη πλύση αφαιρεί επιτυχώς το μεγαλύτερο μέρος της αναστρέψιμης ρύπανσης λόγω έμφραξης των πόρων, την επιστρέφει στο βιοαντιδραστήρα και εν μέρει εκτοπίζει χαλαρά προσκολλημένα κέικ λάσπης από την επιφάνεια της μεμβράνης. [221]

#### 4.5.2 Καθαρισμός με μηχανικά μέσα

Ο καθαρισμός με μηχανικά μέσα περιλαμβάνει μεθόδους καθαρισμού που χρησιμοποιούν δόνηση, χρήση υπερήχων αλλά και με χρήση ειδικών μικρού μεγέθους σπόγγων σε σχήμα μπάλας.



Σχήμα 4.3. : Καθαρισμός μεμβρανών με χρήση σπόγγων

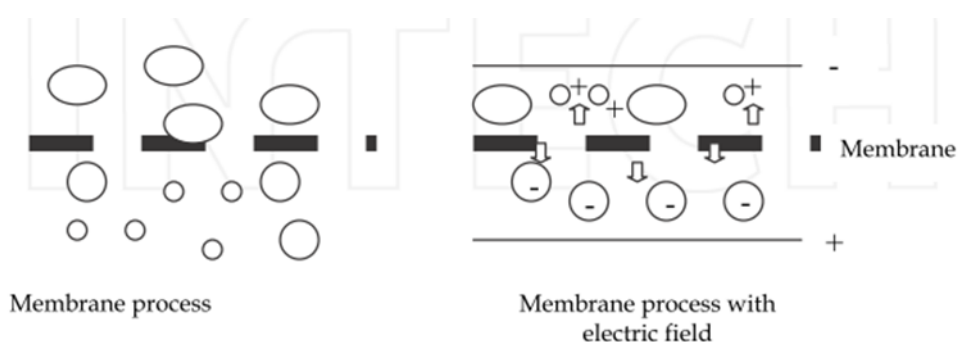
#### 4.5.3 Χημικός καθαρισμός

Η αποτελεσματικότητα του φυσικού καθαρισμού με αέρα ή άλλες τεχνικές τείνει να μειώνεται με το χρόνο λειτουργίας και πιο ανθεκτική ρύπανση συσσωρεύεται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Επομένως, εκτός από φυσικό καθαρισμό, διάφοροι τύποι χημικού καθαρισμού εφαρμόζονται στην πράξη.

Ο χημικός καθαρισμός είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη διαδικασία καθαρισμού στις εφαρμογές μεμβρανών. Μια σειρά από χημικές ουσίες καθαρισμού χρησιμοποιούνται, όπου η φύση της εναπόθεσης είναι σημαντική για την επιλογή των επιμέρους χημικών ή μίγμα χημικών ουσιών. Αυτοί οι χημικοί παράγοντες μπορούν να λειτουργούν με έναν αριθμό μηχανισμών συμπεριλαμβανομένης της χημικής τροποποίησης ή διαλυτοποίησης προκαλώντας μετατόπιση των ρυπαντών από την επιφάνεια της μεμβράνης. Ο Trägårdh 1989 πίστευε ότι οι χημικές ουσίες θα πρέπει να διαλύσουν τους ρυπαντές, διατηρώντας τους παράλληλα διασκορπισμένους στο διάλυμα, χωρίς να παρέχει μια νέα πηγή ρύπανσης. [221]

#### 4.5.4 Καθαρισμός με ηλεκτρικές μεθόδους

Ο ηλεκτρικός καθαρισμός εκτελείται με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος της μεμβράνης, έτσι ώστε τα φορτισμένα σωματίδια ή μόρια θα μετακινηθούν προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς να διακοπεί η λειτουργία του βιοαντιδραστήρα. Η χρήση παλμικών ηλεκτρικών πεδίων έδειξε μια δεκαπλάσια αύξηση της ανοιγμένης ροής όταν εφαρμόζεται περιοδικά μέσω μιας διαδικασίας, με τη χρήση διασπορών οργανικών ζύμης αρτοποιίας και διαχωρισμό ανόργανων του διοξειδίου του τιτανίου με πυροσυσσωματωμένο ανοξείδωτο χάλυβα μεμβρανών μικροδιήθησης. [221]



Σχήμα 4.4. : Επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου σε διαδικασία διαχωρισμού μεμβρανών

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### Κυάνιο σε υγρά απόβλητα

#### 5.1 Γενικά

Το κυάνιο είναι ένα ανιόν, το οποίο αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και ένα άτομο αζώτου, συνδεδεμένα μεταξύ τους με τριπλό μοριακό δεσμό. (ATSDR, 2006) Σε κάποιες μορφές του το κυάνιο είναι πολύ δραστικό και μπορεί να αποτελέσει τοξίνη ταχείας δράσης. Όταν ενώνεται με μέταλλα ή οργανικές ενώσεις σχηματίζει απλά η περίπλοκα άλατα και σύμπλοκα, τα πιο συνήθη από τα οποία είναι το υδροκυάνιο, το κυανιούχο νάτριο και το κυανιούχο κάλιο.[222]

Τα κυανογενή βακτήρια, τα κυανογενή άλγη, τα κυανογενή βακτηρια κ.α παράγουν το κυάνιο στο περιβάλλον το οποίο μάλιστα εκλύεται στο περιβάλλον και κατά την αποσύνθεση κάποιων καρπών και εντόμων. [222-224]

Παρόλη την πληθώρα των φυσικών πηγών κυανίου η ανθρώπινη δραστηριότητα και συγκεκριμένα η διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον είναι η κύρια αιτία έκλυσης κυανίου σε αυτό. Η καύση πλαστικών, οι βιομηχανίες πετροχημικών, οι βιομηχανίες παραγωγής συνθετικών ινών, οι φαρμακοβιομηχανίες, οι βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων και εντομοκτόνων, αλλά κυρίως και οι βιομηχανίες της μεταλλουργίας είναι οι σημαντικότερες πηγές του.[224-225]

Ο άνθρωπος μπορεί να εκτεθεί στο κυάνιο μέσω της αναπνοής, του πόσιμου νερού, του φαγητού, του δέρματος αλλά και του καπνίσματος. Όταν το κυάνιο εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό, ένα μέρος του θα εισέλθει στην κυκλοφορία του αίματος και θα μετατραπεί σε θείοκυάνιο. στην συνέχεια θα αποβληθεί από τον οργανισμό μέσω της ουρίας. Το υπόλοιπο μικρό μέρος του θα μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα και θα εκπνεύσει από τους πνεύμονες. Τα συμπτώματα που επιφέρει το κυάνιο όταν εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ίδια είτε αυτό εισπνέεται είτε καταπίνεται. [223] Σε έκθεση μικρής διάρκειας και χαμηλής συγκέντρωσης το κυάνιο προκαλεί ερεθισμούς στα μάτια απότομη αύξηση της αναπνοής τρέμουλο και άλλες νευρολογικές επιπτώσεις. Η μακρόχρονη έκθεση σε κυάνιο ή η βραχυρόχρονη έκθεση σε υψηλή συγκέντρωση κυανίου σε τάξεις των 0,05 mg προκαλεί απώλεια βάρους νευρικές βλάβες, ακόμη και θάνατο. Μάλιστα έχουν σημειωθεί θάνατοι ανθρώπων που εκτέθηκαν σε 546 mg κυανίου για 10 λεπτά της ώρας, ενώ όσοι καταναλώνουν μικρή ποσότητα κυανίου για μικρό διάστημα είναι αναγκαίο να πάρουν αντιδοτο αλλιώς θα επέλθει ο θάνατος. (ATSDR, 2006) Η δερματική επαφή με ουσίες που περιέχουν κυάνιο μπορεί να προκαλέσουν ερεθισμούς και πληγές. [222]

Μία από τις συνηθέστερες μορφές κυανίου είναι το υδροκυάνιο. Είναι άχρωμο αέριο ή υγρό με οσμή που μοιάζει με αυτήν του αμύγδαλου και μπορεί να γίνει εξαιρετικά εύφλεκτο όταν εκτίθεται σε φωτιά θερμότητα ή οξειδωτικά. όλες οι μορφές του κυανίου είναι τοξικές σε υψηλές συγκεντρώσεις αλλά το υδροκυάνιο είναι η τοξικότερη μορφή. Το υδροκυάνιο και άλλες κυανιούχες πτητικές ενώσεις είναι δυνατόν να εκληφθούν στον αέρα ως αποτέλεσμα των αερίων εκπομπών βιομηχανιών γαλβανίσματος κτιρίων καραβιών και εξαιτίας της ατελούς καύσης ουσιών που περιέχουν άζωτο. [222,224]

Το σημείο βρασμού του υδροκυανίου είναι στους 25,6 βαθμούς Κελσίου . Είναι Επιθυμητό ένα διάλυμα να διατηρεί υψηλή συγκέντρωση του ελεύθερου κυανίου και όχι του τοξικού υπερωκεανίου. Αυτό γίνεται όταν το pH διατηρεί υψηλές τιμές και η θερμοκρασία του διαλύματος είναι χαμηλή.

Μία άλλη συνηθισμένη μορφή του κυανίου είναι το θείο κυάνιο παρόλο που το θείο κυάνιο είναι λιγότερο τοξικό από το κυάνιο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο θυρεοειδή αδένα του ανθρώπου παρεμποδίζοντας τον να παράγει ορμόνες που είναι απαραίτητες για τη σωστή λειτουργία του σώματος

Στο υδάτινο και γραφικό περιβάλλον το κυάνιο μπορεί να συναντάται με πολλές μορφές όπως υδροκυάνιο, άλατα και μεταλλικά σύμπλοκα.

Τα διάφορα κλάσματα κυανίου κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το πόσο ισχυρή είναι οι δεσμοί μεταξύ κυανίου και μετάλλου στα σύμπλοκα τους. Τα κλάσματα των ενώσεων κυανίου μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι τα ακόλουθα:

- ✚ το ελεύθερο κυάνιο (αποτελεί τις πιο τοξικές μορφές κυανίου) [222].
- ✚ τα σύμπλοκα κυανίου με μέταλλα [226]
- ✚ τα ασθενή κυανίου-χάλυβου σύμπλοκα μετάλλων μαζί με το ελεύθερο κυάνιο αποτελούν το WAD (Weak Acid Dissociable). Η κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνει τις κυανιούχες ενώσεις που αποδίδουν κυάνιο και υδροκυάνιο, δηλαδή ελεύθερο κυάνιο σε pH 4,5 (Τρανταφυλλίδης [226])
- ✚ Το SAD (Strong Acid Dissociable) τέτοια σύμπλοκα περιέχουν μέταλλα όπως το κοβάλτιο, ο χρυσός, ο σίδηρος και η πλατίνα.
- ✚ το κυάνιο σε οργανική μορφή με την ονομασία νιτριλια. [222]

Το σύνολο του ελεύθερου κυανίου, του WAD και των ισχυρών συμπλόκων κυανίου σιδήρου και πλατίνας αποτελεί το ολικό κυάνιο.

### 5.1.1 Βιομηχανία του κυανίου και αναχαίτιση βιολογικών διεργασιών

Όταν απαντάται σε σημαντικές συγκεντρώσεις το κυάνιο είναι υπεύθυνο για την αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών ενός βιολογικού συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [224, 227-230]. Από την άλλη πλευρά υπάρχουν μικροοργανισμοί οι οποίοι καταναλώνουν το κυάνιο με στόχο την επίτευξη της μεταβολικής τους δραστηριότητας.

## 5.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης κυανίου από υγρά απόβλητα και υφιστάμενη νομοθεσία

Οι μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ως προς το κυάνιο διαχωρίζονται ανάλογα με το αν είναι επιθυμητή η μείωση της συγκέντρωσης του κυανίου σε αυτά ή η ανάκτηση του κυανίου από αυτά, με στόχο την επαναχρησιμοποίηση τους τη μεταλλουργική κυρίως διαδικασία. Επομένως υπάρχουν οι μέθοδοι απομάκρυνσης κυανίου και οι μέθοδοι ανάκτησης κυανίου. Οι μέθοδοι απομάκρυνσης είναι είτε χημικές είτε βιολογικές [231]

### 5.2.1 Βιολογική απομάκρυνση κυανίου

Το κυάνιο αποτελεί πηγή άνθρακα και αζώτου για τους μικροοργανισμούς [222]. Η βιολογική απομάκρυνση του κυανίου βασίζεται στη μετατροπή των βλαβερών για το περιβάλλον ουσιών που περιέχουν κυάνιο σε ενέργεια, κυτταρικό υλικό και άλλα λιγότερα τοξικά παραπροϊόντα [232]. Ουσιαστικά αποτελεί μία επιτυχημένη φυσική διαδικασία βιοαπομάκρυνσης του κυανίου από τους μικροοργανισμούς [222]. Έτσι η βιολογική απομάκρυνση του κυανίου πλεονεκτεί σημαντικά έναντι των χημικών διαδικασιών ως προς τα παρακάτω [222, 232-233] Η δυνατότητα της βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων να απομακρύνει σύγχρονους πολλούς ρύπους

- ✚ Το σχετικό χαμηλό λειτουργικό κόστος της
- ✚ Η καλή ποιότητα εκροής
- ✚ Το γεγονός ότι μεγαλύτερες παροχές λυμάτων δεν απαιτούν αναγκαστικά και ανάλογα μεγαλύτερο κόστος
- ✚ Καλύτερη προσαρμογή σε αιχμές και μεγαλύτερη ευελιξία συστήματος

- ✚ Δεν παράγονται τοξικά παραπροϊόντα , επομένως πρόκειται για μια φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία
- ✚ απομακρύνονται από τα απόβλητα το ελεύθερο κυάνιο, το θειοκυάνιο, το WAD και το SAD.(Αξίζει να σημειωθεί ότι καμία άλλη χημική διαδικασία δεν απομακρύνει όλα τα παραπάνω κλάσματα κυανίου τόσο αποτελεσματικά.)

Υπάρχουν βέβαια και κάποια μειονεκτήματα που αφορούν στη βιολογική απομάκρυνση του κυανίου:

- ✚ Δεν έχει αποκτηθεί επαρκής εμπειρία από την εφαρμογή συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου
- ✚ Απαιτεί συνδυαστική γνώση μεταλλουργίας, βιολογίας και διαδικασιών παραγωγής
- ✚ Τείνει να έχει εξαιρετικά συγκεκριμένα κλάδο εφαρμογής
- ✚ Δεν μπορούν να υποστούν βιολογική επεξεργασία απόβλητα με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις κυανίου λόγω της αναχαίτισης που υφίστανται οι μικροοργανισμοί

Οι μικροοργανισμοί που επιτελούν βιολογική απομάκρυνση κυανίου είναι βακτήρια και μύκητες. Πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση της επεξεργασίας των αποβλήτων παίζει η διαθεσιμότητα των θρεπτικών για τους μικροοργανισμούς για τους μικροοργανισμούς συστατικών, η διαθεσιμότητα οξυγόνου, η συγκέντρωση του κυανίου, η θερμοκρασία των λυμάτων και το pH.

Τα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου μπορεί να είναι είτε αιωρούμενης είτε προσκολλημένης βιομάζας. Στα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης κυανίου προσκολλημένης βιομάζας η ανάπτυξη των μικροοργανισμών πραγματοποιείται σε καθορισμένο στερεό μέσο. Γενικά σε τέτοια συστήματα είναι επιθυμητό να αποφεύγεται η υψηλή φόρτιση με θρεπτικά [232]. Αντίθετα σε ότι αφορά στα συστήματα αιωρούμενης βιομάζας η ανάπτυξη των μικροοργανισμών πραγματοποιείται στο υγρό μέσο και η περίσσεια της απομακρύνεται ως ύλη. Τα συστήματα αυτά είναι πιο ευέλικτα σε ότι αφορά στην αρχική φόρτιση των λυμάτων.

### 5.2.2 Απομάκρυνση κυανίου με χημικές μεθόδους

Οι χημικές με μέθοδοι απομείωσης της συγκέντρωσης του κυανίου στα υγρά απόβλητα είναι ευρέως διαδεδομένες. Επικρατούν οι μέθοδοι χημικής οξειδωσης όπως η οξείδωση, η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου, η μέθοδος INCO, η οζόνωση, η ανοδική οξείδωση, η ηλεκτρόδιαλύση, η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροεξαγωγή, η υδρόλυση, η επιπλευσίση, ο ενεργός άνθρακας, η χρήση ρητίνης, η καταλυτική οξείδωση και η φωτόλυση. (Dash et al. 2009))

### 5.2.3 Περι νομοθεσίας του κυανίου

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

Σε ότι αφορά άλλες χώρες οι υπηρεσίες περιβάλλοντος έχουν επίσης θέσει όρια για τη συγκέντρωση κυανίου στα επεξεργασμένα απόβλητα. Η USEPA έχει θεσπίσει ως όριο ολικού κυανίου για τα νερά που προορίζονται για πόση τα 200 μg ανά λίτρο ενώ για τα επεξεργασμένα απόβλητα που προορίζονται για υδάτινους αποδέκτες τα 500 μg ανα λίτρο. Η Γερμανική κυβέρνηση έθεσε όριο τα 10 μg για τα

επεξεργασμένα απόβλητα πού καταλήγουν σε επιφανειακούς αποδέκτες και τα 500 μg για αυτά που καταλήγουν στο αποχετευτικό δίκτυο. Στο Μεξικό τα όρια διάθεσης είναι 200 μg όσο και στην Ινδία. Επίσης στην Αυστραλία έχει θεσπίσει ως όριο τα 5 μg ολικού κυανίου στους επιφανειακούς αποδέκτες Ο Καναδάς έθεσε το όριο στα 30 και η Γαλλία στα 50 μg ανα λίτρο. Τέλος το μέγιστο όριο συγκέντρωσης στο νερό πόσης είναι τα 50 μg για την Ιταλία και τη Δανία. Ο WHO προτρέπει τα 70 μg ανα λίτρο.

### 5.3 Απόμακρυνση κυανιούχων ενώσεων με χρήση MBR

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

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πραγματοποιήθηκε σε πιλοτικό σύστημα MBR με μεμβράνες υπερδιήθησης κοίλων ινών, παράλληλα συνδεδεμένο με την εγκατάσταση MBR πλήρους κλίμακας, ενώ η τροφοδοσία του συστήματος ήταν συνεχής. Πραγματοποιήθηκαν τρεις δοκιμαστικές περίοδοι πειραμάτων με στόχο να βρεθεί η βέλτιστη σύσταση της ενεργού ύλης. Στην πρώτη περίοδο τηρήθηκε το σχήμα προαπανιτροποίησης - νιτροποίησης και έγινε ακριβής προσομοίωση των συνθηκών που επικρατούσαν στην πραγματική εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων. Στη δεύτερη περίοδο η εισροή γινόταν με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξηθεί η οργανική φόρτιση στην αερόβια δεξαμενή, ενώ τηρήθηκε το σχήμα νιτροποίησης – μετάαπονιτροποίησης. Στην τρίτη περίοδο προστέθηκε οξικό οξύ στην αερόβια δεξαμενή με στόχο να αυξηθεί η οργανική φόρτιση στην αερόβια ζώνη, ενώ τηρήθηκε το σχήμα προαπονιτροποίηση- νιτροποίηση. Επίσης πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα με συνθετικά λύματα, με διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου και συμπλοκών του, προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανισμοί απομάκρυνσης του κυανίου. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν τόσο για την “εγκλιματισμένη” ενεργό ύλη από το πραγματικό και πιλοτικό MBR σύστημα, όσο και για “ μη εγκλιματισμένη” ενεργό ύλη από γειτονική εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η κυρία μορφή κυανίου στα απόβλητα ήταν το ελεύθερο κυάνιο το οποίο είχε συγκεντρώσει μικρότερη από 5 mg/l στην έξοδο του πιλοτικού MBR. Στα πειράματα batch, για συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου 50 – 300 mg/l, ο ρυθμός απομάκρυνσης του ήταν 150 με 450 μg CN/ gr VSS/d ενώ για συγκεντρώσεις μικρότερες από 10 mg/l, ο ρυθμός απομάκρυνσης ήταν περίπου 0,3 μg CN/ gr VSS/d. Από το ισοζύγιο μαζών στον πραγματικό και πιλοτικό σύστημα προέκυψε ρυθμός απομάκρυνσης κυανίου 0,3 μg CN/ gr VSS/d, γεγονός που υποδεικνύει συνθήκες φτωχού υποστρώματος δηλαδή περιορισμένη δύο αποδόμηση. Στα πειράματα batch σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου “εγκλιματισμένης βιομάζας” και παρουσίας οξυγόνου “μη εγκλιματισμένης” βιομάζας, η απομάκρυνση κυανίου είναι μικρότερη σε σχέση με συνθήκες παρουσίας οξυγόνου. Επιπροσθέτως η βιομάζα του πιλοτικού συστήματος είχε μεγαλύτερο ρυθμό ζήτησης οξυγόνου σε σύγκριση με του πραγματικού. Τα παραπάνω δείχνουν ότι η κυρία αίτια απομάκρυνσης του ελεύθερου κυανίου είναι η βιοαποδόμηση. Μάλιστα σε ότι αφορά στο ελεύθερο κυάνιο, η απομάκρυνση οφείλεται κατά 78% στην βιοαποδόμηση και κατά 22% στην προσρόφηση. Σε ότι αφορά στα συμπλοκα σιδήρου κυανίου, από τα batch tests φάνηκε ότι δεν απομακρύνονται υπό αερόβιες συνθήκες. Αντιθέτως τα σύμπλοκα νικελίου κυανίου απομακρύνονται με τον ίδιο τρόπο που απομακρύνεται και το ελεύθερο κυάνιο ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσης τους είναι ίδιος τόσο για την εγκλιματισμένη όσο και για την μη εγκλιματισμένη βιομάζα. Αυτό είναι ένδειξη ότι η μείωση της συγκέντρωσης των συμπλοκών αυτών οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση και συγκεκριμένα κατά 51%. Τέλος η απομάκρυνση κυανίου εξαρτάται από την οργανική φόρτιση του συστήματος αφού στις τρεις

περιόδους φόρτισης του πιλοτικού MBR αυξανόμενης της οργανικής φόρτισης F/M η απομάκρυνση και άνιου αυξανόταν από 80 σε 99%

Η Di Fabio (2012) μελέτησε την απομάκρυνση του κυανίου σε πιλοτικό σύστημα MBR το οποίο λειτουργούσε παράλληλα με εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων MBR πλήρους κλίμακας στο Porto Marghera της Ιταλίας. Το πιλοτικό αυτό σύστημα αποτελούσε μία σμίκρυνση του full-scale συστήματος τόσο σε ότι αφορούσε τους όγκους όσο και στα συστήματα επεξεργασίας. Η θερμοκρασία στο ανάμεικτο υγρό κατά τη διάρκεια του χειμώνα διατηρούνταν μεταξύ 23 και 25 βαθμούς με στόχο την αποφυγή της αναχαίτισης της νιτροποίησης.

Πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι επεξεργασίας στην παρούσα μονάδα. Ένας με παροχή εισόδου 4,7 κυβικά ανά ημέρα και ένας με διπλάσια παροχή δηλαδή 9,4 κυβικά ανά ημέρα. Ο διπλασιασμός της παροχής έγινε με στόχο τη διερεύνηση της συμπεριφοράς του full-scale MBR σε περίπτωση που δεν λειτουργήσει μία γραμμή επεξεργασίας της εγκατάστασης. στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των εισερχομένων και των επεξεργασμένων λυμάτων.

**Πίνακας 5.1 Χαρακτηριστικά των εισερχομένων και των επεξεργασμένων λυμάτων.**

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

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





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Σχεδιασμός-κατασκευή-περιγραφή πιλοτικής μονάδας MBR

#### 6.1 Γενικά- στόχοι

Το παρόν κεφάλαιο επιδιώκει να παρουσιάσει τις πειραματικές εγκαταστάσεις, και πιο συγκεκριμένα να γίνει περιγραφή της πειραματικής εγκατάστασης, να δοθούν τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν, να γίνει μια εκτενέστατη περιγραφή της λειτουργίας των συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων που σχεδιάστηκαν- κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία των αποβλήτων και να αποδοθεί τελικώς τα πειράματα που θα παρουσιαστούν στην συγκεκριμένη διατριβή.

Επιδίωξη ήταν να σχεδιαστεί, να αναπτυχθεί και να δοκιμαστεί υπό διάφορες συνθήκες, βιοαντιδραστήρας μεμβρανών σε πιλοτική (pilot scale) και όχι σε εργαστηριακή κλίμακα (Lab scale) για την παρακολούθηση και βελτίωση της λειτουργικής συμπεριφοράς συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων με μεμβράνες, με στόχο την επαναχρησιμοποίηση του νερού και με επιπλέον στόχο, την δημιουργία της μονάδας σε ρεαλιστική κλίμακα από μελλοντικούς ερευνητές.

Επιπλέον στόχος είναι να διαπιστωθεί ο βαθμός και ο ρυθμός έμφραξης των μεμβρανών, να δοκιμαστεί η αποτελεσματικότητα του συμβατικού τρόπου καθαρισμού (όπως χημικός κτλ) και να προταθεί αν είναι δυνατόν κάποια βελτίωση στον τρόπο καθαρισμού των μεμβρανών ή η δοκιμή κάποιου άλλου τρόπου διατήρησης των λειτουργικών χαρακτηριστικών των μεμβρανών σε υψηλό επίπεδο και με λιγότερη κατανάλωση ενέργειας κατά τον καθαρισμό.

Ακόμα ένας στόχος ήταν να ελεγχθεί η ικανότητα της μονάδας στην απομάκρυνση κυανίου χωρίς να αλλοιωθεί η καλή της λειτουργία.

Τέλος επιδίωξη ήταν να αποκτηθεί εμπειρία στον τρόπο χρήσης συστημάτων μεμβρανών, αφού η επεξεργασία αποβλήτων με μεμβράνες είναι μια τεχνολογία που τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται ραγδαία και η γνώση λειτουργία των συγκεκριμένων συστημάτων είναι πλέον βασική.

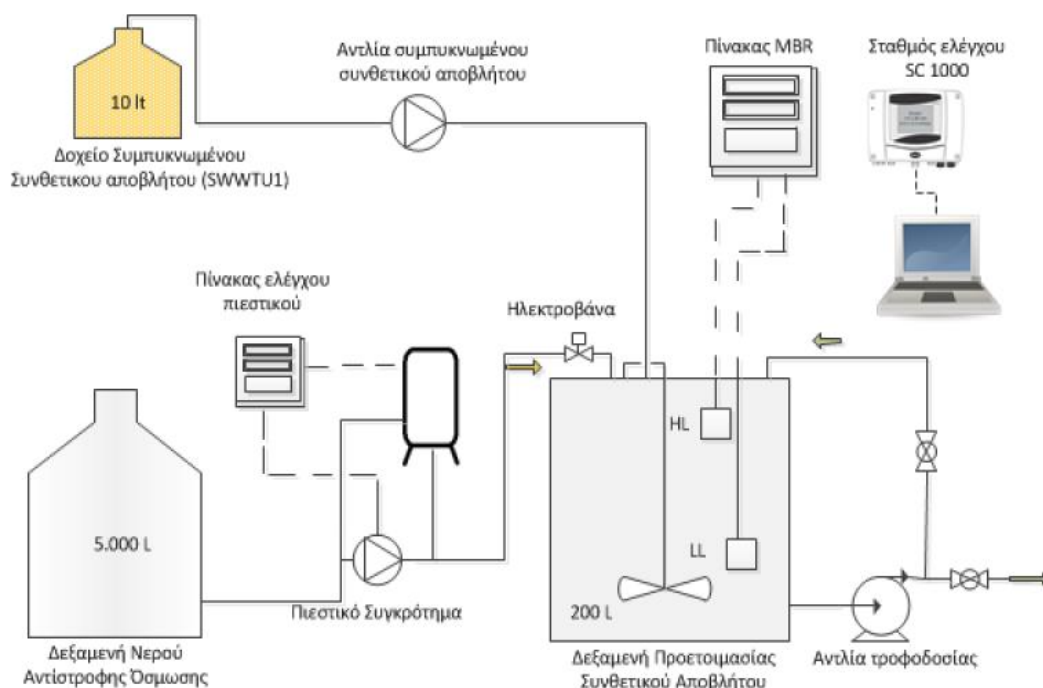
Έτσι μετά από την ολοκλήρωση του απαραίτητου κύκλου της βιβλιογραφικής ανασκόπησης αποφασίστηκε ότι ο μόνος τρόπος να εξεταστούν και να περιγραφούν με ασφάλεια η συμπεριφορά και οι λειτουργικές ιδιαιτερότητες των συστημάτων εμβαπτιζόμενων MBR, ήταν ο συνδυασμός χρήσης ενός ρεαλιστικά προσομοιωμένου αστικού αποβλήτου και μιας πιλοτικής διάταξης συνεχούς λειτουργίας που θα είχε την δυνατότητα χρήσης διαφορετικών τύπων μεμβρανών.

Η πιλοτική διάταξη μελετήθηκε, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε σε δυο κυρίως διαμορφώσεις. Και οι δύο λειτούργησαν 24 ώρες την ημέρα, 7 μέρες την εβδομάδα καθόλη την διάρκεια την συγκεκριμένης διατριβής. Η πρώτη διάταξη η οποία είχε κατασκευαστεί από τον Dr Χατζηκωνσταντίνου Κώστα βελτιώθηκε και λειτούργησε ως μονάδα αερόβιας δεξαμενής και ονομάστηκε MBR1 και η δεύτερη διάταξη περιλάμβανε δύο δεξαμενές και λειτούργησε ως αερόβια και ανοξική και ονομάστηκε MBR2. Η πιλοτικής κλίμακας εγκατάσταση MBR όπως τελικά κατασκευάστηκε περιγράφεται ακολούθως, με επαρκείς λεπτομέρειες καθώς και ο εξοπλισμός και οι αναλυτικές μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί.

## 6.2 Περιγραφή πιλοτικής εγκατάστασης

Το πιλοτικό σύστημα αποτελούταν από το σύστημα προετοιμασίας συνθετικού αποβλήτου (Σ.Α.) στην στοιχειομετρία που απαιτείται. Ένα ισχυρό, ως προς το οργανικό φορτίο συμπυκνωμένο συνθετικό απόβλητο χρησιμοποιήθηκε για το οποίο αναλυτικά στοιχεία δίνονται στο επόμενο κεφάλαιο αυτής της εργασίας. Το δεύτερο σύστημα αφορά την μονάδα των βιοαντιδραστήρων όπως περιγράφονται παρακάτω.

Στο σχήμα 6.1 φαίνεται το πρώτο τμήμα που τροφοδοτεί αδιαλείπτως με Σ.Α. τις μονάδες MBR. Συμπυκνωμένο Σ.Α. δοσομετρείται με σταθερό ρυθμό μέσω διαφραγματικής αντλίας δυναμικότητας 2 L/h, με διαδικασία batch προς την δεξαμενή προετοιμασίας συνολικής χωρητικότητας 200 L, όπου γίνεται ταυτόχρονη τροφοδοσία νερού αντίστροφης όσμωσης (Α.Ο.) μέσω ηλεκτροβάννας και υπό ανάδευση παρασκευάζεται στην ζητούμενη αραιώση το τελικό Σ.Α.



Σχήμα 6.1 : Διάταξη Προετοιμασίας Συνθετικού Αποβλήτου.

Η δεξαμενή προετοιμασίας φέρει κατακόρυφο αργόστροφο ανοξείδωτο αναδευτήρα τύπου προπέλας. Η τροφοδοσία του τελικού Σ.Α. προς την μονάδα MBR γίνεται με οριζόντια φυγοκεντρική αντλία δυναμικότητας  $0\div 3.0 \text{ m}^3/\text{h}$  στα  $35\div 12 \text{ m}$ . Μέρος της παροχής ανακυκλοφορεί πίσω στην δεξαμενή ώστε να μειώνεται η τροφοδοτούμενη παροχή της αντλίας προς τις δεξαμενές MBR. Ο έλεγχος της αντλίας γίνεται μέσω ηλεκτροδίων άνω και κάτω στάθμης. Για την συγκράτηση σωματιδίων προς το MBR η διάταξη τροφοδοσίας φέρει στο άκρο της πλέγμα συγκράτησης στερεών  $>1 \text{ mm}$ .

Η σύσταση του συνθετικού αποβλήτου το οποίο χρησιμοποιήθηκε δίνεται στον πίνακα 6.1 που ακολουθεί (Χατζηκωνσταντίνου, 2016).

**Πίνακας 6.1 : Σύσταση πρότυπου συνθετικού αποβλήτου**

Συστατικό *	Χημικός Τύπος	Συγκέντρωση (mg/L)
Γλυκόζη	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	400±10
Πεπτόνη από σόγια	Peptone from soymeal	50±2
Πεπτόνη από ζελατίνη	Peptone from gelatin	150±5
Ουρία	$CO(NH_2)_2$	50±2
Θεικό αμμώνιο	$(NH_4)_2 SO_4$	50±2
Χλωριούχο αμμώνιο	$NH_4 Cl$	50±2
Δισόξινο φωσφορικό κάλιο	$KH_2 PO_4$	15±1

\* Η σύσταση Σ.Α. συμπληρώνεται με ανόργανα συστατικά και ιχνοστοιχεία



**Εικόνα 6.1 : Διάταξη προετοιμασίας Σ.Α. Εικόνα 6.2 : Διάταξη προετοιμασίας Σ.Α.**

Η μονάδα επεξεργασίας αποτελούταν από δυο διατάξεις- γραμμές. Η πρώτη πιλοτική γραμμή (MBR1) περιλάμβανε έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα 60 λίτρων και η δεύτερη πιλοτική γραμμή (MBR2) αποτελούταν από ένα 100 L ανόξιμο βιοαντιδραστήρα ακολουθούμενο από έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα 150 λίτρων, με ανακυκλοφορία ιλύος από αερόβιο έως τον ανοξικό αντιδραστήρα. Στο MBR1 λειτουργούσαν ταυτόχρονα έξι μεμβράνες κοίλων ινών χωρισμένες σε δύο τριάδες μεμβρανών με ξεχωριστή εκροή ενώ στο MBR2 λειτουργούσαν μεμβράνες επίπεδης μεμβράνης, και πίο συγκεκριμένα, μία συστοιχία από τρεις μεμβράνες και ένα εργοστασιακό module γνωστής εταιρίας. Σε κάθε συστοιχία μεμβρανών εγκαταστάθηκε μια περισταλτική αντλία αναρρόφησης μεταβλητής ταχύτητας για την εφαρμογή της πίεσης μεμβράνης (TMP) όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 6.3. Ο χρόνος λειτουργίας και τερματισμού λειτουργίας των αντλιών αναρρόφησης καθώς και η πίεση λειτουργίας της γραμμής ρυθμίστηκαν στον σταθμό ελέγχου σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή για λόγους προστασίας της μεμβράνης. Τέλος, κάθε γραμμή αναρρόφησης παρέχεται με ένα μετρητή ροής. Οι τιμές TMP και ροής επίσης παρακολουθούνται με μονάδα PLC. Η παροχή του αέρα για το MBR1 εξασφαλίστηκε από τρεις φυσητήρες. Ο πρώτος φυσητήρας αέρα εξασφαλίζει την απαιτούμενη ροή αέρα για τον καθαρισμό των μεμβρανών. Ο δεύτερος εξασφαλίζει τον απαραίτητο αέρα για την βιολογική διεργασία και ελέγχεται από το όργανο μέτρησης διαλελυμένου οξυγόνου στο σύστημα. Τέλος ο τρίτος φυσητήρας ενισχύει την παροχή αέρα καθαρισμού μεμβρανών σε περίπτωση που απαιτηθεί. Το MBR2 εξασφάλιζε αερισμό από έναν φυσητήρα διαφράγματος ο οποίος τροφοδοτεί με αέρα, δύο σωληνοειδείς μεσαίες φυσαλίδας ή επτά λεπτά διαχυτές φυσαλίδων, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Η ροή αέρα σε κάθε ομάδα διαχυτών ρυθμίζεται από βαλβίδες ρύθμισης και μετρητές ροής.



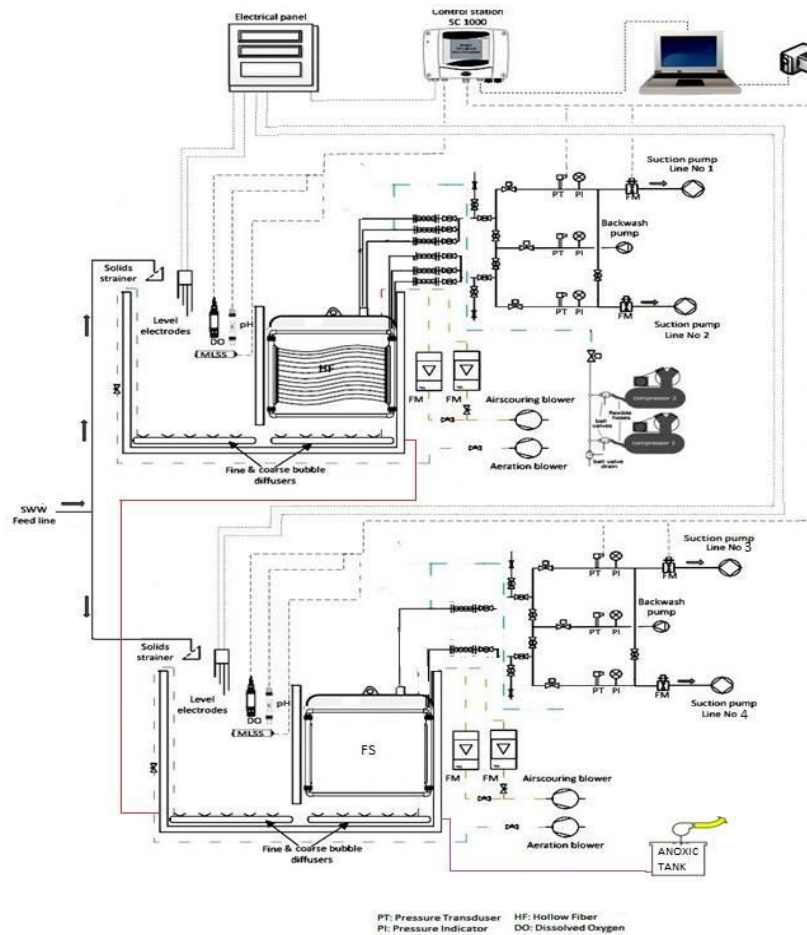
**Εικόνα 6.3** Περισταλτικές αντλίες αναρρόφησης μεταβλητής ταχύτητας

Στις δεξαμενές αερισμού MBR1 και MBR2 εγκαταστάθηκαν για την on-line παρακολούθηση των χαρακτηριστικών της βιομάζας, μετρητής pH/T, μετρητής DO/T, μετρητής MLSS όπως φαίνονται στην εικόνα 6.4 που ακολουθεί.



**Εικόνα 6.4:** Ψηφιακά όργανα μέτρησης pH, DO, MLSS πιλοτικής εγκατάστασης.

Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο υγρό κυμαίνεται μεταξύ 2-4 mg/L ώστε να διευκολύνονται οι βιολογικές αντιδράσεις. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται και η διάταξη των συστημάτων επεξεργασίας του αστικού αποβλήτου.



**Σχήμα 6.2 Διάταξη συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων**

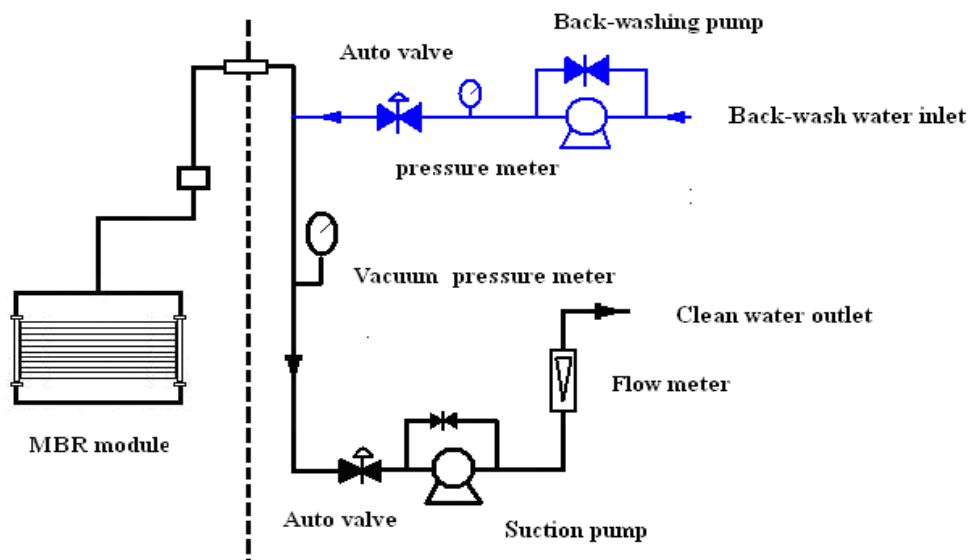
Σε κάθε γραμμή αναρρόφησης εγκαθίστανται σε σειρά ηλεκτροβάννα ελέγχου ροής, μανόμετρο γλυκερίνης  $-1 \pm 0$  bar καθώς και αναλογικός μετρητής κενού  $-1 \pm 0$  bar. Ο χρόνος λειτουργίας και στάσης των αντλιών αναρρόφησης όπως επίσης και η πίεση λειτουργίας της κάθε γραμμής ( $-0.01 \pm -0.05$  MPa) ρυθμίζονται ανάλογα με τον κατασκευαστή για λόγους προστασίας των στοιχείων των μεμβρανών. Τέλος κάθε γραμμή αναρρόφησης εφοδιάζεται με μετρητή παροχής  $0.03 \pm 0.58$  L/min.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ολοκληρωμένο το σύστημα επεξεργασίας στο εργαστήριο που έλαβαν χώρα οι πειραματικές διαδικασίες.



**Εικόνα 6.5 Διάταξη συστήματος MBR επεξεργασίας αποβλήτων**

Για την δυνατότητα αντίστροφης πλύσης (Α.Π.) των μεμβρανών Η.Φ. έχει εγκατασταθεί εμβολοφόρος αντλία διαφράγματος η οποία προγραμματίζεται να λειτουργεί μέσω του συστήματος αυτοματισμού κατά τη διάρκεια της διακοπής της αντλίας αναρρόφησης (relaxation phase). Στην γραμμή Α.Π. υπάρχουν σε σειρά ηλεκτροβάννα ελέγχου ροής, μανόμετρο γλυκερίνης καθώς και αναλογικός μετρητής πίεσης 0÷1 bar όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



**Σχήμα 6.3: Σχηματικό διάγραμμα γραμμής αναρρόφησης και αντίστροφης πλύσης MBR.**



**Εικόνα 6.6: Πανοραμικές εικόνες από την λειτουργία του MBR2**

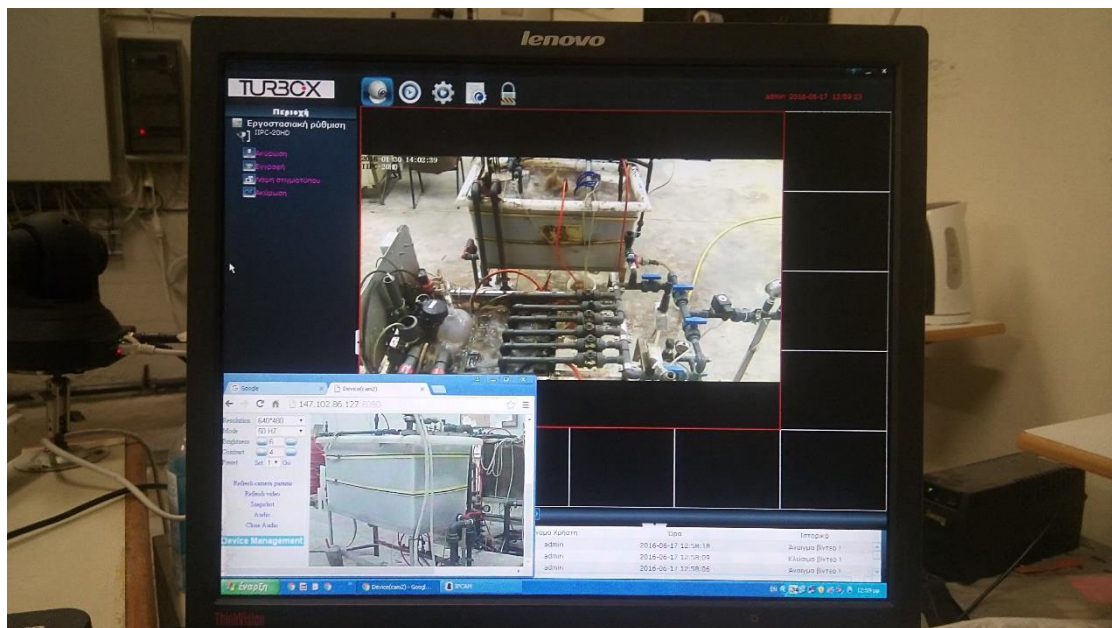


**Εικόνα 6.7: Πανοραμική εικόνα από την λειτουργία του MBR1**

Όλα τα σήματα των οργάνων είτε ψηφιακών είτε αναλογικών μεταφέρονται στον Σταθμό Ελέγχου της εγκατάστασης. Τον Σ.Ε. (εικόνα 6.8) αποτελούν ο ελεγκτής πολλαπλών παραμέτρων sc1000 σε συνδυασμό με την μονάδα mini plc. Ο ελεγκτής πολλαπλών παραμέτρων sc1000 έχει σχεδιαστεί για λειτουργία με οποιαδήποτε οικογένεια ψηφιακών αισθητήρων και διαθέτει ανεξάρτητη μονάδα οθόνης. Η μονάδα αισθητήρων διαμορφώθηκε κατάλληλα με ρελέ ώστε να μπορεί να δεχτεί τους τρεις αισθητήρες (PH, DO & MLSS) αλλά και τις απαραίτητες αναλογικές εξόδους, αναλογικές & ψηφιακές εισόδους. Η ηλεκτρική τροφοδοσία του πίνακα γίνεται με ρεύμα 220V, 50 Hz καθώς και του τοπικού υπολογιστή της εγκατάστασης το οποίο ήταν συνδεδεμένο και με πηγή αδιάλειπτης τροφοδοσίας UPS για την συνεχή παρακολούθηση της μονάδας και των καμερών ελέγχου. (εικόνα 6.9)



Εικόνα 6.8 : Διάταξη ισχύος και αυτοματισμού πιλοτικής εγκατάστασης.



Εικόνα 6.9 : Έλεγχος του συστήματος μέσω καμερών.



### 6.3 Χαρακτηριστικά module μεμβρανών της διάταξης

Οι προδιαγραφές των στοιχείων μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκαν στην πιλοτική μονάδα φαίνονται στον Πίνακα (Πίνακας 6.2) που ακολουθεί. Γενικά χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά είδη μεμβρανών. Ένας τύπος Η.Φ. στοιχείων μεμβράνης, δυο τύποι F.S./P&F στοιχείων μεμβράνης και ένας τύπος F.S. στοιχείων μεμβράνης. Τα στοιχεία μεμβρανών τύπου Η.Φ. ήταν μικρά αντίγραφα των μοντέλων παραγωγής από τον κατασκευαστή για τη μονάδα μας ενώ τα στοιχεία μεμβρανών τύπου F.S./P&F ήταν τα μικρότερα εργοστασιακά μοντέλα των εταιρειών.

**Πίνακας 6.2 : Τεχνικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών**

Membrane	Khong	Kubota	Sinap	M.Nadir
Membrane Type/ Τύπος μεμβράνης	H.F	F.S./P&F	F.S./P&F	F.S. (Biocel Lab)
Membrane Material/ Υλικό κατασκευής	Reinforced PVDF	Chlorinated polyethylene	PVDF	PES
Pore Size (μm)/ Μέγεθος πόρων	0,1	0,4	0,06-0,1	0,04
Filtration Type / Τύπος φίλτρων	Super microfiltration/ Ultrafiltration	Microfiltration	Super microfiltration /Ultrafiltration	Ultrafiltration
Membrane Area (m <sup>2</sup> )/ Επιφάνεια/τεμ.	0,05	0,11	0,1	0,113
Dimensions (mm) /Διαστάσεις μεμβρ.	240 x 220	316 x 226 x 6	320 x 220 x 6	250x225x1, 5
Recommended pH/ Προτεινόμενο pH	2-13	1-10	3-12	2-11
Temperature/Θερμοκ -ρασία λειτουργίας	5°C~40°C	5°C~40°C	5°C~40°C	5°C~55°C
Recommended MLSS(mg/l) / Προτεινόμενο MLSS	7.000-12.000	>8.000	>8.000	<12.000
Max. Work Pressure/ Μέγιστη Πίεση λειτουργίας	0,02 MPa	0,02 MPa	0,025 MPa	0,030 MPa
Bubble type/τύπος φουσαλίδας	Fine bubble	Coarse bubble	Coarse bubble	Fine bubble
Flushing Pressure/ Πίεση Α.Π.	Max.0.10 Mpa			Max.0.15 Mpa
Flushing Mode/ Μέθοδος Α.Π.	Water			Water/Chemical
Air scouring / Αέρας καθαρισμού L/h pc	20-50	168-360	168-216	45-110

Recommended Flux (L/m <sup>2</sup> H)/ Προτεινόμενο Flux	20	20	20	8-30
Critical Flux (L/m <sup>2</sup> H)	25	25	25	30
Working/Relax Time (min) / Χρόνος Λειτουργ./Ανάπαυσης	8/2	9/1	8/2	8/2



Εικόνα 6.10 Μемβράνη κοίλων ινών



Εικόνα 6.11 Μемβράνη F.S/P&F

#### 6.4 Πειραματικός σχεδιασμός, δειγματοληψία.

Κάθε πειραματικός κύκλος σχεδιαζόταν λεπτομερώς από την επιστημονική ομάδα και τους υπευθύνους καθηγητές και γινόταν αναλυτικός σχεδιασμός για τον απαραίτητο εξοπλισμό του κάθε πειραματικού κύκλου, τα υλικά και αναλώσιμα που θα χρειαστούν, τον ακριβή τρόπο και χρόνο δειγματοληψίας και τέλος τις απαραίτητες μετρήσεις ανάλογα με την βιβλιογραφία.

Για την υλοποίηση των πειραμάτων μας τηρήθηκαν τόσο στον χώρο του εργαστηρίου όσο και στον χώρο εγκατάστασης της μονάδας, καθημερινές και εβδομαδιαίες εργασίες. Στις εργασίες περιλαμβάνονταν:

- Μακροσκοπικός έλεγχος όλης της μονάδας
- Μακροσκοπικός έλεγχος των ποσοτήτων διαθέσιμου αποβλήτου και σόδας για ρύθμιση pH και συμπλήρωση όποτε υπήρχε ανάγκη
- Καθαριότητα του χώρου
- Καθαριότητα εξοπλισμού και δεξαμενών
- Συντήρηση εξοπλισμού και βαθμονομήσεις
- Έλεγχος μετρήσεων οργάνων και επαλήθευση με χειροκίνητο ή μηχανικό τρόπο
- Παράλληλη μέτρηση pH με χρήση pHμετρικών για έλεγχο του οργάνου.
- Λήψη δειγμάτων για μετρήσεις
- Μέτρηση SVI
- Αποθήκευση στοιχείων μετρήσεων από Σ.Ε.

- Βαθμονόμηση οργάνων και αντλιών
- Χημικός καθαρισμός των μεμβρανών όποτε αυτό κρίνόταν απαραίτητο.
- Εργαστηριακές αναλύσεις

Κατά την δειγματοληψία τα δείγματα συλλέγονταν 1-2 φορές την εβδομάδα από τα εξής σημεία του πιλοτικού συστήματος: α) στην είσοδο από την δεξαμενή παρασκευής Σ.Α. β) το ανάμικτο υγρό του MBR1 και MBR2 και γ) τις εξόδους κάθε συστήματος μεμβρανών. Συνήθως οι εργαστηριακές αναλύσεις γίνονταν αυθημερόν ή αν δεν γινόταν αλλιώς τα δείγματα αποθηκεύονταν απευθείας σε ψυγείο και οι αναλύσεις γίνονταν την επόμενη ημέρα.

### **6.5 Μετρούμενα μεγέθη**

Για την αξιολόγηση της λειτουργικής απόδοσης του συστήματος MBR διαμορφώθηκε ένα τυπικό πρωτόκολλο μετρήσεων που περιλαμβάνει τόσο τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος όσο και των μετρούμενων μεγεθών όπως παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 6.3: Μετρούμενα μεγέθη και βασικές λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος**

Μετρούμενο μέγεθος	Εισερχόμενο Λύμα	Ανάμικτο υγρό	Εκροές	Τρόπος Μέτρησης
Θερμοκρασία		NAI		On-line συνεχώς /15'
pH		NAI		On-line συνεχώς /15'
DO		NAI		On-line συνεχώς /15'
MLSS		NAI		On-line συνεχώς /15'
TMP			NAI	On-line συνεχώς /5'
Παροχή εξόδου			NAI	On-line συνεχώς /5'
Πίεση Α.Π.				On-line συνεχώς
Αέρας καθαρισμού μεμβρανών				Καθημερινά
COD	NAI		NAI	Φασματοφωτόμετρο > 1/w
BOD <sub>5</sub>	NAI		NAI	Φασματοφωτόμετρο & Μανομετρική
Συγκέντρωση ολικού αζώτου (TN)	NAI		NAI	Φασματοφωτόμετρο >1 φορά/w
Συγκέντρωσης ολ. Φωσφόρου (TP)	NAI		NAI	Φασματοφωτόμετρο >1 φορά/w
Στερεά (ολικά-αιωρούμενα* - πτητικά-διαλελυμένα)		NAI	NAI*	Μέτρηση με διήθηση με φίλτρο Whatman και φούρνο>1 φορά/w
Θολότητα			NAI	Φορητό Θολόμετρο >1/w
Αλκαλικότητα	NAI		NAI	Αυτόματος Τιτλοδότης
Σκληρότητα	NAI		NAI	Αυτόματος Τιτλοδότης
Αγωγιμότητα	NAI		NAI	Αγωγιμόμετρο
Χλωριόντα	NAI		NAI	Φασματοφωτόμετρο
Αμμωνιακό άζωτο (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> N)			NAI	
Νιτρικό άζωτο (NO <sub>3</sub> -N)			NAI	

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### Ενόργανες Αναλυτικές μέθοδοι στον έλεγχο πιλοτικής μονάδας

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής για τον προσδιορισμό των αναλύσεων των δειγμάτων μας χρησιμοποιήθηκαν χημικά είδη, αναλυτικές μέθοδοι και όργανα τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

#### 7.1 Χημικά είδη-οργανολογία

##### 7.1.1 Χημικά είδη

- Απιονισμένο Νερό

Σε όλες τις μετρήσεις και αραιώσεις καθώς και για τον καθαρισμό δοχείων και σιφονίων του εργαστηρίου χρησιμοποιήσαμε απιονισμένο νερό.

- Φίλτρα μεγέθους πόρων 0.45 μm (Whatman)

Για την υλοποίηση του πρωτοκόλλου μέτρησης στερεών, όπως παρουσιάζεται στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα διήθησης μεγέθους 0,47μm (Whatman).

- Κάψες από πορσελάνη

Χρησιμοποιήθηκαν διάφορα μεγέθη από κάψες πορσελάνης για τις μετρήσεις στερεών.

- Αυτόματη πιπέτα

Για την δειγματοληψία μικρών ποσοτήτων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αυτόματη πιπέτα ορίων 0,001 μλ – 5μλ

- Συσσκευή διήθησης



**Εικόνα 7.1 : Διάταξη διήθησης στερεών**

Η ανωτέρω διάταξη διήθησης χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των στερεών στις διάφορες φάσεις της πειραματικής διαδικασίας.

➤ Ξηραντήρας με ξηραντικό υλικό

Ο Ξηραντήρας χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των στερεών μετά από τις θερμικές επεξεργασίες όπως ορίζει το σχετικό πρωτόκολλο. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε για να ψυχθούν τα δείγματα τα οποία υπέστησαν ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες όπως οι κάψες και τα φίλτρα σε ένα περιβάλλον χωρίς υγρασία.



Ξηραντήρας με ξηραντικό υλικό

Ενδεικτικά παρουσιάζονται παρακάτω ορισμένοι τύποι αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν με την φασματομετρική μέθοδο.

➤ Kit αντιδραστηρίων για μέτρηση COD

Για την μέτρηση του COD χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω κίτ αντιδραστηρίων της εταιρίας Hack Lange κατά το πρωτόκολλο που προτείνει από την εταιρεία και παρουσιάζεται παρακάτω και ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση.

LCK 914 COD 5-60 mg/l

LCK 514 COD 100-2000 mg/l

LCL 500 COD 0-150 mg/l

LCL 400 COD 0-1000 mg/l

LCK 314 COD 15-150 mg/l

LCK114 COD 150-1000 mg/l



➤ Kit αντιδραστηρίων για μέτρηση ολικού αζώτου

Για την μέτρηση του ολικού αζώτου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω κίτ αντιδραστηρίων της εταιρίας Hack Lange κατά το πρωτόκολλο που προτείνει από την εταιρεία και παρουσιάζεται παρακάτω και ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση.

LCK 138 Total Nitrogen/Azote 1-16 mg/l

LCK 238 Total Nitrogen/Total Azote 5-40 mg /l

LCK 338 Total Nitrogen/Total Azote 20-100 mg /l



➤ Kit αντιδραστηρίων για μέτρηση φωσφόρου

Για την μέτρηση του ολικού φωσφόρου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω κίτ αντιδραστηρίων για μέτρηση ολικού φωσφόρου της εταιρίας Hach Lange κατά το πρωτόκολλο που παρουσιάζεται παρακάτω και ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση.

LCK 349 Phoshat 0,05-1,5 mg/l

LCK 350 Phasphat 2-20 mg/l



➤ Διαλύματα Βαθμονόμησης

Ρυθμιστικά διαλύματα Hanna HI 7004 pH=4, Hanna HI 7007 pH=7, Hanna HI 7010 pH=10 για την βαθμονόμηση του αυτόματου τιτλοδότη.

Διαλύματα βαθμονόμησης του αγωγιμόμετρου : 84  $\mu\text{S}/\text{cm}$  & 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

➤ Υδροχλωρικό οξύ(HCl)

Για την μέτρηση της αλκαλικότητας.

➤ Αιματούχο άγαρ και Mc Conkey άγαρ

Στα τρυβλία για τις καλλιέργειες.

➤ Sodium chloride( NaCl) 0,9%

Στείρο ελεύθερο πυρετογόνων ενέσιμο διάλυμα στις αραιώσεις των δειγμάτων προς καλλιέργεια.

➤ Αποσταγμένο νερό (water for injections)

➤ Διάλυμα EDTA

Χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της σκληρότητας στα δείγματα.

➤ AgNO<sub>3</sub>

Χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των χλωριόντων στα δείγματα.

### 7.1.2 Αναλυτικά Όργανα (Οργανολογία)

➤ Θερμοαντιδραστήρας Merck TR 320.

Ο θερμοαντιδραστήρας TR 320 της Merck είναι μια συσκευή ελέγχου της θερμοκρασίας για εργαστηριακή χρήση. Εξασφαλίζει τη χώνευση των φιαλιδίων που περιέχουν το δείγμα προς μέτρηση. Ο αντιδραστήρας έχει 8 προεπιλεγμένα προγράμματα. Επιλέγουμε αυτό που ορίζει ο κατασκευαστής για την εκάστοτε μέτρηση που θέλουμε να κάνουμε: Ο θερμοαντιδραστήρας έχει χώρο για 12 φιαλίδια με εξωτερική διάμετρο 16 mm.



Εικόνα 7.3 : Θερμοαντιδραστήρας Merck TR 320

➤ Θερμοαντιδραστήρας Hach-Lange HT 200S

Ο θερμοαντιδραστήρας αυτός επιτυγχάνει τη χώνευση των δειγμάτων και κατόπιν την ψύξη τους σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα από τους κλασικούς αντιδραστήρες. Έτσι εξοικονομείται χρόνος και μπορούν να πραγματοποιηθούν περισσότερες μετρήσεις. Χρειάζεται περίπου 10 λεπτά για να προθερμανθεί ο αντιδραστήρας και περίπου 15 λεπτά για να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου (υποθέτουμε θερμοκρασία 25°C. Συνολικά απαιτούνται 35 λεπτά για μέτρηση COD, ολικού αζώτου και φωσφόρου.

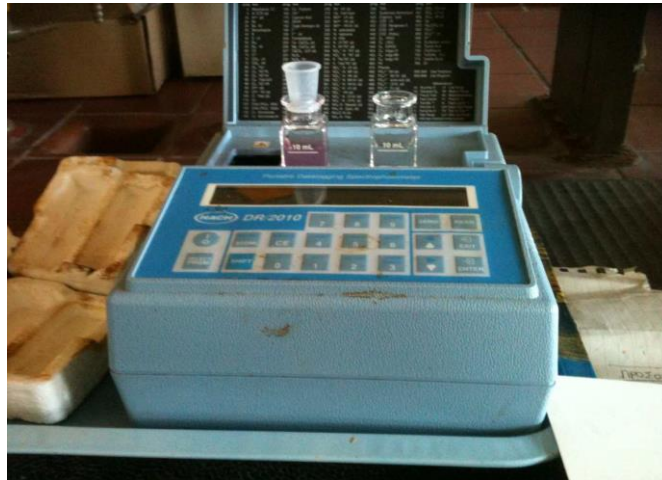
Διαθέτει 12 θαλάμους χώνευσης για στρογγυλές κυψελίδες. Επίσης έχει τρία προεπιλεγμένα προγράμματα αλλά και δυνατότητα χρήσης εννέα προγραμμάτων καθορισμένων από το χρήστη.



Εικόνα 7.4 : Θερμοαντιδραστήρας Hach-Lange HT 200S



➤ Φασματοφωτόμετρο Hach DR 2010



**Εικόνα 7.5 : Φασματοφωτόμετρο Hach DR 2010**

Το παραπάνω φωτόμετρο χρησιμοποιήθηκε για λίγες αρχικές δοκιμαστικές μετρήσεις αφού είναι παλαιότερης γενιάς αλλά αξιόπιστο όπως αποδείχτηκε.

Έχει εύρος μήκους κύματος 400 έως 900 nm και ακρίβεια  $\pm 2$ nm στις μετρήσεις από 400 έως 700nm, και  $\pm 3$ nm στις μετρήσεις από 700 έως 900 nm.

➤ Φασματοφωτόμετρο Hack DR 2800

Το φασματοφωτόμετρο DR 2800 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις σε πόσιμο νερό, σε αστικά απόβλητα, σε απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων και ποτών, σε απόβλητα χημικών βιομηχανιών αλλά και σε γενικότερες εφαρμογές της φασματομετρίας. Το εύρος του μήκους κύματος είναι από 340 έως 900 nm. Η ακρίβεια είναι  $\pm 1,5$  nm και η αναπαραγωγιμότητα μικρότερη από 0,1nm.



**Εικόνα 7.6 : Φασματοφωτόμετρο Hack DR 2800**

Μπορεί να μετρήσει περισσότερες από 50 παραμέτρους. Το φασματοφωτόμετρο παρότι είναι φορητό είναι ιδιαίτερα στιβαρό κατάλληλο για μετρήσεις εντός και εκτός εργαστηρίου Το εξαιρετικά αξιόπιστο οπτικό σύστημα του DR 2800 εγγυάται για ακριβείς μετρήσεις.

Έχει δυνατότητα ελεύθερης επιλογής μήκους κύματος, αποθήκευσης 50 μεθόδων κατασκευασμένων από τον χειριστή και έως και 500 τιμών μέτρησης. Η μεγάλη ποικιλία μεγέθους των χρησιμοποιούμενων κυψελίδων, επιτρέπει την μέτρηση παραμέτρων σε ίχνη αλλά και σε υψηλές συγκεντρώσεις (λουτρά γαλβανισμού). Το όργανο διαθέτει κατανοητά μενού και μεγάλη οθόνη αφής που ελαχιστοποιεί την περίοδο εκμάθησης και αποτρέπει σφάλματα χειρισμού. Τα έτοιμα τεστ σε φιαλίδια αναγνωρίζονται αυτόματα αφού μία δέσμη laser αναγνωρίζει την κυψελίδα από τον κωδικό bar-code που αναγράφεται σε αυτήν. Το DR 2800 ανακαλεί την σχετική μεθοδολογία, η κυψελίδα περιστρέφεται και μετράται 10 φορές. Αποκλίνουσες μετρήσεις που οφείλονται σε ακαθαρσίες στην κυψελίδα απορρίπτονται. Το αποτέλεσμα της μέτρησης εμφανίζεται κατευθείαν σε mg/l – αυτόματα και διατηρείται στην μνήμη του οργάνου.

- Αναλυτικός ζυγός



**Εικόνα 7.7 : Αναλυτικός ζυγός**

Για να μετρήσουμε με ακρίβεια τόσο τις ποσότητες των ουσιών για την παρασκευή του συνθετικού αποβλήτου όσο και τις συγκεντρώσεις στερεών, χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων της Mettler Toledo.

- Φούρνος ξήρανσης στους 103 °C -105° C



Εικόνα 7.8 : Φούρνος ξήρανσης στους 103 ο C -105ο C

- Κλίβανος στους 550 ± 50 °C



Εικόνα 7.9 : Κλίβανος στους 550 ± 50 °C



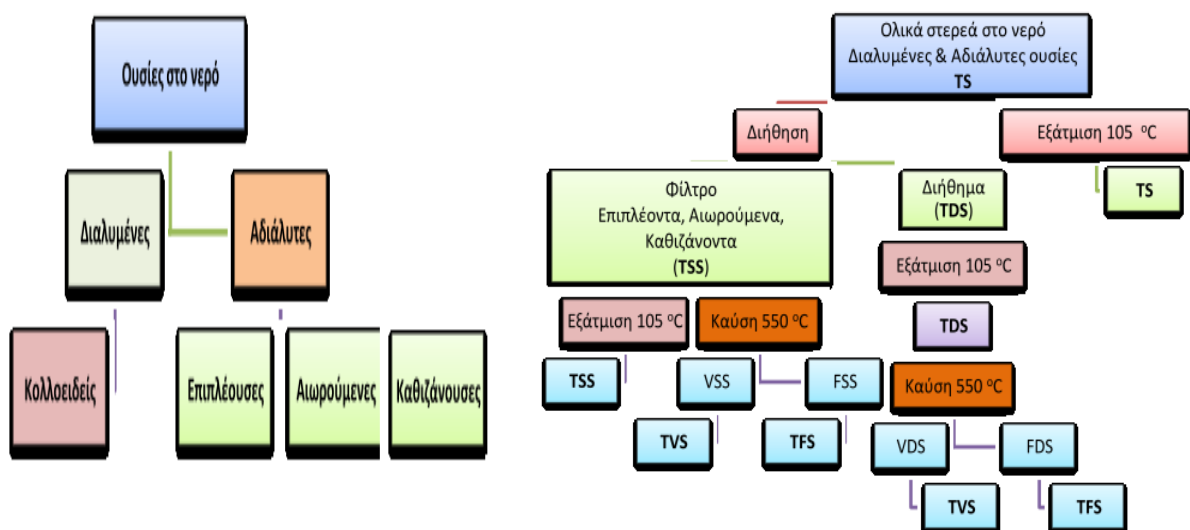
**Εικόνα 7.10 : Δείγματα στερεών από φούρνο και κλίβανο**

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζονται ο φούρνος ξήρασης και ο κλίβανος που χρησιμοποιήθηκαν για την θέρμανση και την ξήρανση των φίλτρων και των καψών πορσελάνης για τον υπολογισμό των στερεών σύμφωνα με το πρωτόκολλο στερεών που παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.

## 7.2 Πρωτόκολλα μετρήσεων αναλυτικών μεθόδων

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα επιστημονικά πρωτόκολλα που ακολουθήσαμε σε κάθε μέτρηση από τις προαναφερόμενες ανάλογα με την πειραματική διαδικασία και την εταιρία των χημικών ειδών που χρησιμοποιήσαμε για την εκάστοτε μέτρηση.

### Πρωτόκολλο μέτρησης στερεών



**Σχήμα 7.1 : Σχηματική κατηγοριοποίηση στερεών και μεθόδου μέτρησης**

- Προσδιορισμός ολικών στερεών (TS)

Τα ολικά στερεά (total solids-TS ) είναι όλα τα στερεά που εμπεριέχονται σε ένα δείγμα νερού προσδιορίζονται σύμφωνα με την μέθοδο 2540 Β των πρότυπων μεθόδων ανάλυσης (ΑΡΗΑ, 1998). Υπολογίζονται με εξάτμιση γνωστού όγκου δείγματος νερού (χωρίς διήθηση) στους 105°C.

- Μια κάψα εξάτμισης ζυγίζεται με ακρίβεια (0.1 mg) σε αναλυτικό ζυγό.
- Ένας γνωστός όγκος δείγματος νερού τοποθετείται στην προζυγισμένη κάψα η οποία τοποθετείται στους 103-105 °C για 1 h.
- Η κάψα τοποθετείται σε ξηραντήριο μέχρι να κρυώσει και αμέσως μόλις βγει επαναζυγίζεται με ακρίβεια σε αναλυτικό ζυγό.

Η σχέση υπολογισμού για τα TS είναι :

$$\text{mg total solids/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{sample volume, mL}}$$

Όπου:

A = Μικτό βάρος μετά την ξήρανση (mg) (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας μετά από 1 ώρα στους 105 °C)

B = Βάρος κάψας και μεμβράνης (mg)

C = Όγκος δείγματος (ml).

#### ➤ Προσδιορισμός ολικών διαλυμένων στερεών (TDS)

Τα ολικά διαλυμένα στερεά (total dissolved solids-TDS) είναι όλα τα στερεά που εμπεριέχονται σε ένα δείγμα νερού. Προσδιορίζονται σύμφωνα με την μέθοδο 2540 C των πρότυπων μεθόδων ανάλυσης (ΑΡΗΑ, 1998). Υπολογίζονται με εξάτμιση γνωστού όγκου δείγματος νερού (μετά από διήθηση σε φίλτρο 1.2 mm) στους 180°C.

- Η διήθηση γίνεται για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών.
- Το υπόλειμμα εξάτμισης των 180°C αποτελείται από στερεές ουσίες (ανόργανες ή οργανικές) σε διαλυμένη ή κolloειδή μορφή. Οι ουσίες αυτές διέρχονται μέσα από φίλτρο με διάμετρο πόρων από 0,5 έως 1μ, ανάλογα με τις προδιαγραφές. Το μέγεθος των διαλυμένων στερεών κυμαίνεται από 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-6</sup> mm ενώ το μέγεθος των κolloειδών ουσιών κυμαίνεται από 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-3</sup> mm.
- Μια κάψα εξάτμισης ζυγίζεται με ακρίβεια (0.1 mg) σε αναλυτικό ζυγό.
- Ένας γνωστός όγκος δείγματος νερού τοποθετείται στην προζυγισμένη κάψα η οποία τοποθετείται στους 180°C για 1 h.
- Η κάψα τοποθετείται σε ξηραντήριο μέχρι να κρυώσει και επαναζυγίζεται με ακρίβεια σε αναλυτικό ζυγό.

Η σχέση υπολογισμού για τα TDS είναι :

$$\text{mg total dissolved solids/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{C}$$

Όπου:

A = Μικτό βάρος μετά τη ξήρανση (mg) (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας)

B = Βάρος κάψας (mg)

C = Όγκος δείγματος (ml).

#### ➤ Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών

Ο προσδιορισμός των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) πραγματοποιείται σύμφωνα με τις μεθόδους 2540 D και 2540 E αντίστοιχα των πρότυπων μεθόδων ανάλυσης (APHA, 1998). Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται είναι τα GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1,2 μm. Αρχικά τα καθαρά φίλτρα τοποθετούνται σε κλίβανο στους 550°C για 15-20 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία και τυχόν πτητικές ενώσεις. Έπειτα τα φίλτρα τοποθετούνται σε αφυγραντή για τουλάχιστον 20 λεπτά ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά ζυγίζονται ώστε να βρεθεί η μάζα του καθαρού φίλτρου. Στη συνέχεια, γνωστός όγκος υγρού (50 ml για την είσοδο, 5-50 ml για την ιλύ και 200-500 ml για εκροή) διηθείται κάθε φορά μέσω του προζυγισμένου φίλτρου.

#### ➤ Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (total suspended solids-TSS) είναι όλα τα στερεά που παραμένουν σε φίλτρο 1.2 mm μετά από διήθηση γνωστού όγκου δείγματος νερού.

- Το φίλτρο ζυγίζεται με ακρίβεια σε αναλυτικό ζυγό .
- Ένας γνωστός (συγκεκριμένος) όγκος δείγματος νερού διηθείται από το προζυγισμένο φίλτρο, το οποίο ξηραίνεται στους 105°C για 1 h.
- Μετά την πλήρη ξήρανση του φίλτρου και αφού αυτό κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου (σε ξηραντήριο) ακολουθεί η τελική ζύγιση.

Η σχέση υπολογισμού για τα TSS είναι :

$$TSS (mg / l) = \frac{(A - B) \times 1000 ml / l}{C (ml)}$$

Όπου:

A = Μικτό βάρος μετά τη ξήρανση (mg) (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος φίλτρου)

B = Βάρος φίλτρου (mg)

C = Όγκος δείγματος (ml)

➤ **Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VSS)**

Τα Πτητικά στερεά (Volatile solids-VS) είναι ότι απομακρύνεται μετά τη καύση ενός δείγματος νερού στους  $500 \pm 50^\circ\text{C}$ .

Εφαρμόζεται για τα ολικά, τα διαλυμένα και τα αιωρούμενα στερεά με σκοπό τον προσδιορισμό των πτητικών τους.

- Αφού μετρηθούν τα ολικά αιωρούμενα στερεά πραγματοποιείται καύση του φίλτρου στους  $500 \pm 50^\circ\text{C}$  για 1 ώρα.
- Το φίλτρο ζυγίζεται μαζί με το στερεό υπόλειμμα.
- Αυτό είναι το σταθερό (στερεό) υπόλειμμα καύσης.
- Η διαφορά μεταξύ των ολικών στερεών και του στερεού υπολείμματος καύσης είναι τα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

Η σχέση υπολογισμού για τα VSS είναι :

$$VSS (mg/l) = \frac{(A - B) \times 1000 ml/l}{C(ml)}$$
$$FSS (mg/l) = \frac{(B - D) \times 1000 ml/l}{C(ml)}$$

Όπου:

A = Βάρος του χωνιού + φίλτρο + υπόλειμμα στους  $105^\circ\text{C}$  (mg)

B = Βάρος του χωνιού + φίλτρο + υπόλειμμα στους  $500 \pm 50^\circ\text{C}$  (mg)

C = Όγκος δείγματος (ml),

D = Βάρος του χωνιού + φίλτρο (mg).

➤ **Πρωτόκολλο προσδιορισμού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD – Chemical Oxygen Demand)**

Οι μετρήσεις του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) πραγματοποιούνται με χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων της εταιρίας Hack-Lange για εύρος συγκεντρώσεων  $0-150 \text{ mg/l}$ , για δείγματα εξόδου και  $0-2.000 \text{ mg/l}$  αντίστοιχα για δείγματα εισόδου και ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση του δείγματος.

Η μέθοδος στηρίζεται ότι οι ουσίες που έχουν δυνατότητα οξείδωσης αντιδρούν με το διάλυμα θειικού οξέος-διχρωμικού καλίου παρουσία θειικού αργύρου ως καταλύτη (μέθοδος 5220 D των πρότυπων μεθόδων - Apha,1998). Τα χλωριόντα καλύπτονται από θειικό υδράργυρο. Μετράτε η αύξηση του πράσινου χρώματος του  $\text{Cr}_3+\text{v}$ . Το εύρος εφαρμογής είναι νερά και υγρά απόβλητα. Βασικό στοιχείο της μεθόδου είναι πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για δείγματα (ή αραιωμένα δείγματα) με συγκεντρώσεις χλωριόντων έως  $1000 \text{ mg/l}$ . Πρέπει λοιπόν να ελέγχεται η ορθότητα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων .

Για την πραγματοποίηση της μεθόδου ακολουθήσαμε τις παρακάτω οδηγίες

Θερμάνουμε το θερμοαντιδραστήρα στους 148°C, έπειτα τοποθετήσαμε τα φιαλίδια και επανεκκινούμε το χρόνο αντίδρασης (2 ώρες). Ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιούμε μπορεί να χρειάζεται και τυφλό δείγμα.

Χρησιμοποιήθηκαν:

- Φορητό φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Hack-Lange με αναλυτικές οδηγίες χρήσης
- Θερμοαντιδραστήρας για την οξείδωση των δειγμάτων σε κατάλληλη θερμοκρασία (148°C).
- Όλα τα απαραίτητα αντιδραστήρια.

#### **Διαδικασία:**

1. Προθερμάνουμε το θερμοαντιδραστήρα στους 148°C.
2. Συντηρούμε το δείγμα σε εναιώρηση αναστρέφοντας το φιαλίδιο μερικές φορές.
3. Μεταφέρουμε προσεκτικά με την πιπέτα στο φιαλίδιο την ποσότητα που προτείνει η μέθοδος του κατασκευαστή
4. Κλείνουμε το φιαλίδιο ανακινούμε καλά και καθαρίζουμε σχολαστικά την εξωτερική μεριά του φιαλιδίου.
5. Τοποθετούμε στον προθερμασμένο θερμοαντιδραστήρα τα φιαλίδια.
6. Θερμαίνουμε στον προθερμασμένο θερμοαντιδραστήρα στους 148°C επί 2 ώρες.
7. Αφαιρούμε τα θερμά φιαλίδια και αφήνουμε να ψυχθούν στους 60°C.
8. Ανακινούμε σύμφωνα με τις οδηγίες.
9. Αφήνουμε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.
10. Καθαρίζουμε σχολαστικά το εξωτερικό φιαλιδίων και μετράμε αυτόματα στο φασματοφωτόμετρο.

#### **➤ Πρωτόκολλο προσδιορισμού ολικού αζώτου (TN<sub>b</sub>)**

Το ολικό άζωτο προσδιορίζεται με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων ολικού αζώτου της Hack-Lange για εύρος συγκεντρώσεων 5–40 mg/l, 20–100 mg/l αντίστοιχοι κωδικοί LCK 138, LCK 238, LCK 338 ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση του δείγματος.

Η μέθοδος στηρίζεται στην αρχή πως το οργανικά και ανόργανα συνδεδεμένο άζωτο οξειδώνεται μέσω χώνευσης με υπεροξειδιθειικό. Τα νιτρικά ιόντα αντιδρούν με 2.6-διμεθυλοφαινόλη σε ένα διάλυμα θειικού και φωσφορικού οξέος για να σχηματίσουν νιτροφαινόλη. Το εύρος εφαρμογής είναι νερά και υγρά απόβλητα. Βασικό στοιχείο της μεθόδου είναι πως όλα τα αναγωγικά μέσα προκαλούν παρεμπόδιση και δίνουν μικρότερες μετρούμενες τιμές. Πρέπει λοιπόν να ελέγχεται η ορθότητα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Για την πραγματοποίηση της μεθόδου ακλουθήσαμε τις παρακάτω οδηγίες.

Μετά την προσθήκη των αντιδραστηρίων τα φιαλίδια πρέπει να κλείσουν αμέσως. Τα φιαλίδια αντίδρασης καθαρίζονται σχολαστικά με βούρτσα και νερό βρύσης και ξεπλένουμε καλά με απεσταγμένο νερό που δεν περιέχει άζωτο και στεγνώνουμε. Σημαντική σημείωση είναι πως εάν παρουσιαστεί ελαφριά θολότητα δεν δημιουργούνται παρεμποδίσσεις: εάν η θολότητα είναι εντονότερη μετά την προσθήκη του MicroCap C αφήνουμε να καθιζάνει, ή διηθούμε με τη χρήση του Σετ Διήθησης Μεμβράνης LCW 904.

Χρησιμοποιήθηκαν:

- Φορητό φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Hack-Lange με αναλυτικές οδηγίες χρήσης
- Θερμοαντιδραστήρας για την οξείδωση των δειγμάτων σε κατάλληλη θερμοκρασία (148°C).
- Όλα τα απαραίτητα αντιδραστήρια



### **Διαδικασία:**

1. Προσθέστε σε γρήγορη ακολουθία σε στεγνό δοχείο αντίδρασης: 0.5 ml δείγματος, 2.0 ml διαλύματος A (LCK 238 A), 1 δισκίο B (LCK 138/238/338 B) Κλείστε αμέσως το δοχείο αντίδρασης. Μην αναστρέψετε.
2. Θερμαίνετε αμέσως. HT200S: σε τυπικό πρόγραμμα HT επί 15 λεπτά Θερμοαντιδραστήρας: 60 λεπτά στους 100 °C
3. Αφήστε να κρυώσει και τοποθετήστε 1 MicroCap C (LCK 138/238/338 C).
4. Κλείστε το δοχείο αντίδρασης και αναστρέψτε μερικές φορές, ωστόσο τα λυοφιλοποιημένα περιεχόμενα να αφαιρεθούν εντελώς από το MicroCap C και όλες οι γραμμές να εξαφανιστούν.
5. Μεταφέρετε αργά με την πιπέτα στο φιαλίδιο του Τεστ: 0.5 ml χωνευμένο δείγμα.
6. Μεταφέρετε αργά με την πιπέτα 0.2 ml διαλύματος D (LCK 138/238/338 D). Κλείστε αμέσως το φιαλίδιο και αναστρέψτε μερικές φορές, ώστε να μην διακρίνονται πλέον γραμμές.
7. Μετά από 15 λεπτά καθαρίστε σχολαστικά το εξωτερικό του φιαλιδίου και μετρήστε.

### **➤ Πρωτόκολλο προσδιορισμού φωσφόρου (Phosphate)**

Ο ολικός φώσφορος προσδιορίζεται με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων ολικού φωσφόρου της Hack-Lange για εύρος συγκεντρώσεων 0.05–1.50 mg/l, 2–20 mg/l αντίστοιχοι κωδικοί LCK 349, LCK 350 ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση του δείγματος.

Η μέθοδος στηρίζεται στην αρχή πως τα φωσφορικά ιόντα αντιδρούν με τα ιόντα μολυβδαινίου και τα ιόντα αντιμονίου σε όξινο διάλυμα και σχηματίζουν ένα σύμπλοκο αντιμόνι-φωσφομολυβδαινίου, που ανάγεται από το ασκορβικό οξύ σε κυανό του φωσφομολυβδαινίου.

### **Χρησιμοποιήθηκαν:**

- Φορητό φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Hach-Lange με αναλυτικές οδηγίες χρήσης
- Θερμοαντιδραστήρας για την οξείδωση των δειγμάτων σε κατάλληλη θερμοκρασία (148°C).
- Όλα τα απαραίτητα αντιδραστήρια

### **Διαδικασία:**

1. Αφαιρέστε προσεκτικά το έλασμα από το βιδωμένο DosiCap Zip
2. Ξεβιδώστε το DosiCap Zip
3. Χορηγήστε με την πιπέτα 0.4 ml δείγματος
4. Βιδώστε το DosiCap Zip, με την αυλάκωση επάνω.
5. Ανακινήστε καλά.
6. Θερμάνετε το θερμοαντιδραστήρα.
  - a. Θερμοαντιδραστήρας: 60 λεπτά στους 100 °C
  - b. HT 200 S: σε τυπικό πρόγραμμα HT επί 15 λεπτά
7. Χορηγήστε με πιπέτα στο ψυχόμενο φιαλίδιο: 0.5 ml Αντιδραστήριο B (LCK 348/349/350 B). Κλείστε το Αντιδραστήριο B αμέσως μετά τη χρήση.
8. Βιδώστε ένα γκρίζο DosiCap C (LCK 348/349/350 C) επάνω στο φιαλίδιο.
9. Αναστρέψτε μερικές φορές.
10. Μετά από 10 λεπτά, αναστρέψτε μερικές φορές ακόμη, καθαρίστε σχολαστικά το εξωτερικό του φιαλιδίου και μετρήστε.

### **➤ Μέτρηση Θολότητας – Θολερόμετρο**

Θολερόμετρα ή νεφελόμετρα ονομάζονται τα όργανα που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της θολότητας ή θολερότητας σε δείγματα υδατικά διαλύματα και στην συγκεκριμένη περίπτωση σε δείγματα εξόδου πιλοτικής μονάδας MBR. Τα θολερόμετρα συνοδεύονται από κλίμακες ανάγνωσης θολερότητας οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους και έχουν τις τιμές: 0-0,2, 0-1, 0-10, 0-100, 0-1000. Τα δείγματα τοποθετούνται σε καλά σκουπισμένες κυψελίδες του θολερόμετρου για να γίνει η μέτρηση. Τα δείγματα πριν την μέτρηση δεν πρέπει να έχουν φυσαλίδες από αέρα. Για τα πειράματά μας χρησιμοποιήθηκε το φορητό θολερόμετρο Turbiquant 1100 IR.



**Εικόνα 7.11: Θολερόμετρο  
Turbiquant 1100 R**

➤ Μέτρηση Αγωγιμότητας - Ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) - Αγωγιμόμετρο

Με το αγωγιμόμετρο μετράμε την αγωγιμότητα, η οποία αναφέρεται στον βαθμό δυσκολίας της διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος εσωτερικά του διαλύματος. Η κίνηση του ρεύματος οφείλεται στις κινήσεις των ιόντων εσωτερικά της μάζας του διαλύματος. Κάθε διάλυμα παρουσιάζει διαφορετική αγωγιμότητα, η οποία εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες σύμφωνα με τον τύπο:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Όπου:

- R: ηλεκτρική αντίσταση (ohm)
  - l: μήκος διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος στο διάλυμα (cm)
  - S: διατομή αγωγού (cm<sup>2</sup>)
- ρ: ειδική αντίσταση (ohm cm)



**Εικόνα 7.12 Αγωγιμόμετρο  
τύπου mettler toledo**

Τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) μετρήθηκαν και αυτά με το αγωγιμόμετρο αλλά και με την αναλυτική μέθοδο με διήθηση όπως περιγράφηκε ανωτέρω.

Τα παρακάτω βήματα ακολουθούνται για να μετρήσουμε με το αγωγιμόμετρο:

- Επιλέγουμε πρότυπο βαθμονόμησης
- Ακολουθώντας, επιλέγουμε το κατάλληλο πρόγραμμα για την εκτέλεση της μέτρησης. Τα πρότυπα που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα εργασία είναι το εξής: - 84 μS / cm και 1.413μS/cm.

Η επιλογή του κατάλληλου προγράμματος για την εκτέλεση της μέτρησης γίνεται ως ακολούθως. Πιέζουμε το κουμπί Setup (FE30) ή πιέζουμε και κρατάμε πατημένο το Mode / πλήκτρο Setup (FG3) μέχρι το εικονίδιο εγκατάστασης να εμφανιστεί στην οθόνη και το ισχύον πρότυπο αναβοσβήνει.

Χρησιμοποιώντας τα βελάκια ▲ και ▼ επιλέγουμε το κατάλληλο πρότυπο και πατάμε το READ για να επιβεβαιώσουμε την επιλογή μας. Πατάμε Exit για να εγκαταλείψουμε τις ρυθμίσεις λειτουργίας. Στο αγωγιμόμετρο οι πίνακες για την αυτόματη ρύθμιση της θερμοκρασίας εξαρτώνται από το πρότυπο.

- Εκτέλεση βαθμονόμησης

Ρυθμίζουμε το αγωγιμόμετρο στις καθορισμένες τιμές προτύπου βαθμονόμησης και πατάμε Cal. Εμφανίζονται στην οθόνη οι σχετικές ενδείξεις που θα χρησιμοποιηθούν στη μέτρηση. Το εικονίδιο βαθμονόμησης και το εικονίδιο της μέτρησης εμφανίζονται στην οθόνη, η τιμή της θερμοκρασίας κτλ. Εάν θέλουμε να εγκαταλείψουμε τη μέτρηση πατάμε EXIT. οθόνη μέτρησης.

- Μέτρηση του δείγματος

Τοποθετούμε τον αισθητήρα αγωγιμότητας στο δείγμα και πατάμε READ για να ξεκινήσει η μέτρηση: το εικονίδιο μέτρησης εμφανίζεται στην οθόνη και αναβοσβήνει το δεκαδικό σημείο. Η οθόνη δείχνει την αγωγιμότητα του δείγματος. Το αυτόματο τελικό σημείο A είναι η προεπιλεγμένη ρύθμιση του μετρητή. Όταν το σήμα έχει σταθεροποιηθεί, η οθόνη παγώνει αυτόματα, και εμφανίζεται  $\bar{A}$ . Πατώντας και κρατώντας πατημένο το READ, μπορούμε να πραγματοποιήσουμε εναλλαγή μεταξύ της αυτόματης και χειροκίνητης λειτουργίας. Η σταθερότητα αποτελεί κριτήριο για τη μέτρηση της αγωγιμότητας. Το εσωτερικό σήμα του αισθητήρα του μετρητή μπορεί να μην αλλάξει κατά περισσότερο από 0,4% από τη μέση μετρούμενη αγωγιμότητα του ελεγχόμενου μέσα σε 6 δευτερόλεπτα.

➤ **Μέτρηση Σκληρότητας / Χλωριόντων (Cl) - Αυτόματος τιτλοδότης Orion**

Προκειμένου να υπολογίσουμε την σκληρότητα και τα χλωριόντα στα προς μέτρηση δείγματα εξόδου της πιλοτικής μονάδας MBR χρησιμοποιήσαμε τον αυτόματο τιτλοδότη Orion. Αυτός αποτελείται από μία αυτόματη προχοΐδα με την οποία γίνεται η εισαγωγή του πρότυπου διαλύματος. Η ροή του γίνεται στάγδην με σταθερό ρυθμό. Η συσκευή διαθέτει έναν ειδικό αισθητήρα που καταλήγει στο δοχείο που βρίσκεται το διάλυμα ώστε να γίνεται έλεγχος της αλλαγής των τιμών pH ή REDOX του διαλύματος μετά την εισαγωγή πρότυπου διαλύματος. Η τιτλοδότηση συνεχίζεται αυτόματα μέχρι την μεταβολή των τιμών του διαλύματος, λόγω του δείκτη. Με αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται εύκολα και με ακρίβεια το τελικό σημείο και γνωρίζουμε πόση ποσότητα πρότυπου διαλύματος απαιτήθηκε.

Ο αυτόματος τιτλοδότης αποτελείται από το μηχανικό μέρος, το ηλεκτρονικό μέρος και τον εκτυπωτή. Το μηχανικό μέρος αποτελείται από την δοσιμετρική αντλία μεγάλης ακρίβειας, τον αναδευτήρα, το ηλεκτρόδιο redox, και το ακροφύσιο εκροής (dispenser), μέσω του οποίου γίνεται η προσθήκη του τιτλοδότη στο προς ανάλυση διάλυμα. Το ηλεκτρονικό μέρος (controller) ελέγχει την αντλία και δέχεται ηλεκτρικά σήματα. Το ηλεκτρόδιο pH ή REDOX στέλνει κατά τη διάρκεια της μέτρησης ηλεκτρικό σήμα προς το ηλεκτρονικό μέρος της συσκευής το οποίο, ανάλογα με τις ρυθμίσεις που έχουν γίνει από το χρήστη, εκτυπώνει τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Ηλεκτρικό σήμα προς το ηλεκτρονικό μέρος της συσκευής δίνει και η μηχανική αντλία, όσον αφορά τον όγκο που προστίθεται στον αναλύτη. Ο συνδυασμός των δύο σημάτων δηλαδή του όγκου και του σήματος αποτυπώνονται στην οθόνη του controller και ταυτόχρονα στον ενσωματωμένο εκτυπωτή (printer), ο οποίος λειτουργεί με θερμικό χαρτί εκτύπωσης. Για την μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιήσαμε ως τιτλοδότη EDTA και ηλεκτρόδιο μέτρησης PH. Με τον ίδιο αυτόματο τιτλοδότη γίνεται και μέτρηση των χλωριόντων. Ο τιτλοδότης σε αυτή την περίπτωση είναι νιτρικός άργυρος ( $AgNO_3$ ) πλέον και κατά την διάρκεια της τιτλοδότησης θα αρχίσει να θολώνει το διάλυμα το οποίο επιβεβαιώνει την ύπαρξη χλωριόντων. Παρακάτω απεικονίζονται ο αυτόματος τιτλοδότης Orion και το ηλεκτρόδιο REDOX.



**Εικόνα 7.13: Αυτόματος τιτλοδότης και Ηλεκτρόδιο REDOX**

➤ **Μέτρηση Αλκαλικότητας - Αυτόματος τιτλοδότης HANNA**

ΟΟ τελευταίος λειτουργεί ως :

- ποτενσιομετρικός τιτλοδότης
- μετρητής pH
- μετρητής mV
- μετρητής ISE



**Εικόνα 7.14: Αυτόματος τιτλοδότης HANNA**

Βασικό του χαρακτηριστικό είναι η μεγάλη ακρίβεια τιτλοδότησης καθώς και ότι έχει την δυνατότητα να τρέχει δύο μεθόδους τιτλοδότησης στην σειρά. Επίσης, υποστηρίζει έως 100 μεθόδους τιτλοδότησης. Διαθέτει δύο δοσομετρικές αντλίες με την ικανότητά να εκτελεί και ανάποδες τιτλοδοτήσεις. Η μέτρηση της αλκαλικότητας έγινε με χρήση ηλεκτροδίου pH και τιτλοδότηση υδροχλωρικού οξέος (HCL) με το οποίο γίνεται η εξουδετέρωση. Το γράφημα της τιτλοδότησης εμφανίζεται στην οθόνη και αποθηκεύεται ως bitmap.

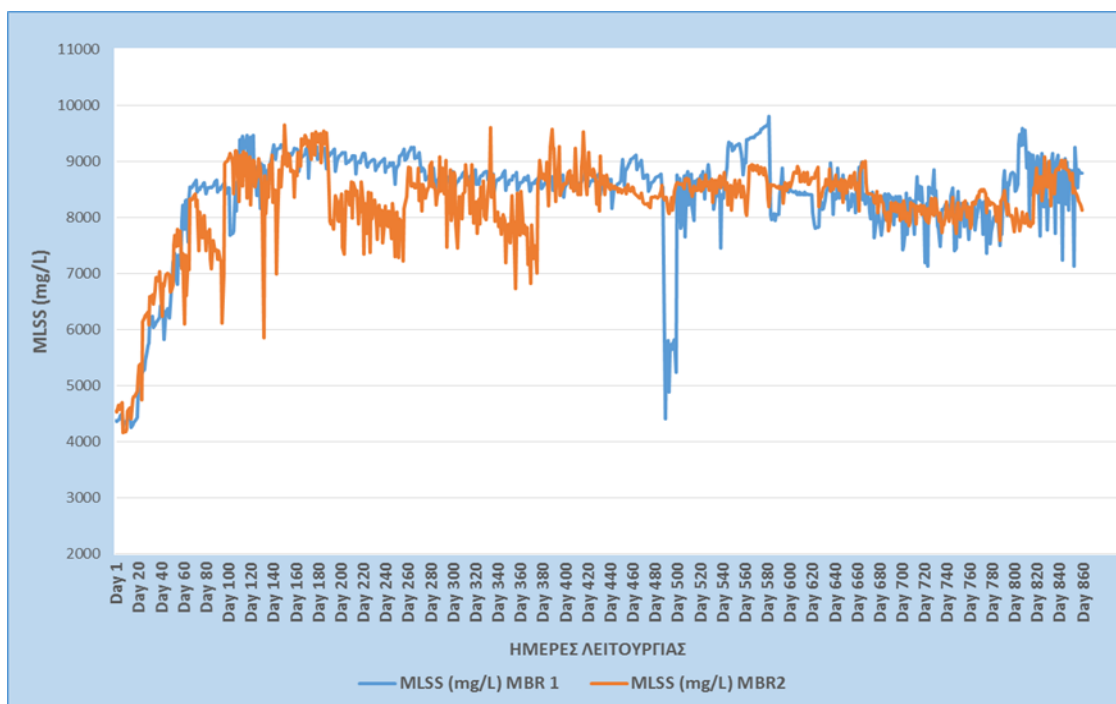
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### Λειτουργικός έλεγχος μοναδας MBR- Επεξεργασία προσομοιωμένου αστικού απόβλητου

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται έλεγχος των βιοαντιδραστήρων μεμβρανών που παρουσιάστηκαν παραπάνω (Κεφάλαιο 6). Θα ελεγχθούν οι λειτουργίες και των δύο συστημάτων MBR που κατασκευάστηκαν. Το MBR1 όπως παρουσιάστηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια περιλαμβάνει μια αερόβια δεξαμενή και το MBR2 περιλαμβάνει μια ανοξική και μια αερόβια δεξαμενή οι οποίες βρίσκονται σε ανακυκλοφορία.

#### 8.1 Αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (MLSS-MLVSS)

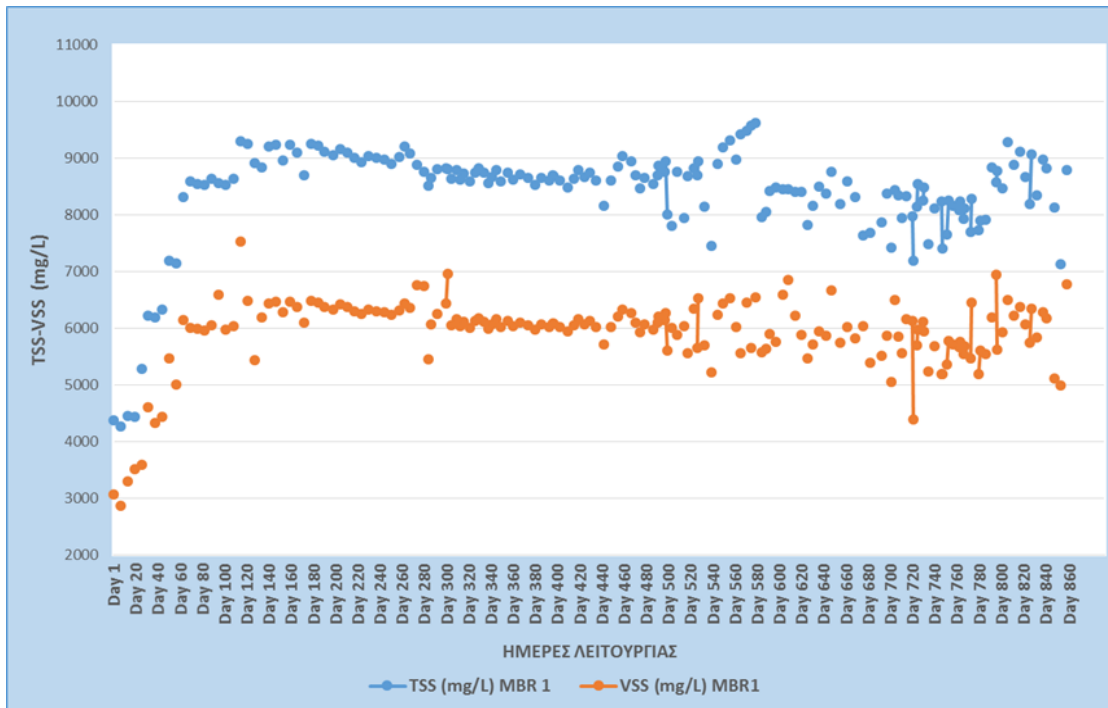
Στο διάγραμμα 8.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η πορεία συγκέντρωσης των στερεών μέσω online μετρήσεων του MLSS που δίνεται ως μέσος όρος ημέρας (διάγραμμα 8.1) και μέσω εργαστηριακών αναλύσεων TSS, VSS (διάγραμμα 8.2-8.3). Η πορεία αυτή καλύπτει όλη την περίοδο λειτουργίας της πιλοτικής μονάδας δηλαδή για μια συνεχόμενη περίοδο 860 ημερών, και αφορά και τα δύο συστήματα MBR.



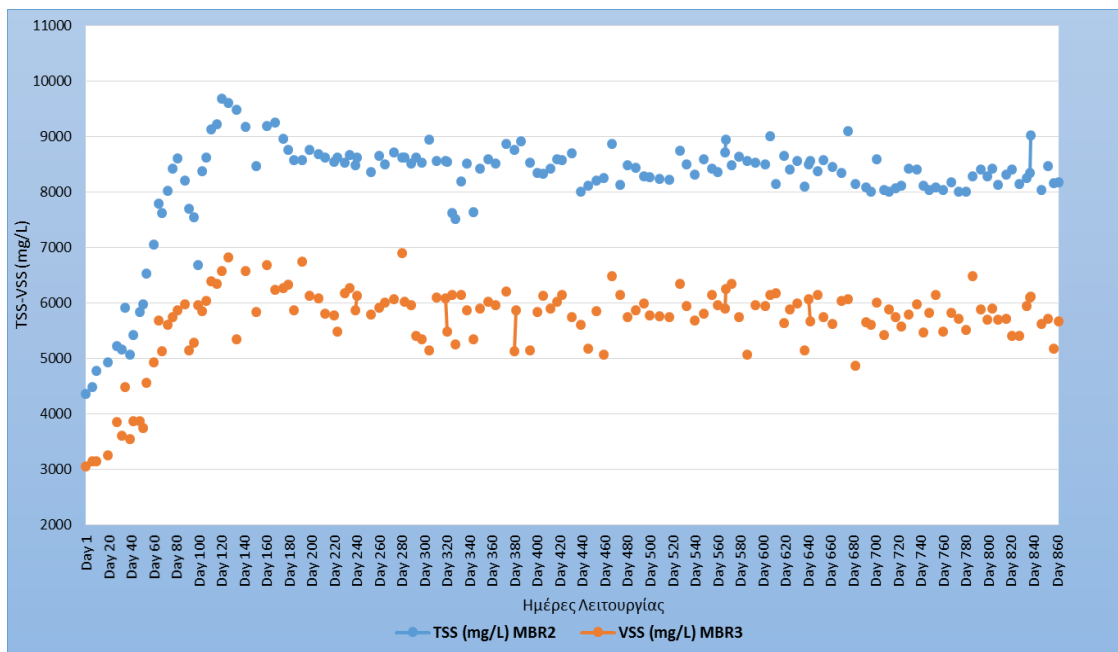
**Διάγραμμα 8.1:** Πορεία online μετρήσεων στερεών βιομάζας κατά την περίοδο λειτουργίας των MBR

Κατά την περίοδο του start up της μονάδας, δηλαδή το πρώτο δεκαήμερο, το σύστημα αφέθηκε να αναπτύξει μόνο του τη δική του βιομάζα δηλαδή δεν αφαιρέθηκε ιλύς και το σύστημα λειτούργησε σε σχετικά μεγάλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (HRT), δηλαδή μεταξύ 24 & 30 ωρών. Στο διάστημα αυτό παρατηρήθηκε μια μικρή αλλά συνεχής αύξηση των στερεών και στους δυο βιοαντιδραστήρες. Μετά το πρώτο εικοσαήμερο πραγματοποιήθηκε μια διαδικασία καθίζησης και αυξημένης τροφοδοσίας τροφής για 2-3 ημέρες το σύστημα και έτσι η συγκέντρωση των MLSS ξεπέρασε τα 7.000 mg/l που ήταν αρκετά πάνω από τα 6000mg/l η οποία είναι και η κατώτερη επιθυμητή συγκέντρωση λειτουργίας του συστήματος. Από την ημέρα 100 και μετά φαίνεται και τα δύο συστήματα να λειτουργούν πολύ καλά.

Μεταξύ του διαστήματος της 480 και 490 ημέρας, παρουσιάστηκε στις online μετρήσεις πρόβλημα στον βιοαντιδραστήρα 1, το οποίο όμως όπως παρουσιάζεται στις εργαστηριακές μετρήσεις στο διαγράμματο 8.2 που αφορά το MBR1, ήταν πρόβλημα του οργάνου και όχι της λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα. Το όργανο αφαιρέθηκε, καθαρίστηκε, ρυθμίστηκε εκ νέου, και εν συνεχεία επανατοποθετήθηκε στην μονάδα.



**Διάγραμμα 8.2:** Πορεία εργαστηριακών μετρήσεων στερεών βιομάζας κατά την περίοδο λειτουργίας του MBR1



**Διάγραμμα 8.3:** Πορεία εργαστηριακών μετρήσεων στερεών βιομάζας κατά την περίοδο λειτουργίας του MBR2

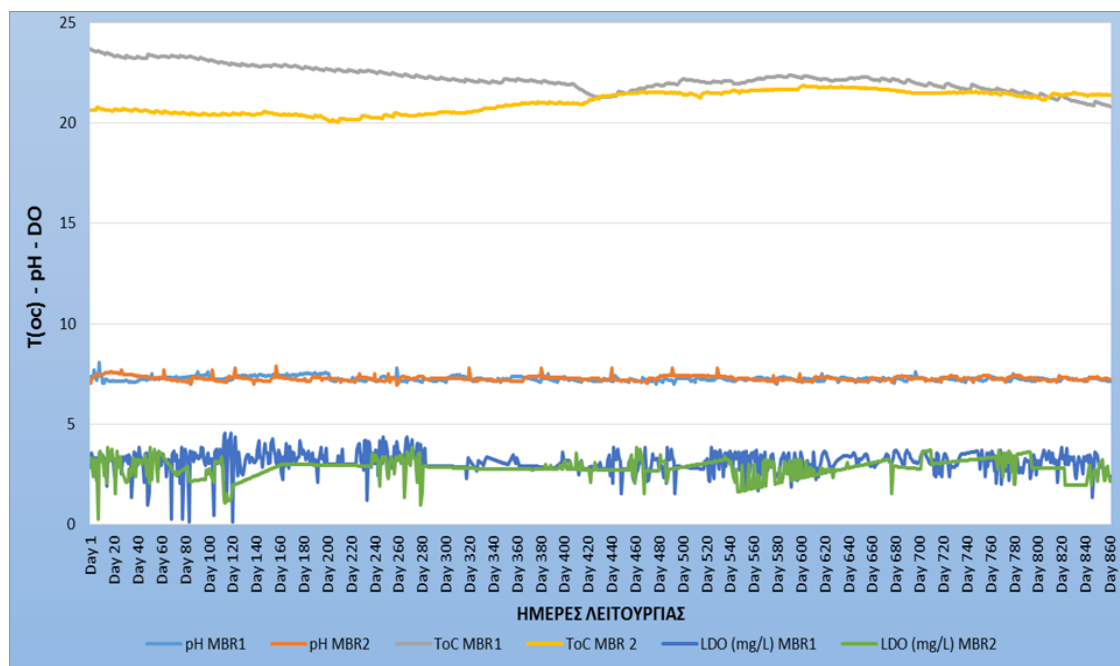
Στα διαγράμματα 8.2 και 8.3 παρουσιάζονται οι εργαστηριακές μετρήσεις των στερεών της βιομάζας στα δυο συστήματα MBR και είναι ξεκάθαρο πως οι εργαστηριακές μετρήσεις και τα online όργανα παρουσιάζουν κοινή πορεία.

Παρατηρούμε λοιπόν πως η βιομάζα παρουσιάζει μια σταθερότητα και έχει προσαρμοστεί στην λειτουργία των βιοαντιδραστήρων ανεξαρτήτων των υδραυλικών φορτίσεων όπως παρατηρούμε στα παραπάνω διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η μέτρηση των TSS και VSS. Ο λόγος VSS/TSS με τιμή κοντά στο 70% που θεωρείται πολύ καλός και προφανώς εκεί οφείλεται και η καλή απόδοση της μονάδας.

Από τα ανωτέρω διαγράμματα διαπιστώνεται επίσης η εξαιρετική πορεία λειτουργίας των συστημάτων MBR σε πολύ υψηλές τιμές MLSS σε σχέση με τα κλασικά συστήματα ενεργού ιλύος που συνήθως κυμαίνονται σε εύρος συγκεντρώσεων 1.5-3.5 g/l.

Να σημειωθεί πως ανά τακτά διαστήματα (περίπου μια φορά τον μήνα) πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός της βιομάζας με μικρή ποσότητα ενεργού ιλύος από ΕΕΛ προκειμένου να διατηρούνται τα μικροβιολογικά χαρακτηριστικά των αστικών αποβλήτων στον βιοαντιδραστήρα.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η πορεία της θερμοκρασίας (T), του διαλυμένου οξυγόνου (DO), και του pH κατά την διάρκεια λειτουργίας των MBR. Παρατηρείται εξαρχής σταθερότητα στο pH λόγω της αυτόματης ρύθμισης, ενώ για την συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου παρατηρούνται μεταβολές που τις περισσότερες φορές οφείλονται σε συντήρηση της μονάδας ή σε διακοπές ρεύματος. Τέλος παρατηρείται και μια σταθερή σταθερότητα της θερμοκρασίας η οποία κυμάνθηκε από 21-24°C. Και οι τρεις παράμετροι ελέγχονταν ηλεκτρονικά όλο το 24ωρο και στο διάγραμμα παρουσιάζεται η μέση τιμή της ημέρας για κάθε μία.



**Διάγραμμα 8.4 Πορεία T, DO & pH την περίοδο λειτουργίας των MBRs**

## **8.2 Απομάκρυνση ολικών αιωρούμενων στερεών**

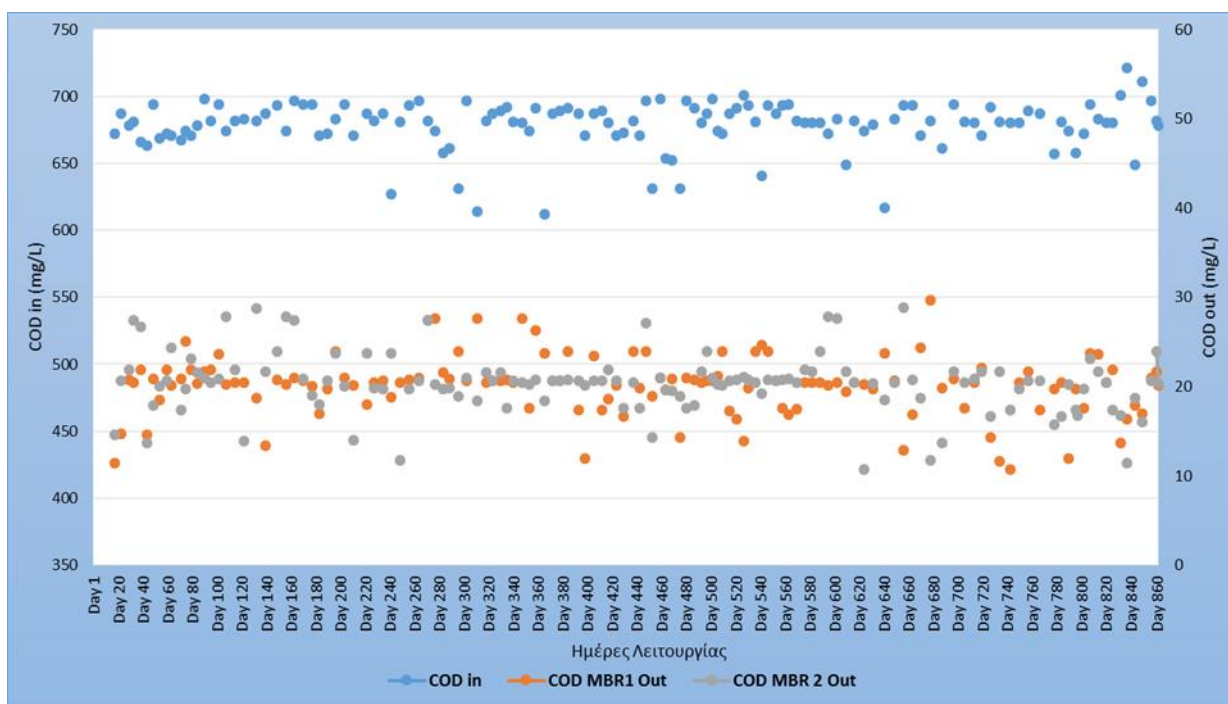
Η κατακράτηση των αιωρούμενων στερεών από τη μονάδα των μεμβρανών είναι πλήρης (100%) στην πλειονότητα των δειγμάτων που μετρήθηκαν. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της μονάδας η συγκέντρωση των TSS της εκροής είναι πάντοτε κάτω από το όριο ανίχνευσης του 0,5 mg/l, δείχνοντας ότι η μονάδα των μεμβρανών είναι σε πολύ καλή κατάσταση. Η πλήρης κατακράτηση των αιωρούμενων στερεών από τη μεμβράνη αποτελεί ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα του συστήματος MBR έναντι του κλασικού συστήματος της ΕΙ, καθώς αυτό έχει αντίκτυπο σε πολλές ποιοτικές παραμέτρους.

Συγκεκριμένα, η απουσία στερεών από την εκροή του συστήματος έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη εκροής με πολύ χαμηλή συγκέντρωση COD (< 30 mg/l), ενώ απουσιάζουν και οι σωματιδιακές μορφές του αζώτου και του φωσφόρου.

### 8.3 Απομάκρυνση οργανικής ύλης

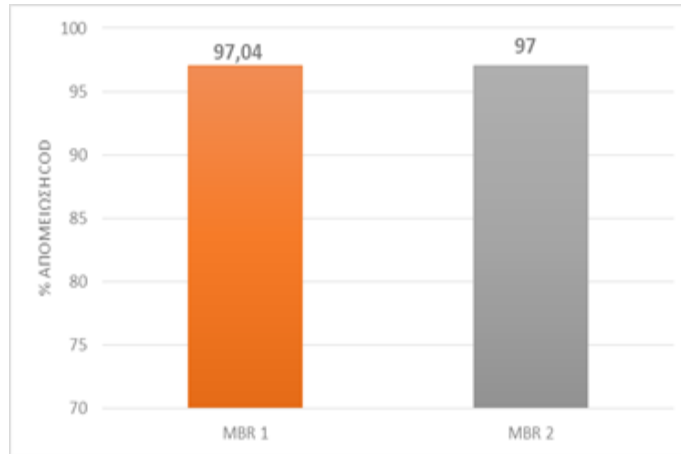
Η συγκέντρωση του ολικού COD των εισερχόμενων λυμάτων παρουσιάζει συγκεντρώσεις με μέσες τιμές 660-680 mg/l. Επίσης, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του COD της εξόδου είναι σταθερά πολύ χαμηλή (<30 mg/l) και για τα δύο συστήματα βιοαντιδραστήρων που ελέγχθηκαν.

Η απομάκρυνση της οργανικής ύλης από το εισερχόμενο συνθετικό απόβλητο λόγω της εφαρμογής του συστήματος MBR κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο διάγραμμα 8.6. Η μέση απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του COD είναι υψηλότερη από 97% και στα δύο συστήματα MBR.



**Διάγραμμα 8.5 Πορεία συγκεντρώσεων COD συναρτήσει του χρόνου, στην είσοδο του βιοαντιδραστήρα MBR και στις εκροές μεμβρανών των δύο συστημάτων MBR**



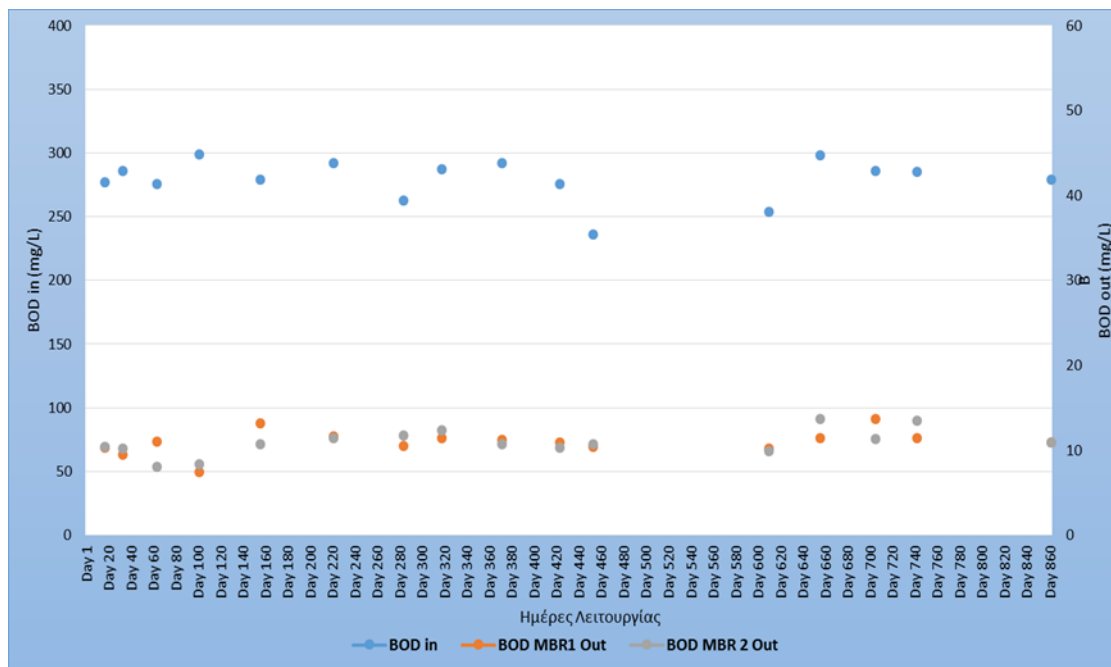


**Διάγραμμα 8.6 Μέση ποσοστιαία απομείωση COD στις εκροές των δύο συστημάτων MBR**

Παρατηρείται πως το COD της εκροής σπάνια ξεπερνά τα 30 mg/l, και παρουσιάζεται ένας μέσος όρος στα 18mg/l και στα δύο συστήματα.

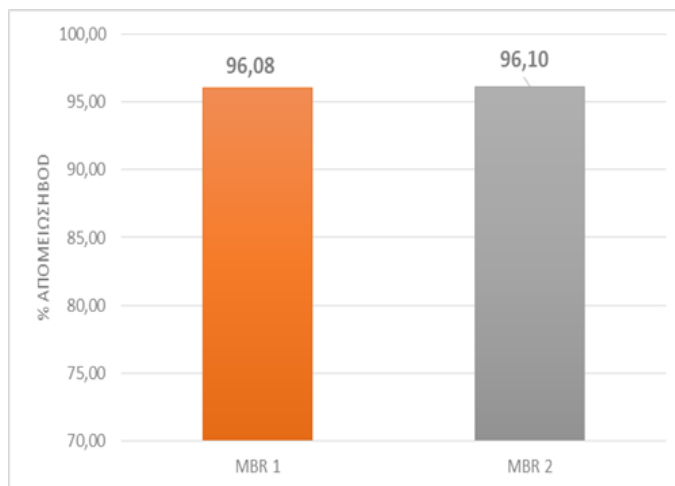
Η υψηλή απόδοση απομάκρυνσης οργανικού φορτίου η οποία γενικά αναμενόταν κατά τεκμήριο από ένα σύστημα MBR στην τελική εκροή, οφείλεται και στο γεγονός ότι οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες (γλυκόζη, πεπτόνη κτλ) για την παρασκευή του Σ.Α. είναι εύκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ουσίες που διασπώνται βιολογικά.

Αντίστοιχα η συγκέντρωση του BOD<sub>5</sub> εξόδου όπως φαίνεται στο διάγραμμα 8.7 που ακολουθεί είναι σταθερά πολύ χαμηλή (<15 mg/l). Παρατηρείται πως δεν αποκλείουν αυτές οι τιμές ούτε στην έναρξη του συστήματος γεγονός που υποδεικνύει την άμεση σταθερότητα που παρουσίασαν οι βιοαντιδραστήρες.



**Διάγραμμα 8.7 Πορεία συγκεντρώσεων BOD<sub>5</sub> συναρτήσει του χρόνου στην είσοδο του βιοαντιδραστήρα MBR και στις εκροές μεμβρανών των δύο συστημάτων MBR**

Στο διάγραμμα 8.8 παρουσιάζονται και οι ποσοστιαίες μεταβολές του BOD στις εκροές των δύο συστημάτων σε σχέση με τις αρχικές τιμές του BOD στο εισερχόμενο απόβητο. Παρατηρούμε πως τα ποσοστά είναι και στις δύο περιπτώσεις άνω του 96%.

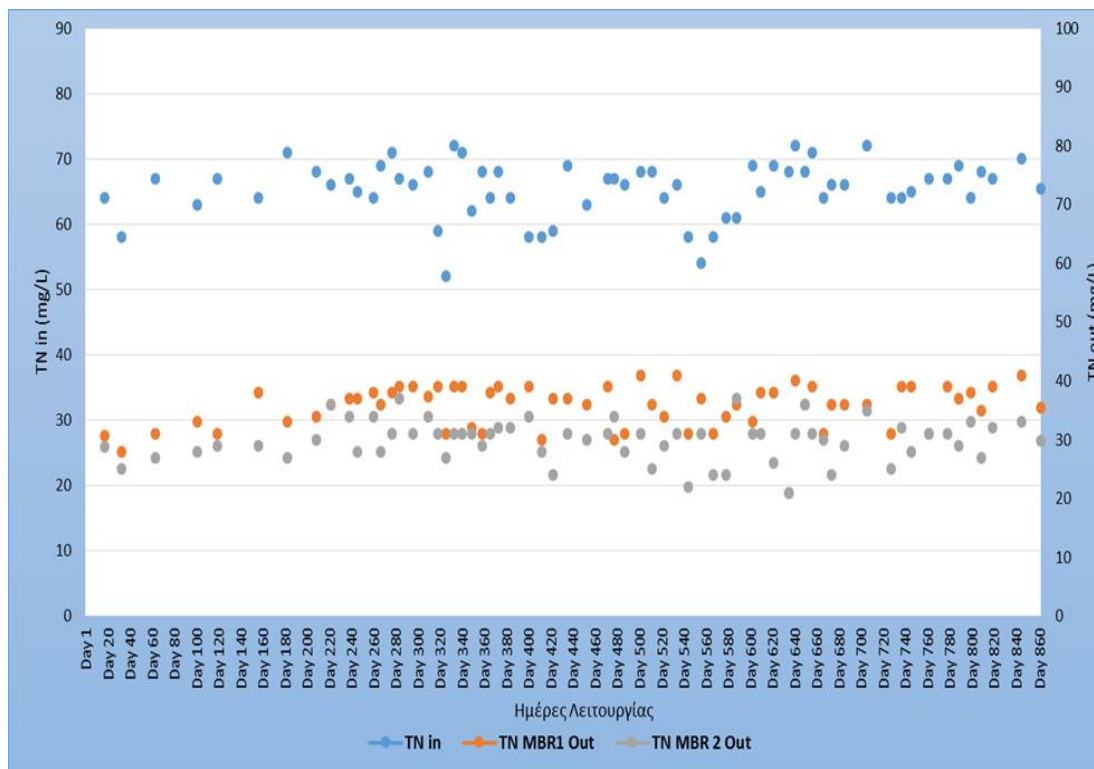


**Διάγραμμα 8.8 Μέση ποσοστιαία απομείωση BOD στις εκροές των δύο συστημάτων MBR**

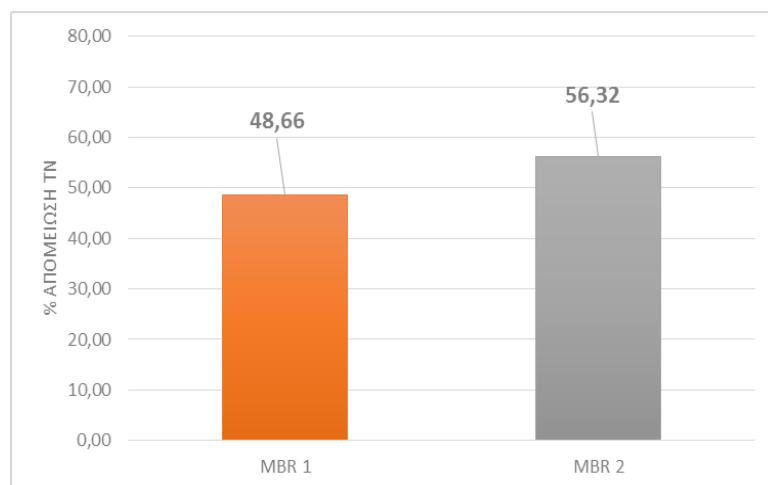
Συμπεραίνεται λοιπόν ότι το πιλοτικό σύστημα MBR επιτύγχανε άριστης ποιότητας εκροή, όσον αφορά την απομάκρυνση του οργανικού υλικού, που σπάνια ξεπερνούσε τα 30 mg/l COD και πληρούσε πάντα τα όρια που θέτει η νομοθεσία (<125 mg/l σύμφωνα με την ΚΥΑ 5673/400/1997). Το ίδιο ισχύει και για το μετρούμενο BOD<sub>5</sub> το οποίο πληρούσε σχεδόν πάντα τα όρια που θέτει η νομοθεσία (<25 mg/l σύμφωνα με την ΚΥΑ 5673/400/1997) και σχεδόν πάντα τα 10 mg/l που θέτει η ΚΥΑ 145116/354/2011 για επαναχρησιμοποίηση. Η υψηλή μείωση του οργανικού φορτίου που επιτυγχάνεται σε ένα σύστημα MBR, οφείλεται όπως έχει προαναφερθεί και στην θεωρητική ανασκόπηση, στην βιολογική επεξεργασία που λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα, αλλά και στον σημαντικό ρόλο που παίζει και η κατακράτηση των κολλοειδών και αιωρούμενων σωματιδίων από τις μεμβράνες που αποτυπώνεται στην σύγκριση με την έξοδο της προσομοιωμένης καθίζησης. Πιο συγκεκριμένα, ένα σύστημα MBR μπορεί, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων βιομάζας ανά μονάδα όγκου, να λειτουργεί με τα χαρακτηριστικά του παρατεταμένου αερισμού σε πολύ μικρότερο όγκο και επιφάνεια με μεγάλες αποδόσεις απομάκρυνσης των οργανικών, ενώ λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών εξόδου μειώνεται κατά πολύ το σωματιδιακό BOD εξόδου.

#### 8.4 Απομάκρυνση ολικού αζώτου, ολικού φωσφόρου

Στα διαγράμματα 8.9 και 8.10 παρουσιάζεται η πορεία του ολικού αζώτου στον πιλοτικό βιοαντιδραστήρα SMBR και η μέση ποσοστιαία απομείωσή του, στις εξόδους των δύο διαφορετικών συστημάτων MBR. Παρατηρούμε πως και τα δύο συστήματα παρουσιάζουν σημαντικές ποσοστιαίες απομειώσεις με το σύστημα στο οποίο λειτουργεί και ανοξική δεξαμενή να παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα όπως αναμενόταν.

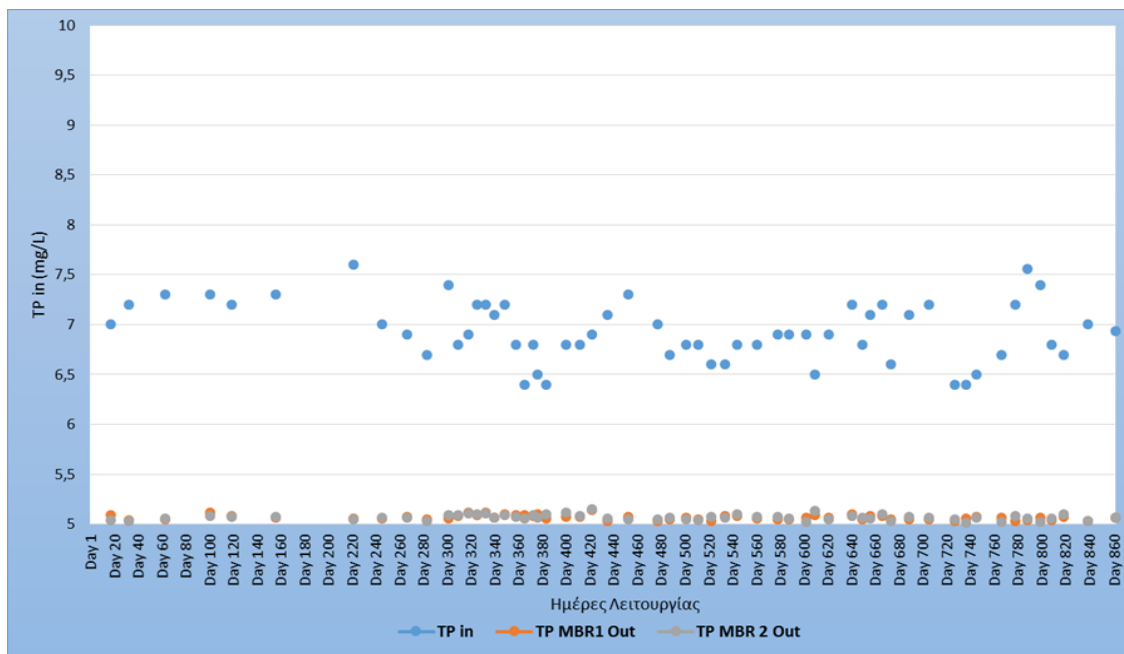


Διάγραμμα 8.9 Πορεία συγκεντρώσεων TN συναρτήσει του χρόνου, στην είσοδο και στις εκροές των δύο βιοαντιδραστήρων MBR

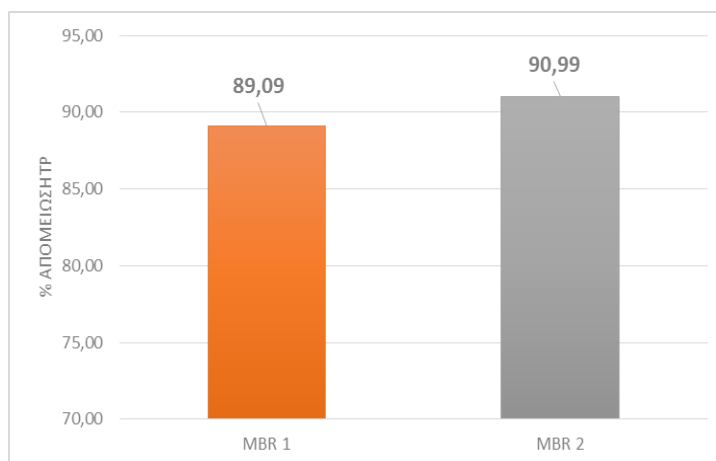


Διάγραμμα 8.10 Μέση ποσοστιαία απομείωση TN στις εκροές των δύο συστημάτων MBR

Αναλυτικότερα το MBR1 δεν περιλάμβανε ανοξικό στάδιο, παρόλα αυτά η ικανότητα απομάκρυνσης του ολικού αζώτου ήταν σχετικά καλή αφού παρουσίασε σημαντική απομείωση φορτίου σε όρους ολικού αζώτου ~50% και συγκεκριμένα κυμάνθηκε σε μέσες τιμές απομείωσης της τάξεως του 48,66%, ανεξάρτητα από τις όποιες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις και τις μεταβολές συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών (MLSS). Η ανωτέρω σχετικά καλή απόδοση ελλείπει του μόνιμου σταδίου απονιτροποίησης, ίσως οφείλεται στην πιο αποδοτική νιτροποίηση λόγω λειτουργίας σε υψηλότερους χρόνους παραμονής της ιλύος η οποία επιτρέπει στους αργά αναπτυσσόμενους νιτροποιητές να παραμείνουν στο σύστημα και να επιτελέσουν έτσι την επιθυμητή νιτροποίηση, αλλά και στο γεγονός της μερικής απονιτροποίησης που μπορεί να συμβαίνει σε συνθήκες όχι πλήρως ανοξικές ή σε τμήματα του αντιδραστήρα που απουσία του αέρα μπορεί τοπικά να δημιουργούνται πλήρως ανοξικές συνθήκες. Επιπλέον οι μεμβράνες συγκρατούσαν το σύνολο των αιωρούμενων στερεών μέσα στον αντιδραστήρα, βελτιώνοντας έτσι τη λειτουργία του συστήματος και τη σταθερότητα των διεργασιών όπως είναι η νιτροποίηση. Η αυξημένη νιτροποιητική δραστηριότητα στο MBR μπορεί να συνδέεται και με το μικρότερο μέγεθος των βιοκροκίδων που παρατηρείται που επιτρέπει την καλύτερη διάχυση των νιτρικών στο εσωτερικό της βιοκροκίδας. Το MBR 2 παρουσίασε καλύτερη απομάκρυνση ολικού αζώτου και συγκεκριμένα μέση ποσοστιαία απομείωση της τάξεως του 56,3% σε σχέση με το εισερχόμενο απόβλητο.



**Διάγραμμα 8.11 Πορεία συγκεντρώσεων TP συναρτήσει του χρόνου, στην είσοδο και στις εκροές των δύο βιοαντιδραστήρων MBR**



**Διάγραμμα 8.12 Μέση ποσοστιαία απομείωση TP στις εκροές των δύο συστημάτων MBR**

Στα παραπάνω διαγράμματα (8.11-8.12) παρουσιάζεται η πορεία του ολικού φωσφόρου στον βιοαντιδραστήρα SMBR και η ποσοστιαία απομείωση του στις εξόδους των δύο συστημάτων MBR.

Παρατηρούμε και στα δύο συστήματα απομάκρυνση ολικού φωσφόρου της τάξεως του 90%. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι στα συστήματα MBR επιτυγχάνεται πλήρης κατακράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων από τις μεμβράνες. Αυτό σημαίνει ότι μόνο το διαλυτό κλάσμα του φωσφόρου φεύγει στην εκροή, σε αντίθεση με τα συστήματα EI τα οποία πάντα επιβαρύνονται με σωματιδιακό φώσφορο. Η υψηλή απόδοση στην απομάκρυνση του TP ίσως οφείλεται στον καλό βαθμό επεξεργασίας, την όχι πολύ υψηλή συγκέντρωση εισόδου αλλά και στην ευνοϊκή σύσταση του συγκεκριμένου αποβλήτου που περιείχε συγκεντρώσεις ιόντων ασβεστίου και σιδήρου, τα οποία ευνοούν την χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου.

## 8.5 Συμπεράσματα

Ο πειραματικός κύκλος που παρουσιάστηκε στο παραπάνω κεφάλαιο είχε στόχο τον έλεγχο λειτουργίας του συστήματος MBR που κατασκευάστηκε. Πράγματι και στις δυο γραμμές MBR, (αερόβια – MBR1, ανοξική-αερόβια MBR2) φάνηκε πως το σύστημα λειτουργεί πλήρως και αποδοτικά και στις δύο γραμμές λειτουργίας του. Συγκεκριμένα τηρήθηκαν τα βιβλιογραφικά πρωτόκολλα ελέγχου και παρουσιάστηκαν οι τιμές του pH, της θερμοκρασίας και του διαλυμένου οξυγόνου της μονάδας. Όλες οι ανωτέρω παράμετροι βρίσκονταν σε επίπεδα σταθερά κατά τις διάρκειες που λειτούργησε η μονάδα και πραγματοποιήθηκε ο λειτουργικός έλεγχος. Επιτεύχθηκε απομάκρυνση 100% στερεών στην εκροή και στα δύο συστήματα. Όσον αφορά στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης, η απομείωση στην εκροή του COD και του BOD ήταν πάνω από 96% και στα δύο συστήματα MBR. Όσον αφορά την απομείωση του ολικού αζώτου επιτευχθεί ε απομείωση της τάξεως κατά μέσο όρο του 48% για την γραμμή MB1 και 56% για την γραμμή MBR2.[3-6,245]. Το ανωτέρω γεγονός υποδεικνύει την καλή λειτουργία του συστήματος που σχεδιάστηκε και αποτελεί οδηγό ώστε να ελεγχθούν πλέον, με το σύστημα αυτό σε steady state συνθήκες, και άλλοι παράγοντες μέσω των πειραματικών κύκλων που θα ακολουθήσουν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### Λειτουργικός έλεγχος συνδεδεμένων μονάδων MBR-RO στην επεξεργασία προσομοιωμένου αστικού απόβλητου.

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζει ήδη η παγκόσμια κοινότητα, και που οι προβλέψεις αναφέρουν ότι πρόκειται να αυξηθεί έντονα τις επόμενες δεκαετίες, είναι αυτό της έλλειψης πόσιμου νερού. Κάτι τέτοιο μπορεί να αντιμετωπιστεί με την επαναχρησιμοποίηση υδάτων με τρόπο ασφαλή για τη δημόσια υγεία και με γνώμονα πάντα την ποιότητα ζωής.

Προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι που τίθενται από την Νομοθεσία, απαιτείται η κατάλληλη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, που γίνεται σε ειδικές εγκαταστάσεις, οι οποίες ονομάζονται «βιολογικοί καθαρισμοί». Συνήθως στην Ελλάδα χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος της ενεργού ιλύος (E.I.). Αναφορές έχουν γίνει στην χρήση και άλλων μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων όπως η μέθοδος μεμβρανών (MBR) και η αντίστροφη ώσμωση (RO).

Στόχος της παρούσας πειραματικής διαδικασίας ήταν η εξέταση της αποτελεσματικότητας της συνδυασμένης εφαρμογής MBR και RO (τεταρτογενής καθαρισμός) στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας νερού. Επίσης, πρέπει να αναφέρουμε πως ο συνδυασμός αυτός χρησιμοποιήθηκε λόγω της φύσης των υγρών αποβλήτων, όπως για παράδειγμα η πολύ υψηλή συγκέντρωση σε στερεά (TDS) και μακρομοριών, τα οποία θα έφραζαν ταχύτητα τις μεμβράνες της RO.

#### 9.1 Διάταξη μονάδας RO

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάστηκε εκτενώς η μονάδα MBR η οποία χρησιμοποιήθηκε για την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία. Παρακάτω γίνεται παρουσίαση της μονάδας αντίστροφης ώσμωσης που χρησιμοποιήθηκε.

Ο βασικός εξοπλισμός της διάταξης RO φαίνεται στην εικόνα 1 και περιγράφεται παρακάτω:

Η μονάδα RO διαθέτει τα ακόλουθα στοιχεία:

Ηλεκτρικό πίνακα για την έναρξη και την πάυση λειτουργίας της  
Δεξαμενή νερού των 3000 λίτρων A: παροχής νερού δικτύου  
Αντλία τροφοδοσίας εγκατάστασης  
Φίλτρα Φυσιγγίου  
Φίλτρο άμμου  
Δοχείο αντικαθαλωτικού ώστε να αποφευχθεί η άμεση έμφραξη των μεμβρανών  
Δοσομετρική αντλία αντικαθαλωτικού  
Θερμόμετρο  
Αντλία υψηλής πίεσης  
Μεμβράνες RO  
Ροόμετρα - μετρητές ροής νερού ανακυκλοφορίας, προϊόντος, απόρριψης  
Μανόμετρα χαμηλής πίεσης (από 0 έως 80psi)  
Μανόμετρα υψηλής πίεσης (από 0 - 180 psi)  
Πιεζοστατικοί διακόπτες  
Αγωγιμόμετρο  
Στήλη προσθήκης διαλύματος ιόντων

Δοσομετρική αντλία διαλύματος χλωρίου  
Δοχείο διαλύματος χλωρίου  
Δεξαμενή νερού των 3000 λίτρων Β: επεξεργασμένου-προϊόντος  
Λοιπά υδραυλικά στοιχεία



Εικόνα 9.1 Διάταξη Αντίστροφης Όσμωσης

## 9.2 Λειτουργία μονάδας RO

Η εκκίνηση στην αυτόματη λειτουργία πραγματοποιείται, με την βοήθεια φλοτέρ στην δεξαμενή επεξεργασμένου νερού. Όταν η ποσότητα του επεξεργασμένου νερού, που περιέχεται στην αντίστοιχη δεξαμενή, πέσει κάτω από την κατώτερη στάθμη, που έχει οριστεί από την θέση του πλωτηροδιακόπτη, η μονάδα της RO τίθεται σε λειτουργία και ταυτόχρονα ανάβει πράσινη φωτεινή ένδειξη στον πίνακα για ζήτηση νερού.

Το νερό οδεύει από την δεξαμενή ανεπεξεργαστου υγρού μέσω της αντλίας τροφοδοσίας, σε φίλτρα τύπου FILTR-GARD FP 3/2 ¾ με πέρασμα 20 μ. Στην κατάθλιψη της αντλίας τροφοδοσίας είναι εγκατεστημένα σε σειρά δικλείδα απομόνωσης και βαλβίδα αντεπιστροφής. Επιπλέον, είναι εγκατεστημένα στην γραμμή μανόμετρα πριν και μετά τα φίλτρα. Στο στάδιο αυτό γίνεται και συγκράτηση των ευμεγεθών στερεών. Στην συνέχεια, υπάρχει δυνατότητα επιλογής μέσω χειροκίνητων δικλείδων για την διέλευση του νερού είτε μέσω του φίλτρου άμμου, για πρωτογενή καθαρισμό του εισερχόμενου ρεύματος νερού, είτε απευθείας προς τα στοιχεία RO με ταυτόχρονη τροφοδοσίας αντικαθαλωτικού. Εγκατεστημένα μανόμετρα υπάρχουν πριν και μετά το φίλτρο άμμου. Σειρά στην γραμμή έχει η προσθήκη κατάλληλου αντικαθαλωτικού διαλύματος, με δοσομέτρηση μέσω της αντλίας αντικαθαλωτικού. Η προσθήκη αντικαθαλωτικού προτείνεται από τον κατασκευαστή για την προστασία των μεμβρανών RO και την διατήρησή τους σε καλή κατάσταση. Το αντικαθαλωτικό αποθηκεύεται στο δοχείο και η στάθμη του ελέγχεται από υδραυλικό πλωτηροδιακόπτη για την προστασία της δοσομετρικής αντλίας από την εν ξηρώ λειτουργία.

Προ της εισόδου του νερού στα στοιχεία RO η ροή διέρχεται από τα προφίλτρα τύπου FILTR-GARD FP 3/2 ¾ με πέρασμα 5 και 1 μ. Ακολούθως η πίεση του νερού αυξάνεται στο επιθυμητό επίπεδο μέσω της αντλίας υψηλής πίεσης και το προς επεξεργασία νερό οδηγείται στα **στοιχεία RO**. Τα

στοιχεία RO είναι εγκατεστημένα σε θήκες πλαστικές από σκληρό PVC και η τροφοδοσία γίνεται από τον πυθμένα, η απομάκρυνση από και η λήψη του προϊόντος από την κεφαλή των στοιχείων. Η παροχές τους ελέγχονται από τα παροχόμετρα βολίδας. Μετά τα στοιχεία RO το νερό έχει την επιθυμητή αγωγιμότητα (0,14  $\mu\text{S}$ ), η οποία μπορεί να ρυθμιστεί. Η ρύθμιση πραγματοποιείται μέσω χειροκίνητης δικλείδας και ανάλογα με την μίξη ανεπεξέργαστου νερού έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Το διάγραμμα της μονάδας RO δίνεται παρακάτω (διάγραμμα 9.1). Ανάλογα με την απαίτηση του βαθμού επεξεργασίας του νερού υπάρχουν οι ακόλουθες δυνατότητες περαιτέρω επεξεργασίας:

α) Στην περίπτωση που θέλουμε το προϊόν να διατεθεί ως πόσιμο τότε με τις χειροκίνητες βάνες (εικόνα 11) διοχετεύουμε την ροή του προϊόντος στην στήλη ιόντων προκειμένου να εμπλουτιστεί με στοιχεία, όπως το Ca, Mg κ.ά.

β) Χλωρίωση με προσθήκη διαλύματος NaOCl (12,5 – 13%) το οποίο προστίθεται με κατάλληλη δοσομετρική αντλία.

### 9.3 Μεμβράνες RO

Οι μεμβράνες RO προκειμένου να διατηρηθούν σε ικανοποιητική κατάσταση, και να μην αντικατασταθούν σε μικρότερο χρονικό διάστημα από το προβλεπόμενο, χρειάζονται την κατάλληλη συντήρηση. Αυτή πραγματοποιείται αρχικά με την απομόνωση του συστήματος με την βοήθεια των βανών (εισόδου- εξόδου). Έπειτα, διαθέτουμε δοχείο με  $\text{H}_2\text{O}$  και HCl με pH=3. Το συνδέουμε μέσω σωλήνων στο δίκτυο της αντίστροφης όσμωσης (εικόνα 9), ενώ ταυτόχρονα τον σωλήνα του απορριπτόμενου τον συνδέουμε με το δοχείο μας. Αυτό, έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μιας κυκλικής διεργασίας, κατά την οποία το pH του δοχείου αυξάνεται ( $\text{pH} \rightarrow 5$ ), γεγονός που ελέγχω με μετρήσεις ανά 10 λεπτά. Με την ολοκλήρωση 2 ωρών προσθέτω ξανά ποσότητα HCl μέχρι το pH του δοχείου να γίνει ξανά 3. Ακολουθούμε, αυτόν τον κύκλο διεργασίας, μέχρι να μην χρειάζεται να προσθέτουμε HCl, δηλαδή το pH του δοχείου να σταθεροποιηθεί στο 3 (μεμβράνες καθαρές). Τέλος, αφαιρούμε το δοχείο και κάνουμε μια πλύση με καθαρό νερό. Η διαδικασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με πρώτο βήμα τον καθαρισμό με ειδικό σαπούνι για τις μεμβράνες, και κατ' ακολουθία την πραγματοποίηση των υπόλοιπων βημάτων

### 9.4 Πειραματική διαδικασία

Στην πειραματική διαδικασία μελετήθηκαν και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα από τις επιμέρους πειραματικές ενότητες ελέγχου των κάτωθι παραμέτρων:

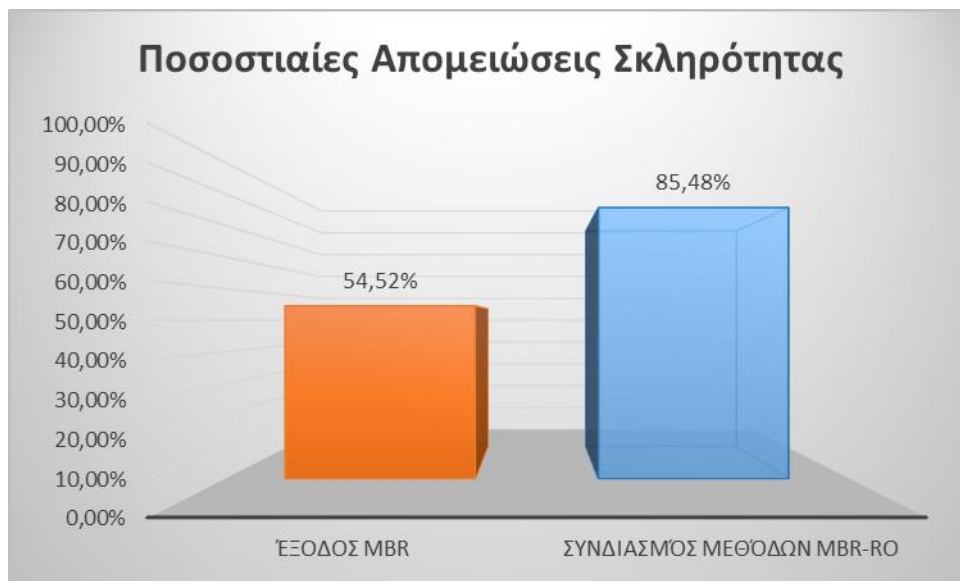
- ✚ Σκληρότητα
- ✚ Θολότητα
- ✚ Αγωγιμότητα
- ✚ Βιολογικά Απαιτούμενου Οξυγόνου
- ✚ Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου
- ✚ Αλκαλικότητα
- ✚ Χλωριόντα
- ✚ Ολικός Φώσφορος
- ✚ Ολικό Άζωτο



πραγματοποιήθηκε συλλογή της εκροής 1500λτ. Πραγματοποιήθηκαν κανονικά οι πρώτες μετρήσεις κατά την εκροή του συστήματος ώστε να έχουμε το πρώτο συγκρίσιμο μέγεθος. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε Επεξεργασία των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων από MBR με την τεχνική RO και τέλος πραγματοποιήθηκε το δεύτερο σκέλος των μετρήσεων μας έχοντας πλέον εκροή επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων από συνδυασμό τεχνικών MBR και RO.

## 9.5 Αποτελέσματα

### 9.5.1 Έλεγχος απομάκρυνσης Σκληρότητας



**Διάγραμμα 9.1. Ποσοστιαία απομείωση της σκληρότητας του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO**

Στο παραπάνω διάγραμμα 9.1. παρουσιάζεται η απομείωση της σκληρότητας του συνθετικού αποβλήτου στην έξοδο από τον βιοαντιδραστήρα μεμβρανών και η ολική απομείωση της σκληρότητας του επεξεργασμένου απόβλητου, η οποία παρουσιάζεται από την συνδυασμένη τεχνική MBR – RO σε σχέση με το αρχικό συνθετικό απόβλητο. Παρατηρούμε πως η έξοδος του MBR παρουσιάζει αρχική βελτίωση στην απομείωση της σκληρότητας σε ποσοστά περίπου 55%. Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω μεθόδων παρουσίασε συνολική βελτίωση της απομείωσης της σκληρότητας με μέσες ποσοστιαίες τιμές πάνω από 85%.

Επομένως, είμαστε σε θέση να συμπεράνουμε πως το ασβέστιο και το μαγνήσιο, τα οποία εμβολιάσαμε στο βιοαντιδραστήρα και επηρεάζουν την σκληρότητα απομειώθηκαν ως ένα βαθμό από το μικροβιακό φορτίο. Στην συνέχεια, η απομείωση αυξήθηκε κατά την επεξεργασία με την τεχνική της αντίστροφης όσμωσης, γεγονός που ήταν αναμενόμενο λόγω της αρχής λειτουργίας της, η οποία είναι η απομάκρυνση ιόντων.

### 9.5.2 Έλεγχος ποσοστών θολότητας

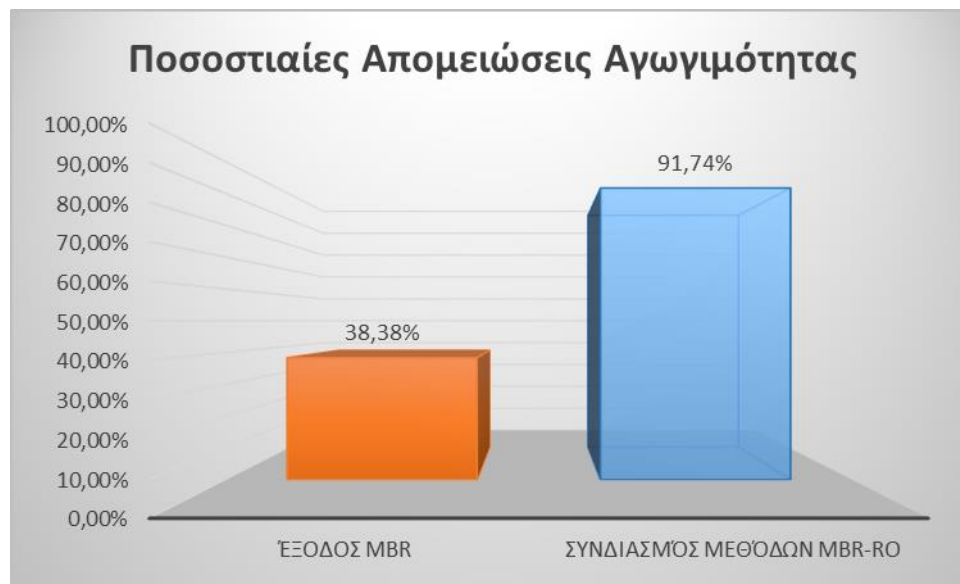


**Διάγραμμα 9.2 Ποσοστιαία απομείωση θολότητας του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO**

Στο παραπάνω διάγραμμα 9.2. παρουσιάζεται η απομείωση της θολότητας του συνθετικού αποβλήτου στην έξοδο από τον βιοαντιδραστήρα μεμβρανών και η ολική απομείωση της θολότητας του επεξεργασμένου απόβλητου, η οποία παρουσιάζεται από την συνδυασμένη τεχνική MBR – RO σε σχέση με το αρχικό συνθετικό απόβλητο. Παρατηρούμε πως η έξοδος του MBR παρουσιάζει αρχική βελτίωση στην απομείωση της θολότητας σε ποσοστά περίπου 98%. Ο συνδιασμός των δύο παραπάνω μεθόδων παρουσίασε συνολική βελτίωση της απομείωσης της θολότητας με μέσες ποσοστιαίες τιμές πάνω από 99%.

Επομένως, είμαστε σε θέση να συμπεράνουμε πως τα φίλτρα που χρησιμοποιήσαμε στην τεχνική MBR ήταν πλέον αποδοτικά αναφορικά με την απομείωση των αιωρούμενων στερεών, τα οποία επηρεάζουν την θολότητα. Στην συνέχεια, ο συνδυασμός με την τεχνική της αντίστροφης όσμωσης παρουσιάζει απλά ένα βέλτιστο αποτέλεσμα.

### 9.5.3 Έλεγχος ποσοστών αγωγιμότητας

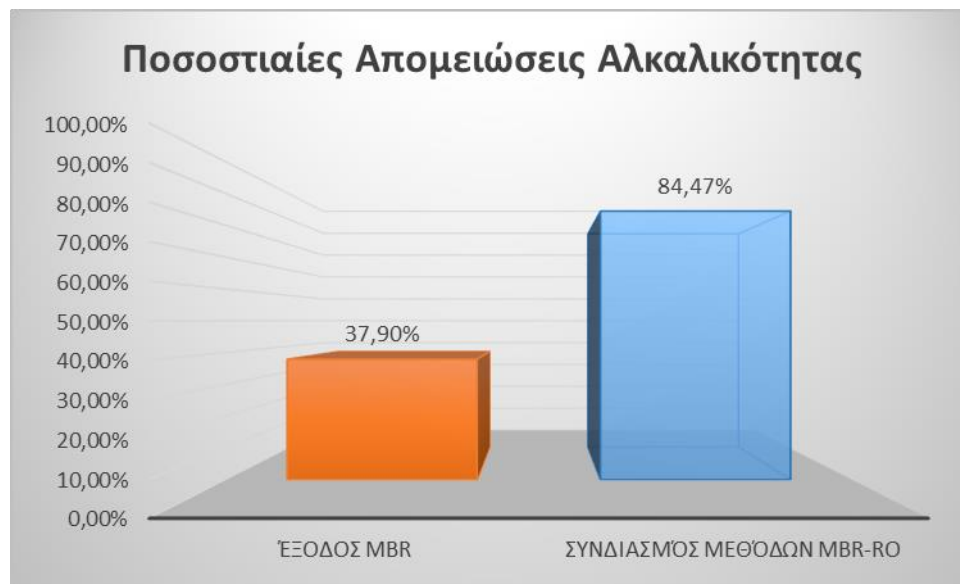


**Διάγραμμα 9.3. Ποσοστιαία απομείωση της αγωγιμότητας του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO**

Στο παραπάνω διάγραμμα 9.3. παρουσιάζεται η απομείωση της αγωγιμότητας του συνθετικού αποβλήτου στην έξοδο από τον βιο-αντιδραστήρα μεμβρανών και τέλος η ολική απομείωση της αγωγιμότητας του επεξεργασμένου απόβλητου, η οποία παρουσιάζεται από την συνδυασμένη τεχνική MBR – RO (πράσινη γραμμή) σε σχέση με το αρχικό συνθετικό απόβλητο. Παρατηρούμε πως η έξοδος του MBR παρουσιάζει αρχική βελτίωση στην απομείωση της αγωγιμότητας σε ποσοστά περίπου 38%. Ο συνδιασμός των δύο παραπάνω μεθόδων παρουσίασε συνολική βελτίωση της απομείωσης της αγωγιμότητας με μέσες ποσοστιαίες τιμές πάνω από 91%.

Επομένως, είμαστε σε θέση να συμπεράνουμε πως παρότι αναμέναμε αύξηση στην αγωγιμότητα λόγω της σόδας που προσθέταμε κατά την λειτουργία του MBR, τελικά παρατηρούμε μια χαρακτηριστική απομείωση όχι τόσο ικανοποιητική βέβαια. Γεγονός που οφείλεται στα ιόντα που εμφανίζονται κατά την προσθήκη σόδας, ενώ ένα πολύ μικρό μέρος τους είναι ενωμένο με οργανικά φορτία, τα οποία απομακρύνονται κατά την επεξεργασία με την τεχνική του MBR. Επομένως, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε με τον συνδυασμό της RO η απομείωση αυτών των ιόντων και τελικώς της αγωγιμότητας, βελτιστοποιείται.

#### 9.5.4 Έλεγχος απομείωσης αλκαλικότητας

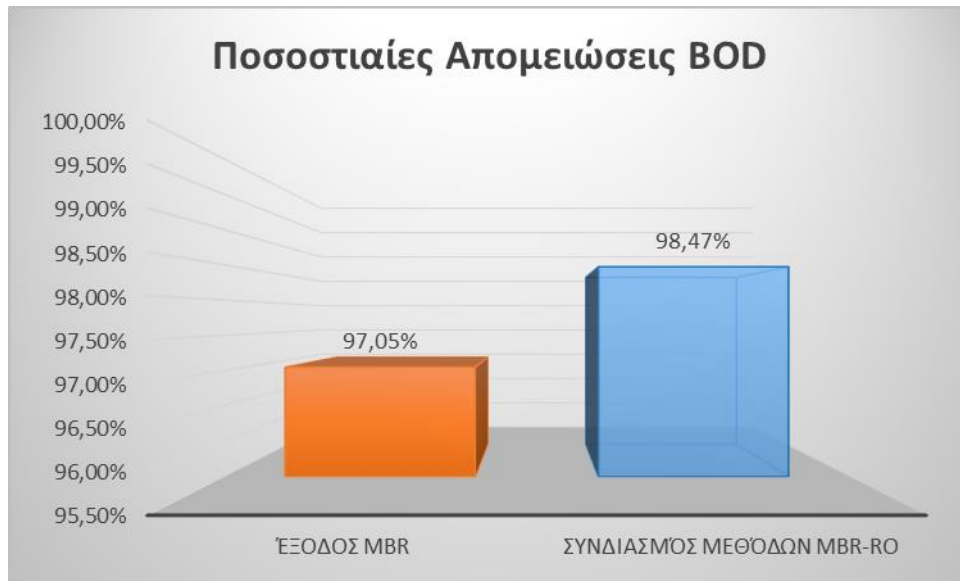


**Διάγραμμα 9.4. Ποσοστιαία απομείωση της αλκαλικότητας του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO**

Στο παραπάνω διάγραμμα 9.4. παρουσιάζεται η απομείωση της αλκαλικότητας του συνθετικού αποβλήτου στην έξοδο από τον βιο-αντιδραστήρα μεμβρανών καθώς και η ολική απομείωση της αλκαλικότητας του επεξεργασμένου απόβλητου, η οποία παρουσιάζεται από την συνδυασμένη τεχνική MBR – RO σε σχέση με το αρχικό συνθετικό απόβλητο. Παρατηρούμε πως η έξοδος του MBR παρουσιάζει αρχική βελτίωση στην απομείωση της αλκαλικότητας σε ποσοστά περίπου 38%. Ο συνδιασμός των δύο παραπάνω μεθόδων παρουσίασε συνολική βελτίωση της απομείωσης της αλκαλικότητας με μέσες ποσοστιαίες τιμές πάνω από 84%.

Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε πως είμαστε σε σωστό δρόμο, καθώς επιβεβαιώνεται η ίδια συμπεριφορά που περιμέναμε, διότι και η αλκαλικότητα επηρεάζεται από την σόδα που προσθέσαμε.

### 9.5.5 Έλεγχος απομείωσης Βιολογικά Απαιτούμενου Οξυγόνου

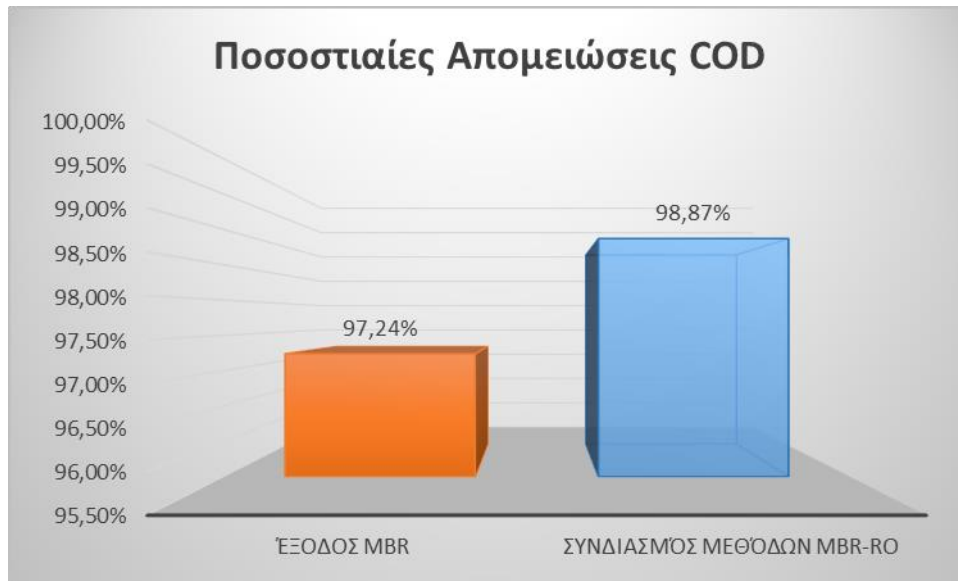


**Διάγραμμα 9.5. Ποσοστιαία απομείωση του BOD του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO**

Στο παραπάνω διάγραμμα 9. 5. παρουσιάζεται η απομείωση του BOD του συνθετικού αποβλήτου στην έξοδο από τον βιο-αντιδραστήρα μεμβρανών και όπως και στις παραπάνω περιπτώσεις συγκρίνεται με την ολική απομείωση του BOD του επεξεργασμένου απόβλητου, η οποία παρουσιάζεται από την συνδυασμένη τεχνική MBR – RO σε σχέση με το αρχικό συνθετικό απόβλητο. Παρατηρούμε πως η έξοδος του MBR παρουσιάζει αρχική βελτίωση στην απομείωση του BOD σε ποσοστά περίπου 97%. Ο συνδιασμός των δύο παραπάνω μεθόδων παρουσίασε συνολική βελτίωση της απομείωσης του BOD με μέσες ποσοστιαίες τιμές πάνω από 98%.

Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η λειτουργία του MBR είναι εξαιρετική, καθώς παρατηρούμε μεγάλη απομείωση του BOD, δηλαδή εξαιρετική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, το οποίο είναι αυτό που επηρεάζει την ποσότητα του βιολογικά απαιτούμενου οξυγόνου. Τα ποσοστά ωστόσο είναι κοντά στην συγκεκριμένη περίπτωση.

### 9.5.6 Έλεγχος απομείωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου



**Διάγραμμα 9.6 Ποσοστιαία απομείωση του COD του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO**

Στο παραπάνω διάγραμμα 9.6 παρουσιάζεται η απομείωση του COD του συνθετικού αποβλήτου στην έξοδο από τον βιο-αντιδραστήρα μεμβρανών και τέλος η ολική απομείωση του COD του επεξεργασμένου απόβλητου, η οποία παρουσιάζεται από την συνδυασμένη τεχνική MBR – RO σε σχέση με το αρχικό συνθετικό απόβλητο. Παρατηρούμε πως η έξοδος του MBR παρουσιάζει αρχική βελτίωση στην απομείωση του COD σε ποσοστά περίπου 97%. Ο συνδιασμός των δύο παραπάνω μεθόδων παρουσίασε συνολική βελτίωση της απομείωσης του COD με μέσες ποσοστιαίες τιμές πάνω από 98%.

Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η λειτουργία του MBR είναι εξαιρετική, καθώς παρατηρούμε μεγάλη απομείωση του COD, δηλαδή εξαιρετική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, το οποίο είναι αυτό που επηρεάζει την ποσότητα του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Στην συνέχεια, με τον συνδυασμό της τεχνικής RO η απομείωση του φτάνει σε τιμές παρόμοιες και ακόμα πιο υψηλές.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε έλεγχος των χλωριόντων των δειγμάτων μας, του ολικού αζώτου, του ολικού φωσφόρου και των νιτρικών.

### 9.5.7 Έλεγχος απομείωσης χλωριόντων

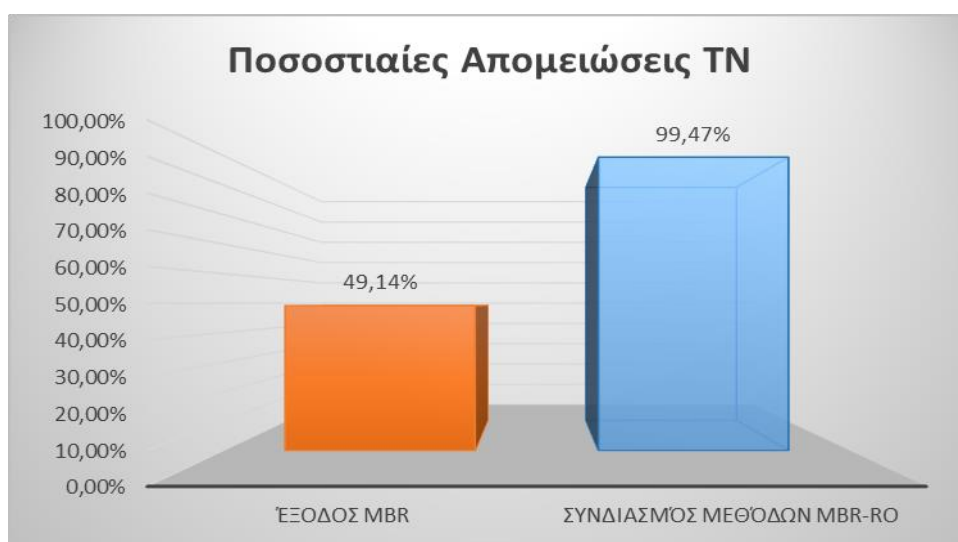


**Διάγραμμα 9.7 Ποσοστιαία απομείωση των χλωριόντων του συνθετικού αστικού απόβλητου από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO**

Στο παραπάνω διάγραμμα 9.7. παρουσιάζεται η απομείωση των χλωριόντων του συνθετικού αποβλήτου στην έξοδο από την συνδυασμένη τεχνική MBR – RO σε σχέση με το αρχικό συνθετικό απόβλητο. Παρατηρούμε πως η έξοδος του MBR δεν παρουσιάζει αρχική βελτίωση στην απομείωση των χλωριόντων ενώ ο συνδιασμός των δύο παραπάνω μεθόδων παρουσίασε συνολική βελτίωση της απομείωσης των χλωριόντων με μέσες ποσοστιαίες τιμές πάνω από 98%.

Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε πως επιτεύχθηκε χαρακτηριστική απομείωση των χλωριόντων, μετά από την επεξεργασία από την RO. Με τον τρόπο αυτό καθιστούμε την RO αποτελεσματικότερη, αυξάνουμε την διάρκεια ζωής της και επιτυγχάνουμε την βέλτιστη απομείωση – σχεδόν εξαφάνιση των χλωριόντων.

### 9.5.8 Έλεγχος απομείωσης Ολικού Αζώτου

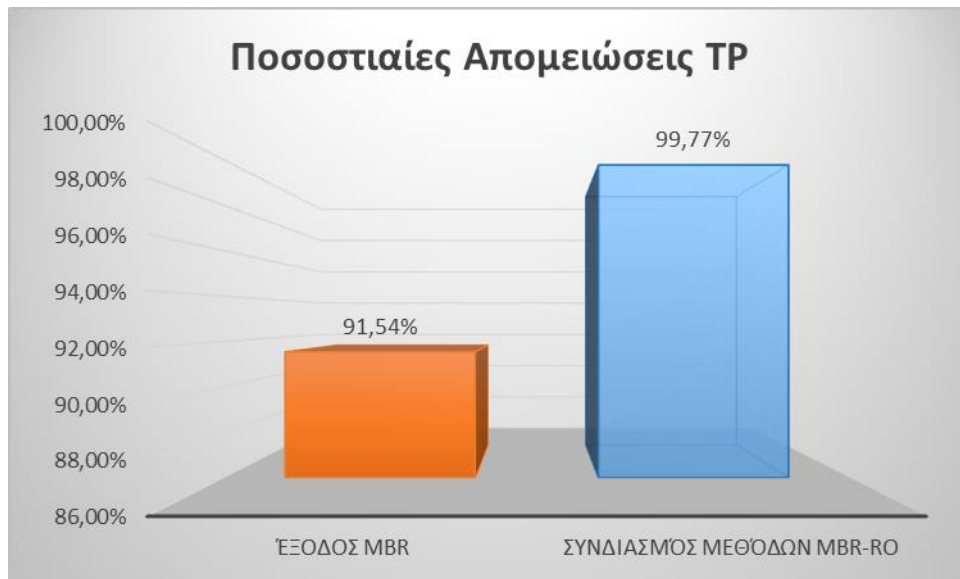


**Διάγραμμα 9.8 Ποσοστιαία απομείωση του αζώτου του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO**

Στο παραπάνω διάγραμμα 9.8 παρουσιάζεται η απομείωση του TN του συνθετικού αποβλήτου στην έξοδο από τον βιοαντιδραστήρα μεμβρανών. Επίσης, εμφανίζεται η ολική απομείωση του TN του επεξεργασμένου απόβλητου, η οποία παρουσιάζεται από την συνδυασμένη τεχνική MBR – RO σε σχέση με το αρχικό συνθετικό απόβλητο. Παρατηρούμε πως η έξοδος του MBR παρουσιάζει αρχική βελτίωση στην απομείωση του TN σε ποσοστά περίπου 50%. Η αντίστοιχη τιμή της απομείωσης του TN μέσω RO να είναι κοντά στο 99% σε σχέση με το MBR. Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω μεθόδων παρουσίασε συνολική βελτίωση της απομείωσης του TN με μέσες ποσοστιαίες τιμές πάνω από 99%.

Επομένως, είμαστε σε θέση να συμπεράνουμε πως για να φτάσουμε στην ολοκληρωτική απομάκρυνση του ολικού αζώτου, τόσο με την τεχνική MBR απομακρύνθηκαν σε σχεδόν απόλυτο βαθμό το οργανικό φορτίο – πρωτεΐνες. Με τον συνδυασμό τεχνικών επιτύχαμε σχεδόν 100% απομάκρυνση του ολικού αζώτου.

### 9.5.9 Έλεγχος απομείωσης ολικού φωσφόρου



**Διάγραμμα 9.9 Ποσοστιαία απομείωση του ολικού φωσφόρου του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO**

Στο παραπάνω διάγραμμα 9.9 παρουσιάζεται η απομείωση του TP του συνθετικού αποβλήτου στην έξοδο από τον βιο-αντιδραστήρα μεμβρανών και στην συνέχεια στην έξοδο από τον συνδυασμό των μεθόδων και παρουσιάζονται αποτελέσματα σχεδόν 100% και στις δύο περιπτώσεις.

Επομένως, είμαστε σε θέση να συμπεράνουμε πως ο ολικός φωσφόρος ήταν υπό μορφή προσκολλημένος στις πρωτεΐνες, συνεπώς με την τεχνική MBR πέτυχαμε σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση. Ο συνδυασμός με την τεχνική RO απλά προσέφερε ένα βέλτιστο αποτέλεσμα.

## 9.6 Συμπεράσματα

Ο πειραματικός κύκλος που παρουσιάστηκε στο παραπάνω κεφάλαιο είχε στόχο, για πρώτη φορά σε πιλοτικό σύστημα, την επεξεργασία προσομοιωμένου αστικού αποβλήτου με συνεργασία συστημάτων MBR και RO. Η ανωτέρω μελέτη γίνεται με έλεγχο πολλών παραμέτρων και παρουσιάζεται η βελτίωση της εκροής του συνδυασμού των μονάδων, σε σχέση με την λειτουργία μόνο της MBR μονάδας.



Συγκεκριμένα με την χρήση της τεχνικής του MBR επιτύχαμε σημαντικές βελτιώσεις των παραμέτρων του επεξεργασμένου σε σχέση με το πρωτογενές απόβλητο. Στην συνέχεια, με τον συνδυασμό και της RO παρατηρούμε πως το απόβλητο επιδέχεται μια περαιτέρω βελτίωση αναφορικά με τις παραμέτρους που ελέγξαμε. Πιο συγκεκριμένα, η απομείωση που παρατηρήθηκε σε αρκετές περιπτώσεις ταυτιζόταν με σχεδόν ολοκληρωτική εξάλειψη π.χ. ολικό άζωτο. Το παραπάνω οδηγεί στο συμπέρασμα πως η συνεργασία των συστημάτων παρουσιάζει αποτελέσματα εκροής εξαιρετικά και μέσα στα βιβλιογραφικά όρια.

Όλα τα ανωτέρω εκτεθέντα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η βελτίωση των χαρακτηριστικών του επεξεργασμένου αποβλήτου που προέρχεται από την τεχνική του MBR συμβάλλει τόσο στην αποδοτικότερη λειτουργία της τεχνικής της RO, όσο και στην αύξηση του χρόνου ζωής της. Η εκροή του παράγεται από την συνδυασμένη επεξεργασία αυτή πληρεί κάθε προδιαγραφή της νομοθεσίας και είναι κατάλληλη για άρδευση και με κατάλληλη περαιτέρω επεξεργασία έχει την δυνατότητα να μετατραπεί σε πόσιμο νερό. Επομένως, το σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με συνδυασμό MBR και RO κρίνεται εξαιρετικά αποτελεσματικό. Από τα παραπάνω αναφερόμενα και λαμβάνοντας υπόψιν την σχετικά ελλιπή βιβλιογραφική κάλυψη που αφορά τον συνδυασμό μονάδων MBR-RO δύνανται τα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή να αποτελέσουν μια επιπλέον βάση δεδομένων για ανάπτυξη τριτογενών συνδυαστικών μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

### Έλεγχος αποτελεσματικότητας καθαρισμού μεμβρανών σε σύστημα MBR με την μέθοδο αντίστροφης πλύσης με χρήση νερών. Μελέτη διάρκειας- θερμοκρασίας Α.Π.

#### 10.1 Γενικά

Ο σκοπός της παρούσας πειραματικής διαδικασίας είναι η μελέτη και η παρουσίαση της επίδρασης της θερμοκρασίας του νερού κατά την διαδικασία της αντίστροφης πλύσης (Α.Π.) στην λειτουργική συμπεριφορά των μεμβρανών της πιλοτικής μονάδας MBR που παρουσιάστηκε στα προηγούμενα κεφάλαια.

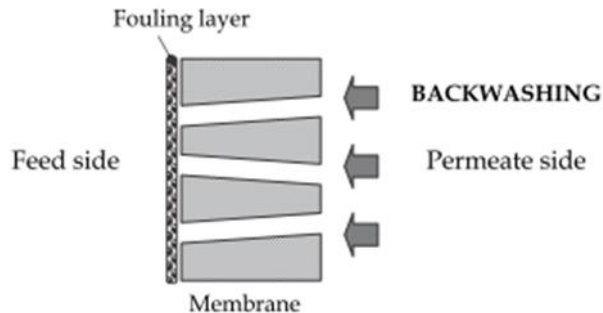
Παρά την πληθώρα των δημοσιεύσεων που σχετίζονται με τη ρύπανση των μεμβρανών από λύματα ή επιφανειακά νερά, μελέτες όπου εξετάζεται συστηματικά η αναστρεψιμότητα της ρύπανσης, που προκαλείται κατά τη διήθησή τους, δεν είναι συχνές. Στις περισσότερες μελέτες, η αντιμετώπιση της ρύπανσης γίνεται αποσπασματικά και με τρόπο που δεν προσεγγίζει αυτόν που εφαρμόζεται στην πράξη. Συχνά εφαρμόζεται μόνο χημικός καθαρισμός όταν η ροή της μεμβράνης μειωθεί δραστικά, χωρίς να εφαρμόζεται κατά τη διάρκεια της διήθησης αντίστροφη πλύση της μεμβράνης, όπως συνηθίζεται στα συστήματα μεγάλης κλίμακας, με αποτέλεσμα τα συμπεράσματα των μελετών αυτών να μην είναι αντιπροσωπευτικά και εφαρμόσιμα σε πραγματικά συστήματα μεμβρανών.

Όπως αναφέρθηκε και στο αντίστοιχο κεφάλαιο η έμφραξη των μεμβρανών είναι ίσως το σημαντικότερο πρόβλημα που εμφανίζουν τα συστήματα MBR και επηρεάζει τόσο τη λειτουργία τους όσο και το κόστος τους [234]. Η έμφραξη αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος, εξαιτίας του συχνού καθαρισμού των μεμβρανών και των αυξημένων απαιτήσεων σε αερισμό των μεμβρανών. Αποτέλεσμα της συνεχόμενης εναπόθεσης σωματιδίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό της μεμβράνης είναι ο σχηματισμός ενός στρώματος 'κέικ', το οποίο αυξάνει βαθμιαία την αντίσταση στη ροή του διηθήματος. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση της παροχής του διηθήματος για δεδομένη πτώση πίεσης ή η εφαρμογή μεγαλύτερης πίεσης για σταθερή παροχή του διηθήματος.

Υπάρχουν πολλοί μέθοδοι για καθαρισμό των μεμβρανών με σκοπό να παρατείνουν την διάρκεια λειτουργίας τους και την αύξηση του χρόνου ζωής τους. Η μέθοδος η οποία θα εξεταστεί στο παρόν κεφάλαιο ανήκει στην σειρά των μεθόδων του φυσικού καθαρισμού, και αφορά την πλύση των μεμβρανών με αντιστροφή της ροής του διηθήματος (backwashing). Η πλύση των μεμβρανών με αντιστροφή της ροής του διηθήματος πραγματοποιείται στις διεργασίες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης, κυρίως για διατάξεις κοίλων ινών, σωληνοειδείς, καθώς και για διατάξεις στις οποίες χρησιμοποιούνται κεραμικές μεμβράνες αλλά και σε ορισμένες επίπεδες μεμβράνες καθώς και στις διεργασίες της αντίστροφης όσμωσης.

Η αντίστροφη πλύση στα συστήματα MBR πραγματοποιείται μέσα στο σύστημα, χωρίς να έχουμε διακοπή λειτουργίας της μονάδας, ή έξοδο των στοιχείων μεμβρανών από την δεξαμενή και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των μεμβρανών με την παύση της διεργασίας της διήθησης και με την αντιστροφή της ροής μέσω ανεξάρτητης αντλίας πλύσης ή με την αντιστροφή της φοράς λειτουργίας της αντλίας.

Το επεξεργασμένο υγρό κινείται προς την αντίθετη κατεύθυνση έτσι ώστε τα συσσωρευμένα σωματίδια στην επιφάνεια ή στους πόρους των μεμβρανών να απομακρυνθούν προς το ανάμικτο υγρό (εμβυθιζόμενο MBR), ή το εισερχόμενο ρεύμα (εξωτερικό MBR). Σύμφωνα με τους κατασκευαστές αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για τον καθαρισμό κυρίως της επιφάνειας της μεμβράνης και χρησιμοποιείται κυρίως στα συστήματα MBR με μονάδες κοίλων ινών.



**Σχήμα 10.1 Διαδικασία αντίστροφης πλύσης**

Η μέθοδος της αντίστροφης πλύσης είναι φυσική μέθοδος που επιτρέπει τον έλεγχο της ρύπανσης των μεμβρανών σε μονάδες MBR. Κατά τη διάρκεια της ,είτε διήθημα είτε αέρας ρέει αντίστροφα, δηλαδή «προς τα πίσω», μέσω της μεμβράνης προκαλώντας μερική απομάκρυνση των επικαθήσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η έκπλυση της μεμβράνης συνίσταται στη διέλευση νερού ή διηθήματος κατά μήκος της ίνας με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτή που έχει κατά τη διάρκεια της λειτουργίας διήθησης και στην απομάκρυνσή του από το άλλο άκρο της ίνας, χωρίς να γίνεται διήθηση.

Η αντίστροφη πλύση ή απόπλυση μεμβράνης, αναφέρεται στην άντληση διηθήματος σε αντίστροφη κατεύθυνση διαμέσω της μεμβράνης. Έχει διαπιστωθεί ότι η αντίστροφη πλύση αφαιρεί επιτυχώς το μεγαλύτερο μέρος της αναστρέψιμης ρύπανσης λόγω έμφραξης των πόρων, την επιστρέφει στο βιοαντιδραστήρα και εν μέρει εκτοπίζει χαλαρά προσκολλημένες συσσωματώσεις λάσπης από την επιφάνεια της μεμβράνης [235-236].

Η μέθοδος της αντίστροφης πλύσης όπως αναφέραμε είναι κυρίως αποτελεσματική για την μετακίνηση συσσωρευμένων ιζημάτων πάνω από την επιφάνεια της μεμβράνης, τα οποία ως επί το πλείστον, συνιστούν την αναστρέψιμη ρύπανση, εφόσον η αντίσταση των πόρων δεν έχει ολοκληρωτικά εξαλειφθεί. Με την διαδικασία αντίστροφων πλύσεων, η μεμβράνη ξανακερδίζει ένα μέρος της διαπερατότητάς της και η ροή διείσδυσης ή το TMP εν μέρει αποκαθίσταται. Ωστόσο, μία αμετάκλητη απώλεια παραγωγικότητας παρατηρείται με το πέρασ του χρόνου και μετά από μία χρονική περίοδο που χρησιμοποιούμε την παραπάνω διαδικασία κυρίως όταν το σύστημα λειτουργεί με υψηλές παροχές διήθησης. [237]

Η μέθοδος αυτή, όμως, δεν έχει καμιά επίδραση στην ρύπανση που προκαλείται λόγω προσρόφησης στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό, συνηθίζεται να πραγματοποιείται στις διεργασίες μεμβρανών τύπου κοίλης ίνας αντίστροφη πλύση της μεμβράνης, η οποία συνίσταται σε αναστροφή της διεργασίας της διήθησης.

Η συχνότητα, η διάρκεια και η αναλογία μεταξύ των δύο αυτών παραμέτρων καθώς και η ένταση εφαρμογής της διεργασίας είναι οι βασικές παράμετροι για το σχεδιασμό των προγραμμάτων αντιστρόφων πλύσεων και οι διαφορετικοί συνδυασμοί αυτών των παραμέτρων έχουν αποδειχθεί πιο αποτελεσματικοί σε διάφορες μελέτες. Μεταξύ 5% και 30% του παραχθέντος διηθήματος

χρησιμοποιείται για την αντίστροφη πλύση. Για τον παραπάνω λόγο και θα παρουσιαστεί η πειραματική διαδικασία αντίδρασης πλύσης και σε τρεις διαφορετικούς χρόνους.

## 10.2 Διατάξεις και υλικά

Για την επίτευξη της παρούσας πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες κοίλων ινών γνωστών κατασκευαστικών οίκων (Khong) τα χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται παρακάτω στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 10.1).

**Πίνακας 10.1 Χαρακτηριστικά Μεμβρανών**

Membrane Type	Filtration Type	Membrane Material	Pore Size (μm)	Membrane Area (m <sup>2</sup> )	Frame Dimensions (mm)	Critical Flux (l/m <sup>2</sup> h)
HF	UF	R-PVDF	0.1	0.05	24x22	25

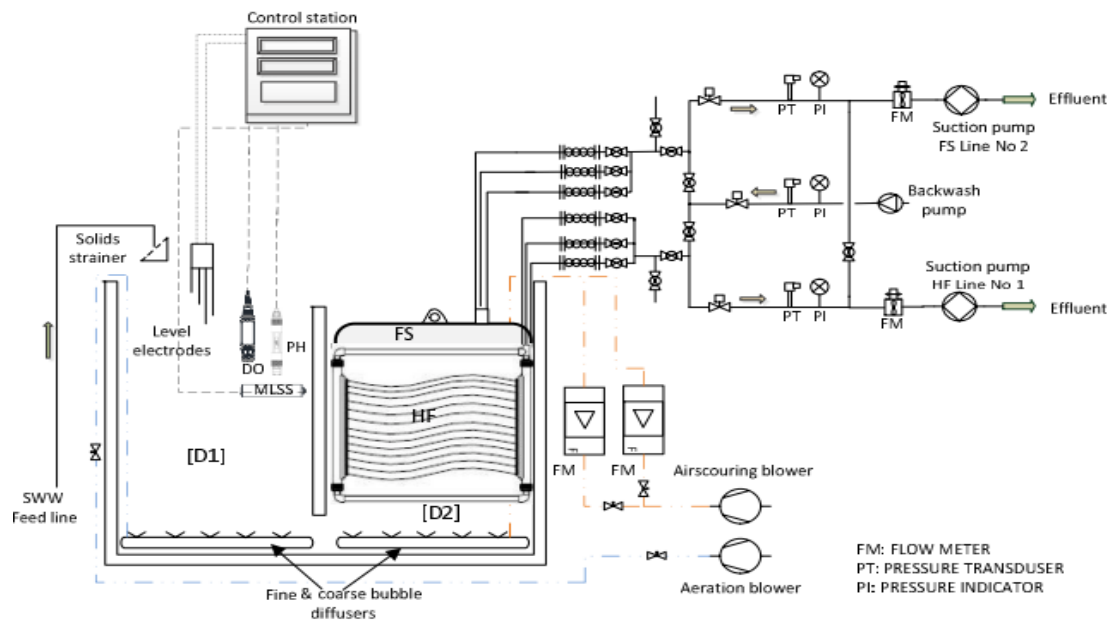
Στον πίνακα που ακολουθεί (10.2) παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία. Οι συνθήκες παρέμειναν σταθερές καθόλη την διάρκεια της διαδικασίας.

**Πίνακας 10.2 Πειραματικές Συνθήκες**

Working Time/Cycle (min)	Relaxing Time/Cycle (min)	pH	Bubble type	Max TMP (mbar)	MLSS (mg/l)	Backwash Period/frequency	Backwash recommended flow (l/ m <sup>2</sup> h)	Max Backwash Pressure (mbar)
8	2	7-8	Coarse	220	7450-11250	see exp. proced.	30	<50

Οι μεμβράνες οι οποίες χρησιμοποιήσαμε για την πειραματική μας λειτουργία δεν είχαν καθαριστεί προηγουμένως με αντίστροφη πλύση επί μακρόν (> 3μήνες), ούτε είχαν υποστεί πρόσφατο χημικό ή άλλο καθαρισμό όπως φαίνεται και από τα αρχικά λειτουργικά χαρακτηριστικά τους. Επιλέχθηκε να εφαρμοστεί η διαδικασία αντίστροφης πλύσης όταν η διαμεμβρανική πίεση των μεμβρανών (TMP) ήταν αρκετά υψηλή (>190Mbar) οπότε οι μεμβράνες παρουσίαζαν σημαντική έμφραξη. Η πιλοτική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή που περιγράφεται αναλυτικά στο σχετικό κεφάλαιο της παρούσης εργασίας. Παρακάτω δίνεται σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων Α.Π.

Στο Σχήμα 10.2 φαίνεται η διάταξη με την οποία πραγματοποιήθηκε η συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων. Στην πραγματικότητα η πιλοτική μονάδα λειτούργησε με ημιαυτόματο τρόπο, προκειμένου να εφαρμόζουμε με τον ρυθμό και την διάρκεια που προγραμματίζαμε την Α.Π..



Σχήμα 10.2 : Σχηματική διάταξη βιοαντιδραστήρα μεμβρανών και διάταξης Α.Π..

### 10.3 Πειραματική διαδικασία

Η παρούσα πειραματική διαδικασία έλαβε χώρα σε πιλοτική μονάδα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών. Χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικές μεμβράνες (Hollow Fiber – Khong). Στο σύνολο πραγματοποιήθηκαν 36 πειραματικοί κύκλοι, 12 για κάθε μεμβράνη ώστε να ελέγξουμε την επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Αναλυτικά, κάθε μεμβράνη δέχθηκε πλύση με νερό τεσσάρων διαφορετικών θερμοκρασιών 8,18,28 and 38°C και η πλύση πραγματοποιήθηκε με τρεις διαφορετικές διάρκειες 1,3 και 8 λεπτά.

Η επιλογή των χρονικών διαστημάτων για την Α.Π. έγινε προκειμένου να διασφαλιστεί ότι επαρκούσαν για να εξαχθούν ορθά αποτελέσματα βάσει του εξοπλισμού και των διατάξεων που διαθέταμε. Δηλαδή αποφασίστηκε να γίνει Α.Π. για χρονικό διάστημα που θα διασφάλιζε υπό αυτές τις πειραματικές συνθήκες, ότι θα ήταν αρκετό για την πλήρωση των αγωγών με καθαρό νερό και θα επέτρεπε τον καθαρισμό των μεμβρανών. Οι χρόνοι επιλέχθηκαν μετά από δοκιμαστικές ενέργειες. Επίσης επιλέξαμε να αυξήσουμε σημαντικά τον χρόνο Α.Π. ανάλογα με τον τύπο της μεμβράνης προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση του χρόνου Α.Π. στα λειτουργικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών συγκριτικά με αυτές των μικρών περιόδων Α.Π..

Η διάταξη Α.Π. τροφοδοτήθηκε με καθαρό νερό βρύσης το οποίο βρισκόταν σε βαθμονομημένο ογκομετρικά δοχείο προκειμένου να μετρείται η ακριβής ποσότητα τροφοδοσίας του συστήματος. Στο δοχείο εφαρμόστηκε κατάλληλα θερμοαντίσταση με ρυθμιζόμενο θερμοστάτη προκειμένου να χρησιμοποιείται νερό ελεγχόμενης θερμοκρασίας.

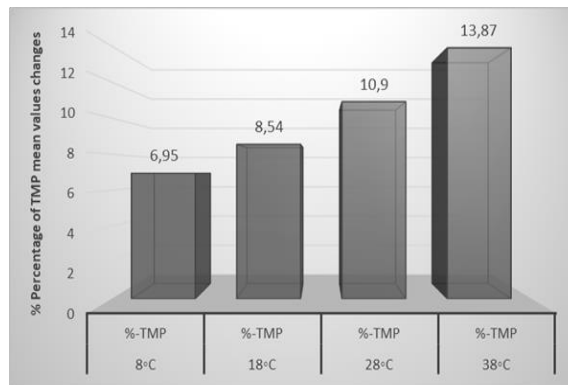
Παράλληλα με τα παροχόμετρα ελέγχαμε για λόγους ασφάλειας την ποσότητα διηθήματος ανά κύκλο με κατάλληλα διαβαθμισμένους ογκομετρικούς κυλίνδρους. Τέλος η αντλία Α.Π. είχε βαθμονομηθεί ώστε να μας παρέχει την προεπιλεγμένη ποσότητα νερού Α.Π

Οι μεμβράνες λειτούργησαν με σταθερό χρονικό κύκλο δηλαδή με διάρκεια διήθησης 8 λεπτών και με περιόδους ανάπαυσης 2 λεπτών. Οι συνθήκες περιγράφονται αναλυτικά στον πίνακα (Πίνακας 10.2), που παρουσιάστηκε παραπάνω.

#### 10.4 Αποτελέσματα καθαρισμού μεμβρανών

Με την ολοκλήρωση των πειραματικών διαδικασιών μας και την καταγραφή των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε επαναληψιμότητα των μετρήσεων μας και θετικά αποτελέσματα σε όλους τους πειραματικούς κύκλους.

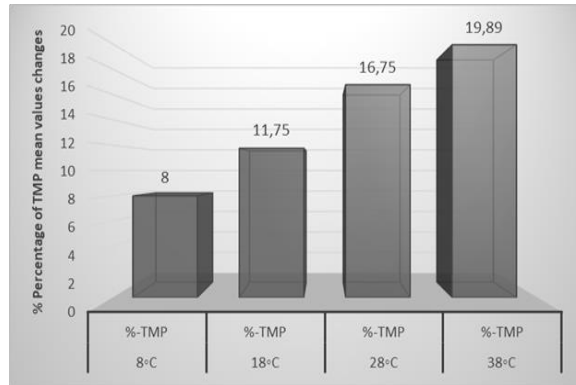
Στο διάγραμμα 10.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται οι μέσες ποσοστιαίες μεταβολές της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών μετά από πλύση διάρκειας 1 λεπτού και στις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



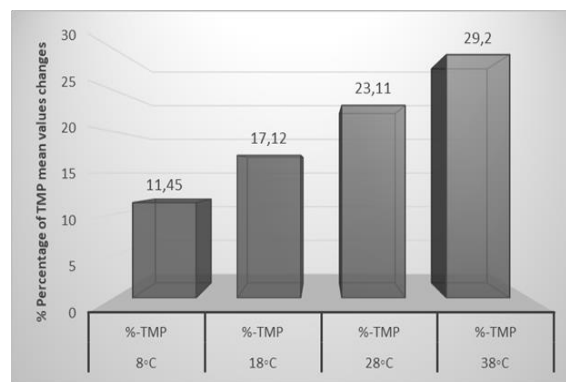
**Διάγραμμα 10.1 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών μετά από αντίστροφη πλύση 1 λεπτού, στις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.**

Παρατηρούμε την απομείωση της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) σε όλες τις θερμοκρασίες και ταυτόχρονα παρατηρείτε αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης όσο αυξανόταν η θερμοκρασία του νερού της πλύσης. Συγκεκριμένα οι πλύσεις με νερό θερμοκρασίας 8°C πρόσφεραν απομείωση της TMP κατά 6,95%. Ποσοστό το οποίο διπλασιάστηκε 13,85% με την αύξηση του νερού της πλύσης στους 38°C.

Παρατηρείτε η συγκεκριμένη τάση και στα διαγράμματα που ακολουθούν (10.2 & 10.3) που παρουσιάζουν τους μέσους όρους των πλύσεων στις τέσσερις θερμοκρασίες με διάρκεια πλύσεων 3 & 8 λεπτά αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 10.2** Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών μετά από αντίστροφη πλύση 3 λεπτών, στις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

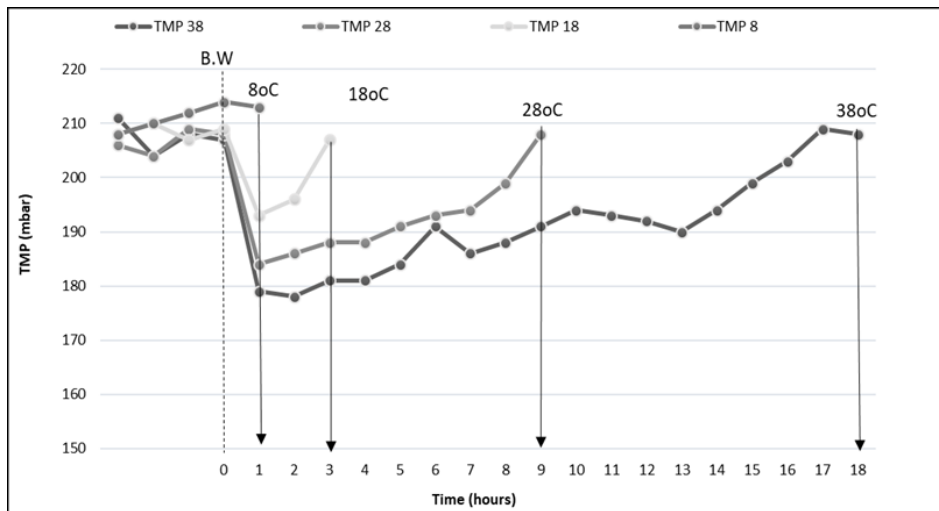


**Διάγραμμα 10.3** Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών μετά από αντίστροφη πλύση 8 λεπτών, στις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Συγκεκριμένα παρατηρούμε πως με πλύση διάρκειας τριών λεπτών παρατηρήθηκε ως ελάχιστη μείωση TMP η πλύση με 8°C με ποσοστό 8% και στους 28°C είχαμε διπλασιασμό αυτής της απομείωσης. Στους 38°C το αντίστοιχο ποσοστό ήταν κοντά στο 20%. Οι περιπτώσεις αντίστοιχα για την πλύση με χρονική διάρκεια οχτώ λεπτών παρουσίασε μείωση της TMP κατά 11,45% για πλύση με νερό θερμοκρασίας τους 8°C και παρατηρείτε και εδώ μια αύξηση όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Αναλυτικά η αύξηση κατά δέκα βαθμούς μας δίνει απομείωση περίπου 17%, η αύξηση κατά είκοσι βαθμούς ποσοστό περίπου 23% και τέλος παρατηρείτε όπως αναμενόταν το μεγαλύτερο ποσοστό απομείωσης μετά από πλύση 8 λεπτών και νερό θερμοκρασίας 38°C (29,2%).

Συμπερασματικά παρατηρείτε και επιβεβαιώνεται πως η αύξηση της διάρκειας πλύσης αυξάνει και τα αποτελέσματα μας, προκύπτει βέβαια και κάτι νέο, πως η αύξηση της θερμοκρασίας του μέσου πλύσης προκαλεί ενθαρρυντικά και πολύ βελτιωμένα αποτελέσματα στην απομείωση της έμφραξης των μεμβρανών και μάλιστα χωρίς ενεργειακό και περιβαλλοντικό κόστος.

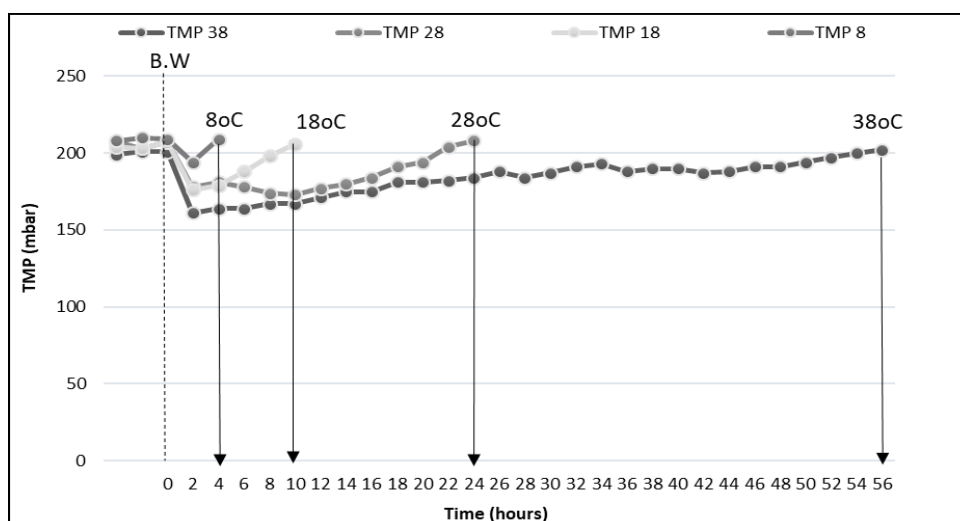
Στην συνέχεια μελετήθηκε ο χρόνος που απαιτείται μετά από κάθε διαδικασία ώστε να επανέλθει η διαμεμβρανική πίεση στα επίπεδα πριν από την αρχική μας πλύση ώστε να παρατηρηθεί αν τα βελτιωμένα αποτελέσματα που παρουσίασαν τα νερά με αυξημένες θερμοκρασίες επαληθεύεται και στην πράξη της λειτουργίας.



**Διάγραμμα 10.4** Μέση τιμή της πορείας της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 1 λεπτών και για διάρκεια 18 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Στο διάγραμμα 10.4 παρουσιάζεται η μέση πορεία της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 1 λεπτών και για διάρκεια 18 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Ο εξεταζόμενος χρόνος των 18 ωρών, όπως και οι αντίστοιχοι εξεταζόμενοι χρόνοι στα διαγράμματα που ακολουθούν (10.5 – 10.6) προέκυψαν από τον χρόνο που χρειάστηκε ώστε και η τελευταία μεμβράνη (σε όλες τις περιπτώσεις εκείνη με την πλύση στους 38°C) να επαναφέρει την αρχική της TMP πριν την πλύση.

Παρατηρούμε λοιπόν πως η μεμβράνη που δέχθηκε Α.Π. με νερό θερμοκρασίας 8°C για ένα λεπτό επανέφερε την αρχική της πίεση μετά από διάρκεια μια ώρα, ενώ χρειάστηκαν 3,9 και 18 ώρες για να επανέλθει η πίεση στις περιπτώσεις των 18,28 και 38°C αντίστοιχα. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση του χρόνου ώστε να επαναφέρει η μεμβράνη την πίεση της έως και 18 φορές. Παρατηρώντας και διπλασιασμό των αντίστοιχων ωρών όταν αυξήσαμε την θερμοκρασία του μέσου από τους 28 στους 38°C.



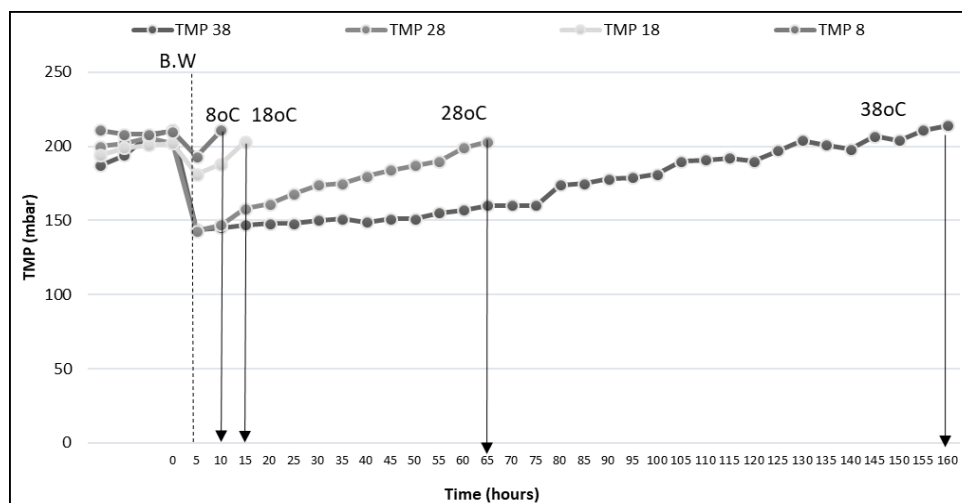
**Διάγραμμα 10.5** Μέση τιμή της πορείας της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 3 λεπτών και για διάρκεια 56 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



Στο διάγραμμα 10.5 παρουσιάζεται η μέση πορεία της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 3 λεπτών και για διάρκεια 56 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Παρατηρούμε λοιπόν πως η μεμβράνη που δέχθηκε Α.Π. με νερό θερμοκρασίας 8°C για τρία λεπτά επανάφερε την αρχική της πίεση μετά από διάρκεια τεσσάρων ωρών, ενώ χρειάστηκαν 10,24 και 54 ώρες για να επανέλθει η πίεση στις περιπτώσεις των 18,28 και 38°C αντίστοιχα. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση του χρόνου ώστε να επαναφέρει η μεμβράνη την πίεση και σε αυτήν την περίπτωση με θεαματικά αποτελέσματα. Αξίζει να σημειωθεί πως σε σχέση με το αντίστοιχο διάγραμμα 10.4 στο οποίο παρουσιάζεται η πλύση διάρκειας ενός λεπτού όλες οι μεμβράνες παρουσίασαν βελτίωση και καλύτερη λειτουργία.

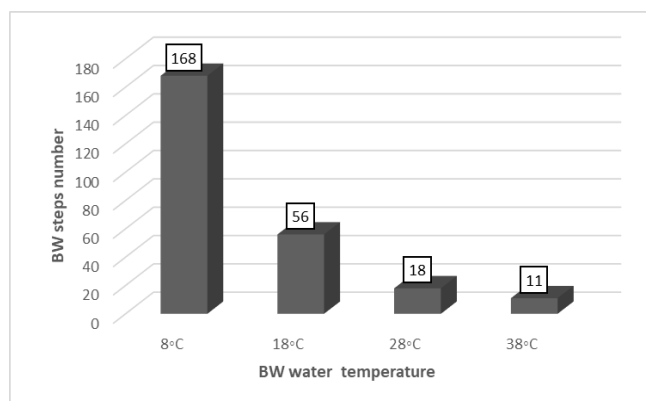
Τέλος στο διάγραμμα 10.6 παρουσιάζεται η μέση πορεία της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 8 λεπτών και για διάρκεια 160 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Σε αυτήν την εξεταζόμενη περίπτωση οι μεμβράνες παρουσιάζουν πλέον πολύ καλή λειτουργία μετά την πλύση με την μεμβράνη που πλύθηκε με νερό θερμοκρασίας 8°C να χρειάζεται δέκα ώρες για να επαναφέρει την αρχική της πίεση, την μεμβράνη που πλύθηκε με 18°C να χρειάζεται 15 ώρες, την μεμβράνη στην οποία χρησιμοποιήθηκε νερό θερμοκρασίας 28°C να χρειάζεται 65 ώρες και τέλος την μεμβράνη που πλύθηκε με νερό θερμοκρασίας 38°C να χρειάζεται 160 ώρες.

Και σε αυτό το διάγραμμα παρατηρούμε γενικά πως η αύξηση του χρόνου Α.Π. οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα αλλά και ότι σταθερά η αύξηση της θερμοκρασίας του μέσου πλύσης βοηθάει στην καλύτερη λειτουργία της μεμβράνης.



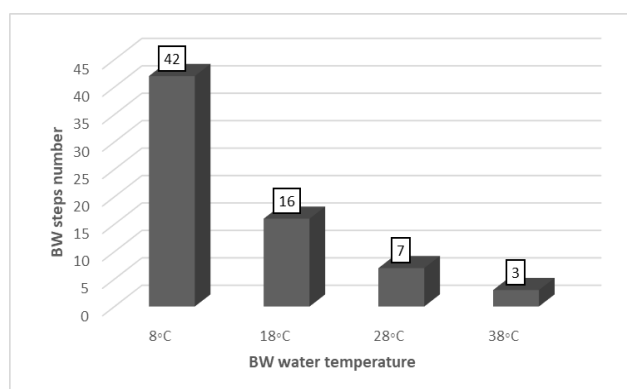
**Διάγραμμα 10.6 Μέση τιμή της πορείας της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 3 λεπτών και για διάρκεια 56 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.**

Για την καλύτερη και ευκολότερη κατανόηση της μεθόδου ακολουθούν τα διαγράμματα σύγκρισης (10.7-10.9) στα οποία παρουσιάζεται ο αριθμός των πλύσεων που απαιτείται για να πετύχουμε το μέγιστο αποτέλεσμα σε διάρκεια μιας εβδομάδας (168 ώρες).

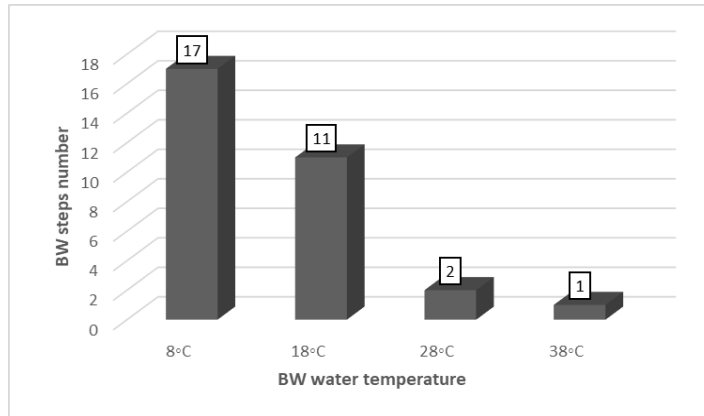


**Διάγραμμα 10.7** Αριθμός Α.Π που απαιτείται με διάρκεια ενός λεπτού, σε σχέση με την θερμοκρασία του μέσου, για χρονική διάρκεια μιας εβδομάδας.

Από το διάγραμμα 10.7 και με βάση τον μέσο χρόνο που απαιτείται για να επαναφέρει η μεμβράνη την αρχική της πίεση μετά από την κάθε εξεταζόμενη πλύση, προκύπτει πως για διάρκεια μια εβδομάδα και αντίστροφες πλύσεις διάρκειας ενός λεπτού, απαιτούνται 168 πλύσεις για πλύση με θερμοκρασία μέσου 8°C, 56 πλύσεις για πλύση με θερμοκρασία μέσου 28°C 18 και 11 πλύσεις για πλύση με θερμοκρασίες 28 και 38°C αντίστοιχα. Σε αυτό το διάγραμμα όπως και στα δυο που ακολουθούν με πλύσεις τριών και οχτώ λεπτών, γίνεται ξεκάθαρη η αποτελεσματικότητα της μεθόδου.



**Διάγραμμα 10.8** Αριθμός Α.Π που απαιτείται με διάρκεια τριών λεπτών, σε σχέση με την θερμοκρασία του μέσου, για χρονική διάρκεια μιας εβδομάδας.

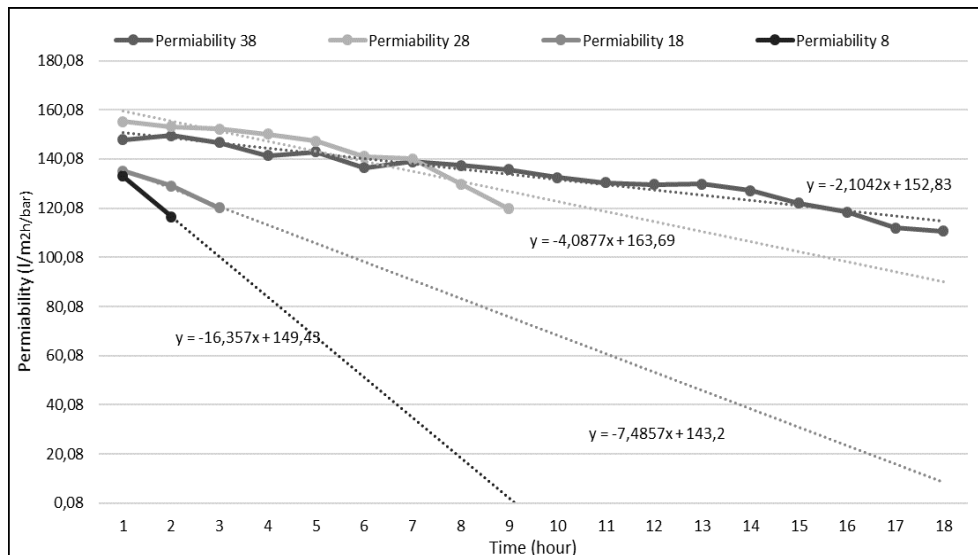


**Διάγραμμα 10.9** Αριθμός Α.Π που απαιτείται με διάρκεια 8 λεπτών, σε σχέση με την θερμοκρασία του μέσου, για χρονική διάρκεια μιας εβδομάδας.

Στα διαγράμματα 10.8 και 10.9 παρουσιάζονται οι πλύσεις που απαιτούνται με βάση τον χρόνο ανάκτησης της αρχικής πίεσης (πίεση πριν την πλύση). Παρατηρούμε ξεκάθαρα τον ρόλο που παίζει η διάρκεια της πλύσης αλλά και τον ρόλο της θερμοκρασίας του μέσου.

Συγκεκριμένα για πλύση με 8°C απαιτούνται μέσα στην εβδομάδα 42 πλύσεις διάρκειας τριών λεπτών ή 17 πλύσεις διάρκειας 8 λεπτών. Με πλύση με νερό θερμοκρασίας τους 18°C απαιτούνται 16 πλύσεις με διάρκεια τριών λεπτών και 11 πλύσεις διάρκειας 8 λεπτών. Τέλος στις περιπτώσεις 28°C και 38°C χρειάζονται 7 και τρεις πλύσεις αντίστοιχα διάρκειας 3 λεπτών και μόλις 2 και μία την εβδομάδα διάρκειας 8 λεπτών. Ξεκάθαρα η μέθοδος οδηγεί σε χαμηλότερο αριθμό πλύσεων, χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και μείωση της χρήσης χημικών.

Για τον έλεγχο της σταθερής πορείας και λειτουργίας των μεμβρανών υπολογίστηκε και παρουσιάζεται και η διαπερατότητα των μεμβρανών μετά την πλύση στα διαγράμματα που ακολουθούν.

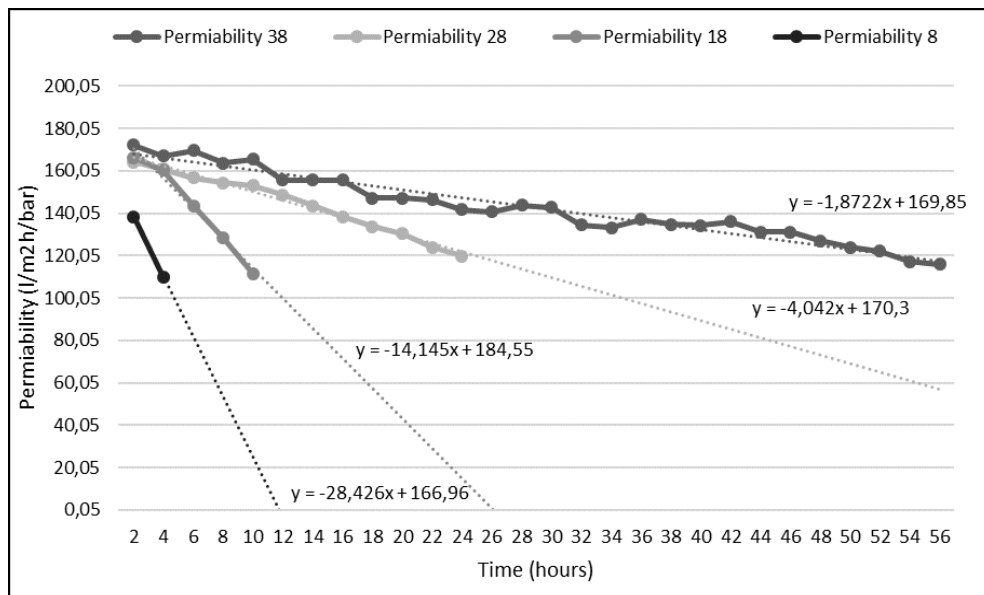


**Διάγραμμα 10.10** Πορεία της διαπερατότητας των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 1 λεπτού και για διάρκεια 18 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

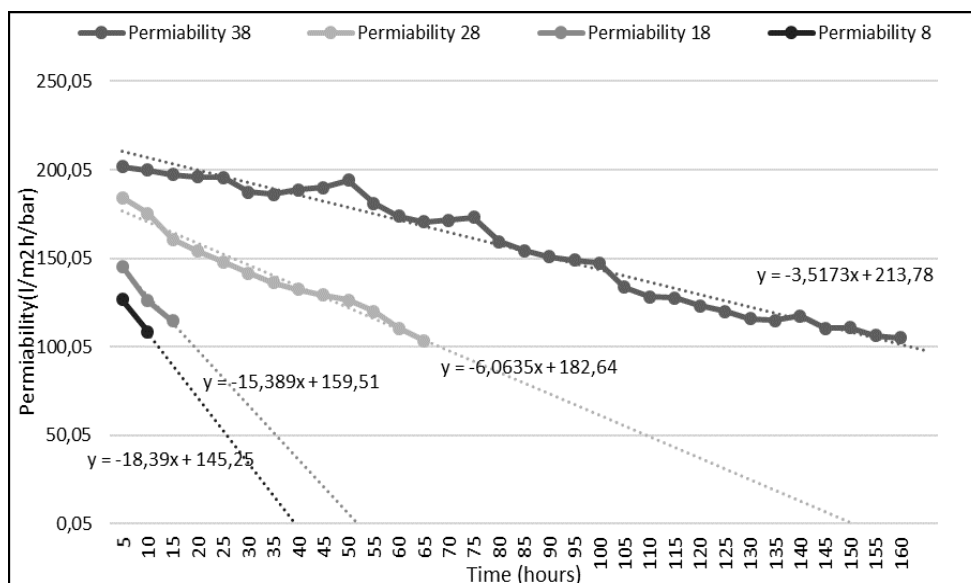
Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η πορεία την διαπερατότητας των μεμβρανών μετά την πλύση και ανάλογα με την θερμοκρασία του μέσου πλύσης για διάρκεια πλύσης ενός λεπτού. Από

τον συντελεστή του  $\chi$  ο οποίος αυξάνοντας την θερμοκρασία μεγαλώνει προκύπτει και η σταθερότητα της μεμβράνης με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού πλύσης.

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στα δυο παρακάτω διαγράμματα 10.11-10.12 όπου παρουσιάζονται οι αντίστοιχες διαπερατότητες για διάρκεια πλύσης τα τρία και τα οχτώ λεπτά. Και εδώ βλέπουμε τον συντελεστή του  $\chi$  να παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας του μέσου προσδίδοντας έτσι σταθερότητα στην πορεία της μεμβράνης.

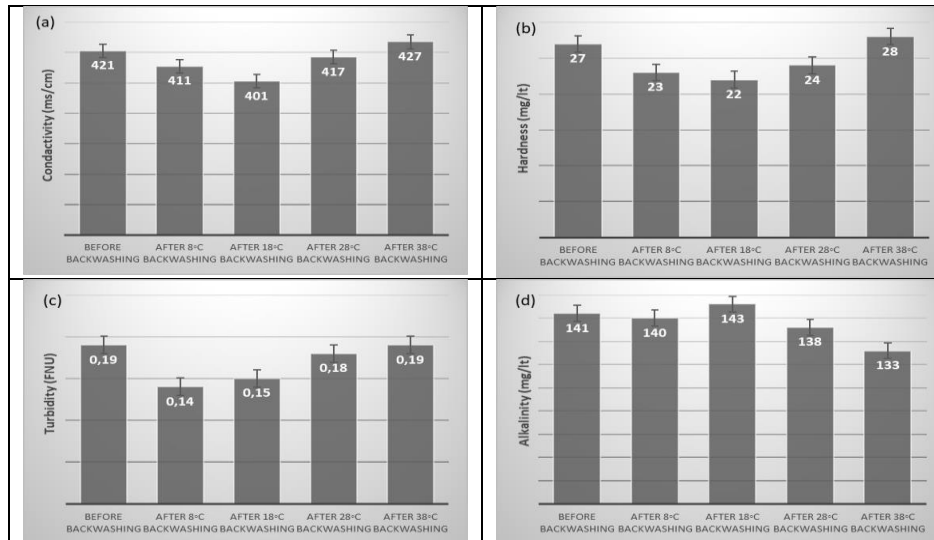


**Διάγραμμα 10.11** Πορεία της διαπερατότητας των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 3 λεπτών και για διάρκεια 56 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



**Διάγραμμα 10.12** Πορεία της διαπερατότητας των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 8 λεπτών και για διάρκεια 160 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Στο διάγραμμα 10.13 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές επιλεγμένων φυσικοχημικών παραμέτρων της εκροής ακριβώς πριν και μετά τη διαδικασία εκκαθαριστικού πλύσης όλων των πειραματικών κύκλων. Από τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων παρατηρείται ότι η θερμοκρασία του νερού αντίστροφης έκπλυσης (στα εξεταζόμενα όρια) δεν επηρεάζει την ποιότητα των εκροών.



**Διάγραμμα 10.13 Τιμές φυσικοχημικών αναλύσεων πριν και μετά την πλύση των μεμβρανών, ανάλογα με την θερμοκρασία πλύσης της μεμβράνης.**

## 10.5 Συμπεράσματα

Σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο έγινε διαδικασία καθαρισμού των μεμβρανών με την μέθοδο της αντίστροφης πλύσης (ΑΠ) με χρήση κυρίως φιλικών προς το περιβάλλον χημικών ουσιών. Βιβλιογραφικά ο καθαρισμός στην πράξη των μεμβρανών των συστημάτων MBR, μέσω διάφορων μεθόδων και τεχνικών έχει αναπτυχθεί [111-114]. Δεν έχει όμως μελετηθεί με την μέθοδο των αυξανόμενων θερμοκρασιών του μέσου της αντίστροφης πλύσης, το οποίο αποτελεί και καινοτόμα μέθοδος μιας και παρουσιάζει εξαιρετικά αποτελέσματα από την μέχρι τώρα έρευνα [115-117]. Επίσης σε καμία παλαιότερη εργασία δεν έχει πραγματοποιηθεί τέτοιος ενδεδειγμένος έλεγχος παραμέτρων στις εκροές, μετά από τον καθαρισμό ώστε να μπορεί μια μέθοδος να κριθεί επιτυχής. Διαπιστώθηκε ότι οι μεμβράνες παρουσίαζαν καλύτερες λειτουργικές επιδόσεις έπειτα από την ΑΠ με την αύξηση της θερμοκρασίας νερού. Επίσης, η χρονική περίοδος που διαρκεί κάθε μία πλύση επηρεάζει την απόδοση των μεμβρανών, καθώς η αύξηση του χρόνου της περιόδου πλύσης οδηγεί σε επιθυμητή αύξηση της περιόδου επαναφοράς της αρχικής διαμεμβρανικής πίεσης. Το παραπάνω παρατηρείται και με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού (στην συνηθισμένη χρονική περίοδο που διαρκεί η κάθε μία πλύση) σε σύγκριση πάντα με τις τιμές διαμεμβρανικής πίεσης πριν από τη διαδικασία καθαρισμού. Επίσης, οι πορείες διαπερατότητας για τις μεμβράνες που πλύθηκαν με νερό στους 38°C, η οποία ήταν και η βέλτιστη θερμοκρασία, ήταν πιο σταθερές σε όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες πλύσης με εξαιρετικά ποσοστά απομείωσης διαμεμβρανικής πίεσης ως και 29,2% σε σχέση με την διαμεμβρανική πίεση πριν την μέθοδο του καθαρισμού. Σημειώνεται ότι το νερό θερμοκρασίας περιβάλλοντος παρουσιάζει 12% καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την διαμεμβρανική πίεση πριν την μέθοδο του καθαρισμού. Επιπροσθέτως, σε όλες τις περιπτώσεις που

εξετάστηκαν διαπιστώθηκε ότι η ποιότητα της εκροής δεν επηρεάζεται χρησιμοποιώντας την παραπάνω διαδικασία καθαρισμού, ελέγχοντας ορισμένες χαρακτηριστικές παραμέτρους. Όλα τα ανωτέρω εκτεθέντα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η παραπάνω μελέτη δείχνει ότι θα μπορούσε να προκύψει ενεργειακό κέρδος εξαιτίας του ενδεχομένως μικρότερου αριθμού των σταδίων καθαρισμού που απαιτούνται στο σύστημα, χρησιμοποιώντας αυξημένες θερμοκρασίες νερού Α.Π. Επι πλέον τα παραπάνω αποτελέσματα θεωρούνται άκρως ικανοποιητικά και ενθαρρυντικά προς την κατεύθυνση της χρήσης φιλικών προς το περιβάλλον χημικών ουσιών για τις διαδικασίες καθαρισμού μεμβράνης σε μονάδες MBR.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

### Έλεγχος αποτελεσματικότητας καθαρισμού μεμβρανών σε σύστημα MBR με την μέθοδο αντίστροφης πλύσης με χρήση χημικών μέσων

#### 11.1 Γενικά

Ο σκοπός της παρούσας πειραματικής διαδικασίας είναι η μελέτη και η παρουσίαση της επίδρασης της θερμοκρασίας κατά την διαδικασία της αντίστροφης πλύσης (Α.Π.) στην λειτουργική συμπεριφορά των μεμβρανών της πιλοτικής μονάδας MBR όπως παρουσιάστηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, με χρήση χημικών μέσων.

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο υπάρχουν πολλοί μέθοδοι για καθαρισμό των μεμβρανών ώστε να οδηγήσουμε τις μεμβράνες του συστήματος σε καλύτερη λειτουργία και ταυτόχρονα να πετύχουμε και την αύξηση του χρόνου ζωής τους.

Η μέθοδος της αντίστροφης πλύσης ανήκει στην σειρά των μεθόδων του φυσικού καθαρισμού, και αφορά την πλύση των μεμβρανών με αντιστροφή της ροής του διηθήματος (backwashing). Η αντίστροφη πλύση στα συστήματα MBR πραγματοποιείται μέσα στο σύστημα, χωρίς να έχουμε διακοπή λειτουργίας της μονάδας, ή έξοδο των στοιχείων μεμβρανών από την δεξαμενή και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των μεμβρανών με την παύση της διεργασίας της διήθησης και με την αντιστροφή της ροής μέσω ανεξάρτητης αντλίας πλύσης ή με την αντιστροφή της φοράς λειτουργίας της αντλίας.

Συνήθως τα χημικά μέσα χρησιμοποιούνται για χημικό καθαρισμό (καθαρισμός διάρκειας καποιων ωρών). Ο χημικός καθαρισμός διεξάγεται με ανόργανα ή οργανικά οξέα, καυστική σόδα ή υποχλωριώδες νάτριο, και μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε εντός μονάδας είτε εκτός μονάδας. Παρόλαυτα εναλλακτικά, μια χαμηλή συγκέντρωση χημικού καθαριστικού μπορεί να προστεθεί στο νερό της αντίστροφης πλύσης για να παραγάγει μία χημικά ενισχυμένη αντίστροφη πλύση. Καθώς η ανόργανη ρύπανση μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή μη αποσπώμενη ρύπανση, ο χημικός καθαρισμός είναι πιο αποτελεσματικός από το φυσικό καθαρισμό στην απομάκρυνση των ανόργανων καθιζήσεων. Χημικά καθαριστικά όπως το κιτρικό οξύ και το EDTA μπορούν να αφαιρέσουν αποτελεσματικά ανόργανες ενώσεις από την επιφάνεια της μεμβράνης. Το EDTA μπορεί να αποτελέσει ένα ισχυρό σύμπλοκο με  $Ca^{2+}$ , και τα βιοπολυμερή που συνδέονται με ιόντα  $Ca^{2+}$ .

#### 11.2 Διατάξεις και υλικά

Για την επίτευξη της παρούσας πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες κοίλων ινών γνωστών κατασκευαστικών οίκων (Khong) τα χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται παρακάτω στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11.1).

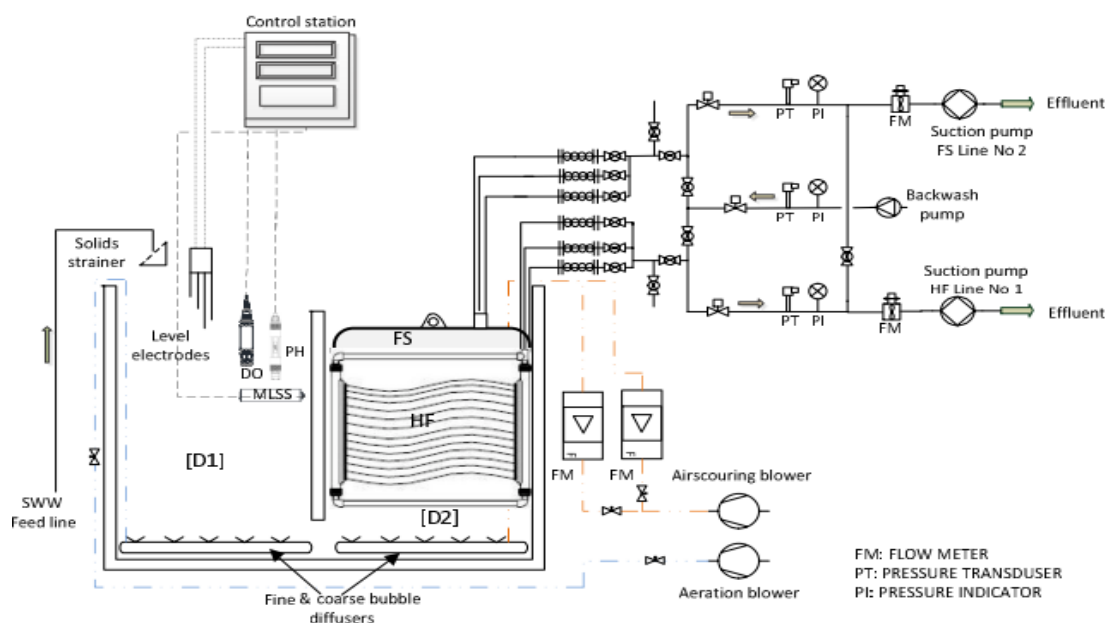
**Πίνακας 11.1 Χαρακτηριστικά Μεμβρανών**

Membrane Type	Filtration Type	Membrane Material	Pore Size (μm)	Membrane Area (m <sup>2</sup> )	Frame Dimensions (mm)	Critical Flux (l/m <sup>2</sup> h)
HF	UF	R-PVDF	0.1	0.05	24x22	25

Στον πίνακα που ακολουθεί (10.2) παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία. Οι συνθήκες παρέμειναν σταθερές καθόλη την διάρκεια της διαδικασίας.

**Πίνακας 11.2 Πειραματικές Συνθήκες**

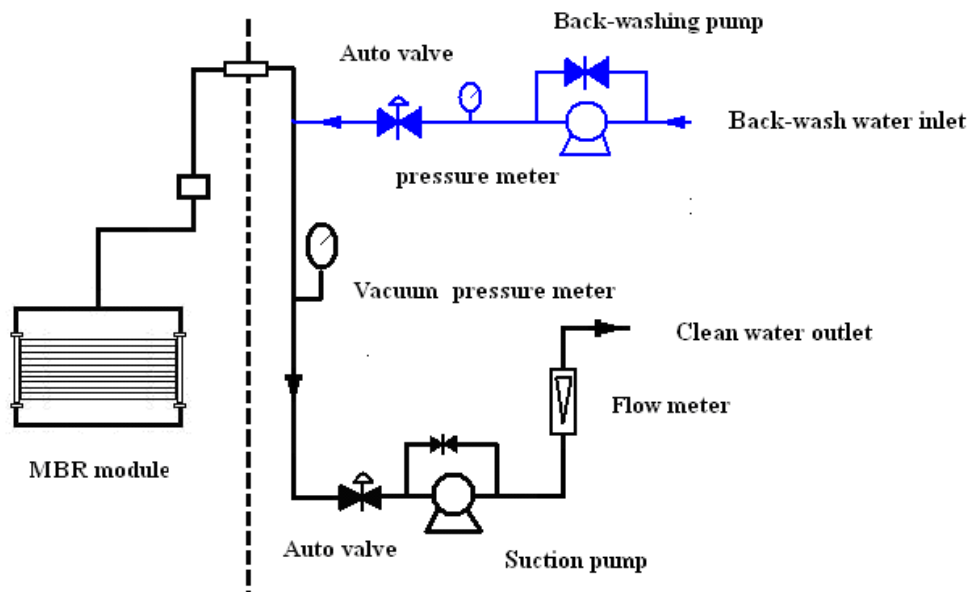
Working Time/Cycle (min)	Relaxing Time/Cycle (min)	pH	bubble type	Max TMP (mbar)	MLSS (mg/l)	Backwash Period/frequency	Backwash recommended flow (l/ m <sup>2</sup> h)	Max Backwash Pressure (mbar)
8	2	7-8	Coarse	220	7450-11250	see exp. proced.	30	<50



**Σχήμα 11.1 : Σχηματική διάταξη βιοαντιδραστήρα μεμβρανών και διάταξης Α.Π.**

Για την δυνατότητα αντίστροφης πλύσης (Α.Π.) των μεμβρανών Η.Φ. έχει εγκατασταθεί εμβολοφόρος αντλία διαφράγματος η οποία προγραμματίζεται να λειτουργεί μέσω του συστήματος αυτοματισμού κατά τη διάρκεια της διακοπής της αντλίας αναρρόφησης (relaxation phase). Στην γραμμή Α.Π. υπάρχουν σε σειρά ηλεκτροβάνια ελέγχου ροής, μανόμετρο γλυκερίνης καθώς και αναλογικός μετρητής πίεσης 0÷1 bar όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.





Σχήμα 11.2 : Σχηματικό διάγραμμα γραμμής αναρρόφησης και αντίστροφης πλύσης MBR.

### 11.3 Πειραματική διαδικασία

Η παρούσα πειραματική διαδικασία έλαβε χώρα σε πιλοτική μονάδα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών. Χρησιμοποιήθηκαν 6 διαφορετικές μεμβράνες (Hollow Fiber – Khong). Στο σύνολο πραγματοποιήθηκαν 20 πειραματικοί κύκλοι.

Αναλυτικά, πραγματοποιήθηκαν αντίστροφες πλύσεις με πέντε διαφορετικά μέσα και τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν τέσσερις πειραματικοί κύκλοι με τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 8, 18, 28 και 38°C έχοντας ως μέσο πλύσης καθαρό νερό. Σε αυτές τις θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν οι τέσσερις αντίστοιχοι κύκλοι και σε υποχλωριώδες νάτριο, κιτρικό οξύ, θειικό αμμώνιο και ξύδι εμπορίου. Οι πλύσεις πραγματοποιήθηκαν για τα παραπάνω τέσσερα μέσα σε συγκεντρώσεις 5% ώστε να μπορούμε να συγκρίνουμε με μεγαλύτερη ασφάλεια.

Η επιλογή των τριών λεπτών ως διάρκεια για την Α.Π. έγινε προκειμένου να διασφαλιστεί ότι επαρκούσαν για να εξαχθούν ορθά αποτελέσματα βάσει του εξοπλισμού και των διατάξεων που διαθέταμε. Δηλαδή αποφασίστηκε να γίνει Α.Π. για χρονικό διάστημα που θα διασφάλιζε υπό αυτές τις πειραματικές συνθήκες, ότι θα ήταν αρκετό για την πλήρωση των αγωγών και θα επέτρεπε τον καθαρισμό των μεμβρανών.

Η διάταξη Α.Π. τροφοδοτήθηκε με το ανάλογο μέσο το οποίο βρισκόταν σε βαθμονομημένο ογκομετρικά δοχείο προκειμένου να μετρείται η ακριβής ποσότητα τροφοδοσίας του συστήματος. Στο δοχείο εφαρμόστηκε κατάλληλα θερμοαντίσταση με ρυθμιζόμενο θερμοστάτη προκειμένου να χρησιμοποιείται το κάθε μέσο με ελεγχόμενη θερμοκρασία.

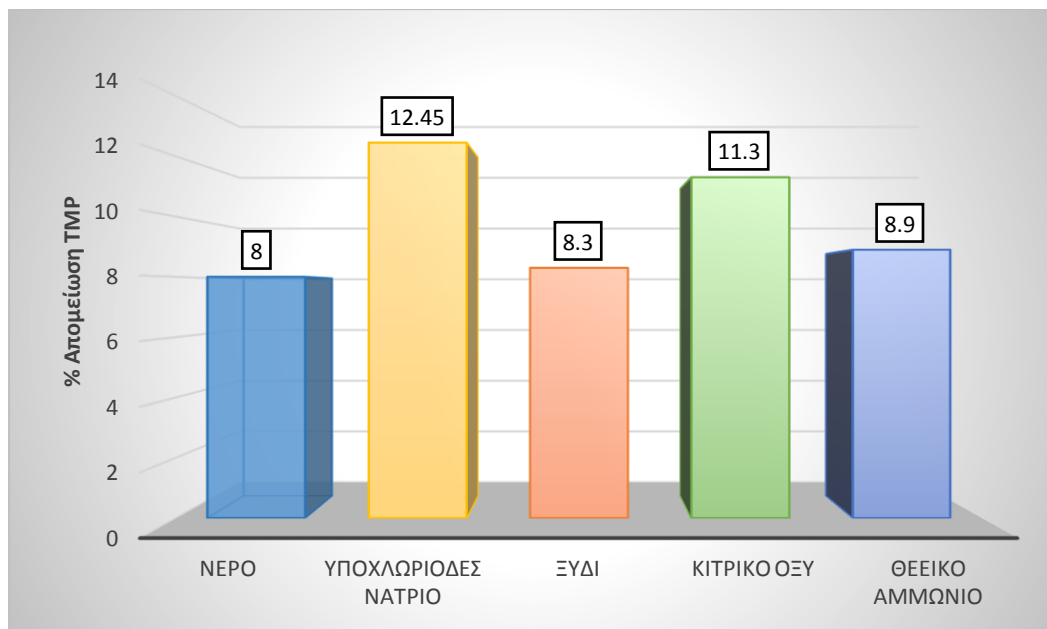
Παράλληλα με τα παροχόμετρα ελέγχουμε για λόγους ασφάλειας την ποσότητα διηθήματος ανά κύκλο με κατάλληλα διαβαθμισμένους ογκομετρικούς κυλίνδρους. Τέλος η αντλία Α.Π. είχε βαθμονομηθεί ώστε να μας παρέχει την προεπιλεγμένη ποσότητα μέσου Α.Π.

Οι μεμβράνες λειτούργησαν με σταθερό χρονικό κύκλο δηλαδή με διάρκεια διήθησης 8 λεπτών και με περιόδους ανάπαυσης 2 λεπτών. Οι συνθήκες περιγράφονται αναλυτικά στον πίνακα (Πίνακας 8.2), που παρουσιάστηκε παραπάνω.

#### 11.4 Αποτελέσματα καθαρισμού μεμβρανών

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσες ποσοστιαίες μεταβολές της διαμεμβρανικής πίεσης TMP με μέσους όρους μετρήσεων μιας ώρας μετά την πλύση.

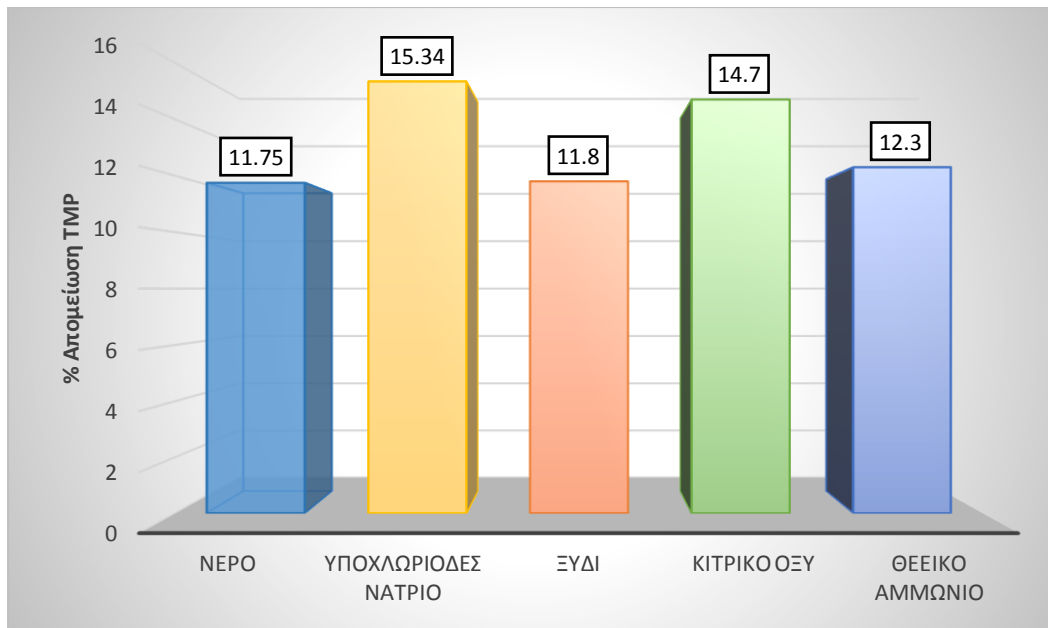
Στο διάγραμμα 11.1 παρουσιάζονται οι μέσες ποσοστιαίες μεταβολές της TMP μετά από Α.Π. με τα πέντε μέσα που μελετήθηκαν και σε θερμοκρασίες μέσων 8°C.



**Διάγραμμα 11.1 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης με θερμοκρασία μέσων 8°C και διάρκεια πλύσης 3 λεπτά**

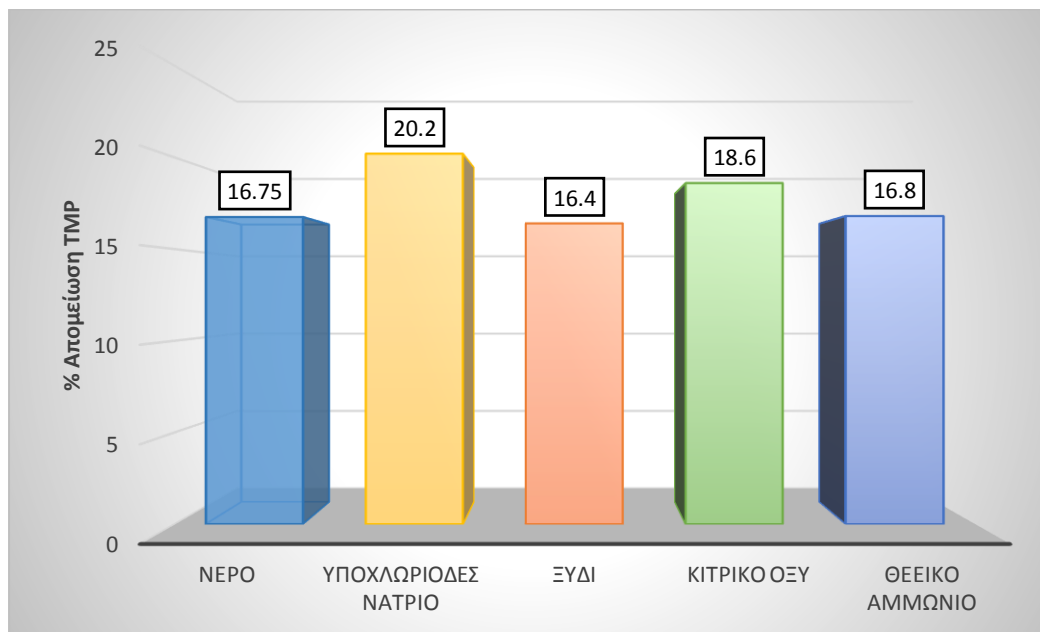
Παρατηρούμε πως το νερό, το ξύδι εμπορίου και το θειικό αμμώνιο παρουσιάζουν παρόμοιες απομειώσεις διαμεμβρανικής πίεσης που κυμαίνονται από 8 έως 9%. Τα δύο μέσα που ξεχωρίζουν στην συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι το υποχλωριώδες νάτριο με απομείωση 12,45% και το κιτρικό οξύ με απομείωση 11,3%.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και στην Α.Π. με μέσα θερμοκρασία στους 18°C. Το νερό και το ξύδι εμπορίου παρουσιάζουν απομειώσεις στο 11,75% και στο 11,80% αντίστοιχα και το θειικό αμμώνιο παρουσιάζει 12,3%. Το κιτρικό οξύ παρουσίασε απομείωση της διαμεμβρανικής πίεσης κατά 14,7% και το υποχλωριώδες νάτριο 15,34%.

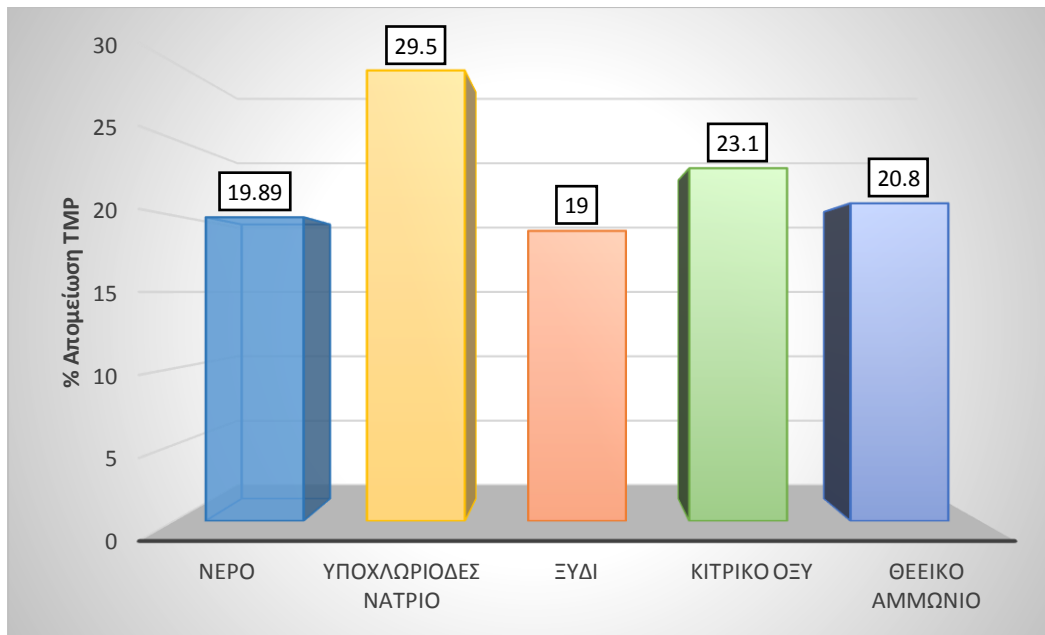


**Διάγραμμα 11.2 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης με θερμοκρασία μέσω 18°C και διάρκεια πλύσης 3 λεπτά**

Στα διαγράμματα που ακολουθούν 11.3 και 11.4 παρουσιάζονται οι μέσες ποσοστιαίες μεταβολές της διαμεμβρανικής πίεσης στα πέντε εξεταζόμενα μέσα αντίστροφης πλύσης σε θερμοκρασίες 28°C και 38°C αντίστοιχα. Παρατηρούμε πως σε αυτές τις δύο θερμοκρασίες το ξύδι εμπορίου παρουσιάζει απομειώσεις 11,8% και 19% αντίστοιχα, παρουσιάζοντας όλες οι μετρήσεις επαναληψιμότητα ακολουθούν το νερό και το θειικό αμμώνιο με ποσοστά 16,75 και 16,8% για την θερμοκρασία των 28°C και 19,89%, 20,8% για την θερμοκρασία των 38°C για νερό και θειικό αμμώνιο αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 11.3 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης με θερμοκρασία μέσω 28°C και διάρκεια πλύσης 3 λεπτά**



**Διάγραμμα 11.4 Ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης με θερμοκρασία μέσων 38°C και διάρκεια πλύσης 3 λεπτά**

### 11.5 Συμπεράσματα

Ο πειραματικός κύκλος που παρουσιάστηκε στο παραπάνω κεφάλαιο είχε στόχο τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών κατά την διαδικασία καθαρισμού των με την μέθοδο της αντίστροφης πλύσης. Χρησιμοποιήθηκαν ως μέσο πλύσης πέντε διαφορετικά χημικά και ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες πλύσης. Βιβλιογραφικά έχουν γίνει προσπάθειες πλύσης μεμβρανών με χημικά μέσα [122-123] αλλά ποτέ συγκρίνοντας πέντε διαφορετικά και μάλιστα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Διαπιστώθηκε και σε αυτή την περίπτωση όπως και με το καθαρό νερό ότι οι μεμβράνες παρουσίαζαν καλύτερες λειτουργικές επιδόσεις καθώς αυξήθηκε η θερμοκρασία του μέσου της Α.Π., επιβεβαιώνοντας έτσι και την εγκυρότητα της μεθόδου πλύσης. Όσον αφορά την σύγκριση των μέσων το υποχλωριώδες νάτριο και το κιτρικό οξύ παρουσιάζουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα στον καθαρισμό των μεμβρανών σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες Α.Π. Τα αντίστοιχα επιτευχθέντα βελτιωμένα ποσοστά απομείωσης της διαμεμβρανικής πίεσης έφτασαν το 29,5 και 23,1% αντίστοιχα σε σύγκριση με το νερό. Το ξύδι εμπορίου και το θειικό αμμώνιο οποία παρουσίασαν σε γενικές γραμμές παρόμοια αποτελέσματα (βελτίωση στην απομείωση της διαμεμβρανικής πίεσης περίπου 20% σε σχέση με το νερό). Συμπερασματικά ο πειραματικός κύκλος μπορεί να αποτελέσει βάση βιβλιογραφικής αναφοράς καθώς δεν έχει επαναληφθεί κάτι παρόμοιο και μάλιστα κάτι τόσο καινοτόμο όσον αφορά και την πλύση με χημικά μέσα σε αυξημένη θερμοκρασία. Οι πληροφορίες που δίνονται συγχρόνως στον αναλυτικό έλεγχο της απορροής σε κάθε μια διαδικασία καθαρισμού των μεμβρανών είναι σημαντικές για την αξιολόγηση τους.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

### Έλεγχος αποτελεσματικότητας πιλοτικής μονάδας MBR στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυμένων με κυάνιο

#### 12.1 Γενικά

Το κυάνιο είναι ένα ανιόν που αποτελείται από μονομοριακές ποσότητες ατόμων άνθρακα και αζώτου που είναι τριπλής σύνδεσης μεταξύ τους ( $C\equiv N$ ) και έχει την ικανότητα να σχηματίζει χημικά σύμπλοκα. Οι ουσίες που σχηματίζονται από τη σύνδεση δύο ή περισσοτέρων ατόμων που περιέχουν μια κυανιδική ομάδα (τυπικά εμφανίζεται ως  $CN^-$ ) [222-223]. Στο περιβάλλον, το κυάνιο μπορεί να εμφανιστεί φυσικά ή να δημιουργηθεί από την ανθρώπινη διεργασία και πολλά από τα σύμπλοκά του είναι τοξικές και ταχείας δράσης ουσίες. Οι φυσικές πηγές κυανιούχων ιόντων είναι κυανόγονες γλυκοσίδες που βρίσκονται στις ρίζες των φρούτων και των λαχανικών, συμπεριλαμβανομένων των αμυγδάλων, των πυρήνων βερίκοκων, των βλαστών κεχρί, των φασολιών, της σόγιας, του σπανάκι, των μπαμπού και των ριζών της μανιόκας, οι μύκητες και τα άγη μπορούν να παράγουν κυάνιο μέσω μεταβολικών διεργασιών (222-224). Τα ιόντα κυανίου εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον κυρίως μέσω των αποβλήτων λυμάτων. Οι κύριες πηγές κυανιούχων στο περιβάλλον είναι οι απορρίψεις από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένης της εξαγωγής χρυσού και αργύρου, καθώς και η παραγωγή φαρμάκων και πλαστικών. Κάθε χρόνο, η ζήτηση για κυανιούχο νάτριο ( $NaCN$ ) σε όλο τον κόσμο έχει αναφερθεί ότι είναι περίπου 360.000 τόνοι, εκ των οποίων το 33% χρησιμοποιείται για την ανάκτηση χρυσού και αργύρου, ενώ η παραγωγή  $HCN$  είναι περίπου 1,4 εκατομμύρια τόνοι.

Διαφορετικές μορφές κυανίου έχουν τρομερές επιπτώσεις στην υγεία τόσο για τους ανθρώπους όσο και για άλλους ζώντες οργανισμούς. Η χημική συσώρευση κυανίου εξαρτάται από τις πηγές τους και επίσης από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες που καθορίζουν την πορεία τους στο περιβάλλον όσον αφορά τη μεταφορά, την τοξικότητα και την οικοτοξικότητά τους. Διαφορετικές μορφές κυανίου περιλαμβάνουν: ελεύθερο κυανιούχο (κυανιούχο ιόν,  $CN^-$  και υδροκυάνιο,  $HCN$ ), άλας κυανιούχου, σύμπλοκα μεταλλοκυανιδίων και συνθετικά οργανοκυανίδια τα οποία είναι επίσης γνωστά ως νιτρίλια και ολικό κυανίδιο. Σε νερό, το κυάνιο μπορεί να εμφανιστεί ως κυανιούχο υδρογόνο, ιόντα κυανιούχων αλάτων, απλά κυανίδια (π.χ. υδατοδιαλυτά άλατα κυανιούχων αλκαλικών γαιών, αλκαλίων και βαρέων μετάλλων), σύμπλοκα μεταλλοκυανιδίων και απλές ενώσεις δακτυλίου και σύνθετων δακτυλίων.

Όταν το κυάνιο βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα γίνεται τοξικό για τον άνθρωπο, τα ζώα και την πλειοψηφία των μικροοργανισμών. Το κυάνιο είναι ένας σημαντικός μεταβολικός αναστολέας και η κατάποση του μπορεί να οδηγήσει σε οξεία δηλητηρίαση (συμπεριλαμβανομένου του θανάτου) ή χρόνια δηλητηρίαση σε ανθρώπους και ζώα. Η μέση απορροφούμενη θανατηφόρα δόση στους ανθρώπους υπολογίστηκε σε 1,4 mg / kg σωματικού βάρους.

Οι υδρόβιοι οργανισμοί είναι πολύ ευαίσθητοι στο κυάνιο, ενώ τα ψάρια φαίνεται να είναι οι πιο ευαίσθητοι υδρόβιοι οργανισμοί που ακολουθούνται από ασπόνδυλα, φύκια και μακροφύκη.

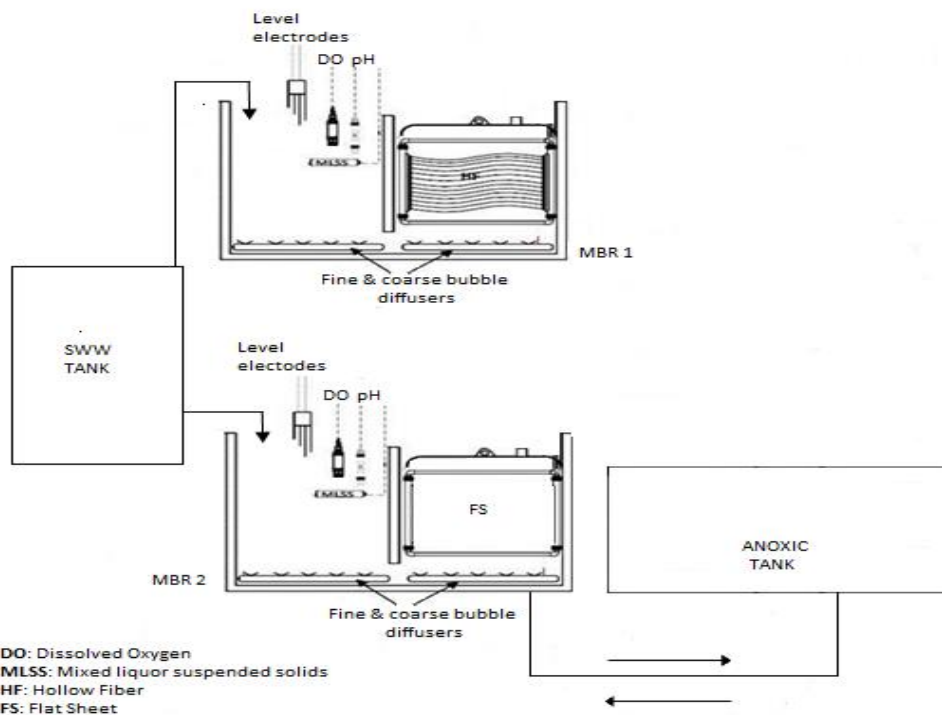
Τα λύματα τα οποία περιέχουν κυάνιο πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία πριν από τη διάθεσή τους στο περιβάλλον, προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση κυανίου και να προστατευθούν οι υδάτινοι πόροι και το περιβάλλον. Οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί απαιτούν την εξάλειψη της

συγκέντρωσης κυανίου στα λύματα και τον καθορισμό του επιτρεπόμενου ορίου κυανίου στα υδάτινα σώματα. Το πρότυπο του Οργανισμού Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA) για τα ύδατα πόσης και υδρόβιων ζωντανών οργανισμών όσον αφορά τη συνολική συγκέντρωση κυανίου είναι 200 και 500  $\mu\text{g}$ , αντίστοιχα [222-223]. Οι κανονισμοί της Γερμανίας και της Ελβετίας έχουν ορίσει ένα ελάχιστο εθνικό όριο για το κυάνιο σε επιφανειακά ύδατα των 10  $\mu\text{g}$  και των 500  $\mu\text{g}$  σε υπονόμους. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει προτείνει μέγιστο όριο συγκέντρωσης κυανίου στο πόσιμο νερό τα 70  $\mu\text{g}/\text{L}$ , ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση έθεσε μέγιστη συγκέντρωση κυανίου στο πόσιμο νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ .

Διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας όπως οι χημικές, φυσικές και βιολογικές διεργασίες έχουν αξιοποιηθεί για την εξάλειψη του κυανίου στα λύματα. Η συνηθέστερα υιοθετημένη μέθοδος για τα λύματα που φέρουν κυάνιο είναι οι τεχνικές χημικής οξειδωσης (δηλαδή διαδικασία αλκαλικής χλωρίωσης-οξειδωσης κλπ). Ωστόσο, αν και οι μέθοδοι αυτές μπορούν να είναι αποδοτικές, έχουν αρκετά μειονεκτήματα, όπως το υψηλό κεφάλαιο και το λειτουργικό κόστος. Επίσης, η χλωρίωση δεν είναι αποτελεσματική στις περιπτώσεις που σχηματίζονται σύμπλοκα κυανιούχων ειδών είτε άλατα ενώ η περίσσεια χλωρίου στο νερό καθιστά την επαναχρησιμοποίηση ανεπιθύμητη και τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς. Έτσι, υπάρχει μια κρίσιμη ανάγκη για εφαρμογή μιας εναλλακτικής διαδικασίας επεξεργασίας η οποία είναι ικανή να επιτύχει υψηλή αποδοτικότητα αποικοδόμησης με χαμηλό κόστος και να είναι φιλική προς το περιβάλλον έναντι των συμβατικών διεργασιών. Μια εφικτή εναλλακτική λύση σε αυτές τις τεχνολογίες είναι η βιολογική επεξεργασία η οποία συνήθως βασίζεται στον εγκλιματισμό και την ενίσχυση της αυτόχθονης βιομάζας. Το κυάνιο μετατρέπεται βιολογικά σε πηγή άνθρακα και αζώτου από ένζυμα που υπάρχουν στους μικροοργανισμούς (μπορούν να σχηματιστούν περισσότερα από 0,5 g αμμωνιακού αζώτου από 1 g κυανίου). Η μεταβολική οδός για τη μετατροπή της επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως η αρχική συγκέντρωση του κυανίου, το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία οξυγόνου και αμμωνίας, ενώ η διαθεσιμότητα οργανικού άνθρακα, που απαιτείται για τη μικροβιακή ανάπτυξη, παίζει σημαντικό ρόλο. Επομένως, ο στόχος αυτής της μελέτης ήταν να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης κυανίου από τα λύματα μέσω εναλλακτικών βιολογικών τεχνολογιών. Ειδικότερα, η απομάκρυνση του κυανίου από τα λύματα αξιολογήθηκε για δύο διαφορετικές διαμορφώσεις MBR, όπου μελετήθηκε ένας αερόβιος και ένας ανοξικός / αερόβιος βιοαντιδραστήρας. Επιπλέον, διεξήχθησαν δοκιμές τοξικότητας για την πιθανή αναστολή της μικροβιακής δραστηριότητας με την παρουσία αυξημένης συγκέντρωσης κυανίου στα λύματα.

## 12.2 Διατάξεις και Υλικά

Το σχήμα 12.1 δίνει, σχηματικά, τις δύο πειραματικές μονάδες MBR και τη διάταξη ανακυκλοφορίας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1, το πιλοτικό σύστημα MBR αποτελείται από δύο παράλληλες γραμμές λειτουργίας με κοινή ροή εισροής. Συγκεκριμένα, η εισερχόμενη ροή που τροφοδοτήθηκε στις πιλοτικές μονάδες MBR ήταν από συνθετικά λύματα και η συνταγή που χρησιμοποιείται δίνεται στον πίνακα 12.1. Η τροφοδοσία στην εισροή των αντιδραστήρων ρυθμίστηκε για να διατηρηθούν περίπου 750 mg COD και 85 mg N ολικού αζώτου.



Σχήμα 12.1 Σχηματική απεικόνιση της πιλοτικής διάταξης

Πίνακας 12.1 Σύσταση πρότυπου συνθετικού αποβλήτου

Συστατικό *	Χημικός Τύπος	Συγκέντρωση (mg/L)
Γλυκόζη	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	400±10
Πεπτόνη από σόγια	Peptone from soymeal	50±2
Πεπτόνη από ζελατίνη	Peptone from gelatin	150±5
Ουρία	$CO(NH_2)_2$	50±2
Θειικό αμμώνιο	$(NH_4)_2 SO_4$	50±2
Χλωριούχο αμμώνιο	$NH_4 Cl$	50±2
Δισόξινο φωσφορικό κάλιο	$KH_2 PO_4$	15±1

Η πρώτη πιλοτική γραμμή (MBR1) περιλάμβανε έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα 60 λίτρων και η δεύτερη πιλοτική γραμμή (MBR2) αποτελούταν από ένα 100 L ανόξινο βιοαντιδραστήρα ακολουθούμενο από έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα 150 λίτρων, με ανακυκλοφορία ιλύος από αερόβιο έως τον ανοξείδωτο αντιδραστήρα. Σε κάθε δεξαμενή χρησιμοποιήθηκαν δύο module τριών μεμβρανών. Στο MBR1 χρησιμοποιήθηκαν δύο μεμβράνες κοίλης ίνας ενώ στο MBR2 εφαρμόστηκαν

δύο module επίπεδης μεμβράνης. Ο Πίνακας 12.2 παραθέτει τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης για τις δύο διαμορφώσεις MBR. Σε κάθε γραμμή εγκαταστάθηκε μια περισταλτική αντλία αναρρόφησης μεταβλητής ταχύτητας για την εφαρμογή της πίεσης μεμβράνης trans (TMP). Ο χρόνος λειτουργίας και τερματισμού λειτουργίας των αντλιών αναρρόφησης καθώς και η πίεση λειτουργίας της γραμμής ρυθμίστηκαν στον σταθμό ελέγχου σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή για λόγους προστασίας της μεμβράνης. Τέλος, κάθε γραμμή αναρρόφησης παρέχεται με ένα μετρητή ροής. Οι τιμές TMP και ροής είχαν επίσης παρακολουθηθεί με μονάδα PLC. Ο καθαρισμός του αέρα διεξήχθη από έναν φυσητήρα διαφράγματος ο οποίος τροφοδοτείται με αέρα, δύο σωληνοειδείς μεσαίες φυσαλίδας ή επτά λεπτά διαχυτές φυσαλίδων, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Η ροή αέρα σε κάθε ομάδα διαχυτών ρυθμίζεται από βαλβίδες ρύθμισης και μετρητές ροής.

Οι πιλοτικές μονάδες MBR λειτουργούσαν συνεχώς, για περίοδο 8 μηνών και αμφότερα τα συστήματα είχαν εξοπλιστεί με μετρητή pH, μετρητή διαλυμένου οξυγόνου και μετρητή αναμεμειγμένου υγρού (MLSS), ο οποίος συνδέεται με μια μονάδα plc προκειμένου να παρακολουθείται σε απευθείας σύνδεση οι τιμές pH, DO, MLSS και θερμοκρασία. Ο Πίνακας 12.3 συνοψίζει τα κύρια λειτουργικά χαρακτηριστικά της μονάδας.

**Πίνακας 12.2: Χαρακτηριστικά Μεμβρανών**

Παράμετρος	MBR1	MBR2
Τύπος Μεμβράνης	H.F.	F.S.
Κατασκευαστής	Khong	Kubota
Τύπος φίλτραρίσματος	Super MF/UF	MF
Υλικό	R-PVDF	Chlorinated Polyethylene
Πορώδες (μm)	0.1	0.4
Διαστράσεις (m <sup>2</sup> )	0.05	0.11
Συνολικές διαστάσεις (mm)	24x22	316x226x6
Μέγιστη ροή (L/m <sup>2</sup> h)	25	25

**Πίνακας 12.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά μονάδας MBR**

Παράμετρος	Τιμή
Working Time/Cycle (min)	8
Relaxing Time/Cycle (min)	2
Aeration type	Coarse bubble
Max TMP (mbar)	220
HRT (d)	1
SRT (d)	15
Mixed liquor pH	8-8.6
MLSS (mg/L)	5400-7600



### 12.3 Πειραματική διαδικασία

Ο πειραματικός χρόνος χωρίστηκε σε τέσσερις ξεχωριστές περιόδους. Κατά τη διάρκεια της πρώτης περιόδου (70d), και οι δύο γραμμές MBR τροφοδοτήθηκαν με συνθετικά λύματα χωρίς προσθήκη κυανίου. Κατά τη δεύτερη, τρίτη και τέταρτη περίοδο, ελεύθερο κυάνιο προστέθηκε σε εισερχόμενα απόβλητα σε συγκεντρώσεις 1 mg CN-L-1 (αντίστοιχο φορτίο CN για MBR1: 0,15 mg CN-g VSS-1, MBR2: 0,19 mg CN- g VSS-1), και 3 mgCN-L-1 (MBR1: 0,56 mg CN-g VSS-1, MBR2: 0,53 mg CN-g VSS-1) VSS-1, MBR2: 1,70 mg CN-g VSS-1), αντίστοιχα. Κάθε μία από τις τρεις λειτουργικές περιόδους είχε διάρκεια περίπου 40 ημερών και μεταξύ κάθε κύκλου οι μονάδες λειτουργούσαν για 20 ημέρες με λύματα χωρίς κυάνιο προκειμένου να αποκατασταθούν οι συνθήκες σταθερής κατάστασης. Τα δείγματα συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν σε τακτά προαποφασισμένα χρονικά διαστήματα από το εισερχόμενο, το επεξεργασμένο υγρό εκροής και το μεικτό υγρό των βιοαντιδραστήρων (δηλ. Αερόβια δεξαμενή για MBR1 και αερόβιες και ανοξικές δεξαμενές για MBR2).

Η δραστηριότητα της βιομάζας προσδιορίστηκε και στα δύο συστήματα MBR με εργαστηριακά πειράματα δραστηριότητας (batch test). Η αναστολή της μικροβιακής δραστηριότητας υπολογίστηκε μέσω του ρυθμού απορρόφησης οξυγόνου (OUR), των ποσοστών πρόσληψης αμμωνίου (AUR) και των πειραμάτων ρυθμού ανάληψης αζώτου (NUR). Το OUR αντικατοπτρίζει την εγγενή απαίτηση ενός οργανισμού για οξυγόνο για την υποστήριξη της ανάπτυξης και της σύνθεσης των προϊόντων και χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της βιολογικής δραστηριότητας στην απομάκρυνση οργανικού άνθρακα. Το AUR χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του ρυθμού κατανάλωσης αζώτου αμμωνίου ή εναλλακτικά για την παραγωγή NO<sub>x</sub>-N (νιτρικού και νιτρώδους αζώτου) από βιομάζα, ενώ το NUR χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του ρυθμού κατανάλωσης νιτρικού αζώτου αντίστοιχα.

Συγκεκριμένα, η αναστολή των ετερότροφων μικροοργανισμών υπό αερόβιες συνθήκες προσδιορίστηκε με παρακολούθηση του sOUR, ενώ αναστέλλεται η διαδικασία νιτροποίησης με έγχυση 10 mg/ LN-αλλυλοθειουρίας στην ενεργοποιημένη ιλύ. Η βιομάζα τοποθετήθηκε για 8 ώρες υπό αερισμό και έπειτα 400 mL μεταφέρθηκαν σε φιάλες Wheaton των 500 mL υπό συνεχή αερισμό και ανάδευση για 30 λεπτά. Μετά από αυτό η βιομάζα μεταφέρθηκε σε μια φιάλη Wheaton BOD υπό ήπια ανάδευση χωρίς αερισμό και το DO παρακολουθήθηκε με το χρόνο. Η κλίση της μείωσης της συγκέντρωσης DO σε σχέση με το χρόνο αντιστοιχεί στο ρυθμό ενδογενούς πρόσληψης (ενδογενής). Αφού προσδιορίστηκε ο προσδιορισμός της βιολογικής προέλευσης, η βιομάζα αερίστηκε και αναδεύτηκε ξανά και κατά περιόδους προστέθηκαν 350 mg L-1 COD και η κατάλληλη συγκέντρωση ελεύθερου κυανίου. Στα χρονικά διαστήματα των 10, 40 και 70 λεπτών, προσδιορίστηκε το sOUR σύμφωνα με την προαναφερθείσα διαδικασία.

Για να διερευνηθεί η μικροβιακή δραστηριότητα των βακτηριδίων νιτροποίησης (sAUR) και απονιτροποίησης (sNUR), διεξήχθησαν πειράματα batch σε φιάλες Wheaton των 500 mL γεμισμένες με 100 mL διαλύματος δοκιμής που περιείχε 350 mg/L COD, 60 mg N αμμωνίας και νιτρικών, αντίστοιχως. Όσον αφορά το SAUR, η βιομάζα αεριζόταν συνεχώς ενώ για τον προσδιορισμό sNUR η βιομάζα τοποθετήθηκε στους αντιδραστήρες batch υπό ήπια ανάδευση χωρίς αερισμό. Το ελεύθερο κυάνιο ενισχύθηκε στις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, ελήφθησαν δείγματα 15 mL βιομάζας και φυγοκεντρήθηκαν αμέσως και διηθήθηκαν μέσω φίλτρων μεμβράνης 0,45 μm. Το διήθημα στη συνέχεια αναλύθηκε για προσδιορισμό NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N και NO<sub>2</sub>-N. Το sAUR υπολογίστηκε με το ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης NO<sub>x</sub>-N με το χρόνο και το sNUR υπολογίστηκε με την κλίση της μείωσης του NO<sub>3</sub>-N με το χρόνο.

Οι προαναφερθέντες ρυθμοί πρόσληψης διαιρέθηκαν με τη συγκέντρωση MLVSS και έτσι ρυθμίζουν την απάντηση στην "μάζα μικροοργανισμών" και επιτρέπουν τη σύγκριση για διαφορετικά συστήματα. Στα παρόντα πειράματα, υπολογίστηκαν τα sOUR (mgDO gr VSS-1 h-1), sAUR (mgNOx-Ng VSS-1h-1) και sNUR (mgNO3-Ng VSS-1h-1).

Η ποσοστιαία αναστολή υπολογίστηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\% inhibition = \frac{sX_0 - sX_{C_{CN}}}{sX_0} * 100$$

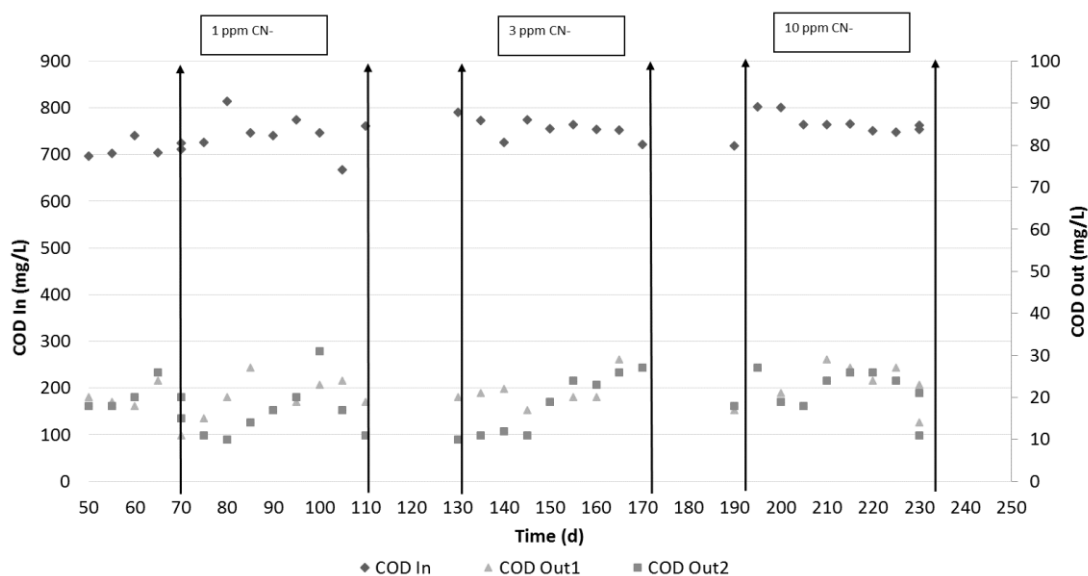
οπου το sX<sub>0</sub> είναι τα sOUR, sAUR και sNUR που προσδιορίζονται από τα πειράματα χωρίς προσθήκη κυανίου και sX<sub>(C<sub>CN</sub>)</sub> είναι οι ρυθμοί που υπολογίζονται από τα πειράματα που εκτελούνται σε 1 mg CN/L, 3 mg CN/L και 10 mg CN/L. Η τελική συγκέντρωση για το αποτέλεσμα x (EC<sub>x</sub>) είναι η συγκέντρωση της ελεγχόμενης ουσίας που αναστέλλει τη δραστηριότητα βιομάζας εντός μιας δεδομένης περιόδου έκθεσης. Η EC<sub>x</sub> υπολογίζεται μέσω των καμπυλών αναστολής όπου η αναστολή ποσοστιαία είναι η γραφική παράσταση έναντι της συγκέντρωσης του κυανίου. Η EC<sub>50</sub> είναι η εκτιμώμενη συγκέντρωση που προκαλεί 50% αναστολή της δραστηριότητας βιομάζας (30).

## 12.4 Αναλυτικές μέθοδοι

Ορισμένες παράμετροι (pH, MLSS, θολότητα, DO, θερμοκρασία, TMP και ροές) παρακολουθήθηκαν και καταγράφηκαν on-line με έναν Universal Controller πολλαπλών παραμέτρων Hach SC1000. Για τον προσδιορισμό των COD, NH<sub>4</sub>-N, TN, TP, PO<sub>4</sub>-P και ελεύθερου κυανιούχου, χρησιμοποιήθηκαν Merck Spectroquant® Test Kits και τα δείγματα αναλύθηκαν με τη χρωματομετρική μέθοδο χρησιμοποιώντας φασματογράφο Spectroquant® NOVA 60. Για τις δοκιμές τοξικότητας, MLSS και MLVSS προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις Τυπικές Μεθόδους.

## 12.5 Αποτελέσματα

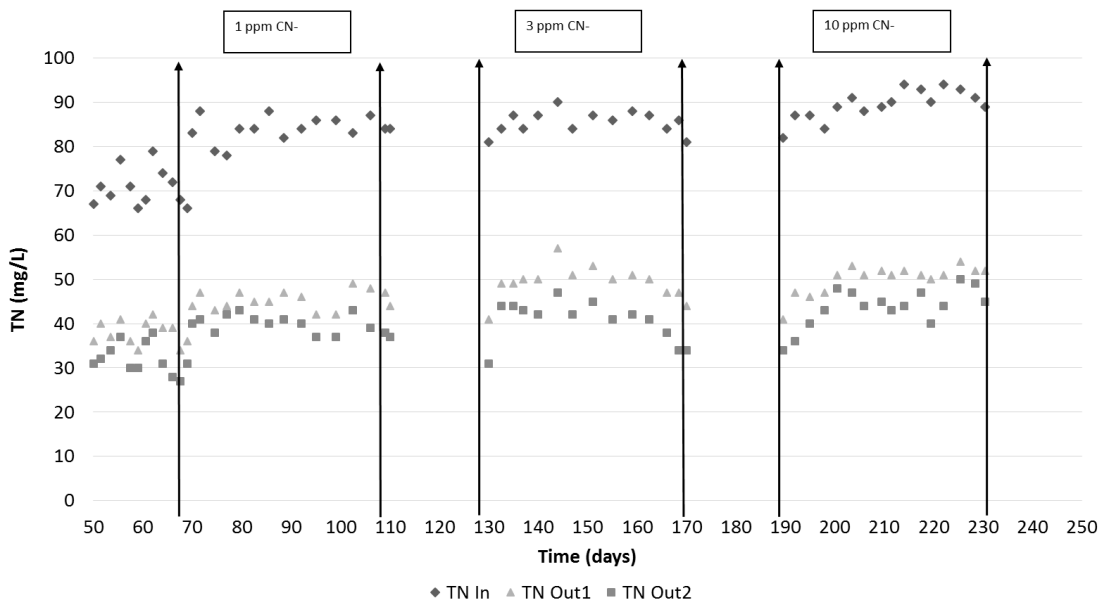
Αφού στα συστήματα MBR υπήρχαν σταθερές συνθήκες λειτουργίας, προστέθηκε κυάνιο σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις στο εισερχόμενο απόβλητο, σε τρεις διαφορετικές πειραματικές περιόδους διάρκειας 40 ημερών η κάθε μια. Ο στόχος ήταν να εξεταστεί η επίδραση του κυανίου στην απομάκρυνση οργανικού άνθρακα και επίσης η επίδρασή του στους ρυθμούς νιτροποίησης και απονιτροποίησης του συστήματος. Το διάγραμμα 12.1 δείχνει τη μεταβολή του συνολικού COD στο εισερχόμενο απόβλητο και στην εκροή και στα δύο συστήματα MBR και στις τρεις συγκεντρώσεις κυανίου.



**Διάγραμμα 12.1: Τιμές COD για το εισερχόμενο απόβλητο και τις εκροές των δύο συστημάτων MBR στις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυανίου**

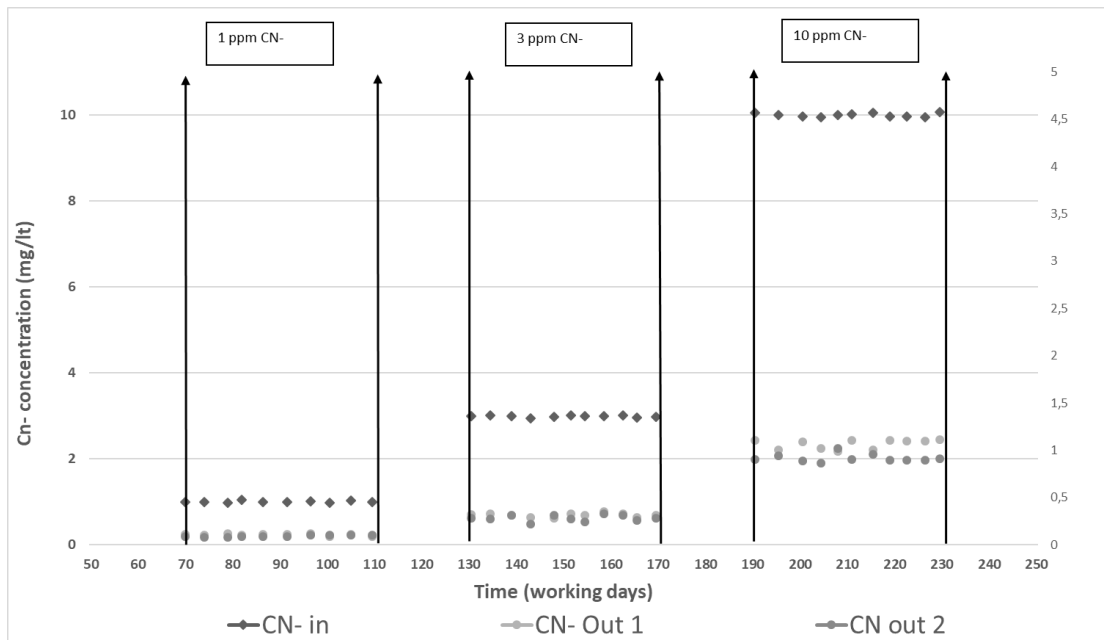
Η μέση συγκέντρωση εισερχόμενης COD ήταν  $748 \pm 32$  mg L<sup>-1</sup> και δεν μεταβλήθηκε ποτέ περισσότερο από 10%, ενώ και στα δύο συστήματα MBR η απόδοση στην απομάκρυνση COD παρέμεινε αμετάβλητη και έως  $97 \pm 1\%$  σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυανίου. Εν τούτοις, όπως παρατηρείται, κάτω από όλες τις συνθήκες φόρτωσης κυανίου, το COD στην εκροή αυξάνεται σταδιακά, υποδηλώνοντας την αναστολή της απομάκρυνσης του άνθρακα και στα δύο συστήματα MBR. Όταν η φόρτωση του κυανίου σταματήσει, οι αποδόσεις απομάκρυνσης ανακτώνται σε φυσιολογικό επίπεδο απόδοσης.

Το διάγραμμα 12.2 παρουσιάζει τη μεταβολή των τιμών ολικού αζώτου (TN) των εκροών των μονάδων MBR στις τρεις διαφορετικές συνθήκες φόρτωσης κυανίου. Πριν από την προσθήκη συγκέντρωσης κυανίου στην τροφοδοσία εισροής, η συγκέντρωση εκροής TN σε MBR1 και MBR2 ήταν  $38 \pm 3$  και  $32 \pm 3$  mg και η τελική αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης διατηρήθηκε στα  $46 \pm 2\%$  και  $55 \pm 4\%$  αντίστοιχα. Όταν η συγκέντρωση του κυανιούχου σε MBR1 ήταν 1 mg, η συγκέντρωση TN διατηρήθηκε σε σταθερά επίπεδα. Ωστόσο, μετά από φόρτωση 3 και 10 mg συγκέντρωσης κυανίου στην μονάδα, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης TN στο MBR1 μειώθηκε σε περίπου 42% εντός των πρώτων 14 ημερών και στη συνέχεια αυξήθηκε μέχρι να φθάσει και πάλι σε απομείωση 46%. Στο MBR2, όταν η είχαμε συγκέντρωση κυανίου στην εισροή 1 και 3 mg κυανίου, η απόδοση απομάκρυνσης TN μειώθηκε περίπου 46% μέσα στις πρώτες 7 ημέρες και στη συνέχεια ανακτήθηκε σε απομάκρυνση 55%. Υπό την τελευταία κατάσταση φορτίου κυανίου, που αντιστοιχεί σε 10 mg CN- στην εισροή, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του TN στο MBR2 παρατηρήθηκε αρχικά στο 46% και παρέμεινε κάτω από 50% κατά τη διάρκεια ολόκληρης της πειραματικής περιόδου. Συμπερασματικά, τα επίπεδα απομάκρυνσης του άνθρακα και του αζώτου και στα δύο συστήματα MBR επηρεάστηκαν από την προσθήκη κυανίου. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με αυτά που αναφέρθηκαν από τους Kim et al. (32), αναφέροντας αναστολή στην απομάκρυνση οργανικών ουσιών παρουσία κυανίου.



**Διάγραμμα 12.2: Τιμές TN για το εισερχόμενο απόβλητο και τις εκροές των δύο συστημάτων MBR στις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυανίου**

Όσον αφορά την εξάλειψη της συγκέντρωσης κυανίου μέσω της τεχνολογίας MBR, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 12.3, σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις η απομάκρυνση είναι έως και 90% και στις δύο γραμμές MBR, γεγονός που καταδεικνύει την ικανότητα των συστημάτων να απομακρύνουν το κυανιούχο άλας. Όσον αφορά την υψηλή απόδοση απομάκρυνσης του κυανίου μέσω της βιοαποικοδόμησης, αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με παρόμοιες μελέτες. Ειδικότερα, οι Fatone et al. [217] εξέτασαν την απομάκρυνση του ελεύθερου κυανίου και των συμπλόκων του από πετροχημικά απόβλητα και τα αποτελέσματά τους έδειξαν σχεδόν πλήρη βιοαποικοδόμηση ελεύθερου κυανίου, όπου το 78% αφαιρέθηκε μέσω βιοαποικοδόμησης και 22% μέσω βιοσυσσωμάτωσης. Ωστόσο, αυτό δεν συνέβη για τα σύμπλοκα μετάλλου (π.χ. κυανιούχο σίδηρο) τα οποία παρέμειναν σταθερά στον βιολογικό αντιδραστήρα. Περαιτέρω, οι Xuwen et al. [233] διερεύνησαν την απομάκρυνση του κυανίου σε σύστημα βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, το οποίο περιλάμβανε αναερόβια, ανοξική και αερόβια δεξαμενή καθίζησης και ακολουθούσε σε σειρά ένα σύστημα MBR, νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης. Το σύστημα MBR χρησιμοποίησε επίπεδες μεμβράνες. Η ολική απομάκρυνση του TN του ανωτέρω συστήματος ήταν 93%, η απομάκρυνση COD ήταν 99% και η ολική απομάκρυνση CN ήταν περισσότερο από 99%.



**Διάγραμμα 12.3: Τιμές CN για το εισερχόμενο απόβλητο και τις εκροές των δύο συστημάτων MBR στις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυανίου**

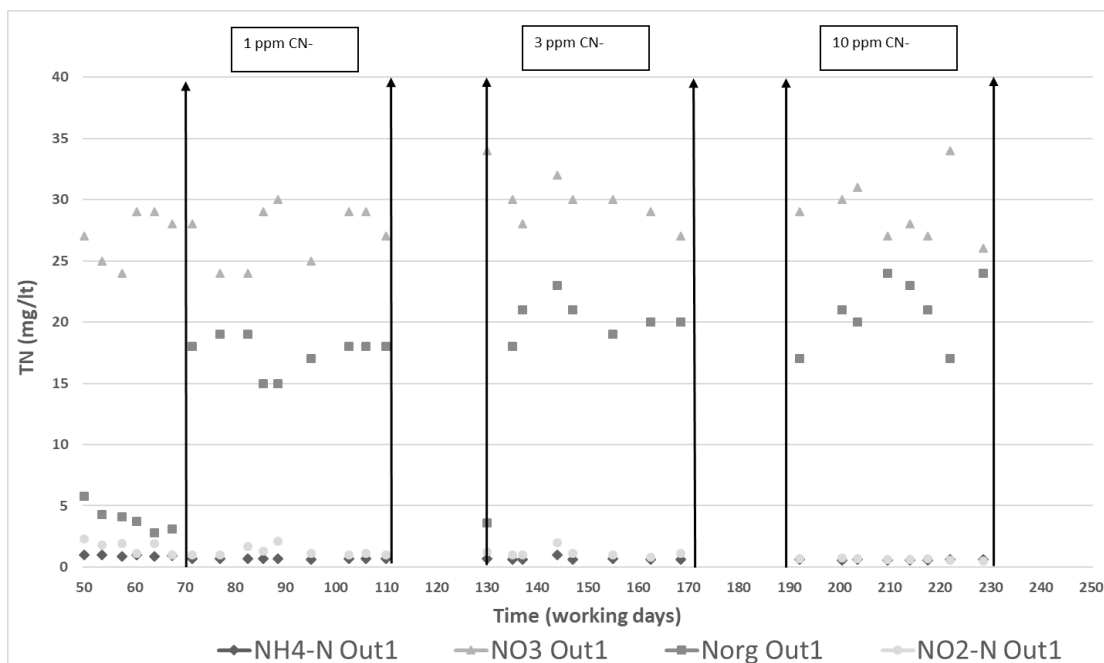
### 12.5.1 Απόδοση νιτροποίησης και απονιτροποίησης

Η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου περιλαμβάνει δύο διαδικασίες: νιτροποίηση και απονιτροποίηση. Η νιτροποίηση είναι η βιολογική οξείδωση αμμωνίας σε νιτρώδη / νιτρικά και διεξάγεται σε δύο στάδια με χημειοσυνθετικά αυτοτροφικά βακτήρια. (βακτηρίδια οξειδώσεως αμμωνίας (AOB) και βακτηρίδια οξείδωσης νιτρωδών (NOB) ). Η απονιτροποίηση είναι η διαδικασία όπου το νιτρικό άλας μειώνεται και πραγματοποιείται κυρίως από ετερότροφα βακτηρίδια. Ο κύριος ρόλος του αερόβιου MBR είναι η νιτροποίηση ενώ η απονιτροποίηση λαμβάνει χώρα στον ανοξικό αντιδραστήρα. Το διάγραμμα 12.4 δείχνει συγκέντρωση αμμωνίας ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), νιτρικού ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ), οργανικού (Norg) και νιτρώδους ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) αζώτου στα απόβλητα των δύο γραμμών MBR. Η συγκέντρωση αμμωνίας και οργανικού αζώτου στα απόβλητα ύδατα κυμαίνεται μεταξύ 31 και 43 mg N και μεταξύ 39 με 44 mg (οργανικό άζωτο). Το μέσο ποσοστό οργανικού (53%) και αμμωνιακού (47%) αζώτου ήταν στην κλίμακα που συνήθως μετράται για τα οικιακά λύματα [238]. Η μέση συγκέντρωση οργανικού αζώτου στα απόβλητα των MBR1 και MBR2 πριν από την προσθήκη του ελεύθερου κυανιούχου διατηρήθηκε στα  $4 \pm 1$  και  $13 \pm 1$  mg NL με αντίστοιχη απομάκρυνση περίπου 90 και 67% αντίστοιχα. Μετά την πρώτη φόρτωση κυανίου στο σύστημα (1 mg CN-L-1), η μέση συγκέντρωση διαλυτού οργανικού αζώτου αυξήθηκε σε  $17 \pm 2$  και  $23 \pm 2$  mg NL-1 και η συνολική αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μειώθηκε στα 60 και 46% για τα MBR1 και MBR2 , αντίστοιχα. Μια αντίστοιχη αύξηση παρατηρήθηκε και για τις άλλες δύο συγκεντρώσεις κυανίου (3 και 10 mg CN-L-1), όπου η μέση συγκέντρωση οργανικού αζώτου αυξήθηκε έως  $18 \pm 6$  και  $21 \pm 3$  mg NL-1 στο MBR1 και  $27 \pm 4$  και  $31 \pm 3$  mg NL-1 στο MBR2. Η αύξηση διαλυτού οργανικού αζώτου στο απόβλητο μπορεί να αποδοθεί στην μειωμένη ταχύτητα υδρόλυσης και αμμωνιοποίησης, μέσω της οποίας το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνιακό άζωτο.

Αναφορικά με την ικανότητα νιτροποίησης των συστημάτων και έως ότου πραγματοποιηθεί η προσθήκη κυανίου στους αντιδραστήρες, η συγκέντρωση της εκροής αμμωνίας και στα δύο συστήματα MBR διατηρήθηκε κάτω από 1 mg  $\text{NH}_4\text{-NL-1}$ , Ακόμη και μετά τη δοσολόγηση 1, 3 και 10

mg CN - L-1, η μέση συγκέντρωση αμμωνίας στα απόβλητα αμφοτέρων των συστημάτων παρέμεινε κάτω από 1 mg NL-1, υποδεικνύοντας ότι η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης αμμωνίας των συστημάτων παρέμεινε αμετάβλητη σε υψηλό επίπεδο, δηλ. Περισσότερο από 97% .Σε αντίθεση με τα 1 mg [239] και 2 mg [240] ελεύθερου κυανίου που προκάλεσε μια ξεχωριστή φάση υστέρησης 12 ωρών στη νιτροποίηση σε ένα σύστημα batch, ενώ επίσης, σε μια παλαιότερη μελέτη, οι Neufeld et al. ανέφεραν ότι το μέγιστο επίπεδο ελεύθερου κυανίου που επέτρεπε την νιτροποίηση ήταν 0,11 mg CN. Ωστόσο, σε μια μελέτη που διεξήχθη σε έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα διεργασίας προ-απονιμοποίησης (ανοξικός-αερόβιος) με ανακυκλοφορία ιλύος, οι Kim et al ανέφεραν αναστολή νιτροποίησης 67% και 92%, σε συγκέντρωση κυανίου περίπου 7,2 και 12 mg L-1. Η διαφορά στα συστήματα αυτά πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η ενεργή ιλύς που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είχε σχετικά ισχυρή αντίσταση έναντι της παρουσίας κυανίου.

Η αποδοτικότητα απονιτροποίησης δεν επηρεάζεται από την παρουσία κυανίου και η συγκέντρωση νιτρικών στο MBR1 ήταν σταθερά χαμηλή σε όλες τις συγκεντρώσεις κυανίου, περίπου 27 mg NO<sub>3</sub>-NL-1. Στο MBR2, μερικά από τα νιτρικά που ανακυκλοφορήθηκαν από τον αερόβιο βιοαντιδραστήρα δεν ήταν πλήρως απονιτροποιημένα. Εν τω μεταξύ, η διαδικασία απονιτροποίησης φάνηκε να είναι ελαφρώς αυξημένη και η εκροή του NO<sub>3</sub>-N να μειώνεται στα 14 ± 1, 12 ± 1 και 11 ± 1 mgNO<sub>3</sub>-NL-1 στις συγκεντρώσεις κυανίου 1, 3 και 10 mg CN-L-1, αντιστοίχως, αποδεικνύοντας ότι τα βακτήρια απονιτροποίησης μπορούν να προσαρμοστούν ταχέως στην παρουσία κυανίου [241] Με βάση προηγούμενες μελέτες, ο ρυθμός νιτροποίησης επηρεάζεται περισσότερο από τον ρυθμό απονιτροποίησης και αυτό υποδηλώνει ότι τα απονιτροποιητικά βακτήρια είναι λιγότερο ευαίσθητα και πιο ανθεκτικά στο ελεύθερο κυάνιο από τα νιτροποιητικά βακτήρια [241]. Τέλος, πρέπει να υπογραμμιστεί ότι τα επίπεδα τόσο για τη διαδικασία νιτροποίησης όσο και για τη διαδικασία απονιτροποίησης στα συστήματα MBR είναι υψηλότερο από αυτό στα συστήματα batch [242].



**Διάγραμμα 12.4: Συγκεντρώσεις αμμωνιακού (NH<sub>4</sub>-N), νιτρικού (NO<sub>3</sub>-N), οργανικού (Norg) και νιτρώδους (NO<sub>2</sub>-N) αζώτου στα απόβλητα των δύο γραμμών MBR στις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυανίου.**

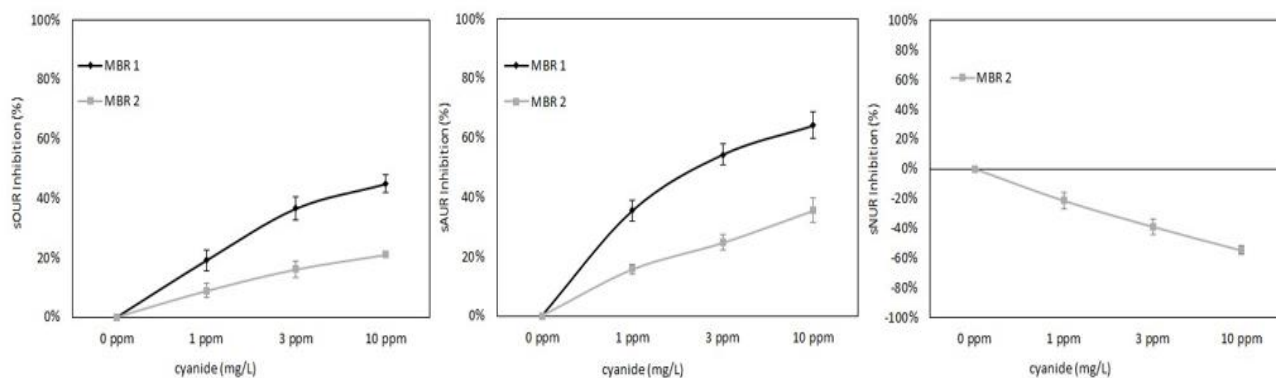
### 12.5.2 Πειράματα batch

Η δραστηριότητα της βιομάζας προσδιορίστηκε μέσω πειραμάτων batch όπου εκτιμήθηκαν τα sOUR, sAUR και sNUR της μικροβιακής κοινότητας και στα δύο συστήματα MBR. Οι τιμές που ελήφθησαν για τη βιομάζα ήταν εντός του εύρους των τιμών δραστηριότητας που τυπικά πληρούσαν στις δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας [243-244]. Λεπτομερείς γραφικές παραστάσεις δίδονται στα διαγράμματα 12.5-12.8

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τα διαγράμματα που ακολουθούν οι δραστηριότητες νιτροποίησης (sAUR) άλλαξαν περισσότερο από την αναπνοή των ετερότροφων (sOUR) με την παρουσία κυανίου. Έτσι, η αυτοτροφική βιομάζα βρέθηκε να είναι πιο ευαίσθητη από την ετεροτροφική. Το sOUR αναστέλλεται κατά 19%, 37% και 45% με την προσθήκη 1, 3 και 10 mg CN-L-1 αντίστοιχα, σε σύγκριση με την απουσία CN-, ενώ η αναστολή στο MBR2 ήταν σχετικά χαμηλότερη, συγκεκριμένα 9%, 16% και 21%, αντίστοιχα.

Το sAUR υπολογίστηκε μέσω του προφίλ παραγωγής νιτρικού και νιτρώδους αζώτου (NO<sub>x</sub>-N). Η αναστολή του sAUR ήταν μεγαλύτερη από το sOUR για όλες τις συνθήκες φορτίου CN και αυτό μπορεί να οφείλεται στη μείωση του αριθμού AOB [241].

Στο MBR1, το sAUR αρχικά μειώθηκε από  $1,33 \pm 0,10$  έως  $0,85 \pm 0,03$  mg NO<sub>x</sub>-Ng VSS-1 h<sup>-1</sup> μετά την προσθήκη 1 mg CN-L-1 και ακολούθως μειώθηκε περαιτέρω μέχρι  $0,61 \pm 0,02$  και  $0,48 \pm 0,02$  mg NO<sub>x</sub>-Ng VSS-1h-1 για συγκέντρωση κυανίου 3 και 10 mg L<sup>-1</sup>, αντίστοιχως. Στην περίπτωση του MBR2, όπου οι ανοξικές συνθήκες λειτούργησαν μαζί με το αερόβιο, ο ρυθμός νιτροποίησης ήταν μικρότερος σε σύγκριση με το MBR1. Συγκεκριμένα, πριν από την προσθήκη κυανίου, το sAUR εκτιμήθηκε σε  $1,08 \pm 0,02$  mg NO<sub>x</sub>-Ng VSS-1h-1, ενώ μετά την ανάδευση 1, 3 και 10 mg CN-L-1 μειώθηκε σε  $0,91 \pm 0,02$ ,  $0,82 \pm 0,02$  και  $0,70 \pm 0,03$  mg NO<sub>x</sub>-Ng VSS-1h-1 αντίστοιχα. Είναι πολύ ενδιαφέρον ότι η πλήρης νιτροποίηση της αμμωνίας (> 95%) επιτεύχθηκε και στα δύο συστήματα MBR ακόμα και στην υψηλότερη συγκέντρωση CN που εξετάστηκε, παρά τη σημαντική μείωση του ρυθμού νιτροποίησης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με τη σύγκριση της μέσης ποσότητας TN που εισέρχεται σε MBR1 (0.21 gN h<sup>-1</sup>) και MBR2 (0.52 gN h<sup>-1</sup>), με την ικανότητα νιτροποίησης των συστημάτων, όπως προσδιορίζεται μέσω των batch test. Συγκεκριμένα, η μέγιστη ποσότητα αμμωνιακού αζώτου που μπορεί να νιτροποιηθεί στο MBR1 είναι 0.51, 0.32, 0.23 και 0.19 gNh<sup>-1</sup> και στο MBR2 είναι 1.02, 0.87, 0.78 και 0.71 gN L<sup>-1</sup> σε συγκεντρώσεις κυανίου 0, 1, 3 και 10 mg CN-L-1 αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι το sNUR ενισχύθηκε μετά την προσθήκη κυανίου, υποδεικνύοντας ότι δεν υπήρχε καμία παρεμπόδιση της ετεροτροφικής απονιτροποιητικής βιομάζας.



### Διαγράμματα 12.5-12.8 Δραστηριότητες της βιομάζας

Σε όλες τις περιπτώσεις η καλύτερη συσχέτιση βρέθηκε ότι είναι λογαριθμική με υψηλό συντελεστή προσδιορισμού ( $> 0,98$ ). Οι τιμές δείχνουν ότι η βιομάζα στο MBR2, όπου διατηρήθηκαν οι ανοξικές συνθήκες μαζί με το αερόβιο, ήταν πιο ανεκτική στο κυάνιο σε σύγκριση με την MBR1, όπου η βιομάζα εγκλιματίστηκε μόνο υπό αερόβιες συνθήκες. Το διάγραμμα δείχνει ότι το sNUR δεν αναστέλλεται αλλά μάλλον φαινόταν να επιταχύνεται ( $> 50\%$ ) ακόμη και στην υψηλότερη συγκέντρωση κυανιούχου που εφαρμόζεται. Συγκρίνοντας τις τιμές μεταξύ των διαφορετικών διεργασιών, η σειρά που ακολουθήθηκε ήταν  $sAUR < sOUR < sNUR$ .

## 12.6 Συμπεράσματα

Ο πειραματικός κύκλος που παρουσιάστηκε στο παραπάνω κεφάλαιο είχε στόχο αφενός τον έλεγχο της απομάκρυνσης κυανιούχων ενώσεων από το προσομοιωμένο αστικό απόβλητο, και αφετέρου τον έλεγχο της σταθερής λειτουργίας της μονάδας στο επιβαρυνόμενο εισερχόμενο απόβλητο. Η απομάκρυνση κυανίου σε απόβλητα με μικρή επιβάρυνση έχει μελετηθεί σε διάφορες μονάδες MBR [174] όπως επίσης και με μεγαλύτερη επιβάρυνση σε κυάνιο από αυτή που εξετάζεται στην διατριβή αυτή [175]. Σε γενικές γραμμές ο βαθμός απομάκρυνσης των κυανιόντων μέσω της πιλοτικής μονάδας MBR που χρησιμοποιήσαμε είναι μέσα στα βιβλιογραφικά πλαίσια. Η μέθοδος όμως που εφαρμόστηκε μπορεί να θεωρηθεί καινοτόμα καθώς εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις κυανίου (1,3 και 10 mg/l) στο προς καθαρισμό απόβλητο. Επίσης έγινε ενδεδειγμένος έλεγχος σημαντικών λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας MBR τόσο στο σύστημα MBR της συνεχούς λειτουργίας όσο και σε πειράματα batch.

Στα συστήματα MBR συνεχούς λειτουργίας ο έλεγχος αποτελεσματικότητας της πιλοτικής μονάδας MBR μελετήθηκε σε ένα αερόβιο (MBR1) και ένα ανοξικό / αερόβιο (MBR2) βιοαντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως επιτεύχθηκε απομάκρυνση του άνθρακα και στα δύο συστήματα MBR, με απόδοση απομάκρυνσης του COD μεγαλύτερη από 95% του αρχικού φορτίου. Η απόδοση απομάκρυνσης του κυανίου και στις δύο γραμμές MBR ήταν περίπου 90% του αρχικού φορτίου ανεξαρτήτως των συγκεντρώσεων του κυανίου που ελέγχθηκαν αποδεικνύοντας την ικανότητα των συστημάτων να εξαλείψουν το κυανιούχο άλας. Έλεγχοι άλλων παραμέτρων κατέδειξαν πως η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση του συστήματος επίσης δεν φαίνεται να επηρεάζονται δυσμενώς ακόμη και σε συγκέντρωση 10 mg/L κυανίου στο προς επεξεργασία απόβλητο, και η απόδοση απομάκρυνσης της αμμωνίας στα συστήματα παρέμεινε αμετάβλητη σε υψηλό επίπεδο (97%) σε όλες τις περιπτώσεις. Όσον αφορά τα batch πειράματα παρατηρήθηκε πως όταν προστέθηκε το κυάνιο



στα λύματα, ο ρυθμός του sAUR παρεμποδίστηκε περισσότερο από τον ρυθμό sOUR. Αυτό καταδεικνύει πως η αυτοτροφική βιομάζα βρέθηκε να είναι πιο ευαίσθητη από την ετεροτροφική. Η διαδικασία απονιτροποίησης δεν αναστέλλεται ακόμη και στην υψηλότερη συγκέντρωση κυανίου που εφαρμόζεται (10 mg CN/l) αποδεικνύοντας ότι τα απονιτροποιητικά ήταν τα λιγότερο ευαίσθητα βακτηρίδια.

Συμπερασματικά τα παραπάνω ποσοστά απομείωσης κυανίου από την μονάδα που επιτεύχθηκαν, σε συνδυασμό με τις μελετούμενες παραμέτρους που ελέγχθηκαν και ερμηνεύτηκαν στο σύστημα MBR δύνανται να αποτελέσουν ισχυρές βάσεις δεδομένων για την αντιμετώπιση επιβαρυσμένων υγρών αποβλήτων με κυάνιο ανοίγουν τον δρόμο στην έρευνα και τον έλεγχο της λειτουργίας της μονάδας με συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες των 10mg/l.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

### Συμπεράσματα- προοπτικές

#### 13.1 Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας μελέτης ήταν καταρχάς η κατασκευή μιας πιλοτικής μονάδας MBR ώστε να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της στην επεξεργασία εισερχόμενου συνθετικού αστικού αποβλήτου. Εν συνεχεία ελεγχθηκαν καινοτόμες μέθοδοι καθαρισμού των μεμβρανών και πραγματοποιήθηκε έλεγχος της αποτελεσματικότητας της μονάδας με εισερχόμενο απόβλητο επιβαρυμένο με κυάνιο ώστε να αντιμετωπιστούν τα δύο μεγαλύτερα μειονεκτήματα της μεθόδου MBR (η ρύπανση μεμβρανών και η απομάκρυνση του επιβαρυμένου φορτίου)..

Συγκεκριμένα **στον πρώτο και δεύτερο πειραματικό κύκλο** πραγματοποιήθηκε έλεγχος επεξεργασίας προσομοιωμένου αστικού αποβλήτου.

Κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο το εισερχόμενο απόβλητο επεξεργάστηκε με συστήματα MBR (όπως σχεδιάστηκε κατασκευάστηκε και δόθηκε αναυτικά η διάταξη του στην συγκεκριμένη μελέτη) και παρατηρήθηκε:

- ✚ Η συγκράτηση των αιωρούμενων στερεών από τη μονάδα των μεμβρανών είναι πλήρης (100%), ανεξάρτητα από τη διακύμανση των αιωρούμενων στερεών των εισερχόμενων λυμάτων και των λειτουργικών συνθηκών, καθώς και το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν (0,04 – 0,4 μm).
- ✚ Η συγκράτηση των αιωρούμενων στερεών έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή ποιότητα εκροής. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις COD, BOD5, TN, TP, και λοιπών φυσικοχημικών παραμέτρων στις εξόδους καταδεικνύουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.
- ✚ Η απομάκρυνση του COD κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα (97%) και στα δύο συστήματα MBR που μελετήθηκαν αερόβιο και MBR αερόβιο-ανοξικό. Αντίστοιχα το COD της εκροής κυμαίνεται σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις κάτω από τα 30 mg/l.

Τα παραπάνω αποτελέσματα αποτελεσαν οδηγό ώστε να ελεγχθούν πλέον, με το σύστημα σε steady state συνθήκες, και άλλοι παράγοντες μέσω των πειραματικών κύκλων που θα ακολουθήσουν.

**Κατά τον δεύτερο πειραματικό κύκλο** εξετάστηκε και συνδυασμός μονάδων MBR-RO στην επεξεργασία προσομοιωμένου αστικού απόβλητου όπου με τον συνδυασμό και της RO παρατηρούμε πως η ποιότητα της εκροής του αποβλήτου που ελέγχθηκε είχε βελτίωση αναφορικά με τις παραμέτρους που ελέγξαμε. Πιο συγκεκριμένα, η απομείωση που παρατηρήθηκε σε αρκετές περιπτώσεις ταυτιζόταν με σχεδόν ολοκληρωτική εξάλειψη π.χ. ολικό άζωτο και ολικό φώσφορο, συγκεκριμένα πάνω από 99%. Το νερό του παράγεται από την επεξεργασία αυτή είναι τελείως καθαρό και πληρεί κάθε προδιαγραφή της νομοθεσίας. Είναι κατάλληλο για άρδευση και με κατάλληλη επεξεργασία έχει την δυνατότητα να μετατραπεί και σε πόσιμο. Επομένως, το σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με συνδυασμό MBR και RO κρίνεται εξαιρετικά αποτελεσματικό.

**Κατά τον τρίτο πειραματικό κύκλο** Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, η πειραματική διαδικασία ανέδειξε τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής της μεθόδου Αντίστροφης Πλύσης με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία νερού που παρουσιάζεται για πρώτη φορά σε αυτές τις θερμοκρασίες και σε τόσοι εξεταζόμενοι περιόδους πλύσης. Διαπιστώθηκε ότι οι μεμβράνες παρουσίαζαν καλύτερες λειτουργικές

επιδόσεις έπειτα από την ΑΠ με την αύξηση της θερμοκρασίας νερού. Επίσης, η περίοδος πλύσης επηρεάζει την απόδοση των μεμβρανών, καθώς η αύξηση της περιόδου οδηγεί σε αύξηση της περιόδου επαναφοράς της αρχικής διαμεμβρανικής πίεσης και σε αύξηση της ζωής των μεμβρανών. Το παραπάνω παρατηρείται και με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού σε σύγκριση πάντα με τις τιμές διαμεμβρανικής πίεσης πριν από τη διαδικασία καθαρισμού. Επίσης, οι πορείες διαπερατότητας για τις μεμβράνες που πλύθηκαν με νερό στους 38οC, η οποία ήταν και η βέλτιστη θερμοκρασία, ήταν πιο σταθερές σε όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες πλύσης με εξαιρετικά ποσοστά απομείωσης διαμεμβρανικής πίεσης έως και 29,2% που σε σύγκριση με νερό θερμοκρασίας περιβάλλοντος παρουσιάζει 12% καλύτερα αποτελέσματα. Επιπροσθέτως, σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν διαπιστώθηκε ότι η ποιότητα της εκροής δεν επηρεάζεται χρησιμοποιώντας την παραπάνω διαδικασία καθαρισμού, ελέγχοντας ορισμένες ενδεικτικές φυσικοχημικές παραμέτρους. Επιπλέον, η παραπάνω μελέτη δείχνει ότι θα μπορούσε να προκύψει ενεργειακό κέρδος εξαιτίας του ενδεχομένως μικρότερου αριθμού των σταδίων καθαρισμού που απαιτούνται στο σύστημα, χρησιμοποιώντας αυξημένες θερμοκρασίες νερού Α.Π. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα θεωρούνται άκρως ικανοποιητικά και ενθαρρυντικά προς την κατεύθυνση της χρήσης φιλικών προς το περιβάλλον χημικών ουσιών για τις διαδικασίες καθαρισμού μεμβράνης σε μονάδες MBR.

**Κατά τον τέταρτο πειραματικό κύκλο** μελετήθηκαν διάφορα μέσα για την αντίστροφη πλύση μεμβρανών όπου η βιβλιογραφία επιβεβαιώθηκε με την χρήση χημικών να παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα φιλικά προς το περιβάλλον μέσα αλλά τα αποτελέσματα από τα δεύτερα να είναι ενθαρρυντικά. Διαπιστώθηκε πως οι μεμβράνες παρουσίαζαν καλύτερες λειτουργικές επιδόσεις καθώς αυξήθηκε η θερμοκρασία του μέσου της Α.Π., επιβεβαιώνοντας έτσι και την εγκυρότητα της μεθόδου πλύσης. Όσον αφορά την σύγκριση των μέσων το υποχλωριώδες νάτριο και το κιτρικό οξύ παρουσιάζουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες Α.Π. σε επιτευχθέντα ποσοστά απομείωσης διαμεμβρανικής πίεσης που έφτασαν το 29,5 και 23,1% αντίστοιχα σε σύγκριση με το νερό, το ξύδι εμπορίου και το θειικό αμμώνιο τα οποία παρουσίασαν σε γενικές γραμμές παρόμοια αποτελέσματα (περίπου 20%). Συμπερασματικά ο πειραματικός κύκλος μπορεί να αποτελέσει βάση βιβλιογραφικής αναφοράς καθώς δεν έχει επαναληφθεί κάτι παρόμοιο και μάλιστα κάτι τόσο καινοτόμο όσον αφορά και την πλύση με χημικά μέσα σε αυξημένη θερμοκρασία.

**Τέλος κατά τον πέμπτο πειραματικό κύκλο** ελέγχθηκε η επεξεργασία προσομοιωμένου αποβλήτου επιβαρυμένο με κυάνιο σε συγκεντρώσεις 1,3 και 10mg/l σε μονάδα MBR με σύστημα αερόβιο και σύστημα αερόβιο και ανοξικό. Οι αναλύσεις που παρουσιάστηκαν πραγματοποιήθηκαν τόσο στο σύστημα MBR της συνεχούς λειτουργίας όσο και σε πειράματα batch. Πιο συγκεκριμένα ο έλεγχος αποτελεσματικότητας της πιλοτικής μονάδας MBR μελετήθηκε σε ένα αερόβιο (MBR1) και ένα ανοξικό / αερόβιο (MBR2) βιοαντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως αν το COD στην εκροή αυξήθηκε σταδιακά όταν προστέθηκε το κυάνιο στα λύματα, πετύχαμε απομάκρυνση του άνθρακα και στα δύο συστήματα MBR, συγκεκριμένα η απόδοση της απομάκρυνσης COD ήταν μεγαλύτερη από 95%. Η απομάκρυνση του κυανίου και στις δύο γραμμές MBR ήταν περίπου 90% ανεξαρτήτου συγκέντρωσης κυανίου, αποδεικνύοντας την ικανότητα των συστημάτων να εξαλείψουν το κυανιούχο άλας. Ακόμα οι αναλύσεις κατέδειξαν πως η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση του συστήματος επίσης δεν φαίνεται να επηρεάζονται δυσμενώς ακόμη και σε συγκέντρωση 10 mg/l κυανίου, και η απόδοση απομάκρυνσης της αμμωνίας στα συστήματα παρέμεινε αμετάβλητη σε υψηλό επίπεδο (97%). Να σημειωθεί πως από τα αποτελέσματα προέκυψε πως με τον εμπλουτισμό του κυανίου σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, το μέσο διαλυτό οργανικό άζωτο στα λύματα αυξήθηκε και στα δύο συστήματα MBR και αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην μειωμένη ταχύτητα υδρόλυσης και αμμωνιοποίησης.

Όσον αφορά τα batch πειράματα παρατηρήθηκε πως όταν προστέθηκε το κυάνιο στα λύματα, ο ρυθμός του sAUR παρεμποδίστηκε περισσότερο από τον ρυθμό sOUR, οπότε συμπεραίνουμε πως η αυτοτροφική βιομάζα βρέθηκε να είναι πιο ευαίσθητη από την ετεροτροφική. Η διαδικασία απονιτροποίησης δεν αναστέλλεται ακόμη και στην υψηλότερη συγκέντρωση κυανίου που εφαρμόζεται (10 mg CN/l) αποδεικνύοντας ότι τα απονιτροποιητικά ήταν τα λιγότερο ευαίσθητα βακτηρίδια.

### 13.2 Προοπτικές

Τα εξαιρετικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής τόσο στην επεξεργασία των αποβλήτων όσο και στις διαδικασίες πλύσης μας οδήγησαν σε νέες ιδέες και προοπτικές. Συγκεκριμένα προτείνεται:

- ✚ Η επανάληψη των πειραματικών πρωτοκόλλων για την πλύση μεμβρανών και η μελέτη σε θερμοκρασίες άνω των 40 βαθμών ώστε να ελεγχθεί και η συμπεριφορά της μεμβράνης σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.
- ✚ Ο έλεγχος αυξημένης θερμοκρασίας σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές καθαρισμού που προέκυψαν από προηγούμενες μελέτες.
- ✚ Ο έλεγχος της Α.Π. με περισσότερα χημικά φιλικά προς το περιβάλλον.
- ✚ Επεξεργασία και έλεγχος με σύστημα MBR αποβλήτου επιβαρυμένου με κυάνιο σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 10mg/l που ίσως είναι και το μεγαλύτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον στην παρούσα διατριβή.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) P. Krzeminski, L. Leverette, S. Malamis, E. Katsou, Membrane bioreactors—a review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects, *Journal of Membrane Science*, Volume 527, 1 April 2017, Pages 207-227
- 2) P. Krzeminski, Jaap H. J. M. van der Graaf, Jules B. van Lier, Specific energy consumption of membrane bioreactor (MBR) for sewage treatment, *Water Sci. Technology* (2012) 65 (2): 380–392.
- 3) J.A.Gil, L. Túa, A.Rueda, B.Montaño, M.Rodríguez, D.Prats, Monitoring and analysis of the energy cost of an MBR, *Desalination*, Volume 250, Issue 3, 30 January 2010, Pages 997-1001
- 4) D. Akgul, C. Kalkan Aktan, K. Yapsakli ,B. Mertoglu, Treatment of landfill leachate using UASB-MBR-SHARON–Anammox configuration, *Biodegradation*, 2013 – Springer
- 5) C Shin, PL McCarty, J Kim, J Bae , Pilot-scale temperate-climate treatment of domestic wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR), *Bioresource Technology*, 2014 – Elsevier
- 6) R Yoo, J Kim, PL McCarty, J Bae, Anaerobic treatment of municipal wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR) system, *Bioresource technology*, 2012 – Elsevier
- 7) P. Cartagena, M. El Kaddouri, V. Cases, A. Trapote, D. Prats, Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment, *Separation and Purification Technology*, Volume 110, 7 June 2013, Pages 132-143
- 8) LS. Tam, TW. Tang, GN. Lau, KR. Sharma, GH. Chen, A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems, *Desalination*, Volume 202, Issues 1–3, 5 January 2007, Pages 106-113
- 9) J. Jun Qin, K. Arun Kekre, G. Taoa, M. Htun Oo, M. Nyunt Wai, T. Cui Lee ,B. Viswanath, H. Seah, New option of MBR-RO process for production of NEWater from domestic sewage, *Journal of Membrane Science*, Volume 272, Issues 1–2, 15 March 2006, Pages 70-77
- 10) A. Lim, R. Bai, Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater, *Journal of membrane science*, 2003 – Elsevier
- 11) X. Shi, G. Tal, NP. Hankins, V. Gitis, Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review *Journal of Water Process Engineering*, 2014, Elsevier
- 12) Z. Wang, J. Ma, C. Y.Tang, K. Kimura, Q. Wang, X. Han ,Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review, *Journal of Membrane Science*, Volume 468, 15 October 2014, Pages 276-307
- 13) Fatone F., Di Fabio S., Aulenta F., Majone M., Tapparo A., Cecchi F., Vecchiato G., Busseto M., Removal and fate of total and free cyanide treating real low loaded petrochemical wastewater in a pilot membrane bioreactor (MBR), *Chemical engineering Transactions*, 17, 215-220, 2009 et al. (2009)
- 14) Vázquez I. Rodríguez J., Marañón E., Castrillón L., Fernández Y., Simultaneous removal of phenol, ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 137, Issue 3, 11 October 2006, Pages 1773-1780
- 15) Οδηγία 2008/98/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 19ης Νοεμβρίου 2008 για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών
- 16) ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ  
<https://www.modernanalytics.gr/work/%CE%B1%CF%80%CE%BF%CE%B2%CE%BB%CE%B7%CF%84%CE%B1/>
- 17) Metcalf & Eddy (2014), *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th Edition, McGraw-Hill, New York.

- 18) Σωκρατης Χ. φαμελος, χαρακτηριστικά και διαχειριση υγρών αποβλήτων ΤΕΕ , μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων
- 19) Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων Αστικά λύματα βιομηχανικά απόβλητα ζωικά απορρίμματα Μαρκαντωνάτος Γρηγόριος αθηνα 1990
- 20) Διαχειριση υγρων βιομηχανικων αποβλητων. Η περιπτωση βιομηχανικης παραγωγης απορρυπαντικων στην ελ'λαδα χρυσανθη α παπακωνσταντινου πειραιας, 2002
- 21) Διαχείριση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων: η περίπτωση βιομηχανικής παραγωγής απορρυπαντικών στην Ελλάδα. Παπακωνσταντίνου, Χρυσάνθη Α. Ημερομηνία 2002-12-01
- 22) Βλυσίδης Α., (2001) Παραγωγή και σύσταση αστικών λυμάτων, Σημειώσεις μαθήματος, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών – ΕΜΠ.
- 23) Μαρκάκης Σπυρίδων  
Χρήση Αλόφυτων για την επεξεργασία Αστικών Λυμάτων σε Τεχνητό Υγροβιότοπο. 2014
- 24) Metcalf & Eddy (2003) Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th Edition, McGraw-Hill, New York.
- 25) Νταρακάς Ε. (2001) Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, Σημειώσεις μαθήματος, Τ.Π.Μ. – Α.Π.Θ..
- 26) METCALF & EDDY, Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, ISBN SET 960-418-108-4
- 27) Τεχνική Περιβάλλοντος, Ενότητα 2: Στοιχεία βιοτεχνολογίας Ευθύμιος Νταρακάς Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών
- 28) Metcalf & Eddy (2003) Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th Edition, McGraw-Hill, New York.
- 29) Σαρμπάνης Α. (2009) Διπλωματική εργασία, Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με την μέθοδο μεμβρανών (MBR, Membrane Bio Reactor), Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
- 30) ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΧΡ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑ Καθηγητής ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
- 31) Judd S. (2006). The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment, Elsevier, Oxford, England.
- 32) Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations Author links open overlay panel M.Gander B.Jefferson S.Judd [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00056-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00056-8)
- 33) Yamato N, Kimura K, Miyoshi T, and Watanabe Y (2006) Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials. Journal of Membrane Science 280: 911-919.
- 34) Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge Author links open overlay panel Herbert H.P.Fang Xinlong Shi <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.029>
- 35) Incorporation of Surface Tension into Molecular Dynamics Simulation of an Interface: A Fluid Phase Lipid Bilayer Membrane, S.-W. Chiu,\* M. Clark,\* V. Balaji,\* S. Subramaniam,\*§ H. L. Scott,A and E. Jakobsson\*§, Biophysical Journal Volume 69 October 1995 1230-1245
- 36) Water Treatment Membrane Processes, J Mallevalle, PE Odendaal, MR Wiesner - 1996 - books.google.com,1996
- 37) A Multidimensional Model of Organizational Legitimacy: Hospital Survival in Changing Institutional Environments, Martin Ruef and W. Richard Scott Administrative Science Quarterly, Vol. 43, No. 4 (Dec., 1998), pp. 877-904
- 38) Separation of CTMP mill-activated sludge with ceramic membranes, A. Luonsi, N. Laitinen, K. Beyer, E. Levänen, Y. Poussade, M. Nyström, Desalination, Volume 146, Issues 1–3, 10 September 2002, Pages 399-404
- 39) TREC 2003 QA at BBN: Answering Definitional Questions, J Xu, A Licuanan, RM Weischedel - TREC, 2003 - pdfs.semanticscholar.org, 2003

- 40) S. Judd, A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment, - Water Science and Technology, 2004 - iwaponline.com
- 41) Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-Immersion Process, M. Qu B. Zhang S. Song L. Chen J. Zhang X. Cao, Advanced functional materials, 2007
- 42) Comparison between conditional probability function and nonparametric regression for fine particle source directions, E Kim, PK Hopke - Atmospheric Environment, Elsevier, 2004
- 43) Membrane surface modification by plasma-induced polymerization of acrylamide for improved surface properties and reduced protein fouling, DS Wavhal, ER Fisher - Langmuir- ACS Publications, 2003
- 44) Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics, Benfang Yu, Meiya Li, Jun Liu, Dongyun Guo, Ling Pei, Xingzhong Zhao, Journal of Physics D: Applied Physics, 2008
- 45) Yu H.Y.; Liu L.Q.; Tang Z.Q.; Yan M.G.; Gu J.S.; Wei X.W. Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR: Air plasma treatment. J. Membr. Sci. 2008, 311, 216–224.
- 46) Yu H.Y.; Xie Y.J.; Hu M.X.; Wang J. Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in a MBR: CO<sub>2</sub> plasma treatment. J. Membr. Sci. 2005, 254, 219–227.
- 47) O Futamura, M Katoh, K Takeuchi - Desalination, Organic waste water treatment by activated sludge process using integrated type membrane separation, 1994 – Elsevier
- 48) SS Madaeni, AH Taheri Preparation of PES ultrafiltration membrane for treatment of emulsified oily wastewater: Effect of solvent and non-solvent on morphology and performance- Journal of polymer engineering, 2009 - degruyter.com
- 49) Metal recovery from wastewater using membranes, A. G. Fane; A. R. Awang; M. Bolko; R. Macoun; R. Schofield; Y. R. Shen; F. Zha, Water Sci Technol (1992) 25 (10): 5–18.
- 50) MA Gander, B Jefferson, SJ Judd - Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality, Water Science and Technology, 2000 - iwaponline.com
- 51) J Mueller, RH Davis, Protein fouling of surface-modified polymeric microfiltration membranes- Journal of membrane Science, 1996 – Elsevier
- 52) HHP Fang, X Shi, Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge, Journal of membrane science, 2005 – Elsevier
- 53) Σιουτόπουλος Δ. (2010) Διδακτορική διατριβή: Συγκριτική μελέτη της ρύπανσης μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης και υπερδιήθησης από οργανικές ενώσεις, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ).
- 54) Σαρμπάνης Α. (2009) Διπλωματική εργασία, Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με την μέθοδο μεμβρανών (MBR, Membrane Bio Reactor), Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
- 55) Brindle K and Stephenson T (1996) The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters. Biotechnology and Bioengineering 49: 601–610.
- 56) Van der Roest H.F., Lawrence, D.P. & Van Bentem, A.G.N. (2002) Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment, IWA Publishing, London, UK. 2002
- 57) Yamamoto K., Hiasa M., Mahmood T., Matsuo T. (1989) Direct solid–liquid separation using hollow fiber membrane in an activated-sludge aeration tank, Water Sci. Technol. 21 43–54.
- 58) Davies P. S. (2005) The Biological Basis of Wastewater Treatment, Strathkelvin Instruments Ltd)
- 59) Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V. & Manem, J. (1999) Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated Sludge System in the Treatment of Wastewater Containing High Molecular Weight Compounds, Water Environment Research, Vol. 71, No. 1, pp. 64 – 70.

- 60) Chaize S.; Huyard A. (1991): Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment sludge production and modeling approach. *Water Science & Technology*. 23(7-9): 1591-1600.
- 61) Gunder, B. (2001) *The Membrane-coupled Activated Sludge Process in Municipal Wastewater Treatment*, Technomic Publishing Co., Lancaster PA
- 62) Yoon, Seong-Hoon; Kim, Hyung-Soo; Yeom, Ik-Tae, (2004) The optimum operational condition of membrane bioreactor (MBR): cost estimation of aeration and sludge treatment, *Journal of Water Research* 38 37-46.
- 63) Huang, X., Gui, P., & Qian, Y. (2001) Effect of Sludge Retention Time on Microbial Behaviour in a Submerged Membrane Bioreactor, *Process Biochemistry*, Vol. 36, pp. 1001 – 1006
- 64) Ξανάκη Σ. (2003) Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα
- 65) Defrance L, Jaffrin MY, Gupta B, Paullier P, and Geaugey V (2000) Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling. *Bioresource Technology* 73: 105--112.
- 66) Rosenberger S. and Kraume M. (2002) Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. *Desalination* 146: 373--379.
- 67) Lee J., Ahn W.Y., and Lee CH. (2001) Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor. *Water Research* 35: 2435--2445.
- 68) Xing C.H., Qian Y., Wen X.H., Wu W.Z., and Sun D. (2001) Physical and biological characteristics of a tangential-flow MBR for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 191: 31--42.
- 69) Defrance L. and Jaffrin M.Y. (1999) Reversibility of fouling formed in activated sludge filtration. *Journal of Membrane Science* 157: 73--84.
- 70) Witzig R., Manz W., Rosenberger S., Kruger U., Kraume M., and Szewzyk U. (2002) Microbiological aspects of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater. *Water Research* 36: 394--402.
- 71) Wagner J. and Rosenwinkel K.H. (2000) Sludge production in membrane bioreactors under different conditions. *Water Science and Technology* 41(10--11): 251--258.
- 72) Hai, F. I. & Yamamoto, K. (2011). *Membrane Biological Reactors*, 2011, In P. Wilderer (Eds.), *Treatise on Water Science* (pp. 571-613).
- 73) Stephenson T, Brindle K, Judd S, Jefferson B. (2000) *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London UK.
- 74) Murakami Shuzo Zeng Jie, & Hayashi Tatsuya. (1999). CFD analysis of wind environment around a human body. *Journal of Wind Engineering and Ind. Aerodynamics*, 83(1--3), 393-408.
- 75) Liu R., Huang X., Sun Y.F. & Qian Y. (2004) Operational Performance of a Submerged Membrane Bioreactor for Reclamation of Bath Wastewater, *Process Biochemistry*, Vol. 39, pp. 157 – 163
- 76) Βλυσίδης Α. (2003) Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Αντιρρύπανσης. Εκδόσεις ΕΜΠ
- 77) Melin T., Jefferson B., Bixio D., & Thoeve (2006) *Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment and Reuse*, *Desalination*, Vol. 187, pp. 271 – 282
- 78) Masse A., Sperandio M., and Cabassud C. (2006) Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time. *Water Research*, 40(12), 2405-2415.
- 79) Van der Roest H.F., Lawrence, D.P. & Van Bentem, A.G.N. (2002) *Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK. 2002
- 80) Visvanathan C., Ben Aim R., and Parameshwaran K. (2000). *Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Vol. 30(1), 1-48.
- 81) Frechen FB, Schier W, and Wett M (2006) Pre-treatment of municipal MBR applications in Germany – current status and treatment efficiency. *Water Practice and Technology* 1(3). doi:10.2166/WPT.2006057



- 82) Schier W., Frechen F.B., and Fischer S. (2009) Efficiency of mechanical pre-treatment on European MBR plants. *Desalination* 236: 85--93.
- 83) Le-Clech P., Fane A., Leslie G., and Childress A. (2005) MBR focus: The operators' perspective. *Filtration and Separation* 42(5): 20--23.
- 84) Judd S. (2006). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, Elsevier, Oxford, England.
- 85) W. Yang, N. Cicek, J. Ilg (2006). State-of-the-art of membrane bioreactors: worldwide research and commercial applications in North America, *J. Membr. Sci.* 207 201--211.
- 86) EH Bouhabila, RB Aïm, H Buisson, *Fouling characterisation in membrane bioreactors - Separation and Purification*, 2001 – Elsevier
- 87) Y Shimizu, YI Okuno, K Uryu, S Ohtsubo, A Watanabe *Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment- Water Research*, 1996 – Elsevier
- 88) MBR Site: <http://www.thembrsite.com>”
- 89) Amr M. Abdel\_Kader (2007) A Review of membrane bioreactors (MBR) technology and their applications in the wastewater treatment systems, Eleventh International Water Technology Conference, IWTC11 2007 Sharm El-Sheikh, Egypt, pp 269-279
- 90) Van der Roest H.F., Lawrence, D.P. & Van Bentem, A.G.N. (2002) *Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK. 2002
- 91) Crawford G., Thompson D., Lozier J., Daigger G., and Fleischer E.. (2000). *Membrane Bioreactors—A Designer's Perspective*. In *Proceedings of the Water Environment Federation 73rd Annual Conference & Exposition on Water Quality and Wastewater Treatment*, Anaheim, CA, CD-ROM, October 14-18.
- 92) Visvanathan C., Ben Aim R., and Parameshwaran K. (2000). *Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Vol. 30(1), 1-48.
- 93) Radjenović J., Matošić M., Mijatović I., Petrović M., and Barceló D. (2008). *Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology*. In *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*, pages 37–101. Springer.
- 94) Hermanowicz S.W., Jenkins D., Merlo R.P., and Trussell R.S.. (2006). *Effects of Biomass Properties on Submerged Membrane Bioreactor (SMBR) Performance and Solids Processing*. Document no. 01-CTS-19UR. Water Environment Federation..
- 95) Fleischer E.J., Broderick T.A., Daigger G.T., Fonseca A. D., Holbrook R.D., and Murthy S.N. (2005). *Evaluation of Membrane Bioreactor Process Capabilities to Meet Stringent Effluent Nutrient Discharge Requirements*. *Water Environment Research* 77:162–178.
- 96) Metcalf and Eddy Inc (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edition, McGraw-Hill, New York.
- 97) RD Noble, SA Stern, *Membrane separations technology: principles and applications* books.google.com, 1995.
- 98) T. Itonaga, K Kimura, Y Watanabe, *Influence of suspension viscosity and colloidal particles on permeability of membrane used in membrane bioreactor (MBR)*, *Water Science and Technology*, 2004
- 99) Meng F, Chae SR, Drews A, Kraume M, Shin HS, and Yang F. (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research* 43: 1489--1512.
- 100) P Le-Clech, V Chen, TAG Fane, *Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment*, *Journal of membrane science*, 2006 – Elsevier
- 101) TH Bae, TM Tak, *Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor*, *Journal of Membrane Science*, 2005 – Elsevier

- 102) F. Meng, F. Yang, Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor, *Journal of membrane science*, 2007 – Elsevier
- 103) F. Meng, SR Chae, A. Drews, M. Kraume, HS Shin, F. Yanga, Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Research*, Volume 43, Issue 6, April 2009, Pages 1489-1512
- 104) U. Metzger, P. Le-Clech, RM Stuetz, FH Frimmel, V. Chena, Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes
- 105) CM Pang, P. Hong, H. Guo, WT Liu, Biofilm formation characteristics of bacterial isolates retrieved from a reverse osmosis membrane, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 19, 7541–7550
- 106) Z. Wang, Y. Zhao, J. Wang, S. Wang, Studies on nanofiltration membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids, *Desalination*, 2005
- 107) HC. Flemming, G. Schaule, T. Griebe, J. Schmitt, A. Tamachkiarowa, Biofouling—the Achilles heel of membrane processes, *Desalination*, Volume 113, Issues 2–3, 30 November 1997, Pages 215-225
- 108) A. Ramesh, DJ Lee, JY Lai, Membrane biofouling by extracellular polymeric substances or soluble microbial products from membrane bioreactor sludge, *Applied microbiology and biotechnology*, 2007 – Springer
- 109) B. Q. Liao D. M. Bagley H. E. Kraemer G. G. Leppard S. N. Liss, A Review of Biofouling and its Control in Membrane Separation Bioreactors, *Water environmental federation*, 2004
- 110) F. Meng, H. Zhang, F. Yang, S. Zhang, Y. Li, X. Zhang, Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors, *Separation and Purification Technology*, Volume 51, Issue 1, August 2006, Pages 95-103
- 111) S. Ognier, C. Wisniewski, A. Grasmick, Influence of macromolecule adsorption during filtration of a membrane bioreactor mixed liquor suspension, *Journal of Membrane Science*, 2002 – Elsevier
- 112) AR. Costa, MN de Pinho, M. Elimelech, Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 2006 – Elsevier
- 113) Meng F, Chae SR, Drews A, Kraume M, Shin HS, and Yang F (2009) Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research* 43: 1489--1512.
- 114) Le-Clech P, Chen V, and Fane TAG (2006) Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 284: 17--53.
- 115) Zhang, J.S.; Chuan, C.H.; Zhou, J.T.; Fane, A.G. Effect of sludge retention time membrane bio-fouling intensity in a submerged membrane bioreactor. *Sep. Purif. Technol.* 2006, 41, 1313–1329.
- 116) Chang I.S., Le-Clech P., Jefferson B., and Judd S. (2002a) Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering ASCE* 128: 1018--1029.
- 117) Le-Clech P., Jefferson B., and Judd S.J. (2003b) Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 218: 117--129.
- 118) Chang S. and Fane A.G. (2001) The effect of fibre diameter on filtration and flux distribution—relevance to submerged hollow fibre modules. *Journal of Membrane Science* 184: 221--231.
- 119) He Y, Xu P, Li C, and Zhang B (2005) High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor. *Water Research* 39: 4110--4118.
- 120) Gander M.A., Jefferson B., and Judd S.J. (2000) Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: Membrane materials and effluent quality. *Water Science and Technology* 41: 205--211.
- 121) Kang S., Hoek E.M.V., Choi H., and Shin H. (2006) Effect of membrane surface properties during the fast evaluation of cell attachment. *Separation Science and Technology* 41: 1475--1487.

- 122) Ho C.C. and Zydney A.L. (2006) Overview of fouling phenomena and modeling approaches for membrane bioreactors. *Separation Science and Technology* 41: 1231--1251.
- 123) Fang H.H.P. and Shi X. (2005) Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge. *Journal of Membrane Science* 264: 161--166.
- 124) Judd S. (2002) Submerged membrane bioreactors: Flat plate or hollow fibre *Filtration and Separation* 39: 30--31.
- 125) Hai F.I., Yamamoto K., and Fukushi K. (2005) Different fouling modes of submerged hollow-fiber and flat-sheet membranes induced by high strength wastewater with concurrent biofouling. *Desalination* 180: 89--97.
- 126) Stephenson T., Judd S., Jeferson B., and Brindle K. (2000) *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. London: IWA.
- 127) Kiat W.Y., Yamamoto K., and Ohgaki S. (1992) Optimal fiber spacing in externally pressurized hollow fiber module for solid liquid separation. *Water Science and Technology* 26 (26): 1245--1254.
- 128) Yeo A. and Fane A.G. (2005) Performance of individual fibers in a submerged hollow fiber bundle. *Water Science and Technology* 51(6--7): 165--172.
- 129) Sridang P.C., Heran M., and Grasmick A. (2005) Influence of module configuration and hydrodynamics in water clarification by immersed membrane systems. *Water Science and Technology* 51(6--7): 135--142.
- 130) Cui Z.F., Chang S., and Fane A.G. (2003) The use of gas bubbling to enhance membrane processes. *Journal of Membrane Science* 221: 1--35.
- 131) Chang S. and Fane A.G. (2002) Filtration of biomass with laboratory-scale submerged hollow fibre modules – effect of operating conditions and module configuration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77: 1030--1038.
- 132) Lipnizki F. and Field R.W. (2001) Pervaporation-based hybrid processes in treating phenolic wastewater: Technical aspects and cost engineering. *Separation Science and Technology* 36: 3311--3335.
- 133) Zheng X., Fan Y.B., Wei Y.S., A pilot scale anoxic/oxic membrane bioreactor (A/O MBR) for woolen mill dyeing wastewater treatment, *J. Environ. Sci. China* 15 (2003) 449--455.
- 134) Zhongwei D., L. Liying, M. Runyu, Study on the effect of flow maldistribution on the performance of the hollow fiber modules used in membrane distillation, *J. Membr. Sci.* 215 (2003) 11--23.
- 135) Yu H.Y.; Liu L.Q.; Tang Z.Q.; Yan M.G.; Gu J.S.; Wei X.W. Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR: Air plasma treatment. *J. Membr. Sci.* 2008, 311, 216--224.
- 136) Madaeni S.S., Fane A.G., and Wiley D. (1999) Factors influencing critical flux in membrane filtration of activated sludge. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74: 539--543.
- 137) Chang I.S., Lee C.H., and Ahn K.H. (1999) Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system: The effect of floc structure on membrane fouling. *Separation Science and Technology* 34: 1743--1758.
- 138) Yu H.Y.; Xie Y.J.; Hu M.X.; Wang J. Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in a MBR: CO<sub>2</sub> plasma treatment. *J. Membr. Sci.* 2005, 254, 219--227.
- 139) Luonsi A., Laitinen A.N., Beyer K., Levanen E., Poussade Y., and Nystrom M. (2002) Separation of CTMP mill-activated sludge with ceramic membranes. *Desalination* 146: 399--404.
- 140) Fan X.J., Urbain V., Qian Y., and Manem J. (1996) Nitrification and mass balance with a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology* 34: 129--136.

- 141) Choi H., Zhang K., Dionysiou D.D., Oerther D.B., and Sorial G.A. (2005) Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 45: 68--78.
- 142) Le-Clech P., Jefferson B., and Judd S.J. (2003b) Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 218: 117--129.
- 143) Jefferson B., Brookes A., Le-Clech P., and Judd S.J. (2004) Methods for understanding organic fouling in MBRs. *Water Science and Technology* 49: 237--244.
- 144) Bae T.H. and Tak T.M. (2005) Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. *Journal of Membrane Science* 264: 151--160.
- 145) Li H., Yang M., Zhang Y., Liu X., Gao M., and Kamagata Y. (2005a) Comparison of nitrification performance and microbial community between submerged membrane bioreactor and conventional activated sludge system. *Water Science and Technology* 51: 193--200.
- 146) Itonga T and Watanabe Y (2004) Performance of membrane bioreactor combined with pre-coagulation/sedimentation. *Water Science and Technology: Water Supply* 4(1): 143—149
- 147) Lee W, Kang S, and Shin H (2003) Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 216: 217--227.
- 148) Lee J., Ahn W.Y., and Lee C.H. (2001a) Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor. *Water Research* 35: 2435--2445.
- 149) Wisniewski C. and Grasmick A. (1998) Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 138: 403--411.
- 150) Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V., and Manem J. (1999b) Characterization and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated sludge system in the treatment of wastewater containing high-molecular weight compounds
- 151) Chang I.S. and Kim S.N. (2005) Wastewater treatment using membrane filtration – effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochemistry* 40: 1307--1314.
- 152) Defrance L. and Jaffrin M.Y. (1999) Reversibility of fouling formed in activated sludge filtration. *Journal of Membrane Science* 157: 73--84.
- 153) Hong S.P., Bae T.H., Tak T.M., Hong S., and Randall A. (2002) Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors. *Desalination* 143: 219--228.
- 154) Brookes A., Jefferson B., Guglielmi G., and Judd S.J. (2006) Sustainable flux fouling in a membrane bioreactor: Impact of flux and MLSS. *Separation Science and Technology* 41: 1279—1291
- 155) Lubbecke S., Vogelpohl A., and Dewjanin W. (1995) Wastewater treatment in a biological high-performance system with high biomass concentration. *Water Research* 29: 793--802.
- 156) Rosenberger S., Evenblij H., Te Poele S., Wintgens T., and Laabs C. (2005) The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes-six case studies of different European research groups. *Journal of Membrane Science* 263: 113--126.
- 157) Hai F, Yamamoto K, and Fukushi K (2006a) Development of a submerged membrane fungi reactor for textile wastewater treatment. *Desalination* 192: 315--322.
- 158) Germain E. and Stephenson T. (2005) Biomass characteristics, aeration and oxygen transfer in membrane bioreactors: Their interrelations explained by a review of aerobic biological processes. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 4: 223--233.
- 159) Jiang T., Kennedy M.D., Guinzbourg B.F., Vanrolleghem P.A., and Schippers J.C. (2005) Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism. *Water Science and Technology* 51: 19--25.

- 160) Vladisavljevic G.T., Vukosavljevic P. and Bukvic B. (2003). Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes. *Journal of Food Engineering* 60, 241-247.
- 161) Lee W., Jeon J.H., Cho Y., Chung K.Y., and Min B.R. (2005) Behavior of TMP according to membrane pore size. In: *Proceedings of the International Congress on Membranes*
- 162) Kang I.J., Lee C.H., and Kim K.J. (2003) Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system. *Water Research* 37: 1192--1197.
- 163) Yoon K.D., (2006) "Design and biological evaluation of novel tubulin inhibitors as antimetabolic agents using a pharmacophore binding model with tubulin." *Journal of medicinal chemistry*, 2006; 49
- 164) Drews A.; Vocks M.; Iversen V.; Lesjean B.; Kraume M. (2006) Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance. *Desalination* 192, 1–9
- 165) B. Zhang, K. Yamamoto, S. Ohgaki, N. Kamiko, (1997) Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment/reclamation, *Water Sci. Technol.* 35 37–44.
- 166) Meng F., Zhang H., Yang F., Li Y., Xiao J., and Zhang X. (2006) Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 272: 161--168.
- 167) Flemming H.C. and Wingender J. (2001) Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs). Part I. Structural and ecological aspects. *Water Science and Technology* 43: 1-8.
- 168) Laspidou C.S. and Rittmann B.E. (2002) A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research* 36: 2711-2720.
- 169) Nielson P.H. and Jahn A. (1999) Extraction of EPS. In: Wingender J, Neu TR, and Flemming HCE (eds.) *Microbial Extracellular Polymeric Substances*, pp. 49--72. Berlin: Springer.
- 170) Chang I.S. and Lee C.H. (1998) Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system – the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. *Desalination* 120: 221--233.
- 171) Nagaoka H., Yamanishi S., and Miya A. (1998) Modeling of biofouling by extracellular polymers in a membrane separation activated sludge system. *Water Science and Technology* 38: 497-504.
- 172) Rosenberger S. and Kraume M. (2002) Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. *Desalination* 146: 373--379.
- 173) Liu Y. and Fang H.H.P. (2003) Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 33: 237--273.
- 174) Liang P., S. Petrov, M. I. Jordan, and D. Klein. (2007). Nonparametric PCFGs using Dirichlet processes. Technical report, Department of Statistics, University of California at Berkeley.
- 175) Drews, A.; Vocks, M.; Bracklow, U.; Iversen, V.; Kraume, M. (2008) Does fouling in MBRs depend on SMP? *Desalination* 231, 141–149.
- 176) Fawehinmi F., Lens P., Stephenson T., Rogalla F., and Jefferson B. (2004) The influence of operating conditions on EPS, SMP and bio-fouling in anaerobic MBR. In: *Proceedings of the Water Environment-Memb.*
- 177) Hernandez Rojas M.E., Van Kaam R., Schetrite S., and Albasi C. (2005) Role and variations of supernatant compounds in submerged membrane bioreactor fouling. *Desalination* 179: 95--107.
- 178) Dufresne R., Lebrun R.E., and Lavalley H.C. (1997) Comparative study on fluxes and performances during paper mill wastewater treatment with membrane bioreactor. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 75: 95--103.

- 179) Ueda T., Hata K., Kikuoka Y., and Seino O. (1997) Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor. *Water Research* 31: 489--494.
- 180) Le-Clech P., Jefferson B., and Judd S.J. (2003b) Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 218: 117--129.
- 181) Liu R., Huang X., Sun Y.F., and Qian Y. (2003) Hydrodynamic effect on sludge accumulation over membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor. *Process Biochemistry* 39: 157--163
- 182) Psoch C. and Schiewer S. (2005b) Long-term study of an intermittent air sparged MBR for synthetic wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 260: 56--65
- 183) Ji L. and Zhou J. (2006) Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 276: 168--177.
- 184) Trussell R.S., Merlo R.P., Hermanowicz S.W., Jenkins D., (2006) The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater, *Water Res.* 40 2675--2683.
- 185) Μπαμπατσούλη Π. (2014) Διδακτορική Διατριβή "Βιοαντιδραστήρες μεμβρανών για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων", Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας Πολυτεχνείου Κρήτης
- 186) Gao M., Yang M., Li H., Wang Y., and Pan F. (2004) Nitrification and sludge characteristics in a submerged membrane bioreactor on synthetic inorganic wastewater. *Desalination* 170: 177-185
- 187) Liu R., Huang X., Chen L., Wen X., and Qian Y. (2005) Operational performance of a submerged membrane bioreactor for reclamation of bath wastewater. *Process Biochemistry* 40: 125-130.
- 188) Gao M., Yang M., Li H., Wang Y., and Pan F. (2004) Nitrification and sludge characteristics in a submerged membrane bioreactor on synthetic inorganic wastewater. *Desalination* 170: 177-185
- 189) Nuengjamnong C., Kweon J.H., Cho J., Polprasert C., and Ahn K.H. (2005) Membrane fouling caused by extracellular polymeric substances during microfiltration processes. *Desalination* 179: 117-124.
- 190) Le-Clech P., Jefferson B., and Judd S.J. (2005b) A comparison of submerged and sidestream tubular membrane bioreactor configurations. *Desalination* 173:113--122.
- 191) Zhang, K.; Choi, H.; Dionysiou, D.D.; Sorial, G.A.; Oerther, D.B. Identifying pioneer bacterial species responsible for biofouling membrane bioreactors. *Environ. Microbiol.* 2006, 8, 433--440.
- 192) Orantes J.C., Wisniewski C., Heran M., and Grasmick A. (2004) Influence of total sludge retention on the performance of a submerge membrane bioreactor. In: *Proceedings of the IWA – Water Environment Membrane Technology (WEMT) Specialty Conference*. Seoul, South Korea, 7–10 June. London: IWA Publishing.
- 193) Drews A., Vocks M., Iversen V., Lesjean B., and Kraume M. (2005a) Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance. In: *Proceedings of the International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM)*. Seoul, Korea, 21–26 August.
- 194) Gao D., Yuan X., Liang H., Reactivation performance of aerobic granules under different storage strategies. *Water Res.* 2012 Jun 15;46(10):3315-22.
- 195) Chae S.R., Kang S.T., Watanabe Y., and Shin H.S. (2006b) Development of an innovative vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR) for simultaneous removal of organic matter and nutrients. *Water Research* 40: 2161--2167
- 196) Viero A.F., Geraldo L.S., Nobrega R. (2007). The use of polyetherimide hollow fibres in a submerged membrane bioreactor operating with air backwashing. *J. Membr. Sci.* 302: 127-135.
- 197) Brujin, I. d., Venegas, A. and Borquez, R. (2002). Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality. *Desalination* 148, 131-136.

- 198) Todisco S., Tallarico P. and Gupta B. B. (2002). Mass transfer and polyphenols retention in the clarification of black tea with ceramic membranes. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 3, 255-262.
- 199) Pradanos P., Arribas J. I. and Hernandez A. (1995). Mass transfer coefficient and retention of PEGs in low pressure crossflow ultrafiltration through asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science* 99, 120.
- 200) Iritani E., Mukai Y., Tanaka Y. and Murase T. (1995). Flux decline behaviour in deadend microfiltration of protein solutions. *Journal of Membrane Science* 199, 181-191.
- 201) Yeh S.J. and Jenkins C.R. (1978) Pure oxygen fixed film reactor. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)* 104: 611-623.
- 202) Marshall A. D., Munro P. A. and Trangardh G. (1993). The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity A literature review. *Desalination* 91, 655-108.
- 203) Persson A., Jonsson A.s. and Zacchi G. (2003). Transmission of BSA during crossflow microfiltration: influence of pH and salt concentration. *Journal of Membrane Science* 223, 1121.
- 204) Lee W.N., Kang I.J., and Lee C.H. (2006) Factors affecting filtration characteristics in membrane-coupled moving bed biofilm reactor. *Water Research* 40: 1827-1835.
- 205) Judd S. (ed.) (2006) *The MBR Book: Principles & Applications of MBRs in Water & Wastewater Treatment*. Oxford: Elsevier.
- 206) Lim B.-R.; Ahn K.-H.; Song K.-G.; Cho J.W. (2004) Microbial community in biofilm on membrane surface of submerged MBR: Effect of in-line cleaning chemical agent. In *Proceedings of Water Environment-Membrane Technology Conference, Seoul, Korea, 7-10 June 2004*.
- 207) Lim A.L. and Bai R. (2003) Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. *Journal of Membrane Science* 216: 279-290
- 208) Masselin I., Chasseray X., DurandBourlier L., Laine J.M., Syzaret P.Y. and Lemordant, D. (2001). Effect of sonication on polymeric membranes. *Journal of Membrane Science* 181
- 209) Howell J.A. (2004) Future of membranes and membrane reactors in green technologies and for water reuse. *Desalination* 162: 1-11.
- 210) Ferrero G., (2011) PhD Thesis "Development of an air-scour control system for MBR", The University of Girona
- 211) Lorain O., Dufaye P., Bosq W., Espenan J. (2010). A new membrane bioreactor generation for wastewater treatment application: Strategy of membrane aeration management by sequencing aeration cycles. *Desalination*, 250, 639-643.
- 212) Ginzburg B., Yacoub F., Cote P., Janson A. (2007). Process control for an immersed membrane system. *International Patent* WO/2007/006153.
- 213) Busch J., Cruse A., Marquardt W. (2007). Run-to-run control of membrane filtration processes. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 53 (9), 2316-2328.
- 214) Hong S., Zhao H., Dimassimo R. (2008). Method for controlling fouling of a membrane filter. *International patent* WO 2008/137908.
- 215) Langlais C. (2008). Method for the optimised management of a membrane filtration unit and equipment for realising the same. *International patent* WO 2008/087300
- 216) Zha F., Liu W. (2007). Dynamic control of membrane bioreactor system. *International patent* WO 2007/038843.
- 217) Fatone F., Battistoni P., Bolzonella D., Pavan P., Checchi F. (2008). Long-term experience with an automatic process control for nitrogen removal in membrane bioreactors. *Desalination*, 227, 72-84.
- 218) Chua H.C.; Arnot T.C.; Howell J.A. (2002) Controlling fouling in membrane bioreactors operated with a variable throughput. *Desalination* 2002, 149, 225-229.

- 219) Bartlett M., Bird M. R. and Howell J. A. (1995). An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model. *Journal of Membrane Science* 105, 147-157.
- 220) Kim K.J., Sun P., Chen V., Wiley D. E. and Fane A. G. (1993). The cleaning of ultrafiltration membranes fouled by protein. *Journal of Membrane Science* 80, 241-249.
- 221) Κώστας Χατζηκωνσταντίνου, phd thesis, «Έλεγχος αποτελεσματικότητας, με Ενόργανες Αναλυτικές Τεχνικές, συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με χρήση μεμβρανών – Τεχνικές βελτίωσης λειτουργικής απόδοσης συστημάτων MBR»
- 222) Dash R., A. Gaur and C. Balomajumber, Cyanide in Industrial Wastewaters and its removal, A review on biotreatment, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1-11, 2009.
- 223) ATSDR, (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Toxicological Profile for Cyanide, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, 2006.
- 224) Dubey S., Holmes D., Biological Cyanide Destruction Mediated by Microorganisms, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 11, 257-265, 1995.
- 225) Ebbs S., Biological Degradation of Cyanide Compounds, *Current Opinion in Biotechnology*, 15, 231-236, 2004.
- 226) Triantafilidis, Η παραγωγή χρυσού με κυάνωση πετρωμάτων στη Μακεδονία και τη Θράκη. Μία βιομηχανική πρόταση καίρια αντίθετη με το πνεύμα της βιώσιμης ανάπτυξης. ΤΕΕ/ΤΜΗΜΑ ΘΡΑΚΗΣ, 2003
- 227) Glen T. Daigger and Thomas E. Sadick, Evaluation of Methods to Detect and Control Nitrification Inhibition with Specific Application to Incinerator Flue-Gas Scrubber Water, *Water Environment Research*, Vol. 70, No. 7 (Nov. - Dec., 1998), pp. 1248-1257
- 228) Di Fabio S., Membrane Bioreactor for advanced treatment of wastewaters from a large petrochemical industrial area, Ph.D. Thesis, Dipartimento di Biotechnologie, Università Degli Studi di Verona, Italy, 2012.
- 229) Gerandi M., Nitrification and Denitrification in the activated sludge process, *Wastewater microbiology series*, Environmental protection magazine series, Wiley Interscience: John Wiley and Sons Inc. Publication, New York, 2002.
- 230) Kim S. S., Kim H. J., Impact and threshold concentration of toxic materials in the stripped gas liquor on nitrification, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Volume 20, Pages 1103-1110, 2003.
- 231) Botz M., Overview of cyanide treatment methods, *Mining Environmental Management*, Mining Journal Ltd., 28-30, 2001
- 232) Botz M., T.I. Mudder, A. Akcil, Developments in gold ore processing, chapter 6.2.1, 672-802, 2005.
- 233) Xuwen J., Li E., Lu S., Qiu Z., Sui Q., Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose, Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis, *Journal of environmental science*, 20, 1-2, 911-919, 2013
- 234) Zhang J.S.; Chuan C.H.; Zhou J.T.; Fane AG, (2006) 'Effect of sludge retention time on membrane bio-fouling intensity in a submerged membrane bioreactor', *Separation Science and Technology*, vol. 41, no. 7, pp. 1313 – 1329
- 235) Bouhabila E.H., Ben Aim R., and Buisson H. (2001) Fouling characterization in membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology* 22: 123--132.
- 236) Psoch C. and Schiewer S. (2005a) Critical flux aspect of air sparging and backflushing on membrane bioreactors. *Desalination* 175: 61--71.
- 237) Hai, F. I. & Yamamoto, K. (2011). Membrane Biological Reactors. In P. Wilderer (Eds.), *Treatise on Water Science* (pp. 571-613). UK: Elsevier.
- 238) Fatone F, Di Fabio S, Aulenta F, Majone M, Tapparo A, Cecchi F, Vecchiato G, Busseto, Removal and fate of total and free cyanide treating real low loaded petrochemical, wastewater in a pilot membrane bioreactor (MBR). *Chem Eng Trans* 17:215-220 (2009)



- 239) Kim YM, Cho HU, Lee DS, Park D, Park JM, Comparative study of free cyanide inhibition on nitrification and denitrification in batch and continuous flow systems. *Desalination* 279: 439-444 (2011b) DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.026>
- 240) Sharma NK, Philip L, Murty Bhallamudi S, Aerobic degradation of phenolics and aromatic hydrocarbons in presence of cyanide. *Bioresour Technol* 121: 263-273 (2012) DOI 10.1016/j.biortech.2012.06.039
- 241) Greben HA, Joubert LM, Tjatji MP, Whites HE and Botha A, Biological nitrate removal from synthetic ww using a fungal consortium in one stage bioreactors. *Water SA* 33 (2) (2007) DOI <http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v33i2.49094>
- 242) OECD (2010), Test No. 209: Activated Sludge, Respiration Inhibition Test (Carbon and Ammonium Oxidation), OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264070080-en>
- 243) Katipoglu-Yazan T, Ubay Cokgor E, Insel G, Orhon D, Is ammonification the rate limiting step for nitrification kinetics?, *Bioresour Technol* 114: 117–125 (2012) DOI 10.1016/j.biortech.2012.03.017
- 244) Kim YM, Park D, Lee DS, Park JM, Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment. *J Hazard Mat* 152(3) 915-921 (2008) DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.07.065
- 245) Rani Devi, R.P.Dahiya, COD and BOD removal from domestic wastewater generated in decentralised sectors, *Bioresource Technology*
- 246) Volume 99, Issue 2, January 2008, Pages 344-349

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

#### Ακρωνύμια

Α.Π.	Αντίστροφη Πλύση
ΔΤΚ	Δεξαμενή τελικής καθίζησης
ΕΕ	Ευρωπαϊκή Ένωση
ΕΕΛ	Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων
ΕΙ	Ενεργός Ιλύς
ΕΜΠ	Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
θ <sub>c</sub>	Χρόνος παραμονής στερεών
Σ.Α.	Συνθετικό Απόβλητο
Σ.Ε.	Σταθμός ελέγχου
ΣΕΙ	Σύστημα Ενεργού Ιλύος
Σ.Σ.Α.	Συμπυκνωμένο συνθετικό απόβλητο
BAP	biomass-associated products
BOD	biochemical oxygen demand
CAGR	compound annual growth rate
CAS	conventional Activated Sludge
CBOD	carbon biochemical oxygen demand
CEB	chemically-enhanced backflush
CIP	cleaning in place
COD	chemical oxygen demand
DO	dissolved oxygen
EPS	extracellular polymeric substance
F/M	food to microorganisms ratio
FS	flat sheet
HF	hollow fiber

HFPV	hollow fibre powerful vibration
HRT:	hydraulic Retention Time
IPCC	intergovernmental panel on climate change
MABR	membrane aeration bioreactors
MBR	membrane bioreactor
MCF	membrane cartridge filtration
MF	microfiltration
MLSS	mixed liquor suspended solids
MLVSS	mixed liquor volatized suspended solids
MOST	minister of science and technology
MWCO	molecular weight cut off
NBOD	nitrogen biochemical oxygen demand
NF	nanofiltration
P&F	plate & frame
PLC	programmable logic controller
R&D	research & development
RAS	reverse activated sludge
RO	reverse osmosis
SOUR	specific oxygen uptake rate
SMBR	submerged bioreactor
SMP	soluble microbial products
SRT	solids retention time
SS	suspended solids
TAN	total ammonia nitrogen
TCF	temperature correction factor
TCOD	total chemical oxygen demand
TDS	total dissolved solids
ThOD	theoretical oxygen demand
TIN	total inorganic nitrogen
TKN	total Kjeldahl nitrogen
TMP	transmembrane pressure

TN	total nitrogen
TOC	total organic carbon
TP	total phosphorus
TS	total solids
TSS	total suspended solids
UAP	substrate-utilization-associated products
UF	ultrafiltration
VMBR	vibrating membrane bioreactor
VS	volatile solids
VSS	volatile suspended solids
VT	vibration type
WWTP	wastewater treatment plant

## ΠΑΡΑΤΗΜΑ ΙΙ

### ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Ενδεικτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων επιλεγμένων βιομηχανιών (\*TS: Ολικά στερεά  
\*\*TDS: Ολικά Διαλυμένα Στερεά

Πίνακας 1.2: Επιπτώσεις από τη Διάθεση Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων σε Υδάτινους Αποδέκτες.

Πίνακας 1.3 :Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων υγρών αστικών αποβλήτων

Πίνακας 1.4 :Τυπικές τιμές ανόργανων συστατικών από νερό οικιακής χρήσης

Πίνακας 1.5 : Μέση ημερήσια παραγωγή ρυπαντικών φορτίων για κάθε άτομο

Πίνακας 1.6 : Πληροφορίες για τις μορφές και τους συμβολισμούς των διαφόρων μορφών του αζώτου

Πίνακας 1.7: Τιμές BOD αποβλήτων από διάφορες βιομηχανίες

Πίνακας 1.8 : Συσχετίσεις μεταξύ BOD, COD και TOC

Πίνακας 1.9: Χαρακτηριστικά τυπικών αστικών λυμάτων

Πίνακας 1.10: Σύσταση αστικών λυμάτων και παραγόμενες ποσότητες ρύπανσης

Πίνακας 2.1 : Γενικά χαρακτηριστικά μεμβρανών

Πίνακας 2.2 : Σύγκριση των διεργασιών με μεμβράνες βασιζόμενων στη διαφορά πίεσης.

Πίνακας 2.3 Σύγκριση των εξωτερικών και εσωτερικών διαμορφώσεων συστημάτων MBR

Πίνακας 2.4 : Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα εμβαπτιζόμενων συστημάτων μεμβρανών

Πίνακας 4.1 : Παράμετροι έμφραξης των μεμβρανών

Πίνακας 5.1 Χαρακτηριστικά των εισερχομένων και των επεξεργασμένων λυμάτων.

Πίνακας 6.1 : Σύσταση πρότυπου συνθετικού αποβλήτου

Πίνακας 6.2 : Τεχνικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών

Πίνακας 6.3: Μετρούμενα μεγέθη και βασικές λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος

Πίνακας 10.1 Χαρακτηριστικά Μεμβρανών

Πίνακας 10.2 Πειραματικές Συνθήκες

Πίνακας 11.1 Χαρακτηριστικά Μεμβρανών

Πίνακας 11.2 Πειραματικές Συνθήκες

Πίνακας 12.1 Σύσταση πρότυπου συνθετικού αποβλήτου

Πίνακας 12.2: Χαρακτηριστικά Μεμβρανών

Πίνακας 12.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά μονάδας MBR

## ΠΑΡΑΤΗΜΑ ΙΙΙ

### ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Κατηγοριοποίηση Αποβλήτων

Σχήμα 1.2 Το βασικό τρίπτυχο στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων

Σχήμα 1.3 Μορφές και συμβολισμοί των διαφόρων μορφών του αζώτου

Σχήμα 1.4: Η οικογένεια των κολοβακτηριοειδών

Σχήμα 1.5 : Ταξινόμηση των μικροοργανισμών

Σχήμα 1.6 : Μικροοργανισμοί που σχετίζονται με τη λειτουργία της Ε.Ε.

Σχήμα 2.1 : Φάσμα καθαρισμού ανάλογα με το μέγεθος των φίλτρων

Σχήμα 2.2 : Φάσμα συγκράτησης ρύπων ανάλογα με το μέγεθος των φίλτρων

Σχήμα 2.3 : Τύποι μεμβρανών και ουσίες που μπορούν να διαχωριστούν

Σχήμα 2.4: Χαρακτηριστικά των τριών διεργασιών βιοαντιδραστήρων μεμβράνης.

Σχήμα 2.5 : Εναλλακτικές διατάξεις για το Αερόβιο Σύστημα Διαχωρισμού Στερεών / Υγρού

Σχήμα 2.6: Βυθισμένη διαμόρφωση MBR

Σχήμα 2.7: Βυθιζόμενες διατάξεις MBR

Σχήμα 2.8.: Εξωτερική διαμόρφωση MBR

Σχήμα 2.9 : Εξωτερικές διατάξεις MBR

Σχήμα 2.10 Βασικές μεταβλητές σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής

Σχήμα 3.1 Φάσμα καθαρισμού διεργασίας διήθησης μεμβρανών για την απομάκρυνση διαφόρων παθογόνων οργανισμών βάσει του μεγέθους.

Σχήμα 3.2: Εναλλακτικές διατάξεις στα συστήματα MBR: (α) εξωτερικό MBR, (β) εμβαπτισμένο MBR, (γ) εξωτερικά εμβαπτισμένο MBR

Σχήμα 3.3 Διαγραμματική απεικόνιση της θεωρητικής συσχέτισης της επιφάνειας της μεμβράνης, της ζήτησης ενέργειας και της ροής διηθήματος για MBRs

Σχήμα 3.4 : Συγκριτική αναπαράσταση απαιτούμενης έκτασης συστημάτων ΣΕΙ & MBR

Σχήμα 4.1 Μηχανισμοί έμφραξης των μεμβρανών: (α) στένωση των πόρων (β) απόφραξη των πόρων (γ) δημιουργία στρώματος στερεών

Σχήμα 4.2: Αντίστροφη πλύση σε μεμβράνη κοίλων ινών.

Σχήμα 4.3. : Καθαρισμός μεμβρανών με χρήση σπόγγων

Σχήμα 4.4. : Επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου σε διαδικασία διαχωρισμού μεμβρανών

Σχήμα 6.1 : Διάταξη Προετοιμασίας Συνθετικού Αποβλήτου.

Σχήμα 6.2 Διάταξη συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων

Σχήμα 6.3: Σχηματικό διάγραμμα γραμμής αναρρόφησης και αντίστροφης πλύσης MBR.

Σχήμα 7.1 : Σχηματική κατηγοριοποίηση στερεών και μεθόδου μέτρησης

Σχήμα 10.1 Διαδικασία αντίστροφης πλύσης

Σχήμα 10.2 : Σχηματική διάταξη βιοαντιδραστήρα μεμβρανών και διάταξης Α.Π..

Σχήμα 11.1 : Σχηματική διάταξη βιοαντιδραστήρα μεμβρανών και διάταξης Α.Π.

Σχήμα 11.2 : Σχηματικό διάγραμμα γραμμής αναρρόφησης και αντίστροφης πλύσης MBR.

Σχήμα 12.1 Σχηματική απεικόνιση της πιλοτικής διάταξης

## ΠΑΡΑΤΗΜΑ IV

### ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.1 Παράδειγμα πραγματικής μονάδας MBR στην Αγγλία.

Εικόνα 3.2 Το κτήριο στα αριστερά, αν και φαινομενικά απίστευτο, είναι μονάδα επεξεργασίας MBR στις Η.Π.Α.

Εικόνα 6.1 : Διάταξη προετοιμασίας Σ.Α.

Εικόνα 6.2 : Διάταξη προετοιμασίας Σ.Α.

Εικόνα 6.3 Περισταλτικές αντλίες αναρρόφησης μεταβλητής ταχύτητας

Εικόνα 6.4: Ψηφιακά όργανα μέτρησης pH, DO, MLSS πιλοτικής εγκατάστασης.

Εικόνα 6.5 Διάταξη συστήματος MBR επεξεργασίας αποβλήτων

Εικόνα 6.6: Πανοραμικές εικόνες από την λειτουργία του MBR2

Εικόνα 6.7: Πανοραμική εικόνα από την λειτουργία του MBR1

Εικόνα 6.8 : Διάταξη ισχύος και αυτοματισμού πιλοτικής εγκατάστασης.

Εικόνα 6.9 : Έλεγχος του συστήματος μέσω καμερών.

Εικόνα 6,10 Μεμβράνη κοίλων ινών

Εικόνα 6.11 Μεμβράνη F.S/P&F

Εικόνα 7.1 : Διάταξη διήθησης στερεών

Εικόνα 7.2 : Ξηραντήρας με ξηραντικό υλικό

Εικόνα 7.3 : Θερμοαντιδραστήρας Merck TR 320

Εικόνα 7.4 : Θερμοαντιδραστήρας Hach-Lange HT 200S

Εικόνα 7.5 : Φασματοφωτόμετρο Hach DR 2010

Εικόνα 7.6 : Φασματοφωτόμετρο Hack DR 2800

Εικόνα 7.7 : Αναλυτικός ζυγός

Εικόνα 7.8 : Φούρνος ξήρανσης στους 103 ο C -105ο C

Εικόνα 7.9 : Κλίβανος στους 550 ± 50 οC

Εικόνα 7.10 : Δείγματα στερεών από φούρνο και κλίβανο

Εικόνα 7.11: Θολερόμετρο Turbiquant 1100 R

Εικόν Εικόνα 7.13: Αυτόματος τιτλοδότης και Ηλεκτρόδιο REDOXα 7.12 Αγωγιμόμετρο τύπου mettler

Εικόνα 7.14: Αυτόματος τιτλοδότης HANNA

Εικόνα 9.1 Διάταξη Αντίστροφης Όσμωσης



## ΠΑΡΑΤΗΜΑ V

### ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 8.1: Πορεία online μετρήσεων στερεών βιομάζας κατά την περίοδο λειτουργίας των MBR

Διάγραμμα 8.2: Πορεία εργαστηριακών μετρήσεων στερεών βιομάζας κατά την περίοδο λειτουργίας του MBR1

Διάγραμμα 8.3: Πορεία εργαστηριακών μετρήσεων στερεών βιομάζας κατά την περίοδο λειτουργίας του MBR2

Διάγραμμα 8.4 Πορεία T, DO & pH την περίοδο λειτουργίας των MBRs

Διάγραμμα 8.5 Πορεία συγκεντρώσεων COD συναρτήσει του χρόνου, στην είσοδο του βιοαντιδραστήρα MBR και στις εκροές μεμβρανών των δύο συστημάτων MBR

Διάγραμμα 8.6 Μέση ποσοστιαία απομείωση COD στις εκροές των δύο συστημάτων MBR

Διάγραμμα 8.7 Πορεία συγκεντρώσεων BOD5 συναρτήσει του χρόνου στην είσοδο του βιοαντιδραστήρα MBR και στις εκροές μεμβρανών των δύο συστημάτων MBR

Διάγραμμα 8.8 Μέση ποσοστιαία απομείωση BOD στις εκροές των δύο συστημάτων MBR

Διάγραμμα 8.9 Πορεία συγκεντρώσεων TN συναρτήσει του χρόνου, στην είσοδο και στις εκροές των δύο βιοαντιδραστήρων MBR

Διάγραμμα 8.10 Μέση ποσοστιαία απομείωση TN στις εκροές των δύο συστημάτων MBR

Διάγραμμα 8.11 Πορεία συγκεντρώσεων TP συναρτήσει του χρόνου, στην είσοδο και στις εκροές των δύο βιοαντιδραστήρων MBR

Διάγραμμα 8.12 Μέση ποσοστιαία απομείωση TP στις εκροές των δύο συστημάτων MBR

Διάγραμμα 8.13 Πορεία συγκεντρώσεων χλωριόντων (Cl-) συναρτήσει του χρόνου στην είσοδο και στις εκροές των δύο βιοαντιδραστήρων MBR

Διάγραμμα 8.14 Μέση ποσοστιαία απομείωση χλωριόντων (Cl-) στις εκροές των δύο συστημάτων MBR

Διάγραμμα 9.1. Ποσοστιαία απομείωση της σκληρότητας του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO

Διάγραμμα 9.2 Ποσοστιαία απομείωση θολότητας του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO

Διάγραμμα 9.3. Ποσοστιαία απομείωση της αγωγιμότητας του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR – RO

Διάγραμμα 9.4. Ποσοστιαία απομείωση της αλκαλικότητας του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO

Διάγραμμα 9.5. Ποσοστιαία απομείωση του BOD του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR – RO

Διάγραμμα 9.6 Ποσοστιαία απομείωση του COD του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO

Διάγραμμα 9.7 Ποσοστιαία απομείωση των χλωριόντων του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR – RO

Διάγραμμα 9.8 Ποσοστιαία απομείωση του αζώτου του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO

Διάγραμμα 9.9 Ποσοστιαία απομείωση του ολικού φωσφόρου του συνθετικού αστικού απόβλητου από σύστημα MBR και συνολική απομείωση από συνδυασμένη τεχνική MBR - RO

Διάγραμμα 10.1 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών μετά από αντίστροφη πλύση 1 λεπτού, στις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Διάγραμμα 10.2 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών μετά από αντίστροφη πλύση 3 λεπτών, στις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Διάγραμμα 10.3 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών μετά από αντίστροφη πλύση 8 λεπτών, στις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Διάγραμμα 10.4 Μέση τιμή της πορείας της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 1 λεπτών και για διάρκεια 18 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Διάγραμμα 10.5 Μέση τιμή της πορείας της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 3 λεπτών και για διάρκεια 56 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Διάγραμμα 10.6 Μέση τιμή της πορείας της διαμεμβρανικής πίεσης των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 3 λεπτών και για διάρκεια 56 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Διάγραμμα 10.7 Αριθμός Α.Π που απαιτείται με διάρκεια ενός λεπτού, σε σχέση με την θερμοκρασία του μέσου, για χρονική διάρκεια μιας εβδομάδας.

Διάγραμμα 10.8 Αριθμός Α.Π που απαιτείται με διάρκεια τριών λεπτών, σε σχέση με την θερμοκρασία του μέσου, για χρονική διάρκεια μιας εβδομάδας.

Διάγραμμα 10.9 Αριθμός Α.Π που απαιτείται με διάρκεια 8 λεπτών, σε σχέση με την θερμοκρασία του μέσου, για χρονική διάρκεια μιας εβδομάδας.

Διάγραμμα 10.10 Πορεία της διαπερατότητας των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 1 λεπτού και για διάρκεια 18 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Διάγραμμα 10.11 Πορεία της διαπερατότητας των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 3 λεπτών και για διάρκεια 56 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Διάγραμμα 10.12 Πορεία της διαπερατότητας των μεμβρανών, μετά από αντίστροφη πλύση 8 λεπτών και για διάρκεια 160 ωρών, για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες

Διάγραμμα 10.13 Τιμές φυσικοχημικών αναλύσεων πριν και μετά την πλύση των μεμβρανών, ανάλογα με την θερμοκρασία πλύσης της μεμβράνης.

Διάγραμμα 11.1 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης με θερμοκρασία μέσων 80C και διάρκεια πλύσης 3 λεπτά

Διάγραμμα 11.2 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης με θερμοκρασία μέσων 180C και διάρκεια πλύσης 3 λεπτά

Διάγραμμα 11.3 Μέση ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης με θερμοκρασία μέσων 28oC και διάρκεια πλύσης 3 λεπτά

Διάγραμμα 11.4 Ποσοστιαία μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης με θερμοκρασία μέσων 38oC και διάρκεια πλύσης 3 λεπτά

Διάγραμμα 12.1: Τιμές COD για το εισερχόμενο απόβλητο και τις εκροές των δύο συστημάτων MBR στις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυανίου

Διάγραμμα 12.2: Τιμές TN για το εισερχόμενο απόβλητο και τις εκροές των δύο συστημάτων MBR στις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυανίου

Διάγραμμα 12.3: Τιμές CN για το εισερχόμενο απόβλητο και τις εκροές των δύο συστημάτων MBR στις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυανίου

Διάγραμμα 12.4: Συγκεντρώσεις αμμωνιακού (NH<sub>4</sub>-N), νιτρικού (NO<sub>3</sub>-N), οργανικού (Norg) και νιτρώδους (NO<sub>2</sub>-N) αζώτου στα απόβλητα των δύο γραμμών MBR στις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυανίου.

Διαγράμματα 12.5-12.8 Δραστηριότητες της βιομάζας συναρτήση του χρόνου

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Λουκάς Γ. Λίντζος

📍 28<sup>ης</sup> Οκτωβρίου 31, Αθήνα, Χαλάνδρι 15238

☎ 210-6851519 📠 6940884375

✉ [Loukaslintzos07@gmail.com](mailto:Loukaslintzos07@gmail.com) [lintzos@central.ntua.gr](mailto:lintzos@central.ntua.gr)

Φύλο Άρρεν | Ημερομηνία γέννησης 07/04/1988 | Εθνικότητα Ελληνική

Στρατιωτικές Υποχρεώσεις Ολοκληρωμένες

Οικογενειακή Κατάσταση Έγγαμος / 1 ανήλικο τέκνο

### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ/ ΚΑΤΑΡΤΗΣΗ

2015-Σήμερα Υποψήφιος Διδάκτορας Ε.Μ.Π, σχολής Χημικών Μηχανικών, στον τομέα Χημικών επιστημών, στην επιστημονική περιοχή της Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης

•ΘΕΜΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: "Ενόργανες αναλυτικές τεχνικές για τον έλεγχο και την αποτελεσματικότητα συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με χρήση μεμβρανών".

2007-2014 Απόφοιτος της Πολυτεχνικής σχολής Πατρών, στο τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και φυσικών πόρων

### ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Προετοιμασία, διεξαγωγή και εξέταση εργαστηριακής άσκησης

Σεπ. 2015-Ιανουάριος 2016	Εργαστηριακή Άσκηση του μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης του 5 <sup>ου</sup> εξαμήνου της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
Φεβ. 2016-Ιούλιος 2016	Εργαστηριακή Άσκηση του μαθήματος Αναλυτική Χημεία και Φ.Μ.Α. του 4 <sup>ου</sup> εξαμήνου της σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών (ΜΜΜ) Ε.Μ.Π.
Σεπ. 2016-Ιανουάριος 2017	Εργαστηριακή Άσκηση του μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης του 5 <sup>ου</sup> εξαμήνου της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
Φεβ. 2017-Ιούλιος 2017	Εργαστηριακή Άσκηση του μαθήματος Αναλυτική Χημεία και Φ.Μ.Α. του 4 <sup>ου</sup> εξαμήνου της σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών (ΜΜΜ) Ε.Μ.Π.
Σεπ. 2017-Ιανουάριος 2018	Εργαστηριακή Άσκηση του μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης του 5 <sup>ου</sup> εξαμήνου της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
Φεβ. 2019-Ιούλιος 2019	Εργαστηριακή Άσκηση του μαθήματος Αναλυτική Χημεία και Φ.Μ.Α. του 4 <sup>ου</sup> εξαμήνου της σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών (ΜΜΜ) Ε.Μ.Π.

## ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 2014-2015 Εξωτερικός συνεργάτης στη λειτουργία εργαστηριακής πιλοτικής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ( MBR ) στο Ε.Μ.Π. στην σχολή Χημικών Μηχανικών  
Λειτουργία Μονάδας, Έλεγχος σωστής λειτουργίας, Εργαστηριακές χημικές και βιοχημικές μετρήσεις
- 2012-2013 Γραμματειακή Υποστήριξη  
Γραμματειακή υποστήριξη στο δικηγορικό γραφείο του Αναστάσιου Ντούσκου.
- 2010-2012 Εξωτερικός Συνεργάτης στην Τεχνική – Κατασκευαστική εταιρία ΑΝΑΔΟΜΗ  
Χρήση σχεδιαστικών προγραμμάτων. ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΥ 3 ΚΑΙ ΧΑΤΖΗΔΑΚΗ, ΧΑΛΑΝΔΡΙ
- 2009-2010 Πρακτική άσκηση στην Τεχνική – Κατασκευαστική εταιρία ΑΝΑΔΟΜΗ

## ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Μητρική γλώσσα

Ελληνική

Λοιπές γλώσσες

	ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ΓΡΑΦΗ
	Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση	
Αγγλικά	C2	C2	C2	C2	C2
	Proficiency Michigan (ECPE) , C3				
Γερμανικά	B2	B2	A2	A2	A2
	Goethe: Zertifikat B2				

Επικοινωνιακές δεξιότητες

Πολύ καλές επικοινωνιακές δεξιότητες που αποκτήθηκαν μέσα από την εργασία μου ως γραμματέας, την καθημερινή επικοινωνία με εταιρίες ως μέλος του Ε.Μ.Π. για την υλοποίηση επιστημονικών προγραμμάτων.

Επαγγελματικές δεξιότητες

Λειτουργία και χειρισμός μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων (Μονάδες επεξεργασίας με χρήση μεμβρανών – Membrane Bioreactors)  
Χημικές και βιοχημικές αναλύσεις με χρήση επιστημονικών οργάνων

Οργανωτικές / διαχειριστικές δεξιότητες

Υπεύθυνος τεσσάρων ατόμων σε εργαστήριο μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στο Ε.Μ.Π./ Αρχηγός φοιτητικής ομάδας μπάσκετ

Ψηφιακές δεξιότητες

Κάτοχος ECDL  
Εξαιρετικές γνώσεις πακέτων Office, γνώση χρήσεως σχεδιαστικών πακέτων Autocad

Δίπλωμα Οδήγησης

Δίπλωμα Ι.Χ. κατηγορίας Β

## ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΕΙΣ

### ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- 21-23 Μάιου 2015 Διεθνές Επιστημονικό Συνέδριο, Industrial Waste & Wastewater Treatment & Valorisation, Αθήνα, President Hotel.
- 12 Ιουνίου 2016 Ημερίδα Συνδέσμου Ελληνικών Χημικών Βιομηχανιών (ΣΕΧΒ), Αθήνα, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
- 14-16 Σεπτεμβρίου 2016 Διεθνές Επιστημονικό Συνέδριο, 13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems & 5th IWA Specialized Conference on Resources-Oriented Sanitation, Αθήνα, Αίγλη Ζαπτείου
- 5-9 Ιουλίου 2017 Διεθνές Επιστημονικό Συνέδριο, 10TH World Congress On Water Resources And Environment "PANTA RHEI", Αθήνα, Wyndham Grand Hotel.

### ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Influence of the Backwash Cleaning Water Temperature on the Membrane Performance in a Pilot SMBR Unit, Loukas Lintzos, Kostas Chatzikonstantinou, Nikolaos Tzamtzis and Simos Malamis, *Water* **2018**, 10(3), 238; <https://doi.org/10.3390/w10030238>

Biological removal of cyanide from wastewater by applying membrane bioreactors, Loukas Lintzos, Kostas Chatzikonstantinou, Nikolaos Tzamtzis and Simos Malamis, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* - Manuscript JCTB-19-1160.R2



