



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

« ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ »

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ

Εμμανουέλα Τριανταφυλλοπούλου

Αθήνα, Ιούλιος 2020

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ
&
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Μαμάης

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

« ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ »

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ**

Εμμανουέλα Τριανταφυλλοπούλου

Αθήνα, Ιούλιος 2020

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Μαμάης

Ευχαριστίες

Η ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας σηματοδοτεί και το τέλος αυτού του κύκλου σπουδών μου.

Κλείνοντας ένα από τα σημαντικότερα κεφάλαια της ζωής μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δανιήλ Μαμάη για την ανάθεση και την επίβλεψη της εργασίας μου. Η καθοδήγηση, οι γνώσεις και η εμπειρία του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας ήταν ιδιαίτερα σημαντικές. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο.

Ιδιαίτερα ευγνώμων είμαι για τη βοήθεια που μου προσέφερε η κ. Αργυρώ Πλεύρη στο σχεδιασμό και την εκτέλεση των πειραμάτων, χωρίς την οποία η πραγματοποίηση αυτής της εργασίας θα ήταν εξαιρετικά δύσκολη.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συμπαράσταση, τη κατανόηση, την υπομονή τους και υλική και ηθική στήριξη τους αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Νιώθω, τέλος, την ανάγκη να ευχαριστήσω, τους υπόλοιπους φοιτητές και το προσωπικό του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας για την συνεργασία μας και τη βοήθειά τους σε όποιο πρόβλημα παρουσιάστηκε.

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

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, είναι η διερεύνηση των αναερόβιων συστημάτων με μεμβράνες (AnMBR) καθώς και η αξιολόγηση της προσθήκης τρισθενούς σιδήρου για την παραγωγή υδρογόνου από την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα για πέντε διαφορετικούς αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας.

Ο αρχικός εμβολιασμός των αντιδραστήρων έγινε με βιομάζα προερχόμενη από αντιδραστήρα AnMBR και τροφοδοτούνταν με τα ίδια λύματα που είχαν υποστεί προεπεξεργασία. Η διάκριση των συστημάτων έγκειται στους χρόνους παραμονής στερεών που εφαρμόστηκαν και στη δόση τριχλωριούχου σιδήρου που προστέθηκε. Οι βασικές λειτουργικές συνθήκες των αντιδραστήρων ήταν οι ακόλουθες:

- σε ό,τι αφορά τη θερμοκρασία, ήταν ομοιόμορφη για όλους τους αντιδραστήρες καθώς το σύστημα λειτουργούσε υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία κυμάνθηκε από τους 12-24°C
- κατά την κύρια λειτουργία του συστήματος λειτούργησαν τρεις αντιδραστήρες (δύο με προσθήκη σιδήρου και ένας αντιδραστήρας ελέγχου, αντιδραστήρες 1,2 και 4) με χρόνο παραμονής στερεών ίσο με 40 ημέρες και δύο αντιδραστήρες (ένας με προσθήκη σιδήρου και ένας αντιδραστήρας ελέγχου) με χρόνο παραμονής στερεών ίσο με 20 ημέρες (αντιδραστήρες 3 και 5)
- η διαδικασία τροφοδοσίας ήταν κοινή για όλους τους αντιδραστήρες και η είσοδος του συστήματος ήταν προεπεξεργασμένα λύματα
- η έξοδος του συστήματος ήταν η αφαίρεση του υπερκειμένου για τη διεξαγωγή πειραμάτων (αφαίρεση 100 ml/δειγματοληψία για ωφέλιμο όγκο αντιδραστήρα ίσο με 300ml)
- η προσθήκη σιδήρου γινόταν με βάση την στοιχειομετρική απαίτηση. Έτσι:
 - ✓ ο αντιδραστήρας 2 δεχόταν το ½ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης τριχλωριούχου σιδήρου

- ✓ ο αντιδραστήρας 3 δεχόταν το $\frac{1}{2}$ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης τριχλωριούχου σιδήρου
- ✓ ο αντιδραστήρας 4 δεχόταν το $\frac{1}{2}$ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης τριχλωριούχου σιδήρου
- η οργανική φόρτιση δεν ξεπέρασε τα 0.2 kg COD/kg VSS-d
- το pH διατηρήθηκε στα επίπεδα 7.2-8 κατά τη λειτουργία του συστήματος

Βασικές παράμετροι που διερευνήθηκαν για την απόδοση του συστήματος ήταν:

- ❖ η απομάκρυνση του διαλυτού COD, η οποία για τους αντιδραστήρες με τριχλωριούχο σίδηρο κυμάνθηκε από 40-45% και για τους αντιδραστήρες ελέγχου κοντά στο 70%
- ❖ η παραγωγή μεθανίου, η οποία λαμβάνοντας υπόψη την αυξημένη ποσότητα διαλυτού μεθανίου στην υγρή φάση για χαμηλές θερμοκρασίες, κυμάνθηκε από τα 0.13 L CH₄/g COD_{REM} (αντιδραστήρες με FeCl₃) έως τα 0.25 (αντιδραστήρες ελέγχου) L CH₄/g COD_{REM} σε σχέση με την θεωρητική τιμή των 0.35 L CH₄/g COD_{REM}
- ❖ η συγκέντρωση στερεών (TSS) που προσδιορίστηκε από 2500-3900 mg/L, οργανικών (VSS) που μετρήθηκε από 1000-2300 mg/L και το ποσοστό οργανικών σε σχέση με τα ολικά στερεά, το οποίο ήταν μειωμένο στους αντιδραστήρες με σίδηρο
- ❖ η συγκέντρωση του διαλυτού COD, η οποία κυμάνθηκε από 250-460 mg/L (κατώτερη τιμή για αντιδραστήρες ελέγχου)
- ❖ η συγκέντρωση των VFAs σε όρους COD, που κυμάνθηκε από 110-280 mg/L, τιμή εντός των αποδεκτών ορίων αλλά όχι βέλτιστη
- ❖ η συγκέντρωση του διαλυτού και ολικού σιδήρου, καθώς και η φόρτιση σιδήρου σε όρους mg σιδήρου/g VSS

Από την εκτέλεση των πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης ένυδρου τριχλωριούχου σιδήρου στη λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων. Παρατηρήθηκε η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και COD, επομένως υπήρχε ανισορροπία κατά την αναερόβια διεργασία. Η προσθήκη σιδήρου ανέκοψε την παραγωγή μεθανίου και οδήγησε στη μειωμένη απόδοση των αντιδραστήρων ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF ANAEROBIC WASTEWATER TREATMENT SYSTEMS

By
Emmanouela Triantafyllou

Abstract

The anaerobic treatment of wastewater is currently regarded as a sustainable method that offers great economic and environmental advantages. Furthermore, the addition of metal additives in order to achieve high hydrogen production in anaerobic reactors has been a matter of increasing interest. This thesis provides an experimental study concerning the startup and operation of several laboratory scale reactors with added iron in the form of metal ion (FeCl_3). The system influent was wastewater and not synthetic waste. The study was conducted at the Sanitary Engineering Laboratory of the School of Civil Engineering at the National Technical University of Athens.

Towards this scope, the operation of five different laboratory scale reactors was examined. The main reactors used had a working volume of 0.30 L and used the same inoculum from the startup period. The biomass and the wastewater used for the treatment originated from an AnMBR reactor.

The most important operational parameters are the following:

- regarding the temperature, the reactors had uniform ambient conditions (there was no heating method applied) and the operational range was 12-24°C
- the main operational period consisted of five reactors with two different solid retention times (SRT). Three reactors (two with added iron and a control one) functioned with and SRT equal to 40 days (reactors 1, 2 and 4). Two reactors (one with added iron and one acting as control) functioned with an SRT of 20 days (reactors 3 and 5)
- the input process and renewal of wastewater was common for all reactors. The influent was pretreated wastewater
- the system's effluent was removed for conducting experiments (100 ml per 300ml reactor)

- FeCl₃ addition to reactors 2, 3 and 4 was dependent on the stoichiometric demand:
 - ✓ ½ of the stoichiometric dose was added to reactor 2
 - ✓ ½ of the stoichiometric dose was added to reactor 3
 - ✓ ¼ of the stoichiometric dose was added to reactor 4
- the organic loading rate did not go over 0.2 kg COD/kg VSS-d
- pH was sustained between 7.2-8 during the system's operation

The most important parameters which were used to evaluate the system's performance were:

- ❖ diluted COD removal, that ranged between 40-45% for reactors with added iron and 70% for the control reactors
- ❖ methane yield, which given the high dilution of methane in the liquid state for low temperatures, ranged among 0.13 L CH₄/g COD_{REM} for reactors with FeCl₃ and 0.25 CH₄/g COD_{REM} for control reactors, compared to the 0.35 CH₄/g COD_{REM} theoretical yield
- ❖ Total Suspended Solids (TSS) had a concentration of 2500-3900 mg/L, Volatile Suspended Solids (VSS) had a concentration of 1000-2300 mg/L and for each reactor the percentage of VSS/TSS was calculated
- ❖ COD concentration, which ranged between 250-460 mg/L (the lowest value was the control's)
- ❖ VFAs concentration (in mg COD/L), that ranged between 110-280 mg/L which is acceptable but not optimal
- ❖ The concentration of diluted Fe²⁺, Fe³⁺ and total Fe (iron), as well as the iron loading rate in mg Fe/g VSS

Extended abstract

Nowadays, wastewater treatment is considered to be a multidimensional issue where the quality of the effluent is equally important to the economic and technical aspects of design and operation.

In that scope, the increasing interest in anaerobic treatment of wastewater is justified, in that it does not require oxygen and it provides for a more attractive method economically and environmentally. However, the low growth rates of microorganisms under anaerobic conditions require a high solid retention time (SRT). Designing a reactor with a high retention time is not viable economically. Therefore, the separation of SRT and HRT (hydraulic retention time) is paramount for the usage of anaerobic methods for the treatment of wastewater.

This issue can be resolved with the usage of anaerobic membrane reactors (AnMBRs), which allow for high removal of organic load while in anaerobic conditions. AnMBRs offer the possibility of treating domestic wastewater in ambient temperatures, as the need for high temperatures (mesophilic or thermophilic) has made anaerobic processes less attractive in the past.

The microbiology concerning the anaerobic process is presented, along with the main environmental and operational parameters. Next, the AnMBR technology is presented. The reactor description is followed by the main parameters and reactor types used. After that, the main advantages and drawbacks are numbered, with focus to membrane fouling and the role of extracellular polymeric substances (EPS). Also, the use of AnMBRs is presented in relation to aerobic MBRs and economic data are offered.

Moreover, the production of hydrogen via anaerobic treatment is increasingly sought out, as hydrogen presents an environmentally friendly fuel that does not leave byproducts and has a high energy potential. Hydrogen can be produced as a result of several pathways, either light-dependent or light independent (dark fermentation). Dark fermentation pathways lead to greater H₂ yields and are therefore analyzed to a greater extent. Hydrogen yield is compared based on the impact of substrate, metal additive, microorganism cultures used, reactor configuration and fermentation pathways.

It has been noted that the addition of metal monomers, ions and oxides can improve both the removal of organic load and the H₂ production, as the absence of metal nutrients can inhibit the H₂ production. The use of different metal additives, namely ions, can achieve high H₂ yield in anaerobic reactors. Iron ions (Fe²⁺, Fe³⁺) seem to generally be optimal for hydrogen production. FeCl₃ can result in thermodynamically favorable conditions for H₂.

Consequently, the addition of FeCl₃ was evaluated in a laboratory experiment consisting of five reactors. The inoculum used in the system was biomass originating from an AnMBR pilot scale reactor for their startup period. Pretreated domestic wastewater was used as feed, along with acetate to ensure the existence of readily biodegradable substrate.

The startup period lasted approximately a month and the reactors used had the following operational characteristics:

- The reactors had a working volume of 0.625 L
- The reactors operated under ambient temperatures (that ranged between 12-24°C)
- The five reactors operated with two different SRTs:
 - ✓ reactor 1 was the control reactor and had an SRT equal to 40 days
 - ✓ reactor 2 had SRT= 40 days and a FeCl₃ dose equal to ½ of the stoichiometric dose
 - ✓ reactor 3 had SRT= 20 days and a FeCl₃ dose equal to ½ of the stoichiometric dose
 - ✓ reactor 4 had SRT= 40 days and a FeCl₃ dose equal to ¼ of the stoichiometric dose
 - ✓ reactor 5 consisted of pasteurized biomass. ¼ of the stoichiometric dose of FeCl₃ was added and the influent of the reactor was only acetate.

The second (main) operational period consisted of five reactors with two different solid retention times (SRT). The 5th reactor was subsidized with a new control reactor operating with SRT=20d using the same inoculum and feed as the others. The reactors changed and had a new working volume of 0.30 L.

The feeding process and the effluent removal were common for all the reactors, removing 100ml per 300ml reactor. In order to have favorable environmental conditions, pH was maintained among 7.2-8 for the system's operation.

The most important operational parameters which were used to evaluate the system's performance were:

- ❖ diluted COD removal, that ranged between 40-45% for reactors with added iron and 70% for the control reactors
- ❖ methane yield, which given the high dilution of methane in the liquid state for low temperatures, ranged among 0.13 L CH₄/g COD_{REM} for reactors with FeCl₃ and 0.25 CH₄/g COD_{REM} for control reactors, compared to the 0.35 CH₄/g COD_{REM} theoretical yield
- ❖ Total Suspended Solids (TSS) had a concentration of 2500-3900 mg/L, Volatile Suspended Solids (VSS) had a concentration of 1000-2300 mg/L and for each reactor the percentage of VSS/TSS was calculated
- ❖ COD concentration, which ranged between 250-460 mg/L (the lowest value was the control's)
- ❖ VFAs concentration (in mg COD/L), that ranged between 110-280 mg/L which is acceptable but not optimal
- ❖ The concentration of diluted Fe²⁺, Fe³⁺ and total Fe (iron), as well as the iron loading rate in mg Fe/g VSS

The methane yield was calculated taking into consideration:

- Sulphate (SO₄²⁻) presence as the wastewater had a high COD/SO₄ ratio
- Methane dilution, as more CH₄ is transferred to the liquid phase for lower temperatures.

The COD mass balance thus showed that the total methane yield in regarding the remaining COD accessible to methanogens and accounted for a methane yield close to the theoretical for the control reactors.

The results of the experiment showed an imbalance among the production and consumption of VFAs, as well as an accumulation of COD. The addition of FeCl_3 interrupted methane production and thus lowered the system's performance in regard to COD reduction.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Αντιδράσεις παραγωγής οξέων, μεθανίου και αναγωγής θεικών κατά την αναερόβια βιοαποδόμηση της ύλης (Thauer et al., 1993; Τροποποιημένο).....	11
Πίνακας 2.2: Βασικοί λόγοι που επηρεάζουν τις αναερόβιες διεργασίες.....	12
Πίνακας 2.3: Τυπικές τιμές ενδεικτικών παραμέτρων λειτουργίας (Lin et al., 2013).....	26
Πίνακας 2.4: Σύγκριση αερόβιων και αναερόβιων συστημάτων με μεμβράνες (Lin et al., Ozgun et al., Martin et al.).....	53
Πίνακας 2.5: Παραγωγή υδρογόνου ανάλογα με το υπόστρωμα	73
Πίνακας 2.6: Παραγωγή υδρογόνου ανάλογα με το πρόσθετο.....	73
Πίνακας 2.7: Παραγωγή υδρογόνου σε καθαρές καλλιέργειες	74
Πίνακας 2.8: Παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με το είδος της αντίδρασης	75
Πίνακας 2.9: Σύγκριση μέγιστου συντελεστή παραγωγής βιοαερίου για διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρα (Paudel et al., 2015).....	75
Πίνακας 3.1: Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων μετά τη σταθεροποίηση των συστημάτων	90
Πίνακας 3.2: Ονόματα και ακολουθίες δεικτών	101
Πίνακας 4.1: Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) (mV).....	141
Πίνακας 4.2: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση παραμέτρων κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	142
Πίνακας 4.3: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση παραμέτρων κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	150
Πίνακας 4.4: Απόκλιση (%) παραγωγής μεθανίου από την θεωρητική τιμή	165
Πίνακας 4.5: Απόκλιση (%) παραγωγής μεθανίου λαμβάνοντας υπόψη το διαλυτό μεθάνιο ...	166
Πίνακας 7.1: Συντελεστές VFAs	188
Πίνακας 7.2: Υπολογισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) στους αντιδραστήρες.....	188

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1: Είδη πιλοτικών συστημάτων: (α) με εξωτερικές μεμβράνες, (β) με εμβαπτιζόμενες μεμβράνες και (γ) με εξωτερικές εμβαπτιζόμενες μεμβράνες (πηγή: He Yi et al., 2012)	58
--	----

Διάγραμμα 4.1: Διακύμανση pH κατά την εκκίνηση του συστήματος	113
Διάγραμμα 4.2: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs σε όρους COD στον αντιδραστήρα control και στον αυτόκαυστο για την πρώτη περίοδο λειτουργίας.....	114
Διάγραμμα 4.3: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs σε όρους COD στους αντιδραστήρες 2,3,4 για την πρώτη περίοδο λειτουργίας	115
Διάγραμμα 4.4: Διακύμανση της συγκέντρωσης θειούχων στην πρώτη περίοδο λειτουργίας ..	116
Διάγραμμα 4.5: Συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου την πρώτη περίοδο λειτουργίας για τους αντιδραστήρες 2,3,4,5.....	117
Διάγραμμα 4.6: Συγκέντρωση TSS, VSS κατά την εκκίνηση του συστήματος για τους 2,3,4..	118
Διάγραμμα 4.7: Συγκέντρωση TSS, VSS κατά την εκκίνηση του συστήματος για τους 1,5.....	118
Διάγραμμα 4.8: Ποσοστό οργανικών στερεών σε σχέση με τα ολικά αιωρούμενα στερεά (2,3,4)	119
Διάγραμμα 4.9: Ποσοστό οργανικών στερεών σε σχέση με τα ολικά αιωρούμενα στερεά (2,3,4)	120
Διάγραμμα 4.10: Διακύμανση pH για SRT=40d κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας	121
Διάγραμμα 4.11: Διακύμανση pH για SRT=20d κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	122
Διάγραμμα 4.12: Διακύμανση θερμοκρασίας κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	123
Διάγραμμα 4.13: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs σε όρους COD για τους 1,2,4 τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας	124
Διάγραμμα 4.14: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs σε όρους COD για τους 3,5 κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας	125
Διάγραμμα 4.15: Ολικά και πτητικά στερεά για SRT=40d (1,2,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	125
Διάγραμμα 4.16: Ποσοστό οργανικών στερεών για SRT=40d (1,2,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	126
Διάγραμμα 4.17: Ολικά και πτητικά στερεά για SRT=20d (3,5) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	126
Διάγραμμα 4.18: Ποσοστό οργανικών στερεών για SRT=20d (3,5) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	127
Διάγραμμα 4.19: Παραγωγή βιοαερίου για SRT=40d (1,2,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	128

Διάγραμμα 4.20: Παραγωγή βιοαερίου για SRT=40d κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας...	129
Διάγραμμα 4.21: Πρότυπη παραγωγή βιοαερίου για SRT=40d κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	129
Διάγραμμα 4.22: Standard βιοαέριο για SRT=40d κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	130
Διάγραμμα 4.23: Συγκέντρωση ολικού σιδήρου κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας	131
Διάγραμμα 4.24: Συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου (Fe^{2+} , Fe^{3+}) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	132
Διάγραμμα 4.25: Οργανική φόρτιση αντιδραστήρων με SRT=40d (1,2,4) για τη δεύτερη περίοδο	133
Διάγραμμα 4.26: Οργανική φόρτιση αντιδραστήρων με SRT=20d (3,5) για τη δεύτερη περίοδο	134
Διάγραμμα 4.27: Φόρτιση αντιδραστήρων σε όρους ολικού σιδήρου (2,3,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	135
Διάγραμμα 4.28: Συγκέντρωση θειούχων για SRT=40d (1,2,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	136
Διάγραμμα 4.29: Συγκέντρωση θειούχων για SRT=20d (3,5) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	136
Διάγραμμα 4.30: Μερική και ολική αλκαλικότητα σε mg/L (PA- Partial Alkalinity, TA-Total Alkalinity) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας	138
Διάγραμμα 4.31: Διακύμανση συγκέντρωσης ορθοφωσφορικών αντιδραστήρων 2,3,4 κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας	140
Διάγραμμα 4.32: pH πρώτης περιόδου λειτουργίας	143
Διάγραμμα 4.33: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	144
Διάγραμμα 4.34: Συγκέντρωση δισθενούς διαλυτού σιδήρου κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας.....	145
Διάγραμμα 4.35: Συγκέντρωση τρισθενούς διαλυτού σιδήρου κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας.....	147
Διάγραμμα 4.36: Συγκέντρωση θειούχων κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	148
Διάγραμμα 4.37: Συγκέντρωση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας.....	149

Διάγραμμα 4.38: Μέσο pH κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας	151
Διάγραμμα 4.39: Μέση θερμοκρασία κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	152
Διάγραμμα 4.40: Μέση συγκέντρωση COD και VFAs κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.	153
Διάγραμμα 4.41: Standard παραγωγή βιοαερίου σε σχέση με το απομακρυνόμενο COD	154
Διάγραμμα 4.42: Μέση συγκέντρωση θειούχων κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας	156
Διάγραμμα 4.43: Μέση οργανική φόρτιση κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	157
Διάγραμμα 4.44: Μέση συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	158
Διάγραμμα 4.45: Μέσο ποσοστό VSS/TSS κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	158
Διάγραμμα 4.46: Μέση φόρτιση σιδήρου (2,3,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	159
Διάγραμμα 4.47: Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου (2,3,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	160
Διάγραμμα 4.48: Μέση συγκέντρωση ολικού σιδήρου (2,3,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	161
Διάγραμμα 4.49: Συγκέντρωση ορθοφωσφορικών (μέση τιμή) αντιδραστήρων 2,3,4	162
Διάγραμμα 4.50: Απόδοση επεξεργασίας σε όρους διαλυτού COD	163
Διάγραμμα 4.51: Μέσος συντελεστής παραγωγής μεθανίου	164
Διάγραμμα 4.52: Διορθωμένος μέσος συντελεστής παραγωγής μεθανίου	166
Διάγραμμα 4.53: Μέσος συντελεστής παραγωγής βιοαερίου	167
Διάγραμμα 7.1: Προσδιορισμός καμπύλης οξικού οξέος.....	187

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 2.1: Στάδια αναερόβιας διεργασίας και επίδραση των αναγωγών θεικών (Robles A. et al., τροποποιημένο).....	6
Εικόνα 2.2: Ροή άνθρακα στις αναερόβιες διεργασίες και δράση των SRBs (O’Flaherty et al., τροποποιημένο).....	10
Εικόνα 2.3: Σχήμα αναερόβιας κλίνης ανοδικής ροής (Σημειώσεις μαθήματος «Αποκεντρωμένη Διαχείριση Λυμάτων & Συστήματα Επεξεργασίας Μικρής Κλίμακας» , τροποποιημένο)	19
Εικόνα 2.4: Σχήμα διευρυμένης αναερόβιας κλίνης (Σημειώσεις μαθήματος «Αποκεντρωμένη Διαχείριση Λυμάτων & Συστήματα Επεξεργασίας Μικρής Κλίμακας» , τροποποιημένο)	20

Εικόνα 2.5: Είδη αναερόβιων αντιδραστήρων με μεμβράνες: (α) εμβαπτισμένες μεμβράνες, (β) εξωτερικές εμβαπτιζόμενες μεμβράνες, (γ) εξωτερικές μεμβράνες διασταυρούμενης ροής (Chang , 2014; τροποποιημένο).....	32
Εικόνα 2.6: Διαμόρφωση των εμβαπτισμένων μεμβρανών (α) μεμβράνες επιπέδων φύλλων, (β) μεμβράνες κοίλων ινών (Chang ,2014, τροποποιημένο).....	34
Εικόνα 2.7: Εννοιολογικό πλαίσιο της έμφραξης των μεμβρανών (Dong et al., τροποποιημένο)	41
Εικόνα 2.8: Στάδια έμφραξης (Μαλαμής , 2009).....	41
Εικόνα 2.9: Βασικοί μηχανισμοί έμφραξης των μεμβρανών. (α) στένωση πόρων, (β) απόφραξη πόρων, (γ) στρώμα στερεών (Μαλαμής , 2009).....	42
Εικόνα 2.10: Κατηγορίες εξωκυτταρικών πολυμερών. LB: χαλαρά δεσμευμένα, TB: ισχυρά δεσμευμένα (Μπαντή Δ et al., 2015).....	47
Εικόνα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση της ενοποιημένης θεωρίας των EPS (Laspidou et al., τροποποιημένο).....	48
Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος AnMBR με δυναμική μεμβράνη (DM) (Alibardi et al., 2016, τροποποιημένο).....	56
Εικόνα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση των οδών βιολογικής παραγωγής υδρογόνου. (α) βιοφωτόλυση, (β) φωτοσυνθετική ζύμωση, (γ) DF (‘σκοτεινή’ ζύμωση) (Sun et al., 2019).....	60
Εικόνα 2.14: Βασική αρχή σκοτεινής ζύμωσης (Hallenbeck et al., 2002).....	62
Εικόνα 2.15: Μεταβολική οδός παραγωγής υδρογόνου (Ergal et al., 2018).....	64
Εικόνα 2.16: Απόδοση απομάκρυνσης COD και συγκέντρωση COD σε συστήματα με προσθήκη Fe ⁰ (Wu et al., 2015).....	68
Εικόνα 2.17: Επίδραση των αναχαιτιστικών ουσιών στη διαδικασία του αναερόβιου μεταβολισμού (Liu et al, 2011).....	71
Εικόνα 3.1: Πιλοτικός αντιδραστήρας AnMBR, ΕΥΔΑΠ Μεταμόρφωσης.....	82
Εικόνα 3.2: Εργαστηριακή διάταξη πρώτης περιόδου (ημέρες 1-14).....	85
Εικόνα 3.3: Εργαστηριακή διάταξη κατά το τέλος της περιόδου εκκίνησης.....	86
Εικόνα 3.4: Εργαστηριακή διάταξη δεύτερης περιόδου λειτουργίας.....	87
Εικόνα 3.5: Φορητό pHμετρο.....	94
Εικόνα 3.6: Ο φούρνος για την ξήρανση στους 103°C.....	96
Εικόνα 3.7: Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD.....	99
Εικόνα 4.1: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 1.....	168

Εικόνα 4.2: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 2	168
Εικόνα 4.3: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 3	169
Εικόνα 4.4: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 4	169
Εικόνα 4.5: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 5	170

Πίνακας Βασικών Συμβόλων

AnMBR	αναερόβιος αντιδραστήρας με μεμβράνες (Anaerobic Membrane BioReactor)
COD	Chemical Oxygen Demand (Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο)
EPS	εξωκυτταρικά πολυμερή (Extracellular Polymeric Substances)
FeCl ₃ 6H ₂ O	χλωριούχος σίδηρος ένυδρος
HRT	υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time)
k _H	θερμοκρασιακός συντελεστής Henry για τη διαλυτότητα του μεθανίου
LMH	μονάδα μέτρησης της ροής διήθησης, ίση με L/(m ³ -h)
MLSS	αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Suspended Solids)
NH ₄ -N	αμμωνιακό άζωτο
ORP	δυναμικό οξειδοαναγωγής (Oxidation Reduction Potential ή redox)
PA	μερική αλκαλικότητα (Partial Alkalinity)
PO ₄ -P	ορθοφωσφορικά σε όρους φωσφόρου
Q	παροχή λυμάτων
SMP	διαλυτά μικροβιακά προϊόντα (Soluble Microbial Products)
SO ₄ ²⁻	θειικά ιόντα
SRBs	μικροοργανισμοί αναγωγής θεικών (Sulfate Reducing Bacteria)
SRT	χρόνος παραμονής στερεών (Solids Retention Time)
TA	ολική αλκαλικότητα (Total Alkalinity)
TMP	διαμεμβρανική πίεση (Trans Membrane Pressure)
TSS	ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids)
VFAs	πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids)
VSS	πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids)
Y _{CH₄}	συντελεστής παραγωγής μεθανίου
ΔG ₀ '	ελεύθερη ενέργεια Gibbs για πρότυπες συνθήκες και pH=7.0
ε	ποσοστό απομάκρυνσης COD

Πίνακας περιεχομένων

1	Εισαγωγή	1
1.1	Γενικά.....	1
1.2	Σκοπός εργασίας	3
1.3	Αντικείμενο εργασίας.....	3
1.4	Διάρθρωση της εργασίας.....	4
2	Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	6
2.1	Διεργασία Αναερόβιας Επεξεργασίας.....	6
2.1.1	Περιγραφή διαδικασίας.....	6
2.1.2	Μικροβιολογία και βιοχημεία των αναερόβιων διεργασιών	8
2.1.3	Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις αναερόβιες διεργασίες	11
2.1.4	Λειτουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία	12
2.1.5	Οφέλη αναερόβιας επεξεργασίας σε σύγκριση με την αερόβια επεξεργασία	13
2.1.6	Μειονεκτήματα αναερόβιας επεξεργασίας.....	15
2.1.7	Αντιδραστήρες αναερόβιας επεξεργασίας.....	16
2.2	Αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (AnMBR).....	22
2.2.1	Εισαγωγή	23
2.2.2	Περιγραφή λειτουργίας.....	24
2.2.3	Παράμετροι και συνθήκες λειτουργίας.....	25
2.2.4	Είδη αναερόβιων αντιδραστήρων με μεμβράνες.....	31
2.2.5	Πλεονεκτήματα αναερόβιων βιοαντιδραστήρων με μεμβράνες.....	36
2.2.6	Μειονεκτήματα αναερόβιων βιοαντιδραστήρων με μεμβράνες.....	37
2.2.7	Έμφραξη μεμβρανών	40
2.2.8	Εξωκυτταρικά πολυμερή	46
2.2.9	Οικονομικά στοιχεία AnMBR	50
2.2.10	Σύγκριση με αερόβιο MBR.....	52
2.2.11	Προκλήσεις και μελλοντικές εφαρμογές του AnMBR.....	53
2.3	Παραγωγή υδρογόνου	57
2.3.1	Επιλογή H ₂	58
2.3.2	Μηχανισμοί παραγωγής υδρογόνου	60
2.3.3	Περιγραφή σκοτεινής ζύμωσης (dark fermentation)	62
2.3.4	Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή υδρογόνου.....	64
2.3.5	Περιγραφή πρόσθετων για παραγωγή υδρογόνου	67

2.3.6	Σύγκριση δυνατότητας παραγωγής H ₂	72
2.3.7	Επιλογή ιόντων σιδήρου για τη βελτιστοποίηση της υδρογονοπαραγωγής	76
2.3.8	Επιλογή τρισθενούς σιδήρου	77
2.3.9	Μελλοντικές εξελίξεις	80
3	Πειραματικό πρωτόκολλο	82
3.1	Περιγραφή πιλοτικού συστήματος	82
3.2	Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης	84
3.2.1	1 ^η περίοδος πειραμάτων	84
3.2.2	2 ^η περίοδος πειραμάτων	86
3.3	Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	89
3.4	Μεθοδολογία αφαίρεσης υπερκειμένου	91
3.5	Υπολογισμός δόσης σιδήρου ως FeCl ₃	92
3.6	Αναλυτική περιγραφή μεθόδων	93
3.6.1	Μέτρηση pH και θερμοκρασίας	93
3.6.2	Μέτρηση βιοαερίου	94
3.6.3	Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TSS & VSS)	95
3.6.4	Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)	96
3.6.5	Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD)	97
3.6.6	Μέτρηση θειούχων	99
3.6.7	Fish	100
3.6.8	Μέτρηση αλκαλικότητας	101
3.6.9	Μέτρηση σιδήρου	102
3.6.10	Βοηθητικές μετρήσεις	105
3.7	Ισοζύγιο COD και απόδοση του συστήματος	106
3.8	Αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου	109
4	Παρουσίαση Αποτελεσμάτων	111
4.1	Εκκίνηση συστήματος	112
4.1.1	pH	113
4.1.2	Διαλυτό COD και COD των πτητικών λιπαρών οξέων	114
4.1.3	Θειούχα	115
4.1.4	Διαλυτός σίδηρος	116
4.1.5	Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά	117
4.2	Δεύτερη περίοδος λειτουργίας	120
4.2.1	pH και θερμοκρασία	121

4.2.2	Διαλυτό COD και COD των πτητικών λιπαρών οξέων.....	123
4.2.3	Ολικά και πτητικά Στερεά	125
4.2.4	Βιοαέριο	127
4.2.5	Συγκέντρωση Σιδήρου	131
4.2.6	Οργανική Φόρτιση.....	133
4.2.7	Φόρτιση σιδήρου	134
4.2.8	Θειούχα.....	135
4.3	Βοηθητικές μετρήσεις	137
4.3.1	Αλκαλικότητα	137
4.3.2	Θειικά.....	138
4.3.3	Αμμωνιακό άζωτο.....	139
4.3.4	Ορθοφωσφορικά	139
4.3.5	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP)	141
4.4	Συγκριτική αξιολόγηση πειραμάτων.....	141
4.4.1	Εκκίνηση συστήματος	142
4.4.2	Δεύτερη περίοδος λειτουργίας.....	149
4.5	Απόδοση συστήματος ως προς COD.....	162
4.6	Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου.....	164
4.7	Μέθοδος FISH.....	167
5	Συμπεράσματα	171
	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	174
6	Βιβλιογραφία	176
6.1	Ελληνικές βιβλιογραφικές αναφορές.....	176
6.2	Διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές	176
6.3	Ιστοσελίδες.....	184
7	Παράρτημα.....	185
7.1	Ισοζύγιο COD και παραγωγή μεθανίου	185
7.2	Υπολογισμός συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)	186
7.3	Αποτελέσματα μετρήσεων	190
7.3.1	Εκκίνηση συστήματος	190
7.3.2	Δεύτερη περίοδος λειτουργίας.....	195

1 Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Στις περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες τα λύματα είναι χαμηλού οργανικού φορτίου παρά τις προσπάθειες μείωσης στην κατανάλωση του νερού. Στη σύγχρονη εποχή, είναι επιτακτική η ανάγκη για τη λειτουργία συστημάτων επεξεργασίας των λυμάτων με μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής (HRT) ώστε τα κόστη λειτουργίας και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις να ελαχιστοποιούνται. Η μέση θερμοκρασία της Ελλάδας είναι 15.40 °C (EMY). Δεδομένου ότι η κοινή αντίληψη είναι ότι οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες πρέπει να θερμαίνονται σε μεσοφιλικές (30-40°C) ή θερμοφιλικές (50-60°C) θερμοκρασίες για να είναι αποδοτικοί, είναι αναμενόμενη η προτίμηση αερόβιων συστημάτων για την επεξεργασία τυπικών αστικών λυμάτων σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Σε αναερόβια συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, COD εισόδου μικρότερο του 1 g/L οδηγεί σε μικρή παραγωγή βιοαερίου. Στους 15°C, τα επίπεδα του COD στην είσοδο πρέπει να ξεπερνούν τα 4-5g/L ώστε να παράγεται αρκετό βιοαέριο για τη θέρμανση του αντιδραστήρα στους 35 °C. (Martin et al., 2011) Επομένως, η λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας είναι οικονομικά και ενεργειακά βιώσιμη μόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

Επίσης, οι μικροί ρυθμοί ανάπτυξης των αναερόβιων μικροοργανισμών απαιτούν μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών SRT για την ικανοποιητική απομάκρυνση οργανικού φορτίου. Η ταυτόχρονη ανάγκη για μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών και ταυτόχρονα συμφέρον σχεδιασμό αντιδραστήρα προκαλεί την ανάγκη διαχωρισμού των HRT και SRT στα αναερόβια συστήματα. Η ανάγκη αυτή γίνεται πιο επιτακτική κατά τη λειτουργία συστημάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες για τις οποίες η ανάπτυξη βιομάζας γίνεται σε ακόμα πιο χαμηλούς ρυθμούς και υπάρχει κίνδυνος έκπλυσης (wash-out) των μικροοργανισμών (Lettinga et al., 2001).

Οι ενεργειακές απαιτήσεις των αερόβιων διεργασιών είναι σημαντικά μεγαλύτερες από την ανακτώμενη ενέργεια μέσω του βιοαερίου (Foley Foley et al., 2010). Μέχρι τώρα η ανάκτηση γινόταν μόνο από την παραγωγή βιοαερίου (μεθανίου) κατά την αναερόβια χώνευση και από την παραγωγή λάσπης σε τυπικά αερόβια συστήματα (π.χ. συστήματα ενεργού ιλύος). Ωστόσο, αυτό

οδηγεί σε απώλεια του οργανικού άνθρακα κατά 45%, καθώς αυτός οξειδώνεται σε CO₂ και διαφεύγει στην ατμόσφαιρα.

Επομένως, η αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων μπορεί να οδηγήσει σε λειτουργία με μηδενική κατανάλωση ενέργειας (net energy), μειώνοντας τα κόστη λειτουργίας και ελαχιστοποιώντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της επεξεργασίας λυμάτων (van Haandel et al., 2006). Συγκρινόμενα με τα αερόβια συστήματα, τα αναερόβια συστήματα μπορούν να οδηγήσουν δυνητικά στην μετατροπή όλου του βιοδιασπάσιμου κλάσματος του COD των λυμάτων σε βιοαέριο, χωρίς να έχουν μεγάλη παραγωγή ιλύος και προφανώς χωρίς να έχουν απαίτηση οξυγόνου.

Άρα, η εφαρμογή αναερόβιας τεχνολογίας παρουσιάζει:

- Μικρή παραγωγή ιλύος εξαιτίας του μικρού ρυθμού παραγωγής βιομάζας από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς
- Μικρή κατανάλωση ενέργειας λόγω της μηδενικής απαίτησης σε αερισμό
- Ανάκτηση ενέργειας από το παραγόμενο βιοαέριο

Ταυτόχρονα με την ανάπτυξη των αναερόβιων αντιδραστήρων, οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBR) έχουν αυξήσει τη δυναμικότητά τους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμα και σε μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ). Το μεγαλύτερο πρόβλημα των αερόβιων αντιδραστήρων με μεμβράνες είναι η αυξημένη απαίτηση αερισμού των μεμβρανών για την απομάκρυνση του οργανικού υλικού και άλλων ρυπαντών.

Σε αυτές τις συνθήκες και απαιτήσεις, οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (AnMBR) θεωρούνται ως η μέθοδος που συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των αναερόβιων συνθηκών με την επεξεργασία με μεμβράνες. Η λειτουργία τους μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη συγκράτηση της βιομάζας με υψηλούς χρόνους παραμονής στερεών (SRT) και θερμοκρασίες περιβάλλοντος, χωρίς να απαιτούνται μεγάλοι αντιδραστήρες και χωρίς να μειώνεται η ποιότητα της εξόδου (διηθήματος). Επίσης, η λειτουργία των AnMBR προσφέρει τις δυνατότητες για μηδενική κατανάλωση ενέργειας και έχει μικρότερο αποτύπωμα από τα τυπικά συστήματα ενεργού ιλύος.

1.2 Σκοπός εργασίας

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης διαφορετικών δόσεων τριχλωριούχου σιδήρου στη συμπεριφορά των αντιδραστήρων, τόσο σε ότι αφορά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου όσο και στη μεταβολή των χαρακτηριστικών του ανάμικτου υγρού και την πιθανή παραγωγή αερίου υδρογόνου. Για το σκοπό αυτό τέθηκαν σε λειτουργία 5 αντιδραστήρες εκ των οποίων οι τρεις τροφοδοτούνταν με διαφορετική δόση σιδήρου και χρόνο παραμονής στερεών καθώς και δύο συστήματα ελέγχου.

1.3 Αντικείμενο εργασίας

Το πειραματικό μέρος της εργασίας αφορούσε τη λειτουργία πέντε αντιδραστήρων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εκ των οποίων οι δύο ήταν συστήματα ελέγχου. Στους αντιδραστήρες προστέθηκε διαφορετική δόση σιδήρου (αναλογική με την απαιτούμενη στοιχειομετρική) και ελέγχθηκε η λειτουργία τους σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής στερεών SRT. Ο αρχικός εμβολιασμός έγινε με βιομάζα προερχόμενη από αντιδραστήρα AnMBR και η τροφοδοσία τους γινόταν με προεπεξεργασμένα αστικά λύματα. Οι αντιδραστήρες λειτουργούσαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι αντιδραστήρες δέχονταν, εκτός από τα λύματα, την τροφοδοσία με οξικό νάτριο ώστε να υποβοηθάται η λειτουργία τους σε συγκέντρωση κατάλληλη ώστε να πραγματοποιείται η αναγωγή του προστιθέμενου σιδήρου και να επιταχύνεται η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.

Κατά την εκκίνηση του συστήματος, λειτούργησαν 5 αντιδραστήρες, εκ των οποίων οι 3 δέχονταν κλάσμα της στοιχειομετρικής δόσης σιδήρου όπως αναλύεται στο κεφάλαιο 3.5. Ο 1^{ος} αντιδραστήρας ήταν αντιδραστήρας ελέγχου με SRT=40d και ο 5^{ος} αντιδραστήρας αποτελούνταν από αποστειρωμένη βιομάζα έτσι ώστε να μελετηθεί η προσθήκη οξικού μαζί με την προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου. Η περίοδος εκκίνησης του συστήματος διήρκεσε περίπου έναν μήνα.

Στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του συστήματος, ο αυτόκαυστος αντιδραστήρας αντικαταστάθηκε με αντιδραστήρα ελέγχου ο οποίος εμβολιάστηκε με βιομάζα προερχόμενη

από AnMBR. Έτσι, οι αντιδραστήρες (1) και (5) αποτέλεσαν τους αντιδραστήρες ελέγχου, λειτουργώντας με SRT 40 d και 20 d αντίστοιχα.

Ο αντιδραστήρας (2) τροφοδοτούνταν με δόση τριχλωριούχου σιδήρου ίση με το $\frac{1}{2}$ της στοιχειομετρικής και χρόνο παραμονής SRT=40 d, όπως υπολογίζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.5 και υπολογίζεται από την εξίσωση $CH_3COO^- + 3H_2O + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+ + HCO_3^- + CO_2 + 3H_2$ (2.24).

Ο αντιδραστήρας (3) τροφοδοτούνταν με δόση ίση με το $\frac{1}{2}$ της απαιτούμενης στοιχειομετρικής δόσης τριχλωριούχου σιδήρου και είχε χρόνο παραμονής SRT=20d.

Ο αντιδραστήρας (4) τροφοδοτούνταν με δόση ίση με το $\frac{1}{4}$ της απαιτούμενης στοιχειομετρικής δόσης σιδήρου και είχε χρόνο παραμονής SRT=40d.

Η απόδοση του συστήματος ελέγχθηκε με βάση την συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), την παραγωγή βιοαερίου, την συγκέντρωση των στερεών TSS και VSS καθώς και την συγκέντρωση του διαλυτού και ολικού σιδήρου. Η εύρυθμη λειτουργία του συστήματος αξιολογήθηκε με βάση τη σταθερότητα της θερμοκρασίας και του pH, και της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων.

1.4 Διάρθρωση της εργασίας

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει εκτός από την εισαγωγή, άλλα τέσσερα κεφάλαια, τη βιβλιογραφία και τα παραρτήματα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο πραγματοποιείται η βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις αναερόβιες διεργασίες. Ειδικότερα, αναλύονται οι βασικές αρχές και η μικροβιολογία των αναερόβιων διεργασιών, οι παράγοντες που τις επηρεάζουν και τα οφέλη της αναερόβια επεξεργασία. Έπειτα, περιγράφεται η λειτουργία, τα είδη και τα κυριότερα οφέλη και θέματα των αναερόβιων αντιδραστήρων με μεμβράνες. Στη συνέχεια, αναλύεται η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου από την επεξεργασία λυμάτων, οι μηχανισμοί με τους οποίους γίνεται καθώς και η επιλογή της λειτουργίας των αντιδραστήρων με προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται οι εργαστηριακές μέθοδοι και τα πρωτόκολλα που εφαρμόστηκαν, το χρονοδιάγραμμα των εργασιών καθώς και οι μέθοδοι των εργαστηριακών αναλύσεων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων.

Στη συνέχεια συγκρίνονται τα αποτελέσματα των συστημάτων με έμφαση στην απόδοση του κάθε αντιδραστήρα, την απομάκρυνση οργανικού φορτίου και την παραγωγή μεθανίου (και βιοαερίου) από τον κάθε αντιδραστήρα.

Τέλος, μετά τις βιβλιογραφικές αναφορές παρατίθενται στο παράρτημα αναλυτικά σε πινακοποιημένη μορφή τα αποτελέσματα των μετρήσεων, η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της απόδοσης του συστήματος και η μέθοδος υπολογισμού των πτητικών λιπαρών οξέων σε όρους COD.

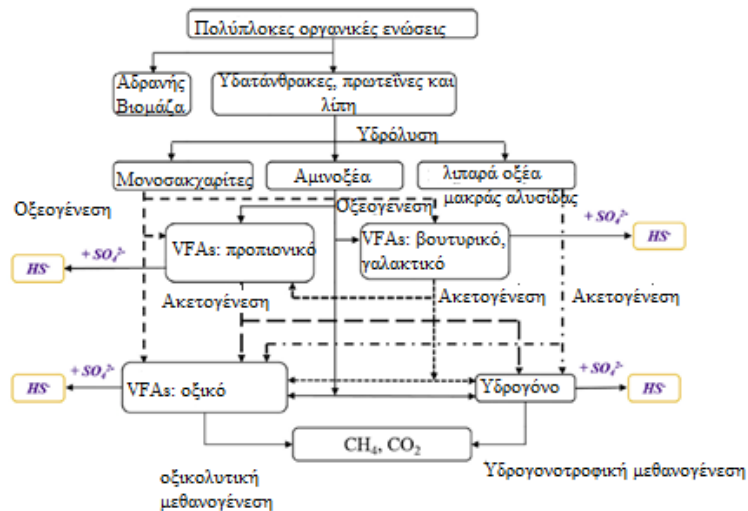
2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Διεργασία Αναερόβιας Επεξεργασίας

Οι αναερόβιες διεργασίες ορίζονται ως οι διεργασίες στις οποίες απουσιάζουν αποδέκτες ηλεκτρονίων (τόσο το οξυγόνο όσο και νιτρικό άζωτο). Οι διεργασίες αυτές διενεργούνται από ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών, οι οποίοι υπό φυσιολογικές συνθήκες, ζουν σε συμβιωτικές σχέσεις. Στόχος τους είναι η αποδόμηση των μεγαλομοριακών ενώσεων και η διαλυτοποίησή τους σε αξιοποιήσιμα προϊόντα.

Η πλειονότητα των βακτηρίων που συμμετέχουν στις αναερόβιες διεργασίες είναι αυστηρώς αναερόβια και επομένως δεν μπορούν να επιζήσουν σε συνθήκες όπου υπάρχει οξυγόνο. (Henze M. et al., 2000)

2.1.1 Περιγραφή διαδικασίας



Εικόνα 2.1: Στάδια αναερόβιας διεργασίας και επίδραση των αναγωγών θεικών (Robles A. et al., τροποποιημένο)

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 2.1, η διαδικασία ξεκινάει από τα βακτήρια που είναι υπεύθυνα για την υδρόλυση/ ζύμωση των μεγαλομοριακών ενώσεων. Με τη δράση των ενζύμων τους, οι αρχικές πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και τα αιωρούμενα στερεά που βρίσκονται στα λύματα αποδομούνται σε μονομερείς ενώσεις (σάκχαρα, αμινοξέα, λιπαρά οξέα και αλκοόλες).

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η περαιτέρω ζύμωση των μονομερών οργανικών ενώσεων από βακτήρια που χαρακτηρίζονται ως επαμφοτερίζοντα (facultative) ή αυστηρά (obligate) αναερόβια βακτήρια (Metcalf and Eddy , 2014). Στα μη μεθανογόνα βακτήρια που έχουν απομονωθεί από αναερόβιους χωνευτές συγκαταλέγονται τα *Peptococcus anaerobes*, *Lactobacillus*, *Staphylococcus* και *Escherichia coli*. Η δράση αυτών των βακτηρίων οδηγεί στην παραγωγή μίας μεγάλης ποικιλίας προϊόντων (οξικό, βουτυρικό, προπιονικό οξύ), με βασικότερο το οξικό οξύ. Το στάδιο αυτό ονομάζεται οξεογένεση.

Τα προϊόντα από τη διαδικασία της οξεογένεσης οξειδώνονται περαιτέρω σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα στη διαδικασία της οξικογένεσης. Το στάδιο αυτό ελέγχεται κατά βάση από τη λειτουργία των αυστηρά υδρογονοπαραγωγών ακετογόνων (obligate hydrogen producing acetogens- OHPA). Υπό κανονικές συνθήκες, η οξείδωση των υποστρωμάτων (-προϊόντων της οξεογένεσης), όπως είναι το βουτυρικό οξύ, το προπιονικό οξύ και η αιθανόλη, σε οξικό οξύ, υδρογόνο ή/και μεθανικό οξύ ή σε υδρογόνο/μεθανικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα, είναι μία ενδόθερμη αντίδραση (π.χ. η ελεύθερη ενέργεια για την οξείδωση του προπιονικού οξέος είναι $\Delta G_o' = +76.1$ kJ/αντίδραση). Επομένως, οι αντιδράσεις αυτές δεν είναι θερμοδυναμικά δυνατές να πραγματοποιηθούν. Η δυνατότητα να γίνουν προέρχεται από την ταυτόχρονη και συμβιωτική δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών που χρησιμοποιούν υδρογόνο (hydrogen-utilizing methanogens). Με αυτό τον τρόπο, μειώνεται η μερική πίεση του υδρογόνου και η παραπάνω αντίδραση οξείδωσης γίνεται εξώθερμη (στο ίδιο παράδειγμα, με τη δράση των μεθανογόνων η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης γίνεται $\Delta G_o' = -25.6$ kJ/αντίδραση). Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η ανάπτυξη των βακτηρίων OHPA μπορεί να γίνει μόνο με τη συμβιωτική ανάπτυξη των μεθανογόνων βακτηρίων που χρησιμοποιούν ως πηγή το υδρογόνο, τους αναγωγείς θεικών (SRB- Sulphate reducing bacteria) καθώς και τους ομοακετογόνους, ώστε να διευκολύνεται η μεταφορά υδρογόνου ανάμεσα στα διαφορετικά είδη και να είναι δυνατή η παραγωγή ενέργειας από τις διάφορες αντιδράσεις στη φάση της

οξικογένεσης (Schink , 1992, Li et al., 1994). Η δράση των ΟΗΡΑ χαρακτηρίζεται ως ο σύνδεσμος μεταξύ της αρχικής ζύμωσης και της τελικής παραγωγής μεθανίου.

Το τελικό στάδιο στον αναερόβιο μεταβολισμό είναι η μεθανογένεση. Οι μεθανογόνοι είναι αυστηρά αναερόβια Αρχαία. Τα πρωταρχικά είδη αυτών των μικροοργανισμών είναι ραβδωτά (Methanobacterium, Methanobacillus) και σφαιρικά (Methanococcus, Methanosarcina). Έχουν πολύ αργό ρυθμό ανάπτυξης με αποτέλεσμα ο μεταβολισμός τους να είναι ο περιοριστικός παράγοντας στην αναερόβια επεξεργασία οργανικών λυμάτων. Η σταθεροποίηση της ιλύος ή των λυμάτων πραγματοποιείται με την παραγωγή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα.

2.1.2 Μικροβιολογία και βιοχημεία των αναερόβιων διεργασιών

Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος στις παραπάνω αντιδράσεις χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

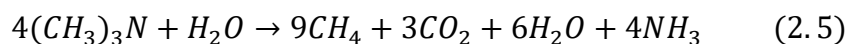
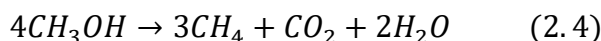
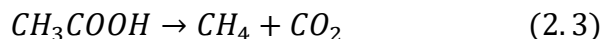
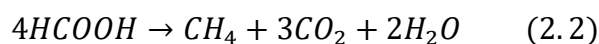
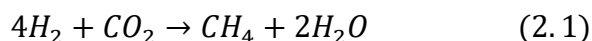
- βακτήρια ζύμωσης,
- οξεογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο,
- οξεογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο,
- μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα,
- ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιήσουν ένα περιορισμένο αριθμό υποστρωμάτων για τη δημιουργία του μεθανίου, που είναι και το ζητούμενο της όλης διαδικασίας. Τα γνωστά υποστρώματα που χρησιμοποιούνται από τους μεθανογόνους είναι: $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, φορμικό οξύ, οξικό, μεθανόλη, (τρι)μεθυλαμίνες και μονοξείδιο του άνθρακα. Οι πιο σημαντικοί μεθανογόνοι μικροοργανισμοί μπορούν να υποδιαιρεθούν στις εξής κατηγορίες:

- i. υδρογονογενοφιλικά ή υδρογονοτροφικά βακτήρια. Τα βακτήρια αυτά χρησιμοποιούν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα για να παράξουν μεθάνιο
- ii. ακετοκλαστικά ή ακετοτροφικά βακτήρια. Οι μικροοργανισμοί αυτοί παράγουν μεθάνιο από την αποκαρβοξυλίωση του οξικού οξέος.

Οι ακετοκλαστικοί μεθανογόνοι θεωρούνται οι πιο σημαντικοί από όλους τους μεθανογόνους γιατί μέσω αυτών παράγεται το 70% του μεθανίου σε αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων (Lettinga 1995).

Οι τυπικές αντιδράσεις παρουσιάζονται εν συντομία ακολούθως:



Μία ακόμη ομάδα μικροοργανισμών που επηρεάζουν τη διεργασία είναι οι αναγωγείς θεικών (SRBs). Οι SRBs είναι μία ομάδα αυστηρά αναερόβιων βακτηρίων που έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν το θεικό ανιόν (SO_4^{2-}) σαν τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων για την οξείδωση τόσο του μοριακού υδρογόνου καθώς όσο και ενός μεγάλου εύρους οργανικών ουσιών. Ωστόσο, πολλά είδη SRBs έχουν τη δυνατότητα να αναπτύσσονται και στην απουσία θεικών μέσω της οξεογένεσης. Επομένως, είναι αισθητοί και σε αναερόβιους αντιδραστήρες με μικρή συγκέντρωση θεικών.

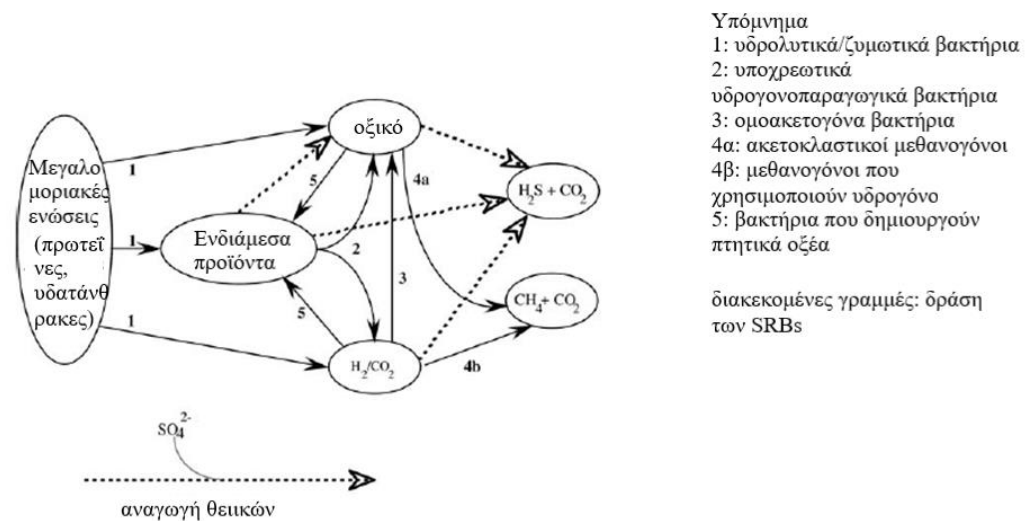
Τα προβλήματα που σχετίζονται με την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων πλούσιων σε θειικά απορρέουν από τη δυνατότητα των SRBs να χρησιμοποιούν ένα μεγάλο εύρος υποστρωμάτων για την αναγωγή των θεικών. Επομένως, οι SRBs ανταγωνίζονται τα υπόλοιπα βακτήρια που σχετίζονται με τη διεργασία, οδηγώντας στην παραγωγή υδρόθειου (H_2S) αντί για το επιθυμητό μεθάνιο.

Τα αποτελέσματα της δράσης των SRBs περιλαμβάνουν:

- i. Τη μείωση στην παραγωγή μεθανίου, επειδή ένα μέρος του εισερχόμενου COD (περίπου 2 kg COD/kg SO_4 -S) καταναλώνεται από τους SRBs (Ferrer et al.,2015)
- ii. Την αναχαιτιστική δράση που έχει το υδρόθειο στα υπόλοιπα βακτήρια (το υδρόθειο είναι τοξικό στα αναερόβια βακτήρια), με αποτέλεσμα τη μειωμένη απόδοση του αναερόβιου αντιδραστήρα

- iii. τη μείωση της ποιότητας του παραγόμενου βιοαερίου καθώς ένα μέρος του H_2S που παράγεται καταλήγει στο βιοαέριο
- iv. Την οσμή, διάβρωση των αγωγών, αντλιών κλπ αλλά και την ανάγκη μετέπειτα επεξεργασίας του παραγόμενου βιοαερίου και εκροής ώστε να ανταποκρίνονται στη νομοθεσία (Rinzema , 1998). Αυτό οδηγεί σε αυξημένα κόστη συντήρησης και λειτουργίας, καθώς και στην ανάγκη χρήσης οξυγόνου για την οξείδωση του H_2S .

Στη συνέχεια παρουσιάζεται γραφικά η διαδικασία του αναερόβιου μεταβολισμού:



Εικόνα 2.2: Ροή άνθρακα στις αναερόβιες διεργασίες και δράση των SRBs (O’Flaherty et al., τροποποιημένο)

Επίσης, οι δράσεις των σημαντικότερων ομάδων μικροοργανισμών μπορούν να συνοψιστούν στον Πίνακα 2.1, που αναπαριστά τη δράση των ΟΗΡΑ, μεθανογόνων και SRBs καθώς και την ελεύθερη ενέργεια της κάθε αντίδρασης:

Πίνακας 2.1: Αντιδράσεις παραγωγής οξέων, μεθανίου και αναγωγήςθειικών κατά την αναερόβια βιοαποδόμηση της ύλης (Thauer et al., 1993; Τροποποιημένο)

Είδος αντίδρασης	ΔG°
Συντροφικές	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$	+76.1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48.3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9.6
Αντιδράσεις δημιουργίας μεθανίου	
$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-33.9
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31.0
Αντιδράσεις αναγωγήςθειικών	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3/4\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-37.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 1/2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 1/2\text{HS}^- + 1/2\text{H}^+$	-27.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1/2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 1/2\text{HS}^- + 1/2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-66.4
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-38.1
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$	-47.6

Άλλα βακτήρια που βρίσκονται σε αναερόβιους αντιδραστήρες μπορούν να λειτουργήσουν σαν συνθέτες λιπαρών οξέων. Αυτοί οι μικροοργανισμοί ανήκουν στο γένος Clostridia, παράγουν κυρίως οξικό οξύ και αιθανόλη όταν η μερική πίεση του υδρογόνου είναι αυξημένη και επομένως αντιστρέφουν τη δράση των συμβιωτικών βακτηρίων. Η ύπαρξή τους συνδέεται με την καλή λειτουργία των αντιδραστήρων όταν ζητούμενη είναι η παραγωγή υδρογόνου.

Επιπλέον, σε μία μελέτη (Imachi et al., 2000), παρατηρήθηκε ότι ένα είδος συμβιωτικού μικροοργανισμού, υπεύθυνο για την οξείδωση του προπιονικού οξέος σχημάτιζε μικρο-αποικίες που ήταν περικυκλωμένες από υδρογονοτροφικούς μεθανογόνους μικροοργανισμούς, και η εγγύτητά τους ήταν τέτοια ώστε να μεταφέρεται το υδρογόνο ανάμεσα στα είδη και η κανονικά ενδόθερμη αντίδραση οξείδωσης του προπιονικού να γίνεται ενεργειακά πιθανή.

2.1.3 Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις αναερόβιες διεργασίες

Για τη διατήρηση της διεργασίας, οι μεθανογόνοι καθώς και οι μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί θα πρέπει να βρίσκονται σε μία κατάσταση δυναμικής ισορροπίας. Για τη διατήρηση αυτής της ισορροπίας, είναι αναγκαία η απουσία διαλυμένου οξυγόνου και τοξικών ουσιών (βαρέα μέταλλα και σουλφίδια). Το pH θα πρέπει να διακυμαίνεται από 6.6 έως 7.6. Είναι επίσης απαραίτητο να διασφαλίζεται ότι η αλκαλικότητα μέσα στον αντιδραστήρα είναι τέτοια ώστε το pH να μην πέφτει κάτω από 6.2, διότι τότε τα μεθανογόνα βακτήρια δε θα μπορούν να λειτουργήσουν (Ανδρεαδάκης Α., 2015). Η αλκαλικότητα σε κανονικές συνθήκες

λειτουργίας έχει εύρος 1000-5000 mg/L και τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) είναι κάτω από 250 mg/L. Επιπλέον, είναι απαραίτητη η ύπαρξη θρεπτικών (N,P) (nutrients), και κυρίως αζώτου και φωσφόρου για τη διασφάλιση της ανάπτυξης των οργανισμών. Η θερμοκρασία είναι άλλος ένας σημαντικός περιβαλλοντικός παράγοντας. Τα βέλτιστα θερμοκρασιακά εύρη είναι το μεσοφιλικό, από 30-38 °C και το θερμοφιλικό από 49-57 °C για την ομάδα των μεθανογόνων. (Metcalf and Eddy 2014). Σημειώνεται ότι οι υπόλοιπες ομάδες (OHPA, SRBs κλπ) δεν έχουν την ίδια ευαισθησία με τους μεθανογόνους στο pH και τη θερμοκρασία.

Η μείωση της θερμοκρασίας, ενώ μειώνει τη μέγιστη ειδική ταχύτητα και τη δυνατότητα χρήσης των υποστρωμάτων, μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αυξημένη παραγωγή βιομάζας για την ομάδα των μεθανογόνων (Lin et al., 1987) ή για την οξεογενή ομάδα (van Lier et al., 1997). Η επίδραση της θερμοκρασίας στην οξείδωση των υποστρωμάτων έχει περιγραφεί μαθηματικά (Pavlostathis and Giraldo, 1991), όμως είναι δύσκολη η απομόνωση μίας εξίσωσης που να εφαρμόζεται καθολικά σε όλες τις μικροβιακές ομάδες.

2.1.4 Λειτουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία

Για τη σωστή απόδοση των αναερόβιων διεργασιών είναι απαραίτητη αρχικά η κατανόηση των λειτουργικών παραγόντων που τις επηρεάζουν, ώστε να μπορεί να πραγματοποιείται με επιτυχία ο έλεγχος της διαδικασίας, να αντιμετωπίζονται τυχόν προβλήματα και η απόδοση διατηρείται σε ικανοποιητικά επίπεδα. Οι βασικότεροι λειτουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση στην αναερόβια διεργασία απεικονίζονται στον Πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.2: Βασικοί λόγοι που επηρεάζουν τις αναερόβιες διεργασίες

Λόγος	Σημασία	Χαρακτηριστικές τιμές /όρια
VSS/TSS	καταδεικνύει την ποικιλία βακτηρίων και την βιοαποικοδομησιμότητα. Μία σταθερή τιμή δείχνει σταθερότητα στην παραγόμενη ιλύ.	0.4 για το start-up, >0.7-0.85: προκαλούν κροκίδωση
COD _s /VSS	αναπαριστά το ποσοστό εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής	-
COD _s /TSS	αναπαριστά την ύπαρξη εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής. αύξησή του οδηγεί σε μείωση του απαιτούμενου υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT)	-
COD _p /VSS	καταδεικνύει το περιεχόμενο σε λιπίδια	-

Λόγος	Σημασία	Χαρακτηριστικές τιμές /όρια
TSS/COD	η αύξησή του οδηγεί σε κροκίδωση και σε κακή απόδοση του αντιδραστήρα	-
COD/N/P	αναπαριστά την επάρκεια σε θρεπτικά	τουλάχιστον 300:5:1 για αποδοτικό start-up
C/N/P	αναπαριστά την επάρκεια σε θρεπτικά	$\geq 400:5:1$
COD/N	αναπαριστά την επάρκεια σε άζωτο	≥ 70
COD/P	αναπαριστά την επάρκεια σε φώσφορο	≥ 350
COD/SO ₄	μικρή τιμή του λόγου οδηγεί σε κακή απόδοση του αντιδραστήρα, οσμές, διάβρωση και επιδείνωση στην ποσότητα και την ποιότητα του παραγόμενου βιοαερίου	≥ 10
VFAs/αλκαλικότητα	καταδεικνύει την σταθερότητα του αντιδραστήρα	≤ 0.4
οξεοπαραγωγοί/μεθανογόνοι	η αύξηση του λόγου σημαίνει τη συσσώρευση οξέων στον αντιδραστήρα αλλά παράλληλη βελτίωση της υδρόλυσης	-
προπιονικό οξύ/οξικό οξύ	η αύξηση του λόγου σημαίνει ότι δεν υπάρχει η επιζητούμενη ισορροπία στον αντιδραστήρα	≤ 1.4

2.1.5 Οφέλη αναερόβιας επεξεργασίας σε σύγκριση με την αερόβια επεξεργασία

Τα πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας των λυμάτων είναι πολλαπλά για την παραγωγή ιλύος, το ενεργειακό ισοζύγιο των εγκαταστάσεων, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς και την οικονομική λειτουργία της εγκατάστασης.

Παραγωγή βιομάζας και ροή άνθρακα

Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες οδηγούν σε μικρότερη παραγωγή βιομάζας λόγω των μικρότερων ρυθμών ανάπτυξης που παρατηρούνται. Ενδεικτικά, 1 mol γλυκόζης σαν τροφή σε αερόβιες συνθήκες δίνει 2400kJ τροφής σε έναν μικροοργανισμό (Lettinga et al., 1999, 2001). Στον αντίποδα, 1 mol γλυκόζης υπό αναερόβιες συνθήκες προσδίδει μόλις 240kJ ενέργειας σε 3 μικροοργανισμούς που συνεργάζονται. Επομένως, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών υπό αναερόβιες συνθήκες είναι περιορισμένη.

Επίσης, σε ό,τι αφορά τη ροή άνθρακα (Lettinga 1995), 1 μονάδα άνθρακα σε μορφή υποστρώματος αποδίδει:

$$\begin{aligned} & 1 \text{ μονάδα C σε μορφή υποστρώματος} \\ & \rightarrow 0.95 \text{ μονάδες (CO}_2 + \text{CH}_4) \\ & + 0.05 \text{ μονάδες άνθρακα σε κυτταρικό υλικό (2.6)} \end{aligned}$$

Αντίθετα, στην περίπτωση αερόβιας διεργασίας ισχύει:

$$\begin{aligned} & 1 \text{ μονάδα C σε μορφή υποστρώματος} \\ & \rightarrow 0.5 \text{ μονάδες CO}_2 + 0.5 \text{ μονάδες άνθρακα σε κυτταρικό υλικό (2.7)} \end{aligned}$$

Ενέργεια

Σε ό,τι αφορά την κατανάλωση ενέργειας, οι αναερόβιες διεργασίες:

- περιλαμβάνουν την ανάκτηση του βιοαερίου που μπορεί να οδηγήσει σε λειτουργία με μηδενική κατανάλωση ενέργειας (net energy producing process)
- δεν απαιτούν ενέργεια αερισμού
- συμβάλλουν στην παραγωγή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας (βιοαέριο)

Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις

Οι αναερόβιες διεργασίες έχουν τις ακόλουθες θετικές περιβαλλοντικές συνέπειες:

- Σημαντικά μικρότερη παραγωγή ιλύος, στο 1/10 περίπου σε σχέση με τις αερόβιες επεξεργασίες
- Η περίσσεια ιλύος που παράγεται είναι σταθεροποιημένη και πλούσια σε θρεπτικά που την καθιστούν κατάλληλη για επαναχρησιμοποίηση
- Η βιομάζα των αναερόβιων συστημάτων μπορεί να παραμείνει χωρίς τροφοδοσία για μεγάλα χρονικά διαστήματα (ακόμα και πάνω από 1 έτος) χωρίς να επηρεάζεται το σύστημα στη βασική του λειτουργία
- Μειώνουν την παρουσία παθογόνων (ειδικά στην περίπτωση θερμοφιλικής επεξεργασίας)
- Μειώνουν τις παραγόμενες οσμές
- Έχει μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα από την αερόβια επεξεργασία

Οικονομικά οφέλη

Οι αναερόβιες διεργασίες έχουν τα ακόλουθα οφέλη σε ό,τι αφορά τα οικονομικά στοιχεία:

- Έχουν πολύ μικρά λειτουργικά κόστη, ειδικά αν ληφθεί υπόψη η ανάλυση κύκλου ζωής (LCA-Life Cycle Assessment)
- 1 kg COD οδηγεί θεωρητικά στην παραγωγή περίπου 0.5 m³ βιοαερίου (=1 kWh≈+0.1€), επομένως οδηγεί δυνητικά σε κέρδος (ενώ η αερόβια επεξεργασία έχει κόστος 0.2 €/kg COD)
- Το κόστος κατασκευής είναι 100€/tn COD_{επεξεργ} (σε σύγκριση με το κόστος των 1 000€/tn COD_{επεξεργ} για την αερόβια επεξεργασία)
- Η λειτουργία ενός αναερόβιου αντιδραστήρα μπορεί να οδηγήσει σε κέρδη 100€/ tn COD_{επεξεργ} (σε σύγκριση με το κόστος των 200€/ tn COD_{επεξεργ} για τη διαχείριση της ύλης και 100€/ tn COD_{επεξεργ} για την κατανάλωση σε ηλεκτρική ενέργεια για την αερόβια επεξεργασία)

2.1.6 Μειονεκτήματα αναερόβιας επεξεργασίας

Συνοπτικά, τα μειονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας είναι τα ακόλουθα:

- Ο χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών
- Η απαίτηση υψηλού χρόνου παραμονής στερεών
- Η μικρή απόκριση σε εναλλαγές των περιβαλλοντικών συνθηκών και της οργανικής φόρτισης
- Η βέλτιστη απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες
- Το μεγάλο διάστημα εκκίνησης του συστήματος (δυνητικά πάνω από 30 ημέρες)
- Η ευαισθησία στην παρουσία τοξικών ενώσεων
- Για υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά και απουσία κατάλληλου συστήματος για τη συλλογή του βιοαερίου, η δυσοσμία του συστήματος
- Ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία της εκροής ώστε να συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις για την έξοδο

2.1.7 Αντιδραστήρες αναερόβιας επεξεργασίας

Ο προσδιορισμός του κατάλληλου αντιδραστήρα για την αναερόβια επεξεργασία προκύπτει από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων. Ένα αποτελεσματικό αναερόβιο σύστημα οφείλει να καλύπτει τις ακόλουθες συνθήκες (Γεωργιοπούλου , 2007):

- ύπαρξη μεγάλου χρόνου παραμονής στερεών
- καλή επαφή βιομάζας και υποστρώματος
- υψηλά ποσοστά αντίδρασης
- ικανότητα εγκλιματισμού της βιομάζας σε διάφορους τύπους αποβλήτων
- επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για τους μικροοργανισμούς

Σε ό,τι αφορά τον ίδιο τον αντιδραστήρα, οι βασικότεροι αναερόβιοι αντιδραστήρες είναι:

- αντιδραστήρας πλήρους μίξης (CSTR)
- μέθοδος αναερόβιας επαφής
- αναερόβια κλίνη ανοδικής ροής (up-flow anaerobic sludge blanket-UASB)
- διευρυμένη κλίνη ιλύος (expanded granular sludge bed -EGSB)
- ABR (Anaerobic Baffled Reactor- αντιδραστήρας με ανακλαστήρες)
- Αντιδραστήρες ανοδικής ροής αιωρούμενης βιομάζας
- Αντιδραστήρες ανοδικής ροής προσκολλημένης βιομάζας
- Αναερόβια φίλτρα ανοδικής και καθοδικής ροής
- Συστήματα δύο Σταδίων (Two-Stage Systems)

CSTR (αντιδραστήρας πλήρους μίξης)

Ο αντιδραστήρας πλήρους μίξης είναι κατάλληλος μόνο για την επεξεργασία στερεών αποβλήτων ή ιλύος, ή για την επεξεργασία λυμάτων μόνο σε μικρή κλίμακα, επειδή η μικροί ρυθμοί ανάπτυξης σε αναερόβιες συνθήκες θα οδηγούσαν σε μεγάλο απαιτούμενο όγκο για τον αντιδραστήρα. Επομένως, η χρήση ενός CSTR για αναερόβια επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με την χρήση μεμβρανών, αλλιώς η λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος θα ήταν οικονομικώς αδύνατη. Σε αυτόν τον τύπο αντιδραστήρα χρησιμοποιείται περίπου ο μισός όγκος του ως ωφέλιμος, ενώ ο χρόνος παραμονής στερεών στον αντιδραστήρα συμπίπτει με τον υδραυλικό χρόνο και κυμαίνεται από 30 έως 60d. Ωστόσο, οι UASB και EGSB έχουν τη

δυνατότητα να διαχωρίζουν τον υδραυλικό χρόνο παραμονής HRT από το χρόνο παραμονής στερεών μέσα από τη μόρφωση πυκνής βιομάζας που αποτρέπει φαινόμενα wash-out, ενώ οι αντιδραστήρες με βιοφίλμ επιτρέπουν τη συγκράτηση της βιομάζας στο σύστημα.

Μέθοδος αναερόβιας επαφής

Στη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται αντιδραστήρας CSTR με ανακυκλοφορία, αναλογική με το σύστημα ενεργού ιλύος. Σύμφωνα με τη μέθοδο, η έξοδος του αντιδραστήρα καθίζει υπό αναερόβιες συνθήκες και επιστρέφει στον αντιδραστήρα. Η ανακυκλοφορία της ιλύος επιτρέπει τον έλεγχο του SRT. Ο ελάχιστος SRT για ικανοποιητική απόδοση του συστήματος είναι 10 d, και η απομάκρυνση του COD κυμαίνεται από 60% το 95% (Γεωργιοπούλου 2007).

Ανάμεσα στον αντιδραστήρα και τη δεξαμενή καθίζησης, παρεμβάλλεται διάταξη απαέρωσης, η οποία απομακρύνει το παραγόμενο βιοαέριο για να αυξάνεται η δυνατότητα καθίζησης.

Η μέθοδος αναερόβιας επαφής είναι αποδοτική για μεγάλες διακυμάνσεις του οργανικού φορτίου και είναι κατάλληλη για την επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή οργανική φόρτιση (λ.χ. χημικών βιομηχανιών, σακχαροβιομηχανιών). Οι οργανικές φορτίσεις κυμαίνονται από 3-15 kg COD/m³-d, ανάλογα με το είδος του αποβλήτου και την επιθυμητή απόδοση.

Ταχύρρυθμα Συστήματα (High Rate Systems)

Για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλή οργανική φόρτιση και υψηλή απόδοση, χρησιμοποιούνται ταχύρρυθμοι αναερόβιοι αντιδραστήρες. Οι αντιδραστήρες λειτουργούν συνήθως σε θερμοφίλες συνθήκες και υπό ανάδευση. Η λειτουργία των ταχύρρυθμων συστημάτων επιτρέπει την επεξεργασία λυμάτων σε μικρό χρόνο παραμονής στερεών (SRT) και με υψηλή απόδοση. Τα συστήματα χωρίζονται στις ακόλουθες υποκατηγορίες:

- ❖ ταχύρρυθμα αναερόβια συστήματα αιωρούμενης βιομάζας (suspended growth high-rate anaerobic reaction systems), με βασικά είδη τα εξής:
 - UASB (Upflow anaerobic sludge blanket reactor, αναερόβια κλίνη ανοδικής ροής)
 - ABR (Anaerobic Baffled Reactor)
- ❖ ταχύρρυθμα αναερόβια συστήματα προσκολλημένης βιομάζας (attached growth high-rate anaerobic reaction systems) με βασικούς αντιδραστήρες τους ακόλουθους:

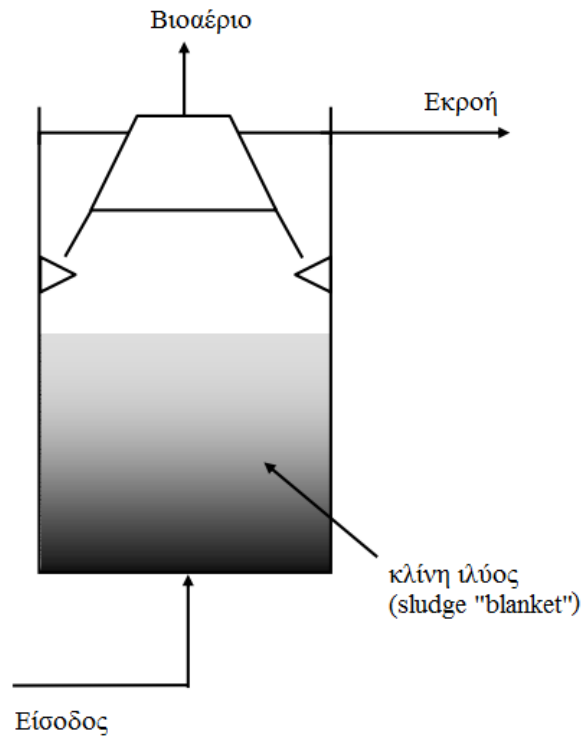
- Αναερόβια φίλτρα ανοδικής και καθοδικής ροής (Upflow and Downflow Anaerobic Filters)
- Αναερόβιοι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized Bed Anaerobic Bioreactors)

UASB (Upflow anaerobic sludge blanket reactor, αναερόβια κλίνη ανοδικής ροής)

Στους αντιδραστήρες UASB τα λύματα εισέρχονται από τον πυθμένα και εξέρχονται από την ανώτατη στάθμη (ανοδική ροή). Η λειτουργία του βασίζεται στο γεγονός ότι τα λύματα έρχονται σε επαφή πρώτα με ένα στρώμα κοκκώδους ιλύος (granular sludge) και στη συνέχεια με ένα στρώμα ιλύος (floculent sludge bed) που αποτελείται από αναερόβιους μικροοργανισμούς και αναπτύσσεται είτε αυθόρμητα είτε με την προσθήκη μέσου στην εκκίνηση του συστήματος. Τα εισερχόμενα στερεά προσκολλώνται στο στρώμα ιλύος λόγω της διήθησης και της βιοδιάσπασης από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Το ίδιο συμβαίνει και για το διαλυτό οργανικό υλικό. Η διάσπαση του οργανικού υλικού οδηγεί στην παραγωγή βιοαερίου.

Πιο αναλυτικά, η λειτουργία ενός UASB σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στερεών στο στρώμα ιλύος (40-100 kg VSS/m³) το οποίο σχηματίζεται στον πυθμένα (Aiyuk et al., 2006). Η ιλύς αυτή (granular sludge) είναι ιδιαίτερα πυκνή και κοκκώδης με μεγάλη καθιζησιμότητα. Τα επιμέρους σωματίδια έχουν διάμετρο 1-2 mm εάν δεν αναπτύσσονται μεγάλες τάσεις λόγω μηχανικής ανάδευσης που μπορεί να προκαλέσουν τη διάσπαση των κόκκων.

Η ανάπτυξη της ιλύος (granular sludge) εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων και της βιομάζας που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία κατά την εκκίνηση του αντιδραστήρα. Πάνω από το στρώμα ιλύος αναπτύσσεται μία ζώνη ανάπτυξης με χαμηλότερες ταχύτητες καθίζησης και συγκεντρώσεις οργανικών 15-30 kg VSS/m³. Η απομάκρυνση του COD πραγματοποιείται καθ' όλο το ύψος του αντιδραστήρα. Η ανάμιξη στον αντιδραστήρα γίνεται κυρίως με την άνοδο των φυσαλίδων βιοαερίου που παράγονται και αφαιρούνται από έναν εμβαπτισμένο συλλέκτη.



Εικόνα 2.3: Σχήμα αναερόβιας κλίνης ανοδικής ροής (Σημειώσεις μαθήματος «Αποκεντρωμένη Διαχείριση Λυμάτων & Συστήματα Επεξεργασίας Μικρής Κλίμακας» , τροποποιημένο)

Στην περιοχή περί και άνω των συλλεκτών του βιοαερίου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση. Όλες οι επιφάνειες σε αυτή τη ζώνη σχεδιάζονται με απότομες κλίσεις ώστε τα στερεά που καθιζάνουν να μπορούν να ταξιδέψουν στην περιοχή του πυθμένα.

Με βάση αυτή τη λειτουργία οι UASB έχουν τη δυνατότητα να επεξεργάζονται λύματα ακόμα και σε υψηλή οργανική φόρτιση και παρέχουν σταθερότητα στην ποιότητα της εκροής. Η συγκέντρωση της εκροής εξαρτάται περισσότερο από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων και κυρίως την αλκαλικότητά τους.

Οι αντιδραστήρες UASB έχουν εφαρμοστεί σε πολλές χώρες για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων (Βραζιλία, Μεξικό, Κολομβία, Ουρουγουάη, Ινδία).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό της κοκκώδους (granular) ιλύος είναι συνοπτικά:

- η μικρή επιφανειακή τάση
- η απομάκρυνση αιωρούμενης βιομάζας από το σύστημα

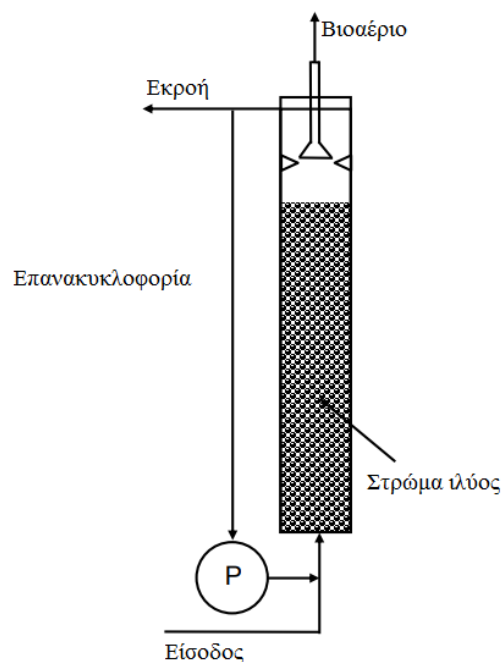
- η παρουσία ανόργανων ουσιών
- η παρουσία εύκολα διασπάσιμου COD
- τα εξωκυτταρικά πολυμερή (EPS)

Σε μικροβιακό επίπεδο, τα μεθανογόνα *Methanosaeta* παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση κοκκώδους ιλύος. (O'Flaherty et al., 2006)

Η κοκκοποίηση αυτή ωστόσο μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά την εκκίνηση του αντιδραστήρα και όχι κατά τη λειτουργία του καθώς οι θερμοκρασίες και η οργανική φόρτιση αστικών λυμάτων δεν είναι βοηθητική για την ανάπτυξη του στρώματος ιλύος.

EGSB (Expanded granular sludge bed reactor, διευρυμένη κλίνη ιλύος)

Ο αντιδραστήρας με διευρυμένο στρώμα ιλύος μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία λυμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι αντιδραστήρες EGSB έχουν επανακυκλοφορία της εκροής και είναι υψηλότεροι σε σχέση με τους UASB (μεγάλος λόγος ύψους/ διάμετρο). Η επανακυκλοφορία της ροής επιτρέπει την καλύτερη ομογενοποίηση στον αντιδραστήρα.



Εικόνα 2.4: Σχήμα διευρυμένης αναερόβιας κλίνης (Σημειώσεις μαθήματος «Αποκεντρωμένη Διαχείριση Λυμάτων & Συστήματα Επεξεργασίας Μικρής Κλίμακας», τροποποιημένο)

Οι EGSB πλεονεκτούν έναντι το UASB και σε σχέση με τη δυνατότητα επεξεργασίας λυμάτων με μικρή οργανική φόρτιση σε περιβαλλοντικές συνθήκες υπό μεγάλες ανοδικές ταχύτητες (Aiyuk et al., 2006). Ωστόσο το ποσοστό απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών είναι μικρότερο και η μεγάλη ταχύτητα μπορεί να προκαλέσει την έκπλυση ενός μέρους της ιλύος.

ABR (Anaerobic Baffled Reactor- Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες)

Ο αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR) αποτελεί μια σειρά αντιδραστήρων ανοδικής ροής διαμέσου στρώσεως ιλύος (UASB), επειδή χωρίζεται σε πολλά διαμερίσματα. Μία σειρά από κατακόρυφους ανακλαστήρες κατευθύνει τα απόβλητα αρχικά προς τα κάτω και στη συνέχεια πάνω από τους ανακλαστήρες με κατεύθυνση από την είσοδο προς την απορροή. Η μαιανδρική ροή του αποβλήτου (ανοδική και καθοδική) μειώνει την έκπλυση των μικροοργανισμών και επομένως ο αντιδραστήρας διατηρεί ενεργή βιολογική ιλύ χωρίς να χρησιμοποιούνται μέσα σταθεροποίησης. Ο χρόνος παραμονής στερεών SRT συχνά φτάνει τις 100 ημέρες ενώ ο υδραυλικός χρόνος παραμονής HRT ισούται με 20 ώρες (Τσιμπερδώνης, 2014).

Αντιδραστήρες Ανοδικής Ροής Αιωρούμενης Βιομάζας

Στις διατάξεις αυτής της κατηγορίας τα προς επεξεργασία λύματα εισέρχονται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και με ανοδική ροή κρατούν εν αιώρηση τη βιομάζα που διαμορφώνεται. Τα εισαγόμενα λύματα κινούνται ανοδικά και έρχονται σε επαφή με τη βιομάζα. Το βιοαέριο που παράγεται προσκολλάται στα συσσωματώματα της βιομάζας, τα οποία παρασύρονται στην κορυφή του αντιδραστήρα. Εκεί μία διάταξη απαέρωσης απομακρύνει τις φυσαλίδες βιοαερίου με αποτέλεσμα η βιομάζα να καθιζάνει. Οι οργανικές φορτίσεις που απαιτούνται για τη λειτουργία αυτού του συστήματος κυμαίνονται από 6-15 kg COD/m³-d (Γεωργιοπούλου 2007).

Αντιδραστήρες Ανοδικής Ροής Προσκολλημένης Βιομάζας

Οι αντιδραστήρες αυτοί χωρίζονται περαιτέρω στις εξής κατηγορίες (Γεωργιοπούλου 2007):

- Αναερόβιοι αντιδραστήρες προσκολλημένης βιομάζας σε σταθερό μέσο: οι αντιδραστήρες έχουν σταθερό πληρωτικό υλικό (όπως πλαστικό) πάνω στο οποίο αναπτύσσεται η βιομάζα. Η επιθυμητή οργανική φόρτιση κυμαίνεται από 6 έως 15 kg COD/m³-d.

- Αναερόβιοι αντιδραστήρες βιομάζας σε αιωρούμενο μέσο: Στη κατηγορία αυτή η βιομάζα προσκολλάται σε αιωρούμενο αδρανές υλικό το οποίο παραμένει μαζί με τη προσκολλημένη βιομάζα σε αιώρηση. Η αιώρηση διατηρείται με την ροή των αποβλήτων. Τα φορτία που εφαρμόζονται σε αυτούς τους αντιδραστήρες είναι πολύ υψηλά (30-60 kg COD /m³-d), με απόδοση επεξεργασίας από 70 έως 90%.

Αναερόβια Φίλτρα Ανοδικής και Καθοδικής Ροής

Οι αντιδραστήρες αυτοί εφαρμόζονται στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων κυρίως για την απομάκρυνση διαλυτών οργανικών ουσιών. Το μεγαλύτερο πρόβλημα των αναερόβιων φίλτρων είναι το υψηλό κόστος του πληρωτικού υλικού και των φίλτρων. Οι αντιδραστήρες αυτοί απαιτούν προσεκτική λειτουργία και σωστή συντήρηση, διαφορετικά προκαλούνται παρεμποδίσεις που έχουν ως αποτέλεσμα την λειτουργική ανεπάρκεια ή/και την αποτυχία (Γεωργιοπούλου 2007).

Συστήματα δύο Σταδίων (Two-Stage Systems)

Τα συστήματα δύο σταδίων χρησιμοποιούνται για απόβλητα με υψηλό ποσοστό στερεών. Κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η υδρόλυση των στερεών και η οξεογένεση, ενώ κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η μεθανογένεση (Γεωργιοπούλου 2007).

2.2 Αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (AnMBR)

Η χαμηλή οργανική φόρτιση των αστικών λυμάτων, σε συνδυασμό με το μικρό ρυθμό ανάπτυξης των αναερόβιων βακτηρίων σε θερμοκρασίες κάτω των 20 °C προκαλούν την απαίτηση μεγάλων χρόνων παραμονής ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα wash-out των στερεών και επομένως μεγάλων όγκων για τους αναερόβιους αντιδραστήρες. Επιπλέον, η υδρόλυση του σωματιδιακού υλικού σε διαλυτά μόρια αποτελεί τον περιοριστικό μηχανισμό σε αναερόβια συστήματα, που οδηγεί σε συσσώρευση των στερεών, σε μειωμένη παραγωγή βιοαερίου και σε μείωση της απόδοσης του συστήματος (Lettinga et al., 2001; Martinez-Sosa et al., 2011).

Επομένως, είναι επιτακτική η ανάγκη εύρεσης συστημάτων που μπορούν να έχουν πλήρη διάσταση του υδραυλικού χρόνου παραμονής από το χρόνο παραμονής στερεών (HRT και SRT αντίστοιχα). Η λειτουργία των UASB και EGSB είναι περιορισμένη και τα προβλήματα της

επεξεργασίας τους για αστικά λύματα απαιτούν περαιτέρω βήματα για την βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας της διεργασίας και της εκροής.

Με αυτούς τους περιορισμούς, η χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης ή υπερδιήθησης επιτρέπει την πλήρη συγκράτηση της βιομάζας και την επίτευξη καλής ποιότητας εκροής. Επομένως, η τεχνολογία των μεμβρανών σε συνδυασμό με την βιολογική επεξεργασία υπό αναερόβιες συνθήκες, γνωστή ως AnMBR (anaerobic membrane bioreactor-αναερόβιος βιοαντιδραστήρας μεμβρανών) επιλύει το πρόβλημα της έκπλυσης της βιομάζας (wash-out), βελτιώνει την ποιότητα εκροής και επιτρέπει την επεξεργασία αστικών λυμάτων χαμηλής οργανικής φόρτισης υπό θερμοκρασίες περιβάλλοντος, κάνοντας την αναερόβια επεξεργασία οικονομικά και τεχνικά βιώσιμη (Ozgun H. et al., 2013).

2.2.1 Εισαγωγή

Οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες με μεμβράνη υπάρχουν από το 1980 και μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 2000 έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων.

Πιο αναλυτικά, ο πρώτος αναερόβιος βιοαντιδραστήρας με μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε από τον Grethlein το 1978. Ο Grethlein χρησιμοποίησε εξωτερικές μεμβράνες πλευρικής ροής για να επεξεργαστεί την εκροή από σηπτικές δεξαμενές και πέτυχε την απομάκρυνση 85-95% του οργανικού φορτίου σε όρους BOD.

Από τα μέσα της δεκαετίας του 2010 έχουν γίνει εκτεταμένες προσπάθειες κυρίως σε εργαστηριακό επίπεδο για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων μεμβρανών με έμφαση στη χρήση τους για την επεξεργασία αστικών λυμάτων (Lin et al, 2013).

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες προέρχεται από το γεγονός ότι οι AnMBR προσφέρουν πλεονεκτήματα έναντι των αερόβιων βιολογικών αντιδραστήρων, όπως είναι η παραγωγή βιοαερίου, η μειωμένη παραγωγή ιλύος καθώς και το γεγονός ότι δεν χρειάζονται ενέργεια για τον αερισμό τους. Επομένως, η αναερόβια επεξεργασία με μεμβράνες μπορεί να θεωρηθεί ως μια από τις πιο πολλά υποσχόμενες μεθόδους για την επεξεργασία λυμάτων (Martinez-Sosa et al., 2011).

2.2.2 Περιγραφή λειτουργίας

Ένα σύστημα αναερόβιων βιοαντιδραστήρων AnMBR μπορεί να οριστεί ως μια διαδικασία βιολογικής επεξεργασίας, η οποία λειτουργεί χωρίς οξυγόνο και χρησιμοποιεί μεμβράνες για το διαχωρισμό στερεών από την υγρή φάση.

Οι τύποι των βιοαντιδραστήρων AnMBR είναι στην ουσία τους όμοιοι με τους αερόβιους. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι στους αναερόβιους ο καθαρισμός των μεμβρανών δεν μπορεί προφανώς να γίνει με ροή αέρα. Ο καθαρισμός επομένως γίνεται μέσω ροής υγρού ή επανακυκλοφορίας του βιοαερίου που παράγεται κατά τη διαδικασία.

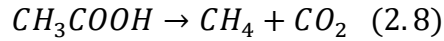
Οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες πλευρικής ροής ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποιήθηκαν σε εμπορική βάση. Οι εμβαπτισμένοι AnMBR ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται σε ευρύτερη βάση στα τέλη της δεκαετίας του 1990 (Judd , 2011). Συγκρινόμενοι με τους βιοαντιδραστήρες πλευρικής ροής, στους αντιδραστήρες εμβαπτισμένων μεμβρανών οι μεμβράνες τοποθετούνται απευθείας στο υγρό και η εκροή πραγματοποιείται είτε μέσω αντλίας είτε βαρυτικά μέσω του συστήματος των μεμβρανών.

Γενικά, οι αντιδραστήρες πλευρικής ροής (external/side stream) συμβάλλουν σε ένα πιο άμεσο υδροδυναμικό έλεγχο της έμφραξης των μεμβρανών (fouling) και πλεονεκτεί ως προς την ευκολία αντικατάστασης των μεμβρανών και τη διατήρηση υψηλών ροών. Ωστόσο, οι πλευρικής ροής απαιτούν συχνότερο καθάρισμα και καταναλώνουν περισσότερη ενέργεια (της τάξης των 10 kW/m³ του προϊόντος). Η υψηλή ροή διήθησης μετά από κάποιο σημείο έχει αρνητική επίπτωση στην διατήρηση της βιομάζας στα συστήματα αναερόβιων αντιδραστήρων.

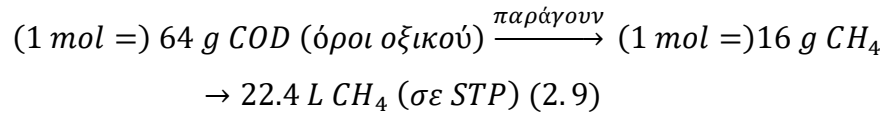
Αντίθετα, οι εμβαπτισμένες μεμβράνες έχουν πολύ μικρότερες ενεργειακές ανάγκες και απαιτούν λιγότερο συχνό καθαρισμό εξαιτίας των μικρών εγκάρσιων ταχυτήτων που εφαρμόζονται. (Lin et al., 2013)

Σύμφωνα με τον Chang (2014), οι σύγχρονοι αναερόβιοι αντιδραστήρες μεμβρανών υψηλής φόρτισης έχουν τη δυνατότητα να επεξεργάζονται λύματα με COD εισόδου που φτάνει τα 60 000 mg/L και μπορούν να επιτύχουν απομάκρυνση σε όρους COD κατά 85-90% σε HRT (υδραυλικούς χρόνους παραμονής) μικρότερους των 5 ημερών.

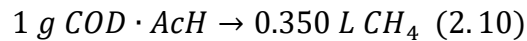
Σε ό,τι αφορά την παραγωγή βιοαερίου, τα εμπορικά συστήματα AnMBR πλήρους κλίμακας παράγουν περίπου 500 L βιοαερίου/ kg COD, εκ του οποίου τα 250-350 L/ kg COD είναι μεθάνιο. Υπενθυμίζεται ότι σύμφωνα με τη θεωρία, η θεωρητική τιμή στην παραγωγή του βιοαερίου είναι 350 L CH₄/kg COD, εφόσον:



Επομένως:



Και άρα:



Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση στον αντιδραστήρα από αυτή της εκροής, γεγονός που αποδεικνύει την υπόθεση ότι η δημιουργία του στρώματος στερεών στις μεμβράνες (cake layer) προκαλεί την εν μέρει αποσύνθεση των VFAs κατά τη ροή διαμέσου των μεμβρανών.

Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι η ενσωμάτωση των μεμβρανών σε αναερόβιους αντιδραστήρες υψηλής φόρτισης οδηγεί σε πολύ καλή ποιότητα εκροής εξόδου και σε σταθερή λειτουργία της επεξεργασίας.

2.2.3 Παράμετροι και συνθήκες λειτουργίας

Οι αρχικές παράμετροι λειτουργίας στους βυθισμένους βιοαντιδραστήρες κατά τις δεκαετίες 1980-1990 ήταν (Judd , 2011):

- Ταχύτητα εγκάρσιας ροής (cross-flow velocity): 1-5 m/s (αν και συστήματα εμβαπτισμένων μεμβρανών λειτουργούν και για 0.3 m/s)
- Διαμεμβρανική πίεση (TMP): 2-7 bar για συστήματα πλευρικής ροής και 0.2-1 bar για βυθισμένα

Ωστόσο, οι ανάγκες εύρεσης των καλύτερων συνθηκών για την εύρυθμη λειτουργία των AnMBR διεύρυνε τις παραμέτρους που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν.

Συνολικά, οι παράμετροι λειτουργίας ενός αναερόβιου αντιδραστήρα με μεμβράνες είναι οι εξής, σύμφωνα με τα έως τώρα δεδομένα:

- ο υδραυλικός χρόνος παραμονής
- ο χρόνος παραμονής στερεών
- η οργανική φόρτιση
- η ροή διήθησης
- η θερμοκρασία του συστήματος
- το pH
- η συγκέντρωση στερεών στον αντιδραστήρα
- τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης ιλύος

Σύμφωνα με μελέτες από την περίοδο του 2010 και έπειτα (Lin et al., 2013) οι συνήθεις συνθήκες λειτουργίας για ένα σύστημα AnMBR παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3:

Πίνακας 2.3: Τυπικές τιμές ενδεικτικών παραμέτρων λειτουργίας (Lin et al., 2013)

Παράμετρος λειτουργίας	Τυπική τιμή
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)	8-24 h
Χρόνος παραμονής στερεών (SRT)	19-217 d
Οργανική φόρτιση (OLR)	0.8-3 kg COD/ (m ³ -d)
Ροή διήθησης (flux)	3.5-11 LMH (L/m ³ -h) για εμβαπτιζόμενες μεμβράνες 7-65 LMH για εξωτερικές μεμβράνες ως κρίσιμη ροή αναφέρονται τα 7 LMH
Θερμοκρασία (T)	10-22 °C για συστήματα που λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος; 30-37°C για μεσόφιλα συστήματα
pH	6.5-8.0 (βέλτιστο εύρος 7.0-8.0)
συγκέντρωση MLSS	1-80 g/L (βέλτιστο 14-18 g/L)

(α) Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι μία από τις πιο κρίσιμες λειτουργικές παραμέτρους, εφόσον μικρός HRT συνεπάγεται και μικρό όγκο αντιδραστήρα. Επομένως, η επιλογή του HRT επηρεάζει άμεσα τα κατασκευαστικά κόστη.

Οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες λειτουργούν κατά βάση με υδραυλικούς χρόνους παραμονής (HRT) μεγαλύτερους των 8 ωρών, μικρότερους από τα τυπικά αναερόβια συστήματα αλλά μεγαλύτερους από τους χρόνους παραμονής των αερόβιων MBR (τυπικοί HRT=4-8h). Το ίδιο ισχύει και για την οργανική φόρτιση, η οποία στους AnMBR δεν ξεπερνά εν γένει τα $3 \frac{\text{kg COD}}{\text{m}^3\text{-d}}$ στην περίπτωση συνθετικών λυμάτων, μικρότερη από την αντίστοιχη των αερόβιων MBR (Lin et al., 2013).

Η αύξηση του HRT γενικά βελτιώνει την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, μέχρις ότου ένα σημείο. Η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής μέχρι το όριο για την αποφυγή έκπλυσης (wash-out) έχει μικρή επίδραση στην μείωση της απόδοσης του συστήματος, όπως αποδεικνύεται από τον Stuckey D.(2012), ο οποίος παρατήρησε μείωση στην απομάκρυνση του COD κατά λιγότερο του 5%, για σταδιακή μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής από τις 48h στις 3h για την επεξεργασία αραιωμένων λυμάτων. Επιπρόσθετα, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η μείωση του HRT επηρεάζει τη συγκέντρωση της βιομάζας και την παραγωγή του βιοαερίου. Επομένως, με τη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής αυξάνεται η συγκέντρωση στερεών της βιομάζας και κατά συνέπεια αυξάνεται η παραγωγή του βιοαερίου (και μεθανίου).

Είναι σημαντικό να προστεθεί ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής έχει επίπτωση και στη έμφραξη (fouling) των μεμβρανών. Έτσι, ένας πιο μεγάλος χρόνος παραμονής (HRT=12h), οδηγεί σε έμφραξη των μεμβρανών κατά στάδια (αρχικά η αύξηση του fouling είναι οριζόντια και στη συνέχεια εκθετική), ανάλογα με το SRT και τη συγκέντρωση στερεών MLSS στον αντιδραστήρα. Όμως, για λειτουργία συστημάτων σε χαμηλούς χρόνους HRT (8-10h), ακόμα και για SRT=∞, η συγκέντρωση MLSS αυξανόταν και επομένως παρατηρούταν συντομότερη έμφραξη (fouling) των μεμβρανών (Huang et al., 2008). Σε θερμοκρασίες της μεσόφιλης περιοχής, ο χρόνος παραμονής στερεών δεν επηρεάζει την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου δεδομένου ότι είναι επαρκής. Σε περιπτώσεις AnMBR που λειτουργούν σε θερμοκρασίες

περιβάλλοντος, και ειδικά για θερμοκρασίες μικρότερες των 15°C, ο HRT είναι κρίσιμος παράγοντας για την απόδοση του συστήματος, και η αύξησή του οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης του COD (Ozgun H. et al., 2013). Συνάγεται επομένως ότι για κάθε σύστημα υπάρχει ένας βέλτιστος υδραυλικός χρόνος παραμονής για τη λειτουργία του που εξαρτάται από τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του συστήματος, τα χαρακτηριστικά των λυμάτων και τις ιδιότητες της ιλύος.

(β) Ροή διήθησης

Η ροή διήθησης στους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες εξαρτάται από το αν οι μεμβράνες είναι εξωτερικές του συστήματος ή εμβαπτιζόμενες. Ωστόσο, σαν γενική αρχή η ροή στις περισσότερες μελέτες δεν υπερέβη τα 15 LMH. Στα αερόβια συστήματα, η ροή αυτή είναι σημαντικά μεγαλύτερη, με τις τιμές να κυμαίνονται από 25 έως 140 LMH για εξωτερικά συστήματα και 3.7-85 LMH για εμβαπτισμένα συστήματα αντίστοιχα. Με βάση τη λογική της εύρεσης της κρίσιμης διαμεμβρανικής ροής, ο έλεγχος της ταχύτητας με την οποία γίνεται η διήθηση από τις μεμβράνες φαίνεται να αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα για την ομαλή και σταθερή λειτουργία των συστημάτων AnMBR.

Η κρίσιμη τιμή για τη ροή διήθησης σε AnMBR με εμβαπτισμένες μεμβράνες ήταν σε διαφορετικές μελέτες τα 7 LMH. Σε αυτή την τιμή τα συστήματα είχαν βέλτιστη απομάκρυνση και τη μικρότερη δυνατή επιβάρυνση των μεμβρανών αλλά και τη μικρότερη ζήτηση ενέργειας για τον καθαρισμό τους.

(γ) Χρόνος παραμονής στερεών (SRT)

Ο SRT αποτελεί έναν από τους βασικότερους παράγοντες λειτουργίας των αναερόβιων συστημάτων και καθορίζει τόσο την απόδοση της επεξεργασίας όσο και τη έμφραξη (fouling) των μεμβρανών. Τα περισσότερα συστήματα λειτουργούν για SRT μεγαλύτερο των 20 ημερών. Η επιλογή μεγάλων χρόνων παραμονής στερεών αιτιολογείται από τον αργό ρυθμό των διεργασιών στον αναερόβιο μεταβολισμό, με περιοριστικό παράγοντα το βήμα της υδρόλυσης/διαλυτοποίησης των περισσότερων μεγαλομοριακών ενώσεων. Επομένως απαιτείται αυξημένος χρόνος παραμονής στερεών (SRT > 10-15d).

Επίσης, σε αντίθεση με τους αναερόβιους αντιδραστήρες τύπου UASB, η χρήση των αναερόβιων αντιδραστήρων μεμβρανών επιτρέπει την πλήρη συγκράτηση της βιομάζας και επιτρέπει το μεγαλύτερο έλεγχο του χρόνου παραμονής στερεών. Σε έρευνες εργαστηριακής κλίμακας η επιρροή του SRT έχει διαφορούμενα αποτελέσματα. Η γενική αποδοχή είναι ότι η αύξηση του SRT οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου και καλύτερη συμπεριφορά των μεμβρανών. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί (Ozgun H. et al., 2013) ότι η μείωση του χρόνου παραμονής στερεών από 213d σε 40d δεν είχε κάποια σημαντική επίδραση στη γενική απόδοση του συστήματος. Αυτό καταδεικνύει ότι η σχέση ανάμεσα στο SRT και την απόδοση του συστήματος υπεισέρχονται και οι υπόλοιπες παράμετροι, όπως ο HRT και τα χαρακτηριστικά της εισόδου. Γενικά, συστήματα AnMBR με σχετικά μεγάλους HRT και SRT οδηγούν σε καλύτερη απομάκρυνση οργανικού υλικού, σε αυξημένη ανάκτηση βιοαερίου και σε μειωμένη παραγωγή ιλύος. Αυτό συμβαίνει επειδή η αύξηση του SRT διευκολύνει τη διαδικασία της μεθανογένεσης και κατά συνέπεια την αύξηση στην παραγωγή του βιοαερίου.

Σε ό,τι αφορά την κατάσταση των μεμβρανών, παρατηρήθηκε (Huang et al., 2008) ότι η αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών προκαλούσε μια ανάλογη αύξηση στην παραγωγή SMP. Η αύξηση των διαλυτών πολυμερών οδήγησε στην επικάλυψη θρεπτικών στις μεμβράνες και στο γέμισμα των πόρων τους. Έτσι, αυξήθηκε το μέγεθος του βιοφίλμ (biocake formation). Επίσης, ένας μεγάλος SRT συνέβαλε στη μείωση των πρωτεϊνών και υδατανθράκων στα εξωκυτταρικά πολυμερή (EPS) με αποτέλεσμα να μειώνεται η δυνατότητα δημιουργίας κροκίδων καθώς και τα σωματίδια να έχουν μικρότερο μέγεθος. Επομένως, υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του μεγάλου SRT και του μικρού χρόνου fouling (έμφραξης) των μεμβρανών. Ωστόσο, αυτή η συσχέτιση δεν αποτελεί σχέση αιτίου-αποτελέσματος, καθώς ο χρόνος παραμονής στερεών δεν είναι η μόνη παράμετρος που επηρεάζει την πολύπλοκη δυναμική του fouling των μεμβρανών.

Επομένως, η καλή λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι βιώσιμη μόνο όταν ο SRT είναι περίπου διπλάσιος από τον αντίστοιχο χρόνο παραμονής των μεσοφιλικών συνθηκών. Σαν γενικός κανόνας, προτείνεται η επιλογή SRT τέτοιο ώστε (Shin et al., 2017):

$$SRT_{\text{λειτ}} \geq 3 \times \theta_{\text{διπλασιασμού}} \text{ του πιο αργά αναπτυσσόμενου μικροοργανισμού}$$

(δ) Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί ένα βασικό παράγοντα για τη λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων, κυρίως σε ό,τι αφορά τις ενεργειακές δαπάνες και την βέλτιστη οικονομική λειτουργία του συστήματος. Οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες έχουν αξιολογήσει καλή απόδοση και για θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

Επίσης, η σημαντική συγκέντρωση σωματιδιακού οργανικού φορτίου στα εισρέοντα λύματα αυξάνει τη σημασία του σταδίου της υδρόλυσης/ διαλυτοποίησης. Εφόσον ο ρυθμός των παραπάνω διεργασιών σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνεται σημαντικά (Lettinga et al., 2001), η λειτουργία των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος θα σημαίνει την αύξηση στη συγκέντρωση των στερεών εντός του αντιδραστήρα, που δυνητικά μπορεί να φτάσει σε σημείο συσσώρευσης των στερεών. Αξίζει ωστόσο να αναφερθεί ότι παρά τη συσσώρευση των στερεών, οι Lettinga et al. παρατήρησαν ότι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν σχεδόν ταυτόσημη (κοντά στο 90%) τόσο για τις μεσόφιλες όσο και για τις ψυχρόφιλες συνθήκες.

Ένα ακόμη στοιχείο που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή της θερμοκρασίας στην οποία θα λειτουργεί το σύστημα είναι το γεγονός ότι το παραγόμενο μεθάνιο είναι περίπου 1.5 φορές πιο διαλυτό στο νερό στους 15°C συγκρινόμενο με τους 35 °C, για ένα τυπικό ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο (70%). Αυτό σημαίνει ότι το παραγόμενο μεθάνιο δε θα μπορεί να ανακτηθεί σε ένα μεγάλο βαθμό για τα συστήματα που λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Gouveia J. et al., 2015). Στον αντίποδα, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει στην αποκροκίδωση της ιλύος και στην απελευθέρωση εξωκυτταρικών πολυμερών (EPS), που επηρεάζουν αρνητικά την λειτουργία των μεμβρανών και αναφέρονται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

(ε) pH

Σε ό,τι αφορά το pH, ο στόχος στη λειτουργία των AnMBR είναι η διατήρησή του κοντά στο ουδέτερο με το εύρος λειτουργίας να κυμαίνεται από 6.5-8.0 και τις βέλτιστες αποδόσεις να παρατηρούνται για pH=7.0-8.0. Ωστόσο, είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι κατά την

υδρόλυση και την οξεογένεση το pH του συστήματος δύναται να μειωθεί και να είναι αναγκαία η ρύθμισή του με τη χρήση των κατάλληλων χημικών.

(στ) Οργανική φόρτιση

Η οργανική φόρτιση έχει σημαντική επίδραση στη λειτουργία του συστήματος και στην απόδοσή του. Μία οργανική φόρτιση της τάξης του $1 \frac{kg\ COD}{m^3-d}$ οδηγεί σε παραγωγή βιοαερίου κοντά στα 0.4 L/d. Η αύξηση της οργανικής φόρτισης οδηγεί σε αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου με γραμμική σχέση εφόσον ο υδραυλικός χρόνος παραμονής διατηρείται στα επιθυμητά όρια.

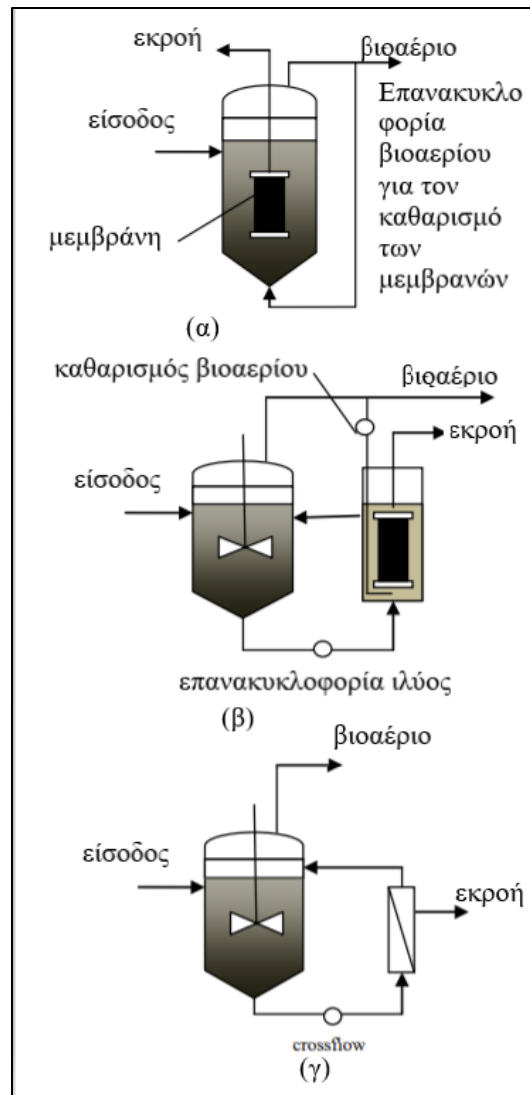
(ζ) Χαρακτηριστικά ανάμικτου υγρού

Τα χαρακτηριστικά της βιομάζας στον αντιδραστήρα (όπως είναι το ποσοστό των αργά αναπτυσσόμενων βακτηρίων και οι απαιτήσεις σε θρεπτικά) είναι άμεσα συνδεδεμένα με τις συνθήκες λειτουργίας στον αντιδραστήρα (Ozgun H. et al., 2013). Η λειτουργία των AnMBR συνδέεται σε πολλές περιπτώσεις με την απώλεια βιομάζας, ειδικά των διασπαστών προπιονικού. Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται στην καταστροφή των κυττάρων υπό υψηλές διατμητικές δυνάμεις ή στην αυξημένη απόσταση ανάμεσα στα υδρογονοπαραγωγικά και στα υδρογονοτροφικά βακτήρια. Ωστόσο, η διατήρηση των συνθηκών του αναερόβιου μεταβολισμού σε αμετάβλητο επίπεδο είναι εφικτή. (Jeison et al., 2009). Το εύρος λειτουργίας για έναν AnMBR σε ό,τι αφορά τη συγκέντρωση των MLSS εξαρτάται από το είδος και τη μέθοδο επεξεργασίας, ωστόσο έχει βρεθεί ότι η συγκέντρωση των MLSS μπορεί να φτάσει και τα 17 g/L χωρίς να επηρεάσει την απόδοση του αντιδραστήρα (Martinez-Sosa et al., 2011).

2.2.4 Είδη αναερόβιων αντιδραστήρων με μεμβράνες

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια, τα είδη των αντιδραστήρων AnMBR συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- αντιδραστήρες με εμβαπτισμένες μεμβράνες (που ονομάζονται sAnMBR)
- αντιδραστήρες με εξωτερικές μεμβράνες (ή μεμβράνες παράπλευρης ροής) (cross-flow)
- αντιδραστήρες με εξωτερικές μεμβράνες που είναι εμβαπτισμένες



Εικόνα 2.5: Είδη αναερόβιων αντιδραστήρων με μεμβράνες: (α) εμβαπτισμένες μεμβράνες, (β) εξωτερικές εμβαπτιζόμενες μεμβράνες, (γ) εξωτερικές μεμβράνες διασταυρούμενης ροής (Chang , 2014; τροποποιημένο)

(α) Εμβαπτιζόμενες μεμβράνες

Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για εμβαπτιζόμενες μεμβράνες με διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες (εναλλαγές σε HRT και SRT) έχει αποδειχθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις η απομάκρυνση του COD και η παραγωγή βιοαερίου ήταν βέλτιστη, όταν η είσοδος των αντιδραστήρων ήταν συνθετικά λύματα χαμηλής οργανικής φόρτισης (Huang et al., 2008). Αύξηση στον χρόνο παραμονής στερεών οδήγησε και σε βελτίωση της απόδοσης των συστημάτων.

Στην εφαρμογή των sAnMBR σε πλήρη κλίμακα δεν προτείνεται η διατήρηση υπερβολικά μικρών HRT καθώς και υπερβολικά μεγάλων SRT, εξαιτίας της αύξησης στη συγκέντρωση της βιομάζας, της αύξησης των SMP και στη μείωση των EPS, γεγονότα που οδηγούν στη έμφραξη των μεμβρανών όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Είναι επομένως απολύτως αναγκαία η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας για κάθε σύστημα και ανά περίπτωση για να αποφεύγεται η μείωση στην απόδοση των συστημάτων.

Οι αντιδραστήρες με εμβαπτιζόμενες μεμβράνες έχουν ωστόσο και ορισμένα προβλήματα. Ένα από αυτά είναι η δημιουργία αφρισμού και η ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών κατά την περίοδο εκκίνησης των αντιδραστήρων. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στη μεγάλη διατμητική δύναμη κατά τον καθαρισμό των μεμβρανών με αέρα.

(β) συστήματα διασταυρούμενης/ εγκάρσιας ροής (cross-flow)

Συνήθως οι εξωτερικές μεμβράνες είναι της μορφής plate and frame (επίπεδη διαμόρφωση μεμβρανών) ή σε κυλινδρικό δοχείο με μεμβράνες κοίλων ινών. Σε ένα τέτοιο σύστημα η εγκάρσια ροή του υγρού χρησιμοποιείται για την δημιουργία διατμητικής δύναμης στην επιφάνεια ώστε να περιορίζεται η έμφραξη (fouling) των μεμβρανών. Η ροή της εξόδου πραγματοποιείται είτε λόγω της μεγάλης ταχύτητας της ροής (τυρβώδης ροή) είτε μέσω αντλίας

Στα συστήματα αυτά αναπτύσσεται τυρβώδης ροή και η ταχύτητα κυκλοφορίας είναι $v > 1 \frac{m}{s}$

(γ) συστήματα με εξωτερικές εμβαπτιζόμενες μεμβράνες

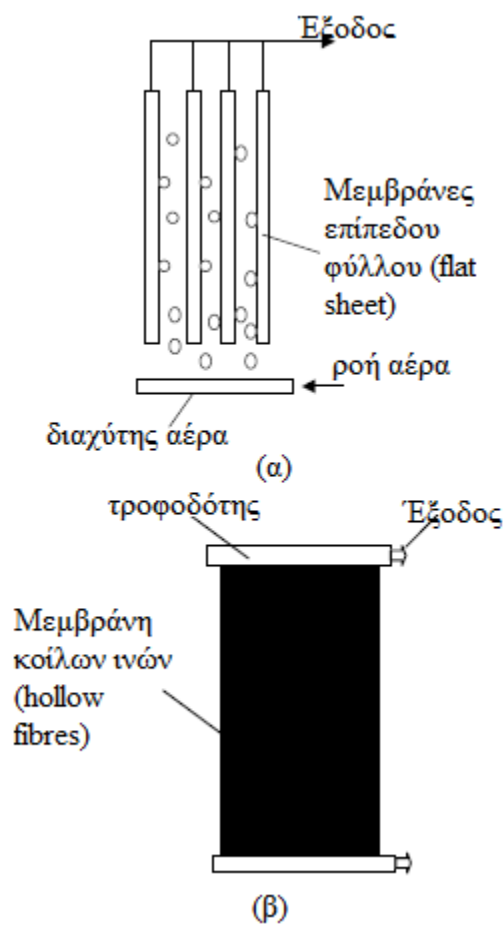
Το σύστημα εμβαπτισμένων μεμβρανών εξωτερικά του αντιδραστήρα προσομοιάζει τα συστήματα βυθισμένων μεμβρανών εντός του αντιδραστήρα, μπορεί όμως να λειτουργεί με μεγαλύτερες ταχύτητες διήθησης και έχει διαφορετική διαμόρφωση. Όπως και στην περίπτωση (β), έτσι και εδώ οι εξωτερικές μεμβράνες είναι σε πλάκα ή σε κυλινδρικό δοχείο με μεμβράνες κοίλων ινών.

Οι εμβαπτισμένες εσωτερικά και εξωτερικά μεμβράνες είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένες σε ό,τι αφορά την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων. Οι εμβαπτιζόμενες μεμβράνες έχουν διαμορφώσεις όπως της εικόνας 2.6. Σημειώνεται ότι τα πάνελ μεμβρανών επίπεδου φύλλου έχουν απόσταση

μεταξύ τους από 8 έως 12 mm ώστε να επιτρέπεται η είσοδος αερίου για την αντιμετώπιση της έμφραξης και την μείωση του στρώματος στερεών (cake layer).

Σε εφαρμογές πλήρους κλίμακας, μέχρι και 100 πάνελ μπορούν να είναι συνδεδεμένα σε έναν αντιδραστήρα ώστε να αποτελούν ένα ενιαίο σύστημα φίλτρανσης.

Επιπλέον, η διαμόρφωση για τις μεμβράνες κοίλων ινών γίνεται σε δέσμη ινών που έχει τροφοδοτή. Οι μεμβράνες κοίλων ινών μπορούν να διαμορφωθούν κυλινδρικά ή σε μορφή κουρτίνας.



Εικόνα 2.6: Διαμόρφωση των εμβαπτισμένων μεμβρανών (α) μεμβράνες επιπέδων φύλλων, (β) μεμβράνες κοίλων ινών (Chang ,2014, τροποποιημένο)

Τα είδη των μεμβρανών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι:

- πολλαπλές (multi tube)

- μεμβράνες επίπεδων φύλλων (flat sheet)
- μεμβράνες κοίλων ινών (hollow fiber)

Σε ό,τι αφορά το είδος των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται, οι κοίλες μεμβράνες (τύπου hollow fiber) μπορούν να λειτουργήσουν σε δυνατότητες όγκου που φτάνουν τα $160 \text{ m}^2/\text{m}^3$ αντιδραστήρα. Οι νεότεροι τύποι λειτουργούν με ροή σχεδιασμού τα $22 \text{ L}/\text{m}^2/\text{d}$ και μπορούν να επεξεργαστούν $800\text{m}^3/\text{d}$ (Chang , 2014).

Ως προς τη λειτουργία των μεμβρανών στα στους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες, μπορούν να συναχθούν τα ακόλουθα:

- οι μεμβράνες είναι καλό να έχουν διακοπτόμενη λειτουργία (κύκλοι λειτουργίας-χαλάρωσης) ώστε να διασφαλίζεται η εύρυθμη μακροπρόθεσμα λειτουργία του συστήματος. Προτείνεται (Chang , 2014) ο κάθε κύκλος λειτουργίας να διαρκεί 10-15 λεπτά και η χαλάρωση των μεμβρανών να διαρκεί 10-60 δευτερόλεπτα. Επίσης, δεν έχει παρατηρηθεί κάποιο προφανές πλεονέκτημα της ανάστροφης ροής (backwash) σε σχέση με τον προτεινόμενο κύκλο λειτουργίας/χαλάρωσης.
- οι μεμβράνες στα συστήματα AnMBR μπορούν να συγκρατήσουν πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών συγκρινόμενα με τα αερόβια MBR, όπου η υψηλή συγκέντρωση MLSS μπορεί να προκαλέσει τη μείωση στην αποδοτικότητα της μεταφοράς του οξυγόνου και κατά συνέπεια να επηρεάζει στη διήθηση του ανάμικτου υγρού

Σε ό,τι αφορά τον ίδιο τον αντιδραστήρα, οι βασικότεροι αναερόβιοι αντιδραστήρες μπορεί να είναι, όπως αναφέρεται και στο 2.1.6:

- αντιδραστήρας πλήρους μίξης (CSTR)
- αναερόβια κλίνη ανοδικής ροής (up-flow anaerobic sludge blanket-UASB)
- διευρυμένη κλίνη ιλύος (expanded granular sludge bed- EGSB)

Τα είδη των αντιδραστήρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τους AnMBR αναφέρονται στο κεφάλαιο 2.1.6, δηλαδή οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στην αναερόβια επεξεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν με την προσθήκη μεμβρανών.

Η λειτουργία αντιδραστήρων πλήρους μίξης με μεμβράνη ανεξαρτητοποιεί το χρόνο παραμονής στερεών από τον υδραυλικό (SRT≠HRT) και επομένως μπορεί να οδηγήσει σε αποτελεσματική λειτουργία με μικρούς και οικονομικά βιώσιμους αντιδραστήρες.

Οι πλέον διαδεδομένοι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών είναι αντιδραστήρες πλήρους μίξης (CSTR), καθώς η προσθήκη μεμβρανών επιτρέπει τον πλήρη διαχωρισμό SRT και HRT, και άρα μειώνει τους απαιτούμενους όγκους. Η χρήση μεμβρανών σε CSTR επιτρέπει επίσης την αύξηση της συγκέντρωσης στερεών και συνεκδοχικά επιλύει τον περιοριστικό παράγοντα της υδρόλυσης των σωματιδίων και της παραγωγής βιοαερίου. Ωστόσο, η χρήση μεμβρανών σε αντιδραστήρα πλήρους μίξης οδηγεί σε συσσώρευση της βιομάζας και σε αύξηση της έμφραξης των μεμβρανών.

Σε ό,τι αφορά τους αντιδραστήρες ανοδικής ροής (UASB και EGSB) η προσθήκη μεμβρανών αυξάνει την ποιότητα της εκροής. Η τοποθέτηση μεμβρανών σε αυτή την περίπτωση γίνεται στο άνω στρώμα του αντιδραστήρα ώστε να περιορίζεται η απομάκρυνση στερεών. Σε τέτοιες περιπτώσεις η απομάκρυνση του COD είναι πολύ υψηλή (μεγαλύτερη του 97%) και η τελική συγκέντρωση στην έξοδο για το COD φτάνει τα 20 mg/L. Η χρήση μεμβρανών σε αυτά τα συστήματα δεν περιορίζει την οργανική φόρτιση που μπορεί να εφαρμοστεί. Επίσης, οι μεμβράνες συμβάλλουν στην ολική απομάκρυνση παθογόνων και στην υψηλή ποιότητα εκροής.

Η εύρυθμη λειτουργία των μεμβρανών αποτελεί ένα από τα κυριότερα ζητήματα για την καλή λειτουργία ενός AnMBR και γι' αυτό το λόγο οι μηχανισμοί έμφραξης των μεμβρανών αναλύονται σε επόμενο κεφάλαιο.

2.2.5 Πλεονεκτήματα αναερόβιων βιοαντιδραστήρων με μεμβράνες

Συνοπτικά, τα πλεονεκτήματα της χρήσης ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα συνοψίζονται στα ακόλουθα (Lin et al, 2013, Ozgun H. et al, 2013):

- υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου
- υψηλή ποιότητα εκροής
- δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλή οργανική φόρτιση
- χαμηλή παραγωγή ιλύος
- απόλυτη συγκράτηση βιομάζας

- ικανότητα λειτουργίας σε μεγάλο εύρος οργανικών φορτίσεων
- χαμηλή απαίτηση ενέργειας (έως την λειτουργία με μηδενικό ισοζύγιο ενέργειας)
- χαμηλή έως μέτρια ευαισθησία στη θερμοκρασία
- μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα
- μηδενική απαίτηση αερισμού
- μικρή περίοδος προσαρμογής κατά την έναρξη (start-up μικρότερο από 2 εβδομάδες)
- επανάκτηση ενέργειας μέσω της παραγωγής βιοαερίου
- χαμηλή απαίτηση σε θρεπτικά
- δυνατότητα χρήσης συστημάτων για την επεξεργασία ισχυρών λυμάτων ή/και λυμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε λίπη

Επομένως, συνάγεται ότι οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών συγκεντρώνουν τα πλεονεκτήματα των αναερόβιων συστημάτων και της τεχνολογίας των μεμβρανών, καθώς ένα από τα κύρια θέματα των αναερόβιων συστημάτων είναι η απαίτηση πολύ μεγάλων χρόνων παραμονής. Η προσθήκη μεμβρανών λύνει το πρόβλημα αυτό καθώς διαχωρίζει το χρόνο παραμονής στερεών SRT με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής HRT καθιστώντας αυτή τη λύση οικονομικά και τεχνικά βιώσιμη (Lin et al, 2013).

Επιπλέον, η λειτουργία του AnMBR οδηγεί σε μηδενική κατανάλωση ενέργειας (εφόσον δεν υπάρχει ανάγκη για αερισμό και μπορεί να επανακυκλοφορείται το παραχθέν βιοαέριο, αλλά και εφόσον το βιοαέριο που παράγεται μπορεί να αντισταθμίσει την ζήτηση σε ενέργεια του συστήματος).

Με βάση τις μελέτες σε εργαστηριακή κλίμακα, οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες φαίνεται να είναι κατάλληλοι για την επεξεργασία όλων των ειδών λυμάτων εκτός από λύματα που χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο σε συνδυασμό με μικρή συγκέντρωση βιομάζας (Lin et al., 2013).

2.2.6 Μειονεκτήματα αναερόβιων βιοαντιδραστήρων με μεμβράνες

Τα βασικά μειονεκτήματα των συστημάτων AnMBR είναι τα ακόλουθα (Lin et al, 2013, Ozgun H.et al., 2013, Judd 2011):

- δυσκολία στη διατήρηση των μικροοργανισμών σε μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT
- η μικρή έως αμελητέα απομάκρυνση θρεπτικών (N,P) που καθιστά την επεξεργασία ελλιπή για ευαίσθητους αποδέκτες
- συνδυασμός των AnMBR με τις συμβατικές μεθόδους
- η μικρή ροή που μπορεί να διέρχεται διαμέσου των μεμβρανών (flux)
- η έμφραξη των μεμβρανών (fouling)
- η διάλυση του μεθανίου στην εκροή
- η ανταγωνιστική σχέση των SRB με τα υπόλοιπα βακτήρια σε λύματα με μεγάλη συγκέντρωση θεικών
- η ανάγκη λειτουργίας σε μεγάλους SRT σε περίπτωση επεξεργασίας ασθενών λυμάτων

Πιο αναλυτικά, οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν αργές ταχύτητες ανάπτυξης και επομένως η λειτουργία συστημάτων σε χαμηλούς χρόνους παραμονής (που είναι τυπική για αστικά λύματα χαμηλής οργανικής φόρτισης) μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα “wash-out”. Το πρόβλημα αυτό λύνεται με τη χρήση μεμβρανών καθώς έτσι σέβεται τους κινητικούς περιορισμούς του αναερόβιου μεταβολισμού χωρίς να οδηγεί στην ανάγκη χρήσης ασύμφορα μεγάλων βιοαντιδραστήρων.

Επίσης, ένα από τα κύρια θέματα της χρήσης αναερόβιων αντιδραστήρων μεμβράνης είναι το γεγονός ότι η απομάκρυνση του αζώτου (TN) και του φωσφόρου (TP) είναι από χαμηλή έως αμελητέα, σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει σε εργαστηριακό επίπεδο (Lin et al, 2013). Πιο συγκεκριμένα, οι αντιδραστήρες αυτοί είχαν ποικιλία και ως προς τις λειτουργικές τους παραμέτρους (HRT, SRT, MLSS, θερμοκρασία λειτουργίας, ροή κ.ά.) αλλά και ως προς το είδος των αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκε (UASB ή πλήρους μίξης) και την τοποθέτηση των μεμβρανών (τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια για μεμβράνες πλευρικής ροής και για εμβαπτισμένες).

Η μικρή απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου είναι αναμενόμενη, εφόσον και οι δύο διεργασίες απαιτούν την εναλλαγή αναερόβιων/ ανοξικών και αερόβιων συνθηκών. Η διατήρηση των θρεπτικών αυτών μπορεί να φανεί χρήσιμη σε περίπτωση που το ανακτημένο νερό χρησιμοποιείται για γεωργική χρήση. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις η διατήρηση

των θρεπτικών σημαίνει ότι η εκροή είναι ακατάλληλη για απόθεση σε κάποιον ευαίσθητο αποδέκτη σύμφωνα με τις απαιτήσεις της νομοθεσίας, και επομένως είναι απαραίτητη περαιτέρω επεξεργασία μετά τον αναερόβιο βιοαντιδραστήρα.

Ένα ακόμη θέμα είναι ότι ο συνδυασμός των AnMBR με τη συμβατική βιολογική επεξεργασία για την απομάκρυνση των θρεπτικών είναι δύσκολος επειδή ο λόγος COD:N και COD:P είναι τυπικά μικρός στην εκροή αναερόβιου βιοαντιδραστήρα. Η μερική νιτροποίηση/νιτροδοποίηση θα μπορούσε να λύσει το πρόβλημα καθώς το αμμώνιο θα μπορούσε να λειτουργήσει σαν δότης ηλεκτρονίων χωρίς να απαιτείται παραπάνω πηγή οργανικού άνθρακα/δότη ηλεκτρονίων.

Η μικρή ροή διαμέσου των μεμβρανών μπορεί να αποτελέσει ένα από τα βασικά προβλήματα για την εφαρμογή σε πλήρη κλίμακα των συστημάτων AnMBR, ειδικά όταν πρόκειται για συστήματα με εμβαπτιζόμενες μεμβράνες. Ωστόσο, ο περιορισμός αυτός μπορεί να αντισταθμιστεί από τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες.

Η έμφραξη των μεμβρανών αποτελεί ένα από τα κυριότερα προβλήματα των συστημάτων με μεμβράνες, αερόβιων ή αναερόβιων (Gimenez et al, 2011). Η επίλυση αυτού του ζητήματος απαιτεί την κατανόησή του και γι' αυτό το λόγο αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο. Αναφέρεται ενδεικτικά ότι σε πολλά συστήματα AnMBR, για τη μείωση του στρώματος στερεών, ένα μέρος του παραγόμενου βιοαερίου επανακυκλοφορεί διαμέσου των μεμβρανών.

Το μεθάνιο κατά ένα ποσοστό διαλύεται στην υγρή φάση. Επομένως, απαιτείται η μετέπειτα επεξεργασία της εξόδου ώστε το μεθάνιο να οξειδώνεται πριν την απόρριψή του στην ατμόσφαιρα. Η διαλυτότητα του μεθανίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Άρα, οι AnMBR που λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ψυχρά κλίματα έχουν μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου που διαφεύγουν στο υγρό. Το πρόβλημα, πέρα από την απαίτηση για την επεξεργασία του μεθανίου, έγκειται στο ότι ένα μεγάλο ποσοστό του μεθανίου (που σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνει και το 40-45%) χάνεται στο υγρό και δεν μπορεί να ανακτηθεί για τον καθαρισμό των μεμβρανών και την παραγωγή ενέργειας. Μία λύση είναι η χρήση του διαλυτού μεθανίου για την βιολογική απονιτροποίηση (Modin et al.,2010).

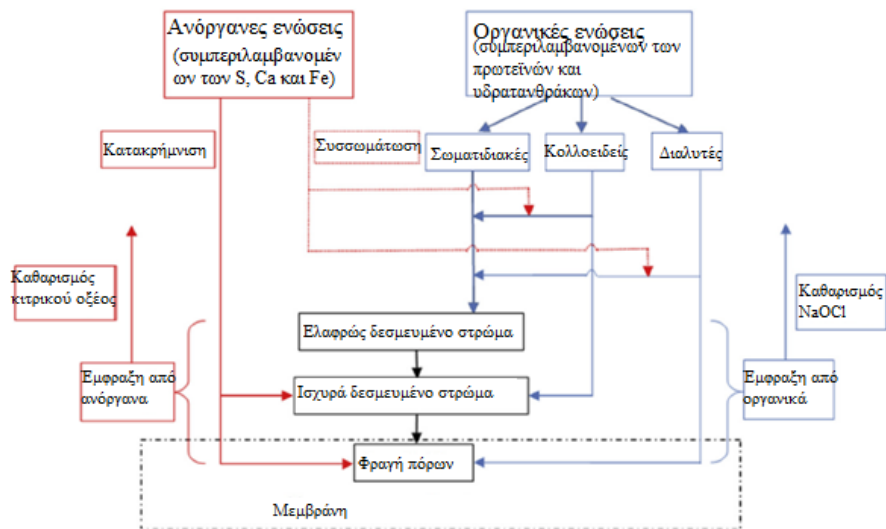
Η ανταγωνιστική σχέση μεταξύ SRBs και λοιπών βακτηρίων αποτελεί πρόβλημα κυρίως για λύματα χαμηλής οργανικής φόρτισης με έντονη παρουσία θεικών, εφόσον τα SRBs καταναλώνουν ένα σημαντικό μέρος του COD και περιορίζουν την απόδοση της εγκατάστασης.

Τέλος, η επεξεργασία αστικών ασθενών λυμάτων απαιτεί τη λειτουργία των AnMBR σε υψηλούς χρόνους παραμονής στερεών. Υψηλοί SRT προκαλούν σε αύξηση των συγκεντρώσεων των MLSS στον αντιδραστήρα και συνεπαγωγικά σε μείωση στη διαπερατότητα των μεμβρανών. Επομένως, είναι ανάγκη να αναλύεται η επίδραση του MLSS στην έμφραξη των μεμβρανών ανά περίπτωση και αντιδραστήρα.

2.2.7 Έμφραξη μεμβρανών

Ως έμφραξη ορίζεται η σταδιακή συσσώρευση και η απόθεση σωματιδίων τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό της μεμβράνης, εξαιτίας της κατακράτησής τους από τη μεμβράνη. Τα σωματίδια αυτά διακρίνονται σε οργανικά στερεά, διαλυτές ουσίες και ανόργανες ενώσεις. Η σταδιακή αυτή συσσώρευση έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση στην αντίσταση των μεμβρανών στη ροή διήθησης (Μαλαμής, 2009).

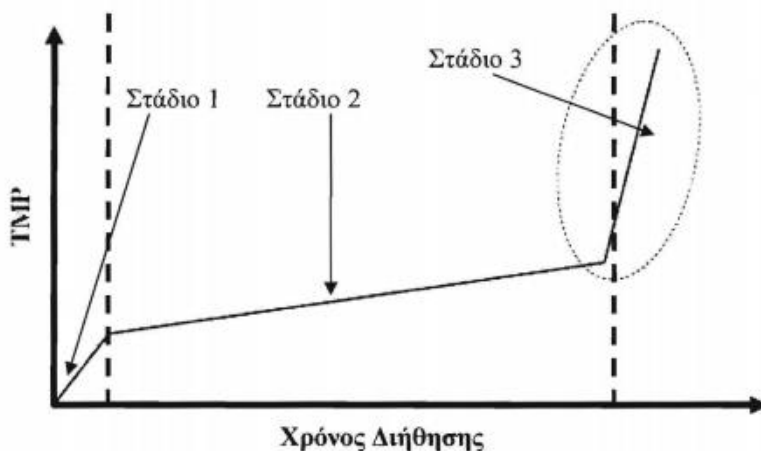
Η έμφραξη των μεμβρανών (membrane fouling) είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν την αποδοτικότητα των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων με μεμβράνες. Εξάλλου, η απομείωση της διαμεμβρανικής ροής φαίνεται να είναι ο πιο κρίσιμος περιοριστικός παράγοντας για την εφαρμογή και τη βιωσιμότητα των AnMBR για την επεξεργασία αστικών λυμάτων. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των AnMBR, όταν η ροή είναι χαμηλότερη από την κρίσιμη (που όπως έχει αναφερθεί σε πολλές περιπτώσεις είναι τα 7 LMH), η απόθεση των σωματιδίων στις μεμβράνες είναι μειωμένη και η έμφραξη των μεμβρανών προκαλείται κυρίως από την σταδιακή συσσώρευση των κolloειδών ή διαλυτών ουσιών στο ανάμικτο υγρό. Στην Εικόνα 2.7 παρουσιάζεται το εννοιολογικό πλαίσιο για την περιγραφή της έμφραξης των μεμβρανών:



Εικόνα 2.7: Εννοιολογικό πλαίσιο της έμφραξης των μεμβρανών (Dong et al., τροποποιημένο)

Τα στάδια της έμφραξης μπορούν να διακριτοποιηθούν ανάλογα με το χρόνο που απαιτείται για τη διήθηση, εξαρτώμενο από την εφαρμοζόμενη διαμεμβρανική πίεση (TMP). Με αυτό τον τρόπο, τα στάδια της έμφραξης είναι τρία (Μαλαμής, 2009):

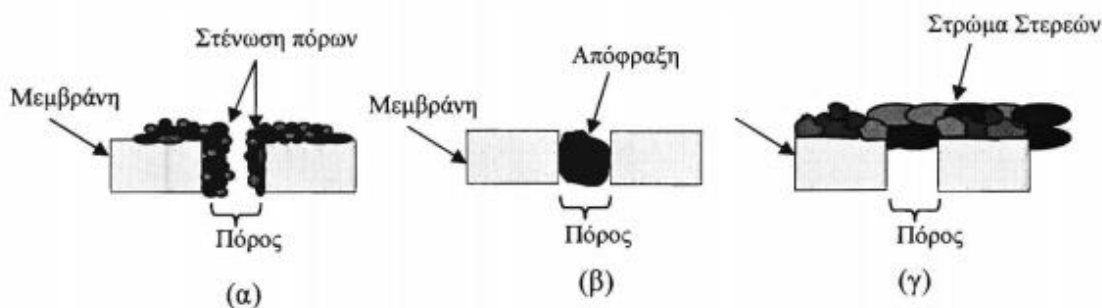
- 1^ο στάδιο: αρχική βραχυχρόνια έμφραξη με απότομη άνοδο της διαμεμβρανικής πίεσης
- 2^ο στάδιο: μακροχρόνια έμφραξη με σταδιακή αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης
- 3^ο στάδιο: ραγδαία αύξηση του ρυθμού μεταβολής της διαμεμβρανικής πίεσης ($dTMP/dt$) (“TMP jump”)



Εικόνα 2.8: Στάδια έμφραξης (Μαλαμής, 2009)

Οι μηχανισμοί για την περιγραφή του φαινομένου της έμφραξης είναι δύσκολο να αναπτυχθούν, καθώς η σύσταση του ανάμικτου υγρού αλλά και οι αντιδράσεις στη διεπιφάνεια της μεμβράνης με τη βιομάζα είναι πολύπλοκες. Οι βασικοί μηχανισμοί που αυξάνουν την έμφραξη των μεμβρανών είναι οι ακόλουθοι (Μαλαμής , 2009):

- η στένωση των πόρων (pore narrowing) της μεμβράνης: προκαλείται από την προσρόφηση διαλυτών και κολλοειδών σωματιδίων στους πόρους της μεμβράνης
- η απόφραξη των πόρων (pore plugging): οφείλεται στην επικάλυψη σωματιδίων με ίδιο μέγεθος με τους πόρους της μεμβράνης
- η δημιουργία στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης (cake layer)



Εικόνα 2.9: Βασικοί μηχανισμοί έμφραξης των μεμβρανών. (α) στένωση πόρων, (β) απόφραξη πόρων, (γ) στρώμα στερεών (Μαλαμής , 2009)

Ο κύριος μηχανισμός της έμφραξης των μεμβρανών (Ozgun H. et al., 2013) είναι ο σχηματισμός ενός στρώματος στερεών (cake layer) και η κατακρήμνιση των ανόργανων ενώσεων.

Το υλικό κατασκευής των μεμβρανών μπορεί να επηρεάζει το βαθμό έμφραξης σε έναν AnMBR. Για παράδειγμα, η εμφάνιση στρώματος στερεών (cake layer) είναι ο κυριότερος μηχανισμός έμφραξης σε οργανικές μεμβράνες, ενώ η κατακρήμνιση των ανόργανων ενώσεων επηρεάζει τις ανόργανες μεμβράνες. Επίσης, έχει βρεθεί ότι οι μεμβράνες πολυαιθεριμιδίου (PEI) που δεν έχουν επικάλυψη ρυπαίνονται πιο γρήγορα από μεμβράνες πολυβινυλιδενίου (PVDF) με επικάλυψη. (Ozgun H. et al., 2013)

Σε ό,τι αφορά την έμφραξη, οι εμβαπτισμένες μεμβράνες εντός του αντιδραστήρα AnMBR έχουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τις εξωτερικές. Επίσης, οι μεμβράνες κοίλων ινών και επίπεδων φύλλων προτιμώνται σε αναερόβιους βιοαντιδραστήρες.

Επίσης, το μέγεθος των πόρων επηρεάζει την ταχύτητα έμφραξης και τη διαμεμβρανική πίεση TMP. Για μεγάλες διαμέτρους πόρων, η εκροή του συστήματος μπορεί να μην συμφωνεί με τις απαιτήσεις της νομοθεσίας για την επεξεργασία λυμάτων. Ωστόσο, για μικρές διαμέτρους πόρων, η έμφραξη των μεμβρανών είναι πιο έντονη και προκαλεί διακυμάνσεις στη ροή διήθησης των μεμβρανών, μειώνοντας την αποδοτικότητα των συστημάτων.

Η λύση για την έμφραξη των μεμβρανών είναι πολυσύνθετη. Η τεχνολογία στον καθαρισμό των μεμβρανών έχει αναπτυχθεί για τους αερόβιους MBR. Οι ενεργειακά δυνατοί τρόποι καθαρισμού των μεμβρανών στους AnMBR περιλαμβάνουν την διακοπτόμενη ροή (βιο)αερίου (intermittent gas scouring) και πιο πρόσφατα την παλλόμενη ροή (pulse gas scouring). Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν τις υπερηχητικές τεχνικές, τις δονούμενες μεμβράνες και την προσθήκη χημικών ή προσροφητών (όπως είναι ο ενεργός άνθρακας PAC) για να βελτιώσουν την διηθησιμότητα του ανάμικτου υγρού ή για να μειώσουν τη συγκέντρωση των διαλυτών ρυπαντών. Όμως, η επίλυση των θεμάτων έμφραξης είναι μία σύνθετη διαδικασία που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Η καλή λειτουργία των μεμβρανών απαιτεί τον συντονισμό των ακόλουθων συνθηκών:

Ρυθμός διάτμησης

Είναι ο ρυθμός με τον οποίο καθαρίζονται οι μεμβράνες. Ο ρυθμός διάτμησης αυξάνει με την αύξηση της κυκλοφορίας βιοαερίου ή της επανακυκλοφορίας υγρού. Με τις μεθόδους αυτές διασπάται το στρώμα στερεών, όμως είναι πιθανή η διάσπαση των μικροκροκίδων και κατά συνέπεια να προκαλείται η έμφραξη των μεμβρανών από σωματίδια μικρότερου μεγέθους. Επομένως, είναι απαραίτητη η εύρεση του βέλτιστου ρυθμού διάτμησης για το κάθε σύστημα AnMBR.

Ροή διήθησης

Η επιλογή στη ροή που θα λειτουργεί το σύστημα είναι σημαντική. Η λειτουργία ενός συστήματος αντιδραστήρων με μεμβράνες σε ροή χαμηλότερη από την κρίσιμη (7 LMH) συμβάλλει στην απομείωση της μη αναστρέψιμης έμφραξης.

Μέθοδος λειτουργίας

Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2.2.4., η εύρυθμη λειτουργία των μεμβρανών εξαρτάται και από το σύστημα λειτουργίας που εφαρμόζεται. Το πιο σύνηθες είναι η λειτουργία των μεμβρανών σε κύκλους λειτουργίας/καθαρισμού και χαλάρωσης. Προτείνεται (Chang , 2014) ο κάθε κύκλος λειτουργίας να διαρκεί 10-15 λεπτά και η χαλάρωση των μεμβρανών να διαρκεί 10-60 δευτερόλεπτα.

Θερμοκρασία

Εκτός από την επίδραση της θερμοκρασίας στη λειτουργία του AnMBR, αυτή επηρεάζει το ιξώδες και τη διαλυτότητα των διάφορων ενώσεων και αερίων. Η μείωση της θερμοκρασίας από την μεσοφιλική περιοχή (35°C) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C) για την ίδια ροή διήθησης (Martinez-Sosa et al., 2011) οδηγεί σε αυξημένη έμφραξη των μεμβρανών (από 0.14 mbar/d σε 2.61 mbar/d), πιθανώς λόγω της συσσώρευσης του διαλυτού COD και της αύξησης σε συγκέντρωση στερεών εντός του αντιδραστήρα.

Χαρακτηριστικά ανάμικτου υγρού

Σε ό,τι αφορά το ανάμικτο υγρό, ο παράγοντας που επιδρά στη συμπεριφορά των μεμβρανών είναι τα εξωκυτταρικά πολυμερή, δεσμευμένα (EPS) και διαλυτά (SMP). Οι εσωτερικοί πόροι των μεμβρανών και η ρόφηση των EPS διευκολύνουν την προσκόλληση της βιομάζας στις μεμβράνες και τη δημιουργία του στρώματος στερεών (cake layer). Επίσης, τα EPS επηρεάζουν σημαντικά την έμφραξη των μεμβρανών επειδή αυξάνουν το ιξώδες στο ανάμικτο υγρό και την αντίσταση της διήθησης. Η συμπεριφορά των EPS απαιτεί την καλύτερη κατανόησή τους και γι' αυτό το λόγο γίνεται εκτενέστερη αναφορά σε επόμενο κεφάλαιο.

Προσθήκη κροκιδωτικών

Για την καλύτερη λειτουργία των μεμβρανών, τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται χημικά ως ενισχυτές ροής για την καλύτερη προσρόφηση των SMP, την κροκίδωση και το σχηματισμό μεγαλύτερων κροκίδων. Η προσθήκη π.χ. 10 mg/L γλωριούχο πολυαργίλιο (poly-aluminum chloride) από τους Wu et al. (2009), οδήγησε σε σημαντική βελτίωση της έμφραξης των μεμβρανών και σε καλύτερη συμπεριφορά του συστήματος.

Προσθήκη προσροφητών

Η προσθήκη προσροφητών στα συστήματα AnMBR έχει στόχο την προσρόφηση των διαλυτών και κολλοειδών οργανικών ενώσεων και τη βελτίωση της . Οι πιο συνηθισμένοι προσροφητές που χρησιμοποιούνται είναι ο ενεργός άνθρακας σε κονιοποιημένη μορφή (PAC) και ο ζεόλιθος.

Οι προσροφητές μειώνουν την οργανική έμφραξη, βελτιώνουν την ροή διαμέσου των μεμβρανών και επηρεάζουν την απόδοση του όλου συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη PAC οδηγεί σε αυξημένη απομάκρυνση COD (Stuckey D., 2012). Αυτό αιτιολογείται με βάση τη μεγάλη ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Η ιδιότητά του αυτή συμβάλλει στην προσκόλληση κολλοειδών και μακρομοριακών ενώσεων της διαλυτής φάσης στον προσροφητή. Τα VFAs έχουν μειωμένη δυνατότητα προσκόλλησης στον PAC. Μία πιο πρόσφατη λύση είναι η άμεση εμφύσηση των κοίλων ινών σε ενεργό άνθρακα (granular activated carbon- GAC) και η μετέπειτα τοποθέτησή τους στον αναερόβιο βιοαντιδραστήρα (Kim et al., 2014). Με τη μέθοδο αυτή, ο ενεργός άνθρακας βελτίωσε τη συμπεριφορά των μεμβρανών και μείωσε το ρυθμό έμφραξης.

Η αυξημένη έμφραξη των μεμβρανών δεν αντικατοπτρίζεται στην ποιότητα της εξόδου. Πράγματι, σε αρκετές περιπτώσεις, όσο πιο «φραγμένες» είναι οι μεμβράνες, τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα του διηθημένου υγρού (Smith et al., 2012). Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ έμφραξης και ποιότητας εκροής.

Ο πιο άμεσος τρόπος αντιμετώπισης της έμφραξης των μεμβρανών είναι ο καθαρισμός τους.

Ο καθαρισμός των μεμβρανών μπορεί να είναι φυσικός ή χημικός. Ο φυσικός καθαρισμός σχετίζεται με την ίδια τη μεμβράνη, όπως είναι η τακτική έκπλυση με αναστροφή ροής του εκρέοντος υγρού, η ξεκούραση των μεμβρανών ανά κύκλο λειτουργίας και η αύξηση της ροής διήθησης ώστε να διασπάται το στρώμα στερεών στην επιφάνεια των μεμβρανών. Οι ίδιες οι μεμβράνες μπορούν να αφαιρούνται από τον αντιδραστήρα και να καθαρίζονται έξω από αυτόν. Ο συχνός φυσικός καθαρισμός των μεμβρανών επιτρέπει την αναστροφή της έμφραξης έως και 100% στις περισσότερες περιπτώσεις (Ozgun H. et al., 2013).

Ο χημικός καθαρισμός πραγματοποιείται με τη χρήση αλκαλίων, οξειδωτικών ή οξέων. Η απόδοση του χημικού καθαρισμού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι ο τύπος του

ρυπαντή, το είδος της μεμβράνης, ο τύπος του χημικού που χρησιμοποιείται, η συγκέντρωση του χημικού, η διάρκεια διεπαφής του χημικού, η θερμοκρασία και η συχνότητα προσθήκης των χημικών. Γενικά πάντως η χρήση αλκαλικών διαλυμάτων (όπως NaOH) και οξειδωτικών (H_2O_2 , NaOCl) είναι αποδοτική στην απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών (π.χ. οργανικές ενώσεις με καρβοξυλομάδες, πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες), ενώ η χρήση οξικών διαλυμάτων (HCl, H_2SO_4 , κιτρικό οξύ) χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών (υδροξείδια μετάλλων και κατιόντα). Από τα όξινα διαλύματα, το κιτρικό οξύ έχει την ικανότητα να απομακρύνει ιζήματα και η χρήση του μπορεί να επαναφέρει τη διαμεμβρανική πίεση (TMP) στην αρχική της τιμή.

Για την καλύτερη απόδοση των μεμβρανών, προτείνεται η ταυτόχρονη επανακυκλοφορία βιοαερίου μαζί με την έκπλυση των μεμβρανών με την ανακυκλοφορία της εκροής. Από τις δύο μεθόδους, περιπτώσεις AnMBR που λειτούργησαν μόνο με έκπλυση οδηγήθηκαν σε απότομη αύξηση της έμφραξης (TMP=30-40kPa). Επομένως, η επανακυκλοφορία του βιοαερίου είναι απαραίτητη για τη λειτουργικότητα των μεμβρανών και η έκπλυσή τους είναι αναγκαία για την αποφυγή μακροχρόνιων εμφράξεων.

2.2.8 Εξωκυτταρικά πολυμερή

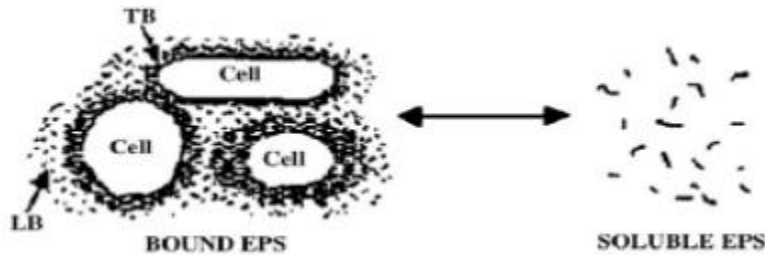
Τα εξωκυτταρικά πολυμερή είναι οργανικά πολυμερή που προέρχονται από τη δραστηριότητα μικροοργανισμών και είναι υπεύθυνα για την ένωση κυττάρων και άλλων σωματιδίων.

Τα εξωκυτταρικά πολυμερή (EPS) είναι ένα πολύπλοκο μίγμα βιοπολυμερών που έχουν υψηλή μοριακή μάζα. Αποτελούνται κυρίως από πρωτεΐνες και υδατάνθρακες και σε μικρότερο βαθμό από φωσφολιπίδια, νουκλεϊκά και χουμικά οξέα, DNA και RNA. Τα EPS επηρεάζουν τη συγκέντρωση της βιομάζας, την καθίζηση στους αντιδραστήρες και είναι υπεύθυνα σε ένα μεγάλο βαθμό για την έμφραξη (fouling) των μεμβρανών, επομένως η κατανόηση και η ανάλυσή τους είναι κρίσιμη για την καλή λειτουργία των συστημάτων με μεμβράνες. Η συγκέντρωση των EPS και η σύστασή τους εξαρτάται από το είδος των λυμάτων και τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας. (Μαλαμής, 2009)

Τα εξωκυτταρικά πολυμερή χωρίζονται στα (Μπαντή Δ., 2015):

- Διαλυτά ή αλλιώς SMP (soluble microbial products)

- Δεσμευμένα EPS (bound), τα οποία με τη σειρά τους διαχωρίζονται σε:
 - Ισχυρώς δεσμευμένα EPS (tightly bound)
 - Χαλαρά δεσμευμένα (loosely bound) (ατελής διαχωρισμός ιλύος και νερού)



Εικόνα 2.10: Κατηγορίες εξωκυτταρικών πολυμερών. LB: χαλαρά δεσμευμένα, TB: ισχυρά δεσμευμένα (Μπαντή Δ et al., 2015)

Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται ανάλογα με τον αν τα εξωκυτταρικά πολυμερή είναι παγιδευμένα στις βιοκροκίδες ή βρίσκονται ελεύθερα στο ανάμικτο υγρό.

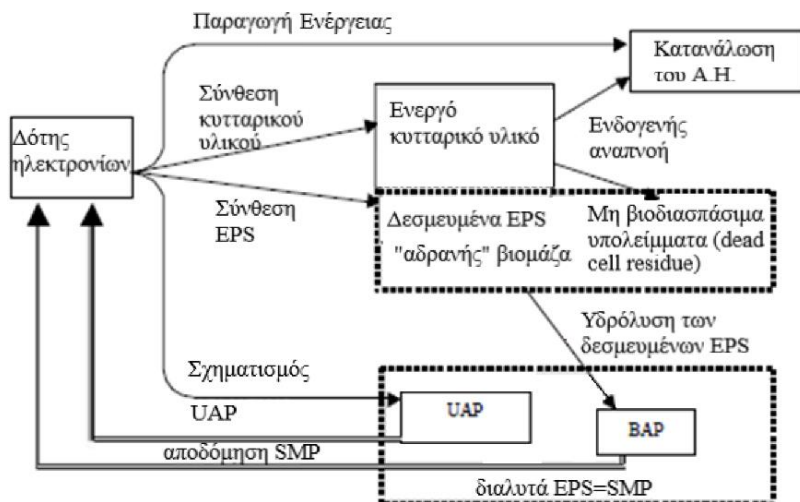
Πιο αναλυτικά, τα κύτταρα χρησιμοποιούν ηλεκτρόνια από τους δότες ηλεκτρονίων των υποστρωμάτων για να δημιουργήσουν ενεργή βιομάζα. Με αυτό τον τρόπο παράγονται δεσμευμένα EPS και προϊόντα που σχετίζονται με τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών (UAP- utilization-associated products). Η παραγωγή τους γίνεται ταυτόχρονα και είναι ανάλογη με τη χρήση των υποστρωμάτων. Τα δεσμευμένα EPS στη συνέχεια υδρολύονται σε προϊόντα σχετιζόμενα με τη βιομάζα (BAP-biomass associated products), ενώ η ενεργός βιομάζα οδηγείται σε ενδογενή αναπνοή και στη μετέπειτα διαμόρφωση των υπόλοιπων νεκρών κυττάρων. Στο τελικό στάδιο, τα UAP και BAP, τα οποία είναι βιοδιασπάσιμα, ανακυκλώνονται και αποτελούν εκ νέου υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Τα διαλυτά EPS ταυτίζονται με τα SMP και είναι ίσα με το άθροισμα των UAP και BAP, Δηλαδή:

$$sEPS \equiv SMP = UAP + BAP \quad (2.11)$$

Τα SMP συμμετέχουν στην απελευθέρωση, στην κυτταρική λύση και στην ανάπτυξη της βιομάζας. Το ενεργό κυτταρικό υλικό περιλαμβάνει τα δεσμευμένα EPS και η αδρανής βιομάζα περιλαμβάνει τα δεσμευμένα EPS και τα υπολείμματα των νεκρών κυττάρων. (Laspidou et al.,

2002). Στην παρακάτω εικόνα αναπαρίσταται η ροή ηλεκτρονίων καθώς και οι σχέσεις μεταξύ της βιομάζας, των EPS, των UAP (utilization-associated products, προϊόντα σχετιζόμενα με τη παραγωγή ενέργειας), BAP (biomass associated products, προϊόντα σχετιζόμενα με τη παραγωγή βιομάζας) και της ενεργού και αδρανούς βιομάζας.



Εικόνα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση της ενοποιημένης θεωρίας των EPS (Laspidou et al., τροποποιημένο)

Όλοι οι μηχανισμοί που αναφέρθηκαν αναπαριστώνται σχηματικά (Laspidou et al., 2002):

- Όλα τα διαλυτά EPS είναι ή UAP ή BAP (τα διαλυτά EPS είναι τα SMP)
- Τα δεσμευμένα EPS υδρολύονται σε BAP
- Τα UAP δημιουργούνται απευθείας και σε αναλογία από τη χρήση των υποστρωμάτων
- Τα δεσμευμένα EPS δημιουργούνται απευθείας και σε αναλογία από τη χρήση των υποστρωμάτων
- Η ενεργός βιομάζα συντίθεται από τα δεσμευμένα EPS και το ενεργό κυτταρικό υλικό, ενώ ένα μέρος των EPS συμμετέχει στην αδρανή βιομάζα
- Τα νεκρά κύτταρα παράγονται μέσω της ενδογενούς αναπνοής της βιομάζας και αποτελούν μέρος της αδρανούς βιομάζας
- Τα προϊόντα BAP και UAP ανακυκλώνονται ως δότες ηλεκτρονίων στα κύτταρα, εφόσον είναι βιοδιασπάσιμα.

Επομένως, τα EPS συμβάλλουν στις ακόλουθες λειτουργίες (Μαλαμής , 2009):

- Προσκόλληση σε επιφάνειες και δημιουργία κάψουλας. Με αυτό τον τρόπο το κύτταρο προστατεύεται από την είσοδο βλαβερών ουσιών και επιταχύνεται η δημιουργία βιοκροκίδων
- Συγκράτηση νερού ώστε να μην εισέλθει στο κύτταρο
- Προσρόφιση εξωγενών οργανικών ουσιών. Με αυτό τον τρόπο συσσωρεύονται θρεπτικές ουσίες στο κύτταρο.
- Δημιουργία βιοφίλμ στην επιφάνεια του κυττάρου
- Υδρόλυση εξωγενών μακρομορίων ώστε να προσλαμβάνονται ως θρεπτικά
- Συσσωμάτωση βακτηρίων σε κροκίδες

Τα EPS θεωρούνται βασικοί παράγοντες της έμφραξης των μεμβρανών, εφόσον αλλάζουν το ιξώδες του ανάμικτου υγρού, προκαλούν την απόφραξη των πόρων και συμβάλλουν στη δημιουργία στρώματος στερεών (cake layer). Η συγκέντρωση των εξωκυτταρικών πολυμερών επηρεάζεται πολύ περισσότερο από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα σε χαμηλούς SRT. Παρατηρείται μάλιστα ότι η λειτουργία αερόβιων MBR σε υψηλούς χρόνους παραμονής στερεών μεγαλύτερους των 20 ημερών δεν έχει ιδιαίτερη επίδραση στη μεταβολή της συγκέντρωσής τους (Μαλαμής , 2009). Στους αερόβιους αντιδραστήρες, η μακροχρόνια έμφραξη των μεμβρανών προκαλείται κυρίως από τις διαλυτές μικρομοριακές ενώσεις (SMP) μέσω της επικάθισής τους στους πόρους των μεμβρανών. Η έμφραξη λόγω δεσμευμένων EPS σχετίζεται με το στρώμα στερεών (cake layer) που δημιουργείται στην επιφάνεια των μεμβρανών, αφού τα δεσμευμένα EPS αποτελούνται από ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους. Επίσης, η υδρόλυση των δεσμευμένων EPS σε διαλυτά μπορεί να επιδεινώνει την έμφραξη των μεμβρανών εφόσον η διαδικασία αυτή ευνοείται σε συνθήκες αποκροκίδωσης.

Πιο συγκεκριμένα, στη συσχέτιση των EPS και της λειτουργίας αντιδραστήρων με μεμβράνες έχουν παρατηρηθεί τα ακόλουθα:

- Η επίδραση του SRT στη συγκέντρωση των EPS ισχύει για χρόνους παραμονής μικρότερους των 20d

- Τα δεσμευμένα EPS επηρεάζονται περισσότερο από τα διαλυτά SMP σε αλλαγές των συνθηκών λειτουργίας (αποκροκίδωση σε υψηλά SRT)
- Οι υδατάνθρακες των EPS έχουν μεγαλύτερο ρυθμό μείωσης σε σχέση με τις πρωτεΐνες σε αύξηση του SRT
- Στα δεσμευμένα EPS κυρίαρχο ρόλο παίζουν οι πρωτεΐνες ενώ στα διαλυτά SMP οι υδατάνθρακες

Επιπλέον, τα SMP που παράγονται είναι πιο ευαίσθητα στη συγκέντρωση των στερεών στο ανάμικτο υγρό σε σχέση με τις θερμοκρασίες και το pH που επικρατούν στον αντιδραστήρα (Xie et al, 2010).

Τέλος, το μέγεθος των κλασμάτων των εξοκτυταρικών πολυμερών παίζει ρόλο στην έμφραξη των μεμβρανών. Έτσι, υδατάνθρακες των δεσμευμένων EPS με μέγεθος 0.45-300μm και οι διαλυτές πρωτεΐνες παρουσιάζουν σημαντική συσχέτιση με την έμφραξη. Τα υπόλοιπα κλάσματα έχουν μικρότερη συσχέτιση.

2.2.9 Οικονομικά στοιχεία AnMBR

Η λειτουργία των AnMBR είναι βιώσιμη οικονομικά λόγω της δυνατότητας ανάκτησης βιοαερίου, λόγω της μικρής παραγωγής ιλύος σε αναερόβιες συνθήκες και λόγω της μηδενικής ζήτησης σε οξυγόνο. Ανάμεσα στα είδη αντιδραστήρων, οι αντιδραστήρες βυθισμένων μεμβρανών φαίνεται να έχουν καλύτερη οικονομική απόδοση.

Σύμφωνα με αναλύσεις κόστους για την βιωσιμότητα των βυθισμένων αναερόβιων βιοαντιδραστήρων, η λειτουργία ενός sAnMBR αντιστοιχεί στο 1/3 του αντίστοιχου κόστους λειτουργίας για έναν αερόβιο αντιδραστήρα, καθώς η ενέργεια ανάκτησης από το παραγόμενο μεθάνιο μπορεί θεωρητικά να εξισορροπήσει την απαιτούμενη ενέργεια για τον καθαρισμό των μεμβρανών (Lin et al., 2013). Μία εξήγηση για αυτή τη διαφορά σε κόστος ανάμεσα στα δύο είδη βιοαντιδραστήρων είναι ότι η παραγόμενη λάσπη των MBR είναι σημαντικά περισσότερη και η διαχείρισή της απαιτεί σημαντικούς οικονομικούς πόρους (Achilli et al., 2011).

Πιο αναλυτικά, οι απαιτήσεις σε ενέργεια των αντιδραστήρων είναι:

- 0.3 kWh/m³ εκροής για εμβαπτιζόμενες μεμβράνες
- 3.7 kWh/m³ εκροής για εξωτερικές μεμβράνες παράπλευρης ροής

Η μεγάλη διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι οι εξωτερικές μεμβράνες λειτουργούν με μεγαλύτερη ροή διήθησης και άρα απαιτούν μεγαλύτερη άντληση. Όμως, οι εξωτερικές μεμβράνες έχουν μικρότερη απαίτηση χώρου και μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγαλύτερες ροές σε σχέση με τις εμβαπτισμένες. (Martin-Garcia et al., 2011)

Σε άλλες μελέτες (Robles A. et al., 2013), η ολική απαίτηση ενέργειας μειώνεται στις 0.20 kWh/m³ με την εφαρμογή συστήματος ελέγχου για τη ροή διήθησης, την εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων λειτουργίας μέσω συστημάτων αυτοματισμού. Από αυτή την ενέργεια:

- Το 70% περίπου αφορούσε την απαιτούμενη ενέργεια για τον καθαρισμό των μεμβρανών με επανακυκλοφορία του βιοαερίου
- Το 16% αφορούσε την άντληση της ιλύος
- Το 9.5% αφορούσε την έκπλυση των μεμβρανών με ανάστροφη ροή
- Το 4.5% αφορούσε την απαιτούμενη ενέργεια για τη διήθηση διαμέσου των μεμβρανών

Το ολικό κόστος της επεξεργασίας με AnMBR υπολογίζεται ως:

$$C_{\text{ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ}} = C_{\text{ΕΠΑΝ.ΒΙΟΑΕΡ.}} + C_{\text{ΑΝΤ.ΙΛ.}} + C_{\text{ΑΝΤ.ΕΚ.}} \quad (2.12)$$

Όπου: $C_{\text{ΕΠΑΝ.ΒΙΟΑΕΡ.}}$ είναι το κόστος επανακυκλοφορίας του αερίου για τον καθαρισμό των μεμβρανών,

$C_{\text{ΑΝΤ.ΙΛ.}}$ είναι το κόστος άντλησης της παραγόμενης ιλύος και

$C_{\text{ΑΝΤ.ΕΚ.}}$ είναι το κόστος άντλησης της εκροής για έκπλυση και διήθηση.

Η επιφάνεια των μεμβρανών, το είδος του αντιδραστήρα και οι απαιτήσεις σε ενέργεια της εξίσωσης 2.11 είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το ολικό κόστος του AnMBR, κατά 30%, 25% και 30% αντίστοιχα. Το κόστος του AnMBR ανεβαίνει κατακόρυφα όταν τα λύματα προς επεξεργασία είναι πλούσια σε θειικά (και ο λόγος COD/SO₄) είναι χαμηλός.

Στον αντίποδα, η παραγωγή ενέργειας από την επεξεργασία του βιοαερίου δίνει τη δυνατότητα για την τελική παραγωγή ενέργειας περίπου στις 0.12 kWh/m³ αντιδραστήρα για θερμοκρασίες περιβάλλοντος (15°C).

Η παραγόμενη ισχύς από το βιοαέριο θα είναι:

$$W_{BIOAEPLOY}(kW) = \frac{V_{BIOAEPLOY} \times (\%CH_4 \times CV_{CH_4}) \times \%_{\text{αποδοτικότητα CHP}}}{1000 \times 24 \times 3600} \quad (2.13)$$

Όπου:

$W_{BIOAEPLOY}(kW)$: η ισχύς του βιοαερίου που παράγεται από το σύστημα συμπαραγωγής CHP

$V_{BIOAEPLOY} \left(\frac{L}{d}\right)$: ο όγκος του βιοαερίου

$\%CH_4$: το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο

$CV_{CH_4} \left(\frac{kJ}{m^3}\right)$: η θερμοχωρητικότητα του μεθανίου

Με βάση τις διάφορες εκτιμήσεις (Robles A. et al., Martin-Garcia et al., Wang et al.), η βέλτιστη λύση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι:

- AnMBR χωρίς πρωτοβάθμια καθίζηση και χώνευση της παραγόμενης ιλύος για αστικά λύματα με μικρή περιεκτικότητα σε θειικά
- AnMBR με πρωτοβάθμια καθίζηση και χώνευση της ιλύος για αστικά λύματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε θειικά.

Τέλος, η λειτουργία των AnMBR σε μεγάλους SRT (>50d) και η ταυτόχρονη επεξεργασία των οργανικών κλασμάτων των στερεών αποβλήτων με τα λύματα μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή ενέργειας που φτάνει τις 0.28 kWh/m³ στους 18°C (Wang et al., 2018)

2.2.10 Σύγκριση με αερόβιο MBR

Στον Πίνακα 2.4 συγκρίνονται συνοπτικά τα δύο είδη αντιδραστήρων, AnMBR και MBR ως προς τα κύρια χαρακτηριστικά τους:

Πίνακας 2.4: Σύγκριση αερόβιων και αναερόβιων συστημάτων με μεμβράνες (Lin et al., Ozgun H.et al., Martin et al.)

Χαρακτηριστικό	MBR	AnMBR
Απόδοση στην απομάκρυνση οργανικού υλικού	Υψηλή	Υψηλή
Ποιότητα εκροής	Εξαιρετική	Πολύ καλή
Οργανική φόρτιση	Υψηλή	Υψηλή
Παραγωγή ιλύος	Υψηλή έως μέτρια	Χαμηλή
Συγκράτηση βιομάζας	Πλήρης	Πλήρης
Απαίτηση σε θρεπτικά	Υψηλή	Χαμηλή
Απαίτηση ενέργειας	Υψηλή	Χαμηλή
Ευαισθησία στη θερμοκρασία	Χαμηλή	Μέτρια
Απαιτούμενος χρόνος start-up	< 1 εβδομάδα	< 2 εβδομάδες
Ανάκτηση ενέργειας	Όχι	Ναι
Είδος επεξεργασίας	Ολική	Ολική για μη ευαίσθητους αποδέκτες; χρειάζεται επιπλέον επεξεργασία για ευαίσθητους αποδέκτες

Είναι επομένως σαφές ότι οι αναερόβιοι αντιδραστήρες μεμβρανών παρέχουν τα περισσότερα πλεονεκτήματα που παρέχουν και οι αντίστοιχοι αερόβιοι με ειδοποιό διαφορά τη δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας (μέσω βιοαερίου), τη χαμηλή παραγωγή ιλύος καθώς και τη χαμηλή απαίτηση σε ενέργεια και θρεπτικά. Επομένως, συνάγεται ότι η τεχνολογία των AnMBR, ιδιαίτερα για θερμοκρασίες λυμάτων μεγαλύτερες από 15°C, συγκεντρώνει τα θετικά των MBR και των αναερόβιων διεργασιών και επιλύει πολλά από τα αρνητικά τους. Ωστόσο, τα αερόβια συστήματα υπερτερούν και ως προς την ποιότητα της εκροής (μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης), και ως προς το γεγονός ότι οι αερόβιοι αντιδραστήρες MBR μπορούν να αποτελέσουν μία ολοκληρωμένη επεξεργασία στο τέλος της οποίας η εκροή μπορεί να αποτεθεί με ασφάλεια, ενώ οι AnMBR απαιτούν επιπλέον επεξεργασία (ειδικά στην περίπτωση που η εκβολή βρίσκεται σε ευαίσθητο αποδέκτη).

2.2.11 Προκλήσεις και μελλοντικές εφαρμογές του AnMBR

Η χρήση των AnMBR είναι πολλά υποσχόμενη για την επεξεργασία λυμάτων ισχυρών ακόμα και με υψηλή περιεκτικότητα σε λίπη (Ramos et al., 2014) και μπορεί να οδηγήσει σε

ικανοποιητική απομάκρυνση του COD σε ποσοστό άνω του 95%, καθώς και σε αξιόλογη παραγωγή βιοαερίου με λειτουργία σε υψηλή οργανική φόρτιση (άνω των 3 kg COD/m³-d).

Οι περισσότερες νέες μελέτες αφορούν στην διερεύνηση των υποστρωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την καλύτερη παραγωγή βιοαερίου και την βελτιστοποίηση στην ανάκτηση ενέργειας. Προς αυτό τον σκοπό, οι νέες έρευνες αξιολογούν την ανάμιξη αστικών λυμάτων με στερεά απόβλητα (ζωϊκά, στερεά απορρίμματα κ.λπ.) για τη μεγιστοποίηση στην παραγωγή βιοαερίου.

Επίσης, σημαντική έρευνα έχει αρχίσει να γίνεται για τη λειτουργία των AnMBR με τέτοιο τρόπο ώστε να παράγεται υδρογόνο ως το τελικό προϊόν της επεξεργασίας των λυμάτων. Ο σκοπός αυτών των ερευνών είναι αφενός η δημιουργία ενός καθαρού καυσίμου (το υδρογόνο δεν αφήνει κατάλοιπα) και αφετέρου η μείωση στην παραγωγή του μεθανίου για τον περιορισμό των εκπομπών. Η παραγωγή του υδρογόνου και οι μηχανισμοί με τους οποίους αυτή πραγματοποιείται παρουσιάζονται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

Ακόμη, η χρήση των αντιδραστήρων με μεμβράνες επεκτείνεται και στην επεξεργασία στερεών αποβλήτων από την επεξεργασία στερεών απορριμμάτων (Abuabdou et al., 2020), ακόμα και αποβλήτων bamboo (Wang et al., 2013).

Σε ό,τι αφορά τη βελτιστοποίηση της συμπεριφοράς των μεμβρανών, οι Gimenez et al (2011) λειτούργησαν έναν πιλοτικό αντιδραστήρα AnMBR με μεμβράνες κοίλων ινών που επεξεργαζόταν αστικά λύματα. Στο πείραμά τους κατάφεραν να διατηρούν τη ροή διήθησης των μεμβρανών σε τιμή μεγαλύτερη της κρίσιμης (10 LMH) για συγκέντρωση στερεών MLSS=22 g/L. Αυτό έγινε δυνατό επειδή χρησιμοποίησαν μία μέθοδο καθαρισμού μεμβρανών που περιλάμβανε την έκπλυση με ανάστροφη ροή, τη χαλάρωση των μεμβρανών καθώς και κύκλους αφαίρεσης αέρα.

Επίσης, μία λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος της απομάκρυνσης θρεπτικών (N,P), είναι η βιολογική απομάκρυνση αζώτου κατάντη του αντιδραστήρα AnMBR (Smith et al, 2012). Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της αναερόβιας οξειδωσης του αμμώνιου (anammox), διαδικασία στην οποία το αμμώνιο και τα νιτρώδη μετατρέπονται σε αέριο άζωτο με τη βοήθεια των βακτηρίων anammox.

Οι Aiyuk et al. (2004) πρότειναν την προεπεξεργασία των λυμάτων ώστε να επιτυγχάνεται απομάκρυνση των στερεών και του φωσφόρου μέσω κροκίδωσης και συσσωμάτωσης και την κατάντη επεξεργασία της εκροής με ζεόλιθο ώστε να επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του αζώτου και επομένως να είναι κατάλληλη η απόρριψη του εκρέοντος σε οποιονδήποτε αποδέκτη. Πράγματι, η απομάκρυνση φωσφόρου έφτασε το 94% και του αζώτου το 94% χωρίς να επηρεάσει σημαντικά την απόδοση του συστήματος.

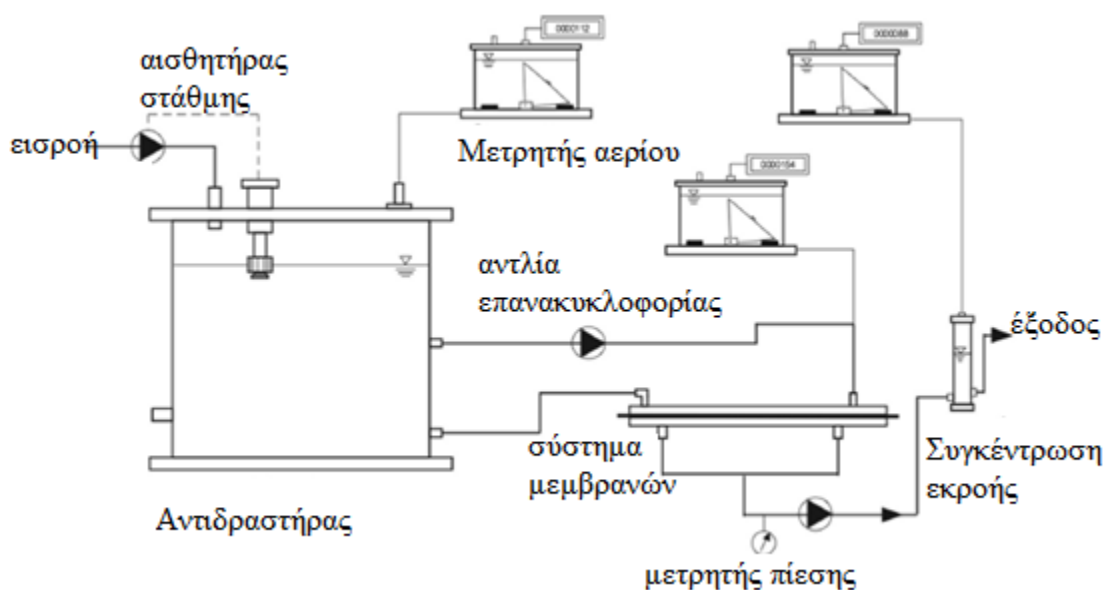
Σε ό,τι αφορά τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας των συστημάτων AnMBR, οι Robles A. et al., (2013) πρότειναν τις εξής στατιστικές μεθόδους ώστε να βελτιστοποιείται η ποιότητα της εκροής:

- Ανάλυση ευαισθησίας για την εύρεση και αξιολόγηση των σημαντικότερων παραμέτρων λειτουργίας
- Εφαρμογή μεθόδου Monte Carlo για την εύρεση της βέλτιστης διαμεμβρανικής πίεσης και των αρχικών τιμών του συστήματος
- Χρήση ενός πολύπλοκου αλγόριθμου βελτιστοποίησης για την επιτάχυνση του αυτόματου ελέγχου και την ελαχιστοποίηση του κόστους.

Η λειτουργία του AnMBR με αυτό τον τρόπο οδήγησε σε μείωση των απαιτήσεων ενέργειας κατά 25% με σταθερή ποιότητα εκροής σύμφωνα με τη νομοθεσία.

Επιπλέον, η λειτουργία των AnMBR αλλάζει με τη χρήση νέων τεχνολογιών. Για παράδειγμα, σε εργαστηριακό επίπεδο είναι δυνατή η λειτουργία ενός βιοαντιδραστήρα με δυναμική μεμβράνη (dynamic membrane-DM). Στο σύστημα (Εικόνα 2.12) τοποθετείται διαχωριστικό μεγάλου μεγέθους πόρων (200 μm) ώστε να αποτρέπεται η γρήγορη έμφραξη της μεμβράνης, να υποβοηθάται η διήθηση και να μειώνεται η κατανάλωση ενέργειας. Το σύστημα αυτό πέτυχε 80% απομάκρυνση COD (Alibardi et al., 2016). Η δυναμική μεμβράνη αποτελείται από ένα σύστημα βιοφίλμ που παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα απομάκρυνσης οργανικού φορτίου. Η μεγάλη διάμετρος πόρων του διαχωριστικού επιτρέπει τη χρήση μεγάλων ροών διήθησης (15-20 LMH) και τη λειτουργία σε μικρές διαμεμβρανικές πιέσεις (TMP < 50-100 mbar κατά κύριο λόγο). Η λειτουργία του συστήματος σε χαμηλούς HRT παρουσίασε πρόβλημα ως προς την απομάκρυνση του COD και την παραγωγή βιοαερίου.

Πιο αναλυτικά, η δυναμική μεμβράνη (DM) είναι ουσιαστικά το αναπτυσσόμενο βιοφίλμ επί του διαχωριστικού (mesh). Επομένως, η δυναμική μεμβράνη είναι το στρώμα στερεών (cake layer) που δημιουργείται από τις οργανικές ουσίες του αντιδραστήρα. Το στρώμα αυτό μπορεί να μορφώνεται και να αναμορφώνεται καθώς το πάχος του βιοφίλμ καθορίζει την ποιότητα της εκροής. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή εκροής που να συμμορφώνεται με την απαιτούμενη ποιότητα από το νόμο και απαιτεί την μετέπειτα επεξεργασία για την απομάκρυνση θρεπτικών και την απόρριψη της εκροής.



Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος AnMBR με δυναμική μεμβράνη (DM) (Alibardi et al., 2016, τροποποιημένο)

Επιπλέον, η λειτουργία ενός νέου συστήματος περιστρεφόμενων κοίλων μεμβρανών (rotating hollow fiber membrane –R-HFM) από τους Ruigómez et al., (2015), δίνει τη δυνατότητα βελτιστοποίησης της λειτουργίας των AnMBR. Η χρήση αυτού του συστήματος οδήγησε σε μικρότερη έμφραξη των μεμβρανών σε σχέση με την απόδοση του καθαρισμού τους μέσω επανακυκλοφορίας του βιοαερίου. Η χρήση των R-HFM ήταν αποτελεσματική για μεγάλες ροές διήθησης και συγκεντρώσεις MLSS (10-30 g/L)/ Ωστόσο, η έρευνα περιορίζεται σε εφαρμογές πιλοτικής κλίμακας και για περιορισμένο χρόνο λειτουργίας, επομένως τα αποτελέσματα πρέπει να αξιολογηθούν για μεγαλύτερο διάστημα λειτουργίας.

2.3 Παραγωγή υδρογόνου

Η παραγωγή υδρογόνου μέσα από βιολογικές διεργασίες (bio-hydrogen production- BHP) είναι μία αναδύομενη μέθοδος για την παραγωγή φιλικής προς το περιβάλλον ενέργειας, επειδή προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως υψηλή ενεργειακή αποδοτικότητα, είναι οικονομικά βιώσιμη και έχει περιορισμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Το υδρογόνο χαίρει αυτής της προσοχής επειδή έχει την υψηλότερη ενεργειακή δυναμικότητα σε σύγκριση με άλλα καύσιμα και δεν παρουσιάζει απόβλητα μετά την καύση του. Στα επόμενα κεφάλαια αναλύονται οι οδοί παραγωγής υδρογόνου καθώς και οι μηχανισμοί για την παραγωγή υδρογόνου με υψηλή αποδοτικότητα. Αξιολογούνται επίσης τα πρόσθετα που μπορούν να συμβάλουν σε σταθερή παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρες επεξεργασίας λυμάτων, με εστίαση στην προσθήκη μετάλλων και μεταλλικών ιόντων.

Οι βιολογικές μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως είναι η απλότητα στη λειτουργία, ποικιλία υποστρωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (όπως γεωργικά απόβλητα ή απόβλητα τροφίμων), ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα (carbon neutrality) και οικονομική βιωσιμότητα.

Σημειώνεται ότι σε αντιδραστήρες αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων η παραγωγή υδρογόνου είναι σημαντική, αλλά η κατανάλωσή του είναι άμεση. Πιο αναλυτικά, η μερική πίεση του H_2 σε αναερόβιους αντιδραστήρες είναι 2-1200Pa. Οι μεθανογόνοι έχουν δυνατότητα για την χρήση του υδρογόνου ως υποστρώματος σε μεγάλο βαθμό, και γι' αυτό το λόγο η τελική συγκέντρωση του υδρογόνου σε αναερόβιους αντιδραστήρες είναι πολύ μικρή σε σημείο που συνήθως δεν μπορεί να μετρηθεί. Άρα, ο γρήγορος ρυθμός παραγωγής υδρογονοτροφικών μεθανογόνων (χρόνος διπλασιασμού 6h) σε σχέση με τον πιο αργό ρυθμό των ακετοκλαστικών μεθανογόνων βακτηρίων, οδηγεί σε ταχεία μείωση του υδρογόνου που παράγεται στο προηγούμενο στάδιο της αναερόβιας διεργασίας. (Mosey and Fernandes, 1989)

Η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω δύο βιολογικών διεργασιών:

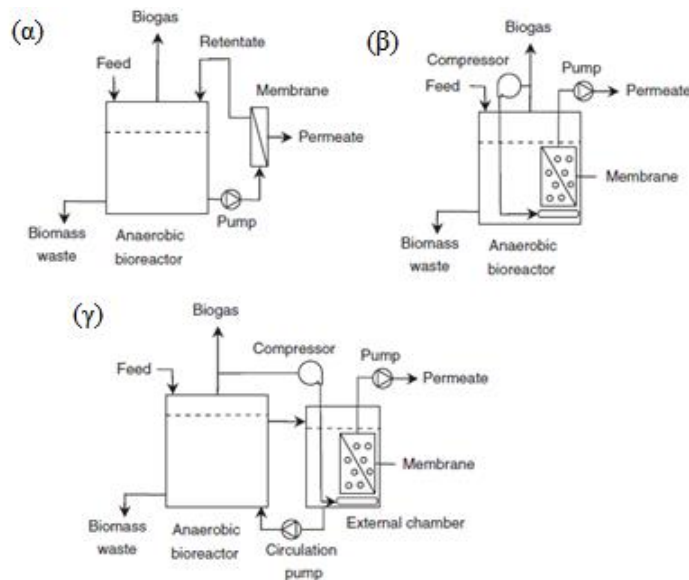
- Φωτοσυνθετικές (light dependent)
- Σκοτεινές (light independent)

Για τις φωτοσυνθετικές διεργασίες, μπορεί να γίνει περαιτέρω διάκριση σε υποκατηγορίες φωτόλυσης και φωτο-ζύμωσης (photo-fermentation). (Sun et al., 2019)

2.3.1 Επιλογή H₂

Η χρήση του υδρογόνου για παραγωγή ενέργειας έχει τύχει προσοχής τα τελευταία κυρίως χρόνια. Η παραγωγή υδρογόνου από την επεξεργασία λυμάτων έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια, χωρίς να έχει εφαρμοστεί πέρα από την εργαστηριακή πιλοτική κλίμακα. Η επιλογή του υδρογόνου σε σχέση με το βιοαέριο έχει να κάνει κυρίως με την θερμιδική αξία του υδρογόνου. Πράγματι, το μόριο του υδρογόνου έχει θερμιδική αξία 142 MJ/kg, διπλάσια από την αντίστοιχη αξία του βιοαερίου (Noblecourt et al, 2017).

Επιπλέον, το μόνο κατάλοιπο από τη διαδικασία παραγωγής υδρογόνου είναι το νερό, καθιστώντας το έναν ιδανικό φορέα ενέργειας. Η παραγωγή υδρογόνου ως απόρροια της επεξεργασίας λυμάτων έχει μελετηθεί (He Yi et al., 2012) κατά κύριο λόγο με αντιδραστήρες πλήρους μίξης (CSTR) χρησιμοποιώντας συνθετικά υλικά ως υπόστρωμα (γλυκόζη, άμυλο, φρουκτόζη) με εξαίρεση μία μελέτη (Kim et al., 2011) στην οποία χρησιμοποιήθηκαν αστικά λύματα.



Διάγραμμα 2.1: Είδη πιλοτικών συστημάτων: (α) με εξωτερικές μεμβράνες, (β) με εμβαπτιζόμενες μεμβράνες και (γ) με εξωτερικές εμβαπτιζόμενες μεμβράνες (πηγή: He Yi et al., 2012)

Πιο αναλυτικά, οι ερευνητές (Lee et al., 2001) συνειδητοποίησαν εξαρχής την ανάγκη μεγάλων SRT (χρόνων παραμονής στερεών) για την βελτιστοποίηση στην παραγωγή υδρογόνου. Επομένως, η χρήση των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων με μεμβράνες τους βοήθησε στον διαχωρισμό του SRT από τον HRT και την εν γένει καλύτερα ελεγχόμενη λειτουργία και αξιολόγηση του συστήματος. Επίσης, οι AnMBR βελτιώνουν την παραγωγή του υδρογόνου επειδή μπορούν να διατηρούν υψηλές κυτταρικές πυκνότητες εντός του αντιδραστήρα (Lee et al., 2010).

Αξιοσημείωτο είναι ότι η μελέτη στην παραγωγή υδρογόνου είναι περιορισμένη σε μοντέλα και πιλοτικά συστήματα εργαστηριακής κλίμακας και επομένως η συμπεριφορά των AnMBR σε για παραγωγή υδρογόνου περιορίζεται σε εργαστηριακή κλίμακα. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων συνοψίζονται ακολούθως:

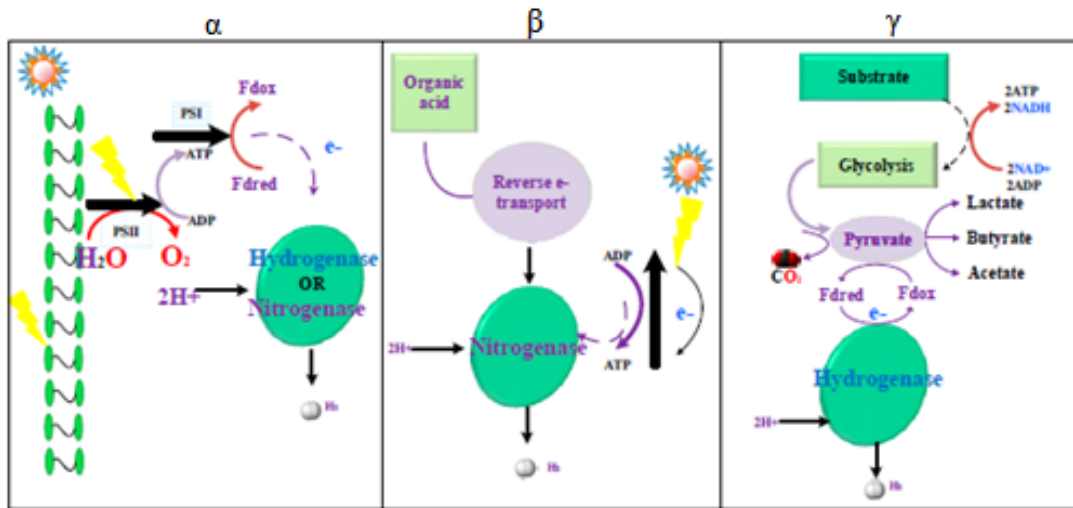
- Ροή διήθησης: 5-60 L/m²/h (LMH)
- θερμοκρασία λειτουργίας: μεσόφιλες συνθήκες (35°C) με εξαίρεση τη διάταξη των Kim et al. (2011) στην οποία διατηρήθηκαν υψηλές θερμοκρασίες (60°C)
- είδη αντιδραστήρα: μελετήθηκαν AnMBR με εμβαπτιζόμενες μεμβράνες, εξωτερικές μεμβράνες παράπλευρης ροής καθώς και ο αντιδραστήρας με εξωτερικές εμβαπτισμένες μεμβράνες
- μεμβράνες: μικροδιύλισης και υπερδιήθησης
- απομάκρυνση πηγής άνθρακα: από 45% έως και 100%
- παραγωγή υδρογόνου: από 0 έως 42 L/d (0.1-2.75 L H₂/ L_{ANTIDPΑΣTHPA}/h)
- περιεχόμενο υδρογόνου στο παραγόμενο βιοαέριο: 40-60%

Τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών έχουν οδηγήσει στην αναζήτηση νέων τρόπων για την παραγωγή υδρογόνου και για την επιβεβαίωση του ρόλου των AnMBR στην επιτυχή παραγωγή του. Μία λύση που προτείνεται (He Yi et al., 2012) είναι η χρήση της τεχνολογίας για το διαχωρισμό του ήδη παραγμένου υδρογόνου από το βιοαέριο που παράγεται, έτσι ώστε το H₂ να έχει υψηλή καθαρότητα. Επιπλέον, ένα σημαντικό ζήτημα για τους αντιδραστήρες μεμβρανών που χρειάζεται επίλυση είναι η επίδραση των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή του υδρογόνου στη έμφραξη (fouling) των μεμβρανών, καθώς οι μικροοργανισμοί

αυτοί μπορεί να έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά από αυτούς που προκαλούν το fouling σε τυπικά αναερόβια συστήματα AnMBR.

2.3.2 Μηχανισμοί παραγωγής υδρογόνου

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι μηχανισμοί παραγωγής υδρογόνου μπορεί να είναι εξαρτώμενοι από τη φωτοσύνθεση ή να βασίζονται σε σκοτεινές αντιδράσεις. (Sun et al., 2019). Στην εικόνα 2.13 διακρίνονται οι διάφορες μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου (βιοφωτόλυση, φωτοσυνθετική ζύμωση και «σκοτεινή» ζύμωση). Το PSI είναι το σύστημα I της φωτοσύνθεσης, το PSII είναι το σύστημα II της φωτοσύνθεσης, Fd_{OX} είναι η οξειδωμένη φερρεδοξίνη (ferredoxin) και Fd_{RED} είναι η ανηγμένη φερρεδοξίνη.



Εικόνα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση των οδών βιολογικής παραγωγής υδρογόνου. (α) βιοφωτόλυση, (β) φωτοσυνθετική ζύμωση, (γ) DF (‘σκοτεινή’ ζύμωση) (Sun et al., 2019)

Οι μεταβολικές οδοί αυτές απαιτούν τη λειτουργία του ενζύμου υδρογενάση (hydrogenase) που αποτελεί τον καταλύτη για την παραγωγή του υδρογόνου στην κάθε περίπτωση.

Η παραγωγή του υδρογόνου εξαρτάται από την οδό και τη λειτουργία διαφορετικών ειδών μικροοργανισμών.

Πιο αναλυτικά, ισχύουν τα ακόλουθα:

- Βιοφωτόλυση (biophotolysis): υπεύθυνα για τη φωτόλυση είναι άλγη και κυανοβακτήρια (*Scenedesmus obliquus*, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Anabaena variabilis*). Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται από τον αυθόρμητο διαχωρισμό της υδρογενάσης από το παραγόμενο οξυγόνο. Το πρόβλημα με τη βιοφωτόλυση είναι η μικρή αποδοτικότητα στην παραγωγή

υδρογόνου, η αδυναμία ταυτόχρονης παραγωγής οξυγόνου και υδρογόνου και το μεγάλο κόστος για τη λειτουργία ενός πιθανού βιοαντιδραστήρα. Η κατάσταση βελτιώνεται με την συμπαραγωγή οξυγόνου και υδρογόνου.

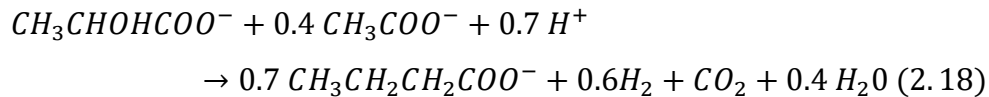
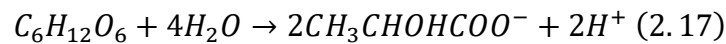
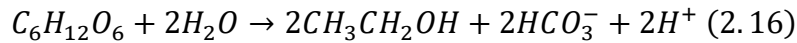
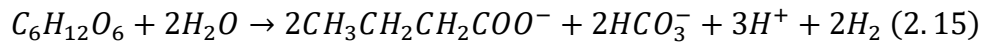
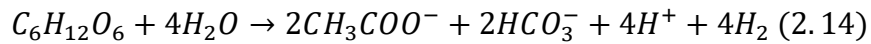
- Φωτοσυνθετική ζύμωση (Photofermentation): τα υπεύθυνα βακτήρια είναι του γένους *Rhodospseudomonas*. Η διαδικασία είναι αναερόβια και πραγματοποιείται μέσω της αντίστροφης ροής ηλεκτρονίων για την αναγωγή της φερρεδοξίνης (με τη συμβολή της ηλιακής ενέργειας). Η διαδικασία αυτή υπερτερεί της πρώτης γιατί τα υποστρώματα μετατρέπονται πλήρως σε H_2 και CO_2 , και η απουσία οξυγόνου δεν αναχαιτίζει τη δράση της υδρογενάσης. Το πρόβλημα αυτής της διαδικασίας επικεντρώνεται στη μικρή αποδοτικότητα και τη μειωμένη παραγωγή υδρογόνου, καθώς και στην υψηλή απαίτηση ενέργειας.
- Σκοτεινή ζύμωση (DF-dark fermentation): η διαδικασία αυτή γίνεται με τη δράση των *Thermotoga neapolitana*, *Clostridium* sp, *Escherichia coli* και *Bacteroides splanchnicus*. Η ουσία της διεργασίας είναι η καταλυτική αντίδραση που μετατρέπει τις οργανικές ενώσεις σε υδρογόνο υπό αναερόβιες συνθήκες. Αντί για την ηλιακή ενέργεια, η ενέργεια που χρησιμοποιείται εδώ προέρχεται από την οξείδωση των οργανικών υποστρωμάτων (π.χ. γλυκόλυση της γλυκόζης). Τα προϊόντα της ζύμωσης ποικίλουν ανάλογα με τους μικροοργανισμούς, την οξείδωση του υποστρώματος και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (pH, τη μερική πίεση του υδρογόνου, και τα θρεπτικά). Μέσω της μεταβολικής οδού της γλυκόλυσης, τα τελικά προϊόντα είναι γαλακτικό οξύ, CO_2 και αιθανόλη. Μία άλλη ζυμωτική διεργασία είναι η οδός του ακετυλοσυνενζύμου Α (Acetyl-CoA). Τα μεγαλύτερα προβλήματα αυτής της μεθόδου είναι η μικρή απόδοση, η αναχαιτιστική δράση που έχουν ορισμένα προϊόντα στη διαδικασία καθώς και η έλλειψη έρευνας σε συνεχή λειτουργία.

Από τις διάφορες μεθόδους, η λειτουργία των αντιδραστήρων υπό «σκοτεινές αντιδράσεις» δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Επίσης, σημαντικός είναι ο ρόλος του είδους *Clostridia* για την απόδοση της παραγωγής υδρογόνου. Ο χαρακτηρισμός της παραγωγής του υδρογόνου σε κάποια συστήματα έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η ομάδα βακτηρίων που συμβάλλουν στην παραγωγή του υδρογόνου, εκτός από το γένος των *Clostridia*, περιλαμβάνει μικροοργανισμούς που ανήκουν στα γένη *Lactobacillus*, *Enterococcus* και *Staphylococcus*.

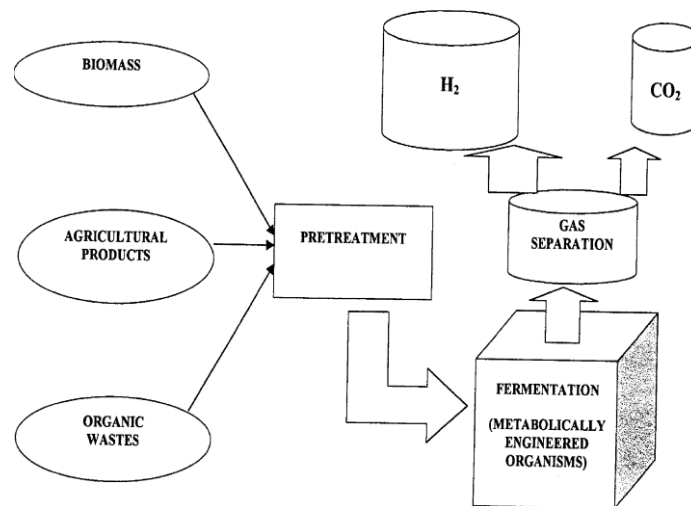
Με τις διεργασίες αυτές και την ταυτόχρονη δράση αυτών των μικροοργανισμών, η μέγιστη θεωρητική παραγωγή υδρογόνου είναι 12 mol H₂/mol γλυκόζης που καταναλώνεται.

2.3.3 Περιγραφή σκοτεινής ζύμωσης (dark fermentation)

Οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή υδρογόνου υπό συνθήκες σκοτεινής ζύμωσης είναι κυρίως μικροοργανισμοί υποχρεωτικά αναερόβιοι και εντερικά βακτήρια. Τα κύρια προϊόντα από τη διεργασία αυτή είναι τα οργανικά οξέα (οξικό, προπιονικό, βουτυρικό οξύ και αιθανόλη). Οι εξισώσεις 2.14 έως 2.18 παρουσιάζουν τις κύριες αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου (Kumar et al., 2017).



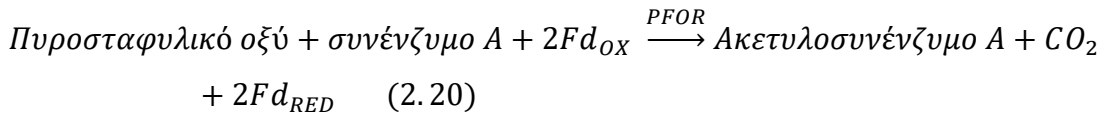
Το βασικό ροϊκό διάγραμμα που ακολουθείται σε συστήματα με στόχο την παραγωγή υδρογόνου μέσω σκοτεινής ζύμωσης παρουσιάζεται στην εικόνα 2.14:



Εικόνα 2.14: Βασική αρχή σκοτεινής ζύμωσης (Hallenbeck et al., 2002)

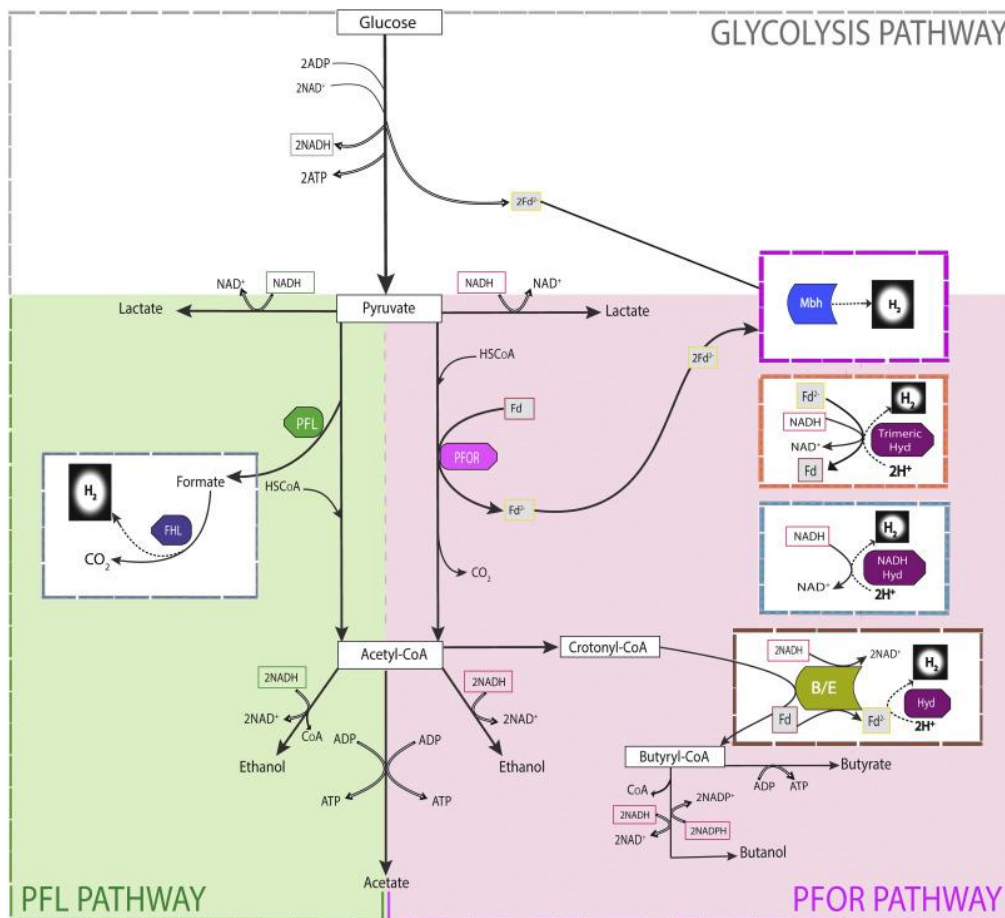
Πιο αναλυτικά, η πλειονότητα της παραγωγής υδρογόνου από τους μικροοργανισμούς προκύπτει από το μεταβολισμό του πυροσταφυλικού οξέος. Το πυροσταφυλικό οξύ είναι ένα από τα

ενδιάμεσα προϊόντα κατά τον καταβολισμό διάφορων υποστρωμάτων. Η διάσπαση του πυροσταφυλικού οξέος γίνεται ενζυμικά μέσω της λυάσης του μυρμηκικού οξέος (PFL-pyruvate formate lyase) ή μέσω της φερρεδοξίνης (PFOR -Pyruvate ferredoxin oxido-reductase), σύμφωνα με την εξίσωση 2.19 για την PFL και την εξίσωση 2.20 για την PFOR αντίστοιχα:



Από τις εξισώσεις 2.19 και 2.20 γίνεται σαφές ότι το πυροσταφυλικό οξύ (ενδιάμεσο προϊόν της γλυκόλυσης) χρησιμοποιείται από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς απουσία οξυγόνου για την παραγωγή ακετυλοσυνενζύμου A, από το οποίο παράγονται ATP. Η παραγωγή μυρμηκικού οξέος ή ανηγμένης φερρεδοξίνης (Fd_{RED}) οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου, καθώς τα εντερικά βακτήρια παράγουν H₂ από το μυρμηκικό και αυστηρά αναερόβιοι μικροοργανισμοί παράγουν H₂ από τη φερρεδοξίνη (Hallenbeck et al., 2002). Στην εικόνα 2.15 παρουσιάζεται η μεταβολική οδός για την παραγωγή υδρογόνου υπό σκοτεινή ζύμωση.

Οι συντελεστές παραγωγής υδρογόνου σε αυτές τις μεταβολικές οδούς είναι σχετικά χαμηλοί, εφόσον παράγονται ένα ή δύο μόρια H₂ ανά μόριο πυροσταφυλικού. Η μικρή παραγωγή υδρογόνου εξηγείται από το γεγονός ότι στόχος των μικροοργανισμών είναι η μεγιστοποίηση της σύνθεσης βιομάζας και όχι της παραγωγής υδρογόνου. Παράλληλα, σε πολλούς μικροοργανισμούς η επιμέρους παραγωγή υδρογόνου ξεπερνά τη συνολική, αφού ένα μέρος του παραχθέντος υδρογόνου ανακυκλώνεται από τις υδρογενάσες (Hallenbeck et al., 2002). Με βάση τη θεωρία, 1 mol γλυκόζης διασπάται σε 2 mol οξέων και 4 mol H₂. Η στοιχειομετρική αυτή παραγωγή υδρογόνου είναι δυνατή μόνο σε καταστάσεις ισορροπίας, δηλαδή σε χαμηλούς ρυθμούς και για χαμηλή μερική πίεση H₂.



Εικόνα 2.15: Μεταβολική οδός παραγωγής υδρογόνου (Ergal et al., 2018)

2.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή υδρογόνου

Η παραγωγή του υδρογόνου επίσης εξαρτάται από το είδος των μικροοργανισμών που υπάρχουν στα λύματα, η προεπεξεργασία, την οργανική φόρτιση, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, το pH, τη θερμοκρασία και το είδος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται (Lin et al, 2012).

- Μικροοργανισμοί: το γένος *Clostridium* οδηγεί σε παραγωγή οξέων και υδρογόνου συμβάλλοντας στην καταλυτική ενέργεια της υδρογενάσης
- Προεπεξεργασία: η θερμική προεπεξεργασία ή η προσθήκη οξέων/βάσεων στα λύματα έχει αναχαιτιστική δράση για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς και επομένως έχει θετική δράση στην παραγωγή υδρογόνου
- Οργανική φόρτιση: γενικά, υπάρχει η αρχή ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των μικροοργανισμών τόσο καλύτερη είναι η παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, δεν υπάρχει αποδεδειγμένη εξάρτηση. Γενικά, τα αναερόβια συστήματα που εργαστηριακά

στοχεύουν στην παραγωγή υδρογόνου λειτουργούν σε οργανικές φορτίσεις μικρότερες των 40 kg COD/m³-d

- pH: η επίδραση του pH στην παραγωγή υδρογόνου αφορά κυρίως στην υποβοήθηση της υδρογενάσης και της αναχαιτίσης των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Επομένως, τα ιδανικά pH λειτουργίας είναι κάτω από 6 (5.5-6) και άνω των 7.5 (με 8). Άλλες μελέτες προτείνουν τη λειτουργία των συστημάτων σε pH=5.2-7.
- HRT: ο υδραυλικός χρόνος παραμονής παίζει ρόλο κυρίως για την συγκέντρωση του οργανικού φορτίου. Συστήματα για την παραγωγή υδρογόνου λειτουργούν με HRT από 0.5-72h, με βέλτιστο τον HRT=3h.
- Η θερμοκρασία για την παραγωγή υδρογόνου που έχει μελετηθεί είναι από 20-60°C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι δυνατή η παραγωγή υδρογόνου με βέλτιστη παραγωγή να έχει παρατηρηθεί για τους 25°C. Για την περίπτωση της σκοτεινής ζύμωσης, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή για την παραγωγή υδρογόνου, εφόσον η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό των αντιδράσεων για την παραγωγή ενέργειας και υδρογόνου (Hallenbeck et al., 2002)
- Είδος αντιδραστήρα: η κάθε διάταξη έχει τα οφέλη και τους περιορισμούς της. Ωστόσο, σε αντιδραστήρες συνεχούς ροής για μικρή συγκέντρωση στερεών ελλοχεύει ο κίνδυνος wash-out και επομένως μείωση στην παραγωγή υδρογόνου. (Lin et al., 2012). Η λειτουργία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών σε εργαστηριακό επίπεδο έχει δείξει ότι η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου είναι 19.8 L/(L-d) για λύματα tofu, για συγκέντρωση οργανικού φορτίου ίση με 43.4 g COD/L (Kumar et al., 2017).

Σημειώνεται ότι η παραγωγή υδρογόνου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (volatile fatty acids-VFAs) στον αντιδραστήρα. Οι Morra et al., (2014) ανακάλυψαν ότι συγκέντρωση VFAs άνω των 12.5 g/L οδηγεί σε απότομη μείωση της παραγωγής υδρογόνου. Η οριακή αυτή συγκέντρωση επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη των Noblecourt et al (2017). Η συσσώρευση των VFAs δυσκολεύει την παραγωγή υδρογόνου γιατί στην υγρή φάση τα VFAs αυξάνουν την οσμωτική πίεση και οδηγούν στη λύση του κυττάρου για τους μικροοργανισμούς που παράγουν H₂ (OHP). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να μειωθεί με την χρήση μεμβρανών αλλά και με την λειτουργία του αντιδραστήρα σε pH=6 γιατί σε αυτό το pH τα VFAs διαχωρίζονται.

Η τοξικότητα των VFAs για την παραγωγή υδρογόνου εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες που ακολουθούνται. Για υψηλούς SRT και μεσοφιλικές περιοχές θερμοκρασίας, η αθροιστική παραγωγή υδρογόνου αρχίζει να μειώνεται για συγκεντρώσεις VFAs υψηλότερες των 5 g/L.

Η λύση για το θέμα των VFAs είναι η διατήρηση/ανακύκλωση της ενεργού βιομάζας που μπορεί να μειώσει τη συσσώρευση των VFAs και να αυξήσει την παραγωγή του υδρογόνου έως και κατά 50% (Noblecourt et al., 2017).

Η συσσώρευση των VFAs μπορεί να αποφευχθεί και με την αφαίρεση των ενδιάμεσων προϊόντων της αναερόβιας διεργασίας (οξέα κλπ) χωρίς να αφαιρείται βιομάζα. Η χρήση AnMBR λοιπόν με μεμβράνες επιτρέπει το διαχωρισμό του χρόνου παραμονής της βιομάζας από τον υδραυλικό χρόνο. Η αφαίρεση των VFAs οδηγεί επίσης στην προτίμηση των μεταβολικών οδών παραγωγής H_2 . Με αυτή την τεχνική, η παραγωγή υδρογόνου αναμένεται στα 0.75-2.45 L H_2 / (L-h). Αναλύοντας τα VFAs που προκαλούν προβλήματα στην παραγωγή του υδρογόνου, προκύπτει ότι οι μεταβολικές οδοί του οξικού οξέος και του βουτυρικού οξέος είναι προτιμότερες για την παραγωγή υδρογόνου.

Επίσης, την παραγωγή την επηρεάζει ίδιο το υδρογόνο, μέσω της μερικής του πίεσης. Η παραγωγή του υδρογόνου γίνεται θερμοδυναμικά αδύνατη όταν η μερική πίεση του υδρογόνου είναι υψηλότερη από τις 10 atm. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να επιλυθεί με την εισαγωγή αδρανών αερίων στον βιοαντιδραστήρα, όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το άζωτο ή το αργό. Μία ακόμα λύση είναι η αύξηση της ανάδευσης του αντιδραστήρα.

Στα προηγούμενα είναι σημαντικό να προστεθεί ότι σε αντιδραστήρες με μεμβράνη η συσσώρευση της βιομάζας μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη παραγωγή υδρογόνου. Λύση σε αυτό το θέμα αποτελεί η ανακύκλωση της ενεργού βιομάζας αποτελεί έναν τρόπο αντιμετώπισης εφόσον οι ρυθμοί παραγωγής σε αναερόβια περιβάλλοντα είναι χαμηλοί.

Τέλος, σημαντικό παράγοντα αποτελεί ο βαθμός έμφραξης στα συστήματα με μεμβράνες AnMBR, καθώς η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου απαιτεί μεγάλες συγκεντρώσεις MLSS που έρχονται σε αντίθεση με τις αρχές καλής λειτουργίας των AnMBR.

Γενικά, είναι απαραίτητη η συνεχής λειτουργία των συστημάτων AnMBR με στόχο την παραγωγή υδρογόνου για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα από τα μέχρι τώρα μελετημένα, με σκοπό τον έγκαιρο εντοπισμό και την καλύτερη αντιμετώπιση των θεμάτων κατά τη λειτουργία.

2.3.5 Περιγραφή πρόσθετων για παραγωγή υδρογόνου

Ανάμεσα στα είδη πρόσθετων για την αύξηση της αποδοτικότητας στην παραγωγή υδρογόνου, κατά βάση χρησιμοποιούνται τα μεταλλικά. Η χρήση τους είναι σημαντική καθώς βοηθούν στις ενέργειες της υδρογενάσης κατά την αναερόβια ζύμωση. Η προσθήκη μετάλλων έχει τα ακόλουθα οφέλη:

- Διευκόλυνση της μεταφοράς ηλεκτρονίων ανάμεσα στα κύτταρα
- Προσφορά απαραίτητων θρεπτικών για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών
- Συμβολή στη λειτουργία της υδρογενάσης

Επιπλέον των μεταλλικών πρόσθετων, υπάρχουν και άλλες χημικές ουσίες που δρουν είτε βοηθητικά στην ανάπτυξη των παραγωγών υδρογόνου είτε αναχαιτιστικά στην ανάπτυξη των μεθανοπαραγωγών ώστε η παραγωγή του υδρογόνου να είναι το τελικό αποτέλεσμα. Η παραγωγή υδρογόνου επίσης υποβοηθείται από διεργασίες όπως η ακινητοποίηση.

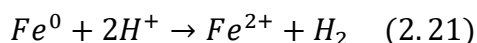
Τα μεταλλικά πρόσθετα χωρίζονται για λόγους απλότητας σε υποκατηγορίες (μεταλλικά μονομερή, μεταλλικά ιόντα, μεταλλικά οξείδια).

2.3.5.1 Μεταλλικά μονομερή

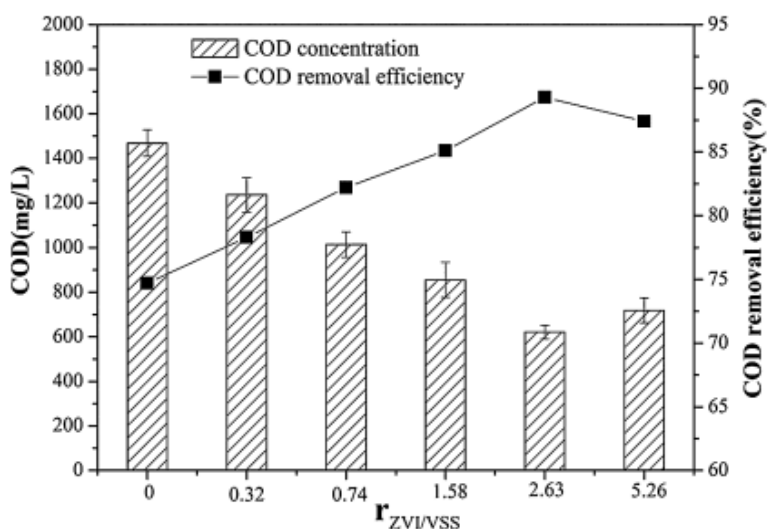
Η προσθήκη μονομερών μετάλλων (Fe^0, Ni^0) μπορεί να βοηθήσει την παραγωγή υδρογόνου είτε με την βελτίωση της καταλυτικής δυνατότητας της υδρογενάσης, είτε με την επίδραση στις ζυμωτικές αντιδράσεις. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την προσθήκη μεταλλικών μονομερών σε συνθετικά κυρίως λύματα (με εξαίρεση την προσθήκη νανοσωμάτων νικελίου σε αστικά λύματα στη μελέτη των Elreedy, A. et al. (2017)). Τα μέταλλα που έχουν μελετηθεί είναι κυρίως ο σίδηρος (Fe^0), το νικέλιο (Ni^0), ο χρυσός (Au-σε νανοσωματίδια) και ο χαλκός (Cu-σε νανοσωματίδια). Η προσθήκη των μονομερών οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής υδρογόνου κατά 10-110%. Τα καλύτερα αποτελέσματα είχε η προσθήκη μονομερών σιδήρου και νικελίου σε συγκεντρώσεις 37.5 mg/L το καθένα. Από τις διάφορες κατηγορίες των μονομερών, τα

μονομερή του σιδήρου διαφαίνονται ως η πιο υποσχόμενη λύση εφόσον έχει μικρό κόστος και οδηγεί σε υψηλή παραγωγή υδρογόνου επηρεάζοντας την υδρογενάση (Sun et al, 2019). Επιπλέον, το δυναμικό οξειδοαναγωγής (oxidative-reduction potential- ORP) μειώνεται με την προσθήκη σιδήρου και επομένως η ανάπτυξη των βακτηρίων γίνεται θερμοδυναμικά πιο αποτελεσματική.

Πιο αναλυτικά, η προσθήκη μονομερούς σιδήρου σε ένα αναερόβιο σύστημα οδηγεί σε παραγωγή υδρογόνου σύμφωνα με την αντίδραση:



Η προσθήκη σιδήρου Fe^0 σε συστήματα με αντιδραστήρες μεμβράνης (AnMBR) έχει μελετηθεί (Zhang et al., 2020). Η προσθήκη του σιδήρου οδήγησε το σύστημα σε αυξημένη απομάκρυνση COD και ολικού φωσφόρου καθώς και σε μείωση της έμφραξης των μεμβρανών. Η επίδραση της προσθήκης Fe^0 γίνεται αντιληπτή από την εικόνα 2.16 που απεικονίζει τη συγκέντρωση και την απομάκρυνση COD ανάλογα με τη φόρτιση σιδήρου σε σχέση με τα VSS:



Εικόνα 2.16: Απόδοση απομάκρυνσης COD και συγκέντρωση COD σε συστήματα με προσθήκη Fe^0 (Wu et al., 2015)

2.3.5.2 Μεταλλικά ιόντα

Η προσθήκη μεταλλικών ιόντων για τη διευκόλυνση της παραγωγής υδρογόνου έχει τη θεωρητική βάση στην ανάπτυξη της παραγωγής της υδρογενάσης και άρα της παραγωγής υδρογόνου.

Η θετική επίδραση των ιόντων σιδήρου εξετάστηκε για πρώτη φορά μέσω της προσθήκης δισθενούς σιδήρου (FeSO_4) σε συνθετικά λύματα για την παραγωγή υδρογόνου σε AnMBR με εμβαπτισμένες μεμβράνες (Lee et al., 2009). Παρατηρήθηκε ότι η παραγωγή υδρογόνου αυξήθηκε σε ρυθμό ανάλογο με την αύξηση της δόσης του FeSO_4 ταυτόχρονα με τη μείωση του λόγου τροφής/μικροοργανισμό (F/M). Επομένως, η συγκέντρωση του FeSO_4 επιβεβαιώθηκε ως ένας από τους βασικούς παράγοντες για την διαδικασία παραγωγής του υδρογόνου σε συστήματα μεμβρανών.

Η ευρεία χρήση των ιόντων σιδήρου βασίζεται στο μικρό τους κόστος σε σύγκριση με άλλα μεταλλικά ιόντα, αλλά και στη σημαντική συμβολή τους στη διαμόρφωση υδρογενάσης και φερρεδοξίνης και αλλάζουν την αποδοτικότητα της γένεσης υδρογόνου. Άρα, τα δισθενή και τρισθενή ιόντα σιδήρου (Fe^{2+} , Fe^{3+}) και τα δισθενή ιόντα νικελίου (Ni^{2+}), διευκολύνουν την παραγωγή βιομάζας και την παραγωγή H_2 κατά τις αναερόβιες διεργασίες.

Η προσθήκη επομένως αυτών των ιόντων ή μίξης σιδήρου και νικελίου είναι η βέλτιστη. Οι συγκεντρώσεις που έχουν μελετηθεί και οδήγησαν σε βέλτιστα αποτελέσματα είναι οι ακόλουθες:

- FeCl_3 : 213 mg/L σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής και για συνθετικά λύματα
- FeSO_4 : 100-300 mg/L σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής και για συνθετικά λύματα
- NiCl_2 : 16 mg/L σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής και για συνθετικά λύματα

2.3.5.3 Μεταλλικά Οξείδια

Τα μεταλλικά οξείδια έχουν παρόμοιο ρόλο με τα μεταλλικά ιόντα. Έχει βρεθεί ότι το μικρό μέγεθος των οξειδίων (μέγεθος νανοσωματιδίων) έχει θετικό αποτέλεσμα στη μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στη φερρεδοξίνη και την υδρογενάση και κατ' επέκταση στην παραγωγή υδρογόνου. Κυρίως χρησιμοποιούνται οξείδια του σιδήρου (Fe_2O_3) και του νικελίου (NiO) καθώς και του τιτανίου (TiO_2) και κοβαλτίου (CoO). Τη μεγαλύτερη αύξηση στην παραγωγή προκάλεσε η προσθήκη οξειδίων του σιδήρου και του τιτανίου. (Sun et al., 2019)

2.3.5.4 Άλλα πρόσθετα

Σύγχρονες μελέτες καταδεικνύουν ότι η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να ευνοηθεί και με τη χρήση αμέταλλων προσθέτων που έχουν ως στόχο τον περιορισμό ή την απαλοιφή του σταδίου της μεθανογένεσης.

Οι νέες μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου που εξετάζονται στη σύγχρονη βιβλιογραφία είναι οι ακόλουθες:

- θρεπτικές ουσίες τοξικές για τους μεθανογόνους
- χλωροφόρμιο
- άλγη

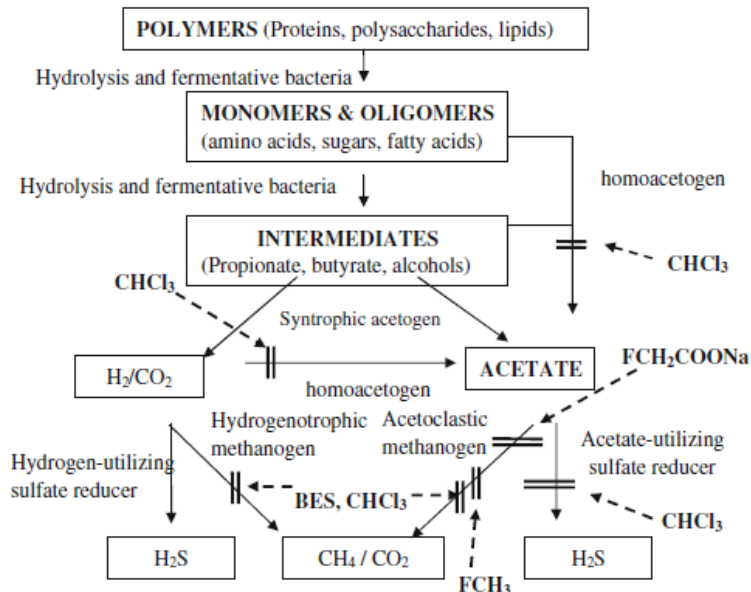
Η προσθήκη αναχαιτιστικών ουσιών που οδηγούν σε παραγωγή υδρογόνου έχει μελετηθεί για διάφορα είδη πρόσθετων, ενζυμικά ή μη.

Πιο αναλυτικά, οι θρεπτικές ουσίες που προστίθενται έχουν ως στόχο την αναχαίτιση των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή του βιοαερίου. Για παράδειγμα, οι Noblecourt et al. (2017) χρησιμοποίησαν ένα θρεπτικό μέσο αποτελούμενο από 2-bromoethanesulfonate (BES) σε συγκέντρωση 10 mM. Το θρεπτικό αυτό διατηρεί τα μικροστοιχεία και τα μακροστοιχεία απαραίτητα για την διατήρηση της αναλογίας C/N και C/P, ωστόσο έχει αναχαιτιστική δράση στην ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Κατά συνέπεια, παρατηρήθηκε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, το θρεπτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε σαν συμπληρωματικός παράγοντας καθώς η χρήση του ήταν ταυτόχρονη με την εισαγωγή σιδήρου.

Επιπλέον, η προσθήκη χλωροφόρμιου (Liu et al., 2011) οδήγησε σε αναχαίτιση της μεθανογένεσης για χαμηλές συγκεντρώσεις (100 mM) του CHCl_3 . Οι συγκεντρώσεις αυτές δεν προκαλούν αλλαγές στη γενική μικροβιακή σύσταση των λυμάτων. Το χλωροφόρμιο δρα σταματώντας την παραγωγή μεθανίου (CH_4) και από τα ακετοκλαστικά και από τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια. Επίσης η εισαγωγή του CHCl_3 μειώνει και τα θειούχα-αναγωγικά βακτήρια (SRBs), και επομένως δεν καταναλώνεται COD για τη μετατροπή των θειούχων σε υδρόθειο.

Βέλτιστα αποτελέσματα για την παραγωγή υδρογόνου παρατηρήθηκαν για χαμηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής, HRT=5.3h (Hu B. & Chen, 2007).

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η δράση των θρεπτικών μέσων καθώς και του χλωροφορμίου στις αναερόβιες διεργασίες:



Εικόνα 2.17: Επίδραση των αναχαιτιστικών ουσιών στη διαδικασία του αναερόβιου μεταβολισμού (Liu et al, 2011)

Από τα διάφορα χημικά πρόσθετα (εκτός μετάλλων) για την αναχαιτίση των μεθανογόνων η προσθήκη χλωροφορμίου είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος, ιδιαίτερα αν συγκριθεί με θερμικές μεθόδους ή με την προσθήκη ενζυμικών αναστολέων (BES).

Επιπλέον, η προσθήκη αλγών (Liu et al, 2014) μελετήθηκε σε εργαστηριακό επίπεδο για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής υδρογόνου για αναερόβια ιλύ. Η προεπεξεργασία των αλγών με οξύ καθώς και η θερμική προεπεξεργασία οδήγησαν σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου για ελαφρώς όξινο περιβάλλον (pH=6.0) και μικρή συγκέντρωση του υποστρώματος (2%). Περαιτέρω έρευνα θα πρέπει να γίνει για την πλήρη αξιολόγηση της μεθόδου.

Επιπλέον, είναι δυνατή η προσθήκη μικροβιακών ή κυτταρικών καταλυτών που προκαλούν ακινητοποίηση. Αυτοί οι καταλύτες έχουν την ικανότητα να λειτουργούν ανεξάρτητα των περιβαλλοντικών συνθηκών (όπως η θερμοκρασία, το pH, η συσσώρευση αναχαιτιστικών

προϊόντων), να οδηγούν σε μεγαλύτερη δραστηριότητα των βιοκαταλυτών και να προσφέρουν σταθερά αποτελέσματα. Τα κύρια πρόσθετα που χρησιμοποιούνται είναι ο ενεργός άνθρακας (activated carbon-AC) και βιοεξανθράκωμα (biochar-BC) καθώς διαμορφώνουν ένα δυναμικό αναγωγής που είναι θερμοδυναμικά ευμενές και συμβάλλει στην ευκολότερη παραγωγή υδρογόνου μέσω υδρογενάσης.

2.3.6 Σύγκριση δυνατότητας παραγωγής H₂

Σύγκριση με βάση το υπόστρωμα

Πολλά διαφορετικά είδη λυμάτων με υψηλό οργανικό περιεχόμενο μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου μέσω βιολογικών διεργασιών. Για να παραχθεί υδρογόνο, τα λύματα υπό επεξεργασία είναι καλό να έχουν ικανή περιεκτικότητα σε εύκολα βιοδιασπάσιμο υλικό και μικρή απαίτηση σε θρεπτικά. Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται βέλτιστη για υποστρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα. Ακόμη, η παραγωγή υδρογόνου έχει διερευνηθεί για την περίπτωση βιομηχανικών λυμάτων (λ.χ. υφαντουργικών διαδικασιών).

Πιο αναλυτικά, ο συντελεστής παραγωγής υδρογόνου κυμαίνεται από 3.06 mol H₂/mol υποστρώματος για την επεξεργασία σουκρόζης, 3.84 mol H₂/mol υποστρώματος για την επεξεργασία γλυκόζης και 2.39 mol H₂/mol εξόζης για την επεξεργασία μελάσσας. Για λύματα επεξεργασίας ρυζιού με μεγάλη περιεκτικότητα σε σάκχαρα η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου ήταν 1.75 L H₂/ (L-d) και ο μέγιστος συντελεστής παραγωγής υδρογόνου ίσος με 260 ml / g COD_{ΕΙΣΟΔΟΥ} (Kumar et al., 2017). Για την περίπτωση των λυμάτων από βιομηχανίες υφαντουργίας, η παραγωγή H₂ έφτασε τα 1.37 mol/ (mol απομακρυνόμενης ζάχαρης) (Li et al., 2012).

Σε ό,τι αφορά τα αστικά λύματα, η χρήση αναερόβιας ιλύος από αστικά λύματα οδήγησε σε μέγιστη παραγωγή υδρογόνου ίση με 2.88 L H₂/(L_{ΑΝΤΙΑ}-d) (Kumar et al., 2017).

Η παραγωγή H₂ και ο συντελεστής παραγωγής του απεικονίζονται συνοπτικά ανάλογα με το είδος υποστρώματος στον πίνακα 2.5 (Kumar et al., 2017).

Πίνακας 2.5: Παραγωγή υδρογόνου ανάλογα με το υπόστρωμα

Είδος υποστρώματος	Συγκέντρωση υποστρώματος (g/L)	Μέγιστος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου [L/(L-d)]	Συντελεστής παραγωγής υδρογόνου (mol H ₂ /mol εξόζης εισόδου)
Απόβλητα ρυζιού	10	N/A	1.95
Αστικά λύματα	9	0.08 mmol/g COD	0.01
Απόβλητα ελαιολιτριβείου	50	0.42	N/A
Τυροκομικά απόβλητα	5	N/A	10.2 mM/g COD
Οργανικά απόβλητα (στερεά)	1-20	0.32 L/d	2.32 mol/mol σακχ.

Σύγκριση με βάση την επιλογή προσθέτων

Σύμφωνα και με το κεφάλαιο 2.3.5, η προσθήκη μεταλλικών μονομερών, ιόντων ή οξειδίων μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου. Η παραγωγή υδρογόνου ανάλογα με το είδος των πρόσθετων παρουσιάζεται στον πίνακα 2.6 (Sun et al., 2019):

Πίνακας 2.6: Παραγωγή υδρογόνου ανάλογα με το πρόσθετο

Μέταλλο	Συγκέντρωση (mg/L)	Υπόστρωμα	T (°C)	Παραγωγή H ₂
<i>Μεταλλικά μονομερή</i>				
Ni	5.7	Γλυκόζη	37	57 ml/g IN
Fe ⁰	550	Ιλύς	37	650 ml/L-d
Cu (nanop.)	2.5	Εξόζη	30	1.7 mol/mol εξόζης
<i>Μεταλλικά ιόντα</i>				
FeCl ₃	213	Γλυκόζη	30	1.7 mol/mol γλυκόζης
FeSO ₄	550	Γλυκόζη	35	302 ml/L-d
NiCl ₂	0.1	Γλυκόζη	35	289 ml/L-d
MgCl ₂	200	Γλυκόζη	35	1.75 mol/mol γλυκόζης
<i>Μεταλλικά οξείδια</i>				
TiO ₂	100	Γλυκόζη	30	160 ml
NiO (nanop.)	10	Λύματα γαλακτοκ.	37	13 μmol/mg-h
CoO (nanop.)	1	Απόβλητα ελαιολιτριβείου	37	0.5 μmol/mg-h

Σύγκριση με βάση τους μικροοργανισμούς

Σε ό,τι αφορά την περίπτωση λυμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα, η μορφοποίηση των μικροβιακών κοινοτήτων μπορεί να επιδράσει σημαντικά την παραγωγή υδρογόνου. Όπως

έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα εντερικά βακτήρια και τα βακτήρια του γένους *Clostridium* παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην ενίσχυση της παραγωγής υδρογόνου, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 2.7 για την περίπτωση παραγωγής υδρογόνου από καθαρές καλλιέργειες (Kumar et al., 2017):

Πίνακας 2.7: Παραγωγή υδρογόνου σε καθαρές καλλιέργειες

Είδος λυμάτων	Είδος καλλιέργειας ¹	Συγκέντρωση υποστρώματος (g/L)	Μέγιστος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου [L/(L-d)]	Συντελεστής παραγωγής υδρογόνου (mol H ₂ /mol εξόξης εισόδου)
Μελάσσα	C	40	2.97	2 mmol H ₂ /g COD
Μελάσσα	C	50	1.48	0.7 mmol H ₂ / g COD
Απόβλητα επεξεργασίας ρυζιού	E	15.8	35.5 mmol/g cell/h	1.74 mol/mol σακχ.
Απόβλητα επεξεργασίας ρυζιού	C	15.8	33.2 mmol/g cell/h	1.40 mol/mol σακχ.
Απόβλητα επεξεργασίας ρυζιού	E	16.1	35.4 mmol/g cell/h	1.97 mol/mol σακχ.

Σύγκριση με βάση το μηχανισμό παραγωγής υδρογόνου

Οι βασικές αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή υδρογόνου είναι συνοπτικά:

- Σκοτεινή ζύμωση με αναπνοή των μικροοργανισμών
- Σκοτεινή ζύμωση με συμβολή ηλεκτρολυτών
- Έμμεση βιοφωτόλυση με αναπνοή των μικροοργανισμών
- Αναερόβια χώνευση δύο σταδίων

Στον πίνακα 2.8 αναφέρονται συνοπτικά οι αντιδράσεις, ο δυνητικός συντελεστής παραγωγής υδρογόνου καθώς και το θέμα του κάθε μηχανισμού παραγωγής H₂ (Hallenbeck et al., 2011):

¹ Όπου C: το γένος *Clostridium* και E: το γένος *enterobacter*

Πίνακας 2.8: Παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με το είδος της αντίδρασης

Είδος αντίδρασης	Παραγωγή H ₂ (% σε σχέση με τη γλυκόζη)	Θέμα
Σκοτεινή ζύμωση (dark fermentation) με αναπνοή	82%	θεωρητική
Σκοτεινή ζύμωση (dark fermentation) με ηλεκτρόλυση	82%	τρόπος εισαγωγής ενέργειας
Έμμεση βιοφωτόλυση	10 mol H ₂ /mol γλυκόζης	θεωρητική
Αναερόβια χώνευση δύο σταδίων	απόδοση που ποικίλει	περιορισμένη παραγωγή H ₂

Σύγκριση με βάση τον αντιδραστήρα

Η διαμόρφωση του αντιδραστήρα επηρεάζει την απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου. Αυτό γίνεται σαφές αν συγκριθεί η παραγωγή υδρογόνου για διαφορετικούς αντιδραστήρες με τα ίδια υποστρώματα (γλυκόζη), θερμοκρασίες της μεσοφιλικής περιοχής και παραπλήσιο HRT, όπως απεικονίζεται στον πίνακα 2.9:

Πίνακας 2.9: Σύγκριση μέγιστου συντελεστή παραγωγής βιοαερίου για διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρα (Paudel et al., 2015)

Τύπος αντιδραστήρα	Υπόστρωμα	Οργανική φόρτιση (g COD/L-d)	T (°)	HRT (h)	Μέγιστος συντελεστής παραγωγής H ₂
CSTR	Γλυκόζη	28	36	6	2.1 mol H ₂ /mol gl.
CSTR	Γλυκόζη	36	35±1	13.3	1.63 mol H ₂ /mol gl.
UASB	Γλυκόζη	90	35±1	5.3	0.99 mol H ₂ /mol gl.
CSTR	Γλυκόζη	16	37	8	1.12 mol H ₂ /mol gl.
CSTR	Γλυκόζη	1	37	8	1.01 mol H ₂ /mol gl.

Η λειτουργία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών σε εργαστηριακό επίπεδο έχει δείξει ότι η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου είναι 19.8 L/(L-d) για λύματα tofu, για συγκέντρωση οργανικού φορτίου ίση με 43.4 g COD/L (Kumar et al., 2017).

2.3.7 Επιλογή ιόντων σιδήρου για τη βελτιστοποίηση της υδρογονοπαραγωγής

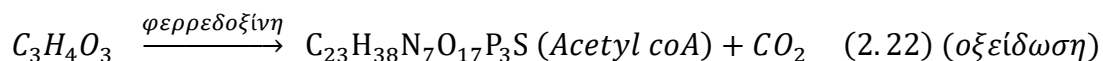
Τα ένζυμα [FeFe] υδρογενάσες είναι υπεύθυνα για την αύξηση σε παραγωγή υδρογόνου σε συνθήκες αναερόβιας ζύμωσης (Morra et al., 2014). Η προσθήκη σιδήρου ενεργοποιεί την υδρογενάση και οδηγεί σε παραγωγή υδρογόνου.

Η ταυτόχρονη εισαγωγή στο μέσο σιδήρου και θρεπτικών ουσιών (όπως αναφέρεται σε προηγούμενο κεφάλαιο), όπως το 2-bromoethanesulfonate σε συγκέντρωση 10mM βοηθά στη διατήρηση μακροστοιχείων και μικροστοιχείων, καθώς και στην επαρκή ποσότητα θρεπτικών (λόγοι C/N, C/P).

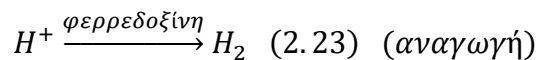
Ο μεταβολισμός και οι αλλαγές των αποικιών *Clostridium acetobutylicum* από την οξεογένεση στην διαλυτοποίηση συνοδεύονταν από μειώσεις στο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου και από μεταβολές στη συμπεριφορά της υδρογενάσης (hydrogenase). Οι μικροοργανισμοί αυτοί δρουν διασπώντας τις εξόζες σε ακετυλοσυνένζυμο Α (Acetyl-CoA) και παράγουν 2 mol NADH και 2 mol ανηγμένης φερρεδοξίνης. Η NADH-φερρεδοξίνο-ρεδουκτάση οξειδώνει το NADH σε NAD (Kim and Zeikus, 1985).

Στα σακχαρολυτικά *Clostridia*, η παραγωγή υδρογόνου μέσω υδρογενάσης είναι κύρια μεταβολική οδός μέσω της οποίας τα κύτταρα απορρίπτουν τα περισσευούμενα ηλεκτρόνια (που παρήχθησαν από την οξείδωση των υδατανθράκων). Η υδρογενάση που βρίσκεται σε αναερόβια περιβάλλοντα με τη σειρά της οξειδώνει την (ανηγμένη) φερρεδοξίνη και με αυτό τον τρόπο παράγεται μοριακό υδρογόνο (Aono et al., 1989).

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η φερρεδοξίνη από το είδος *Clostridium pasteurianum* είναι μία πρωτεΐνη σιδήρου και θείου που έχει μοριακό βάρος 6000 g/mol. Η φερρεδοξίνη συμπεριφέρεται κυρίως ως μεταφορέας ηλεκτρονίων και είναι υπεύθυνη για την οξείδωση του πυροσταφυλικού σε ακετυλοσυνένζυμο Α και διοξειδίου του άνθρακα καθώς και για την αναγωγή του κατιόντος σε αέριο υδρογόνο, δηλαδή:



Ταυτόχρονα με:



Επίσης, η υδρογονογένεση έχει μοριακό βάρος 60 500 g/mol, δεσμεύει 12 άτομα σιδήρου και 12 θεικές ομάδες ανά μόριο. Έχει βρεθεί (Peguin and Soucaille, 1995) ότι η μείωση της υδρογενάσης ταυτίζεται με την εξάντληση του σιδήρου.

2.3.8 Επιλογή τρισθενούς σιδήρου

Ο τρισθενής σίδηρος και τα θειικά ιόντα θεωρούνται ως οι κύριοι ανταγωνιστές των οργανικών ενώσεων (Ni et al., 2014). Η προσθήκη τρισθενούς σιδήρου με τη μορφή του χλωριούχου σιδήρου ($FeCl_3$) έχει θετική επίδραση στη συμπεριφορά των μεμβρανών σε πιλοτικά αερόβια MBR συστήματα (Dong et al., 2015). Η μείωση σε ρυπαντές στις μεμβράνες αποδίδεται στο ότι ο $FeCl_3$ προκαλεί τη διαμόρφωση μεγαλύτερων σε μέγεθος σωματιδίων. Επομένως, μειώνεται η παραγωγή των διαλυτών SMP και των κολλοειδών ουσιών. Μία ακόμη εξήγηση είναι ότι η προσθήκη Fe^{3+} μειώνει τις πρωτεΐνες και τους υδατάνθρακες γιατί τα ανιοντικά OH^- , COO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , δεσμεύονται από τον ανηγμένο Fe^{2+} και δημιουργούν κροκίδες (flocs). Στον αντίποδα, σε αναερόβιους βιοαντιδραστήρες οι ανόργανες ενώσεις φέρονται ως οι κύριοι υπεύθυνοι για την δημιουργία έμφραξης στις μεμβράνες.

Σύμφωνα με τους Lin et al. (2012) η προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου σε συνθήκες αναερόβιας ζύμωσης αύξησε την παραγωγή υδρογόνου κατά 650%.

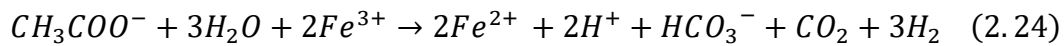
Ωστόσο, η εφαρμογή του $FeCl_3$ σε αναερόβια συστήματα είναι περιορισμένη και η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί περιορίζεται σε εργαστηριακή κλίμακα.

Στην εφαρμογή των Dong et al. (2015), η προσθήκη $FeCl_3$ σε δόση ίση με 26 mg/L βελτίωσε τη συμπεριφορά του AnMBR σε ό,τι αφορά την απομάκρυνση COD (με αύξηση της απομάκρυνσης από 84 σε 95%) και BOD_5 , ωστόσο δεν επηρέασε την απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου. Η συμπεριφορά των μεμβρανών βελτιώθηκε, καθώς μειώθηκε σε σημαντικό βαθμό η έμφραξη (fouling). Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη $FeCl_3$ συνέβαλε στη διαμόρφωση μίας μεγάλης στρώσης βιοφίλμ επί των μεμβρανών με την ταυτόχρονη όμως μείωση σε αποθέσεις των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων. Η παραγόμενη βιομάζα είχε μεγαλύτερο ανόργανο ποσοστό,

όπως ήταν αναμενόμενο. Πιο αναλυτικά, ο λόγος VSS/TSS μειώθηκε από 0.92 σε 0.73 μετά την προσθήκη του FeCl₃.

Το σημαντικότερο στοιχείο που αποδεικνύει την καταλληλότητα του FeCl₃ ως του κατάλληλου χημικού είναι το γεγονός ότι η προσθήκη του οδήγησε σε μείωση στην παραγωγή μεθανίου, εφόσον ο τρισθενής σίδηρος έδρασε σαν εξωτερικός αποδέκτης ηλεκτρονίων.

Η αντίδραση της σιδηροαναγωγής από την κατανάλωση οξικού οξέος για την παραγωγή είναι υδρογόνου είναι ενεργειακά επιτεύξιμη σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



με ελεύθερη ενέργεια $\Delta G^{0'} = -128.6 \text{ KJ}$.

Σε ό,τι αφορά την παραγωγή ενέργειας, θα ισχύουν τα ακόλουθα:

$$\Delta G'_0 = \Sigma \Delta G'_0(\text{προϊόντων}) - \Sigma \Delta G'_0(\text{αντιδρώντων}) \quad (2.25)$$

Αντιδρώντα

$$CH_3COO^-: \Delta G'_0 = -369.41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} * 1 \text{ mol} = -369.41 \frac{\text{kJ}}{\text{αντίδραση}}$$

$$H_2O: \Delta G'_0 = -237.17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} * 3 \text{ mol} = -711.51 \frac{\text{kJ}}{\text{αντίδραση}}$$

$$Fe^{3+}: \Delta G'_0 = -4.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} * 2 \text{ mol} = -9.2 \frac{\text{kJ}}{\text{αντίδραση}}$$

$$\text{Άρα } \Sigma \Delta G'_0(\text{αντιδρώντων}) = -369.41 - 711.51 - 9.2 = -1090.12 \frac{\text{kJ}}{\text{αντίδραση}} \quad (2.26)$$

Προϊόντα

$$Fe^{2+}: \Delta G'_0 = -78.87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} * 2 \text{ mol} = -157.74 \frac{\text{kJ}}{\text{αντίδραση}}$$

$$H^+: \Delta G'_0 = -39.83 \frac{kJ}{mol} * 2 mol = -79.66 \frac{kJ}{αντίδραση}$$

$$HCO_3^-: \Delta G'_0 = -586.85 \frac{kJ}{mol} * 1 mol = -586.85 \frac{kJ}{αντίδραση}$$

$$CO_2: \Delta G'_0 = -394.4 \frac{kJ}{mol} * 1 mol = -394.4 \frac{kJ}{αντίδραση}$$

$$H_2: \Delta G'_0 = 0$$

Επομένως:

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta G'_0(\text{αντιδρώντων}) &= -157.74 - 79.66 - 586.85 - 394.4 + 0 \\ &= -1218.65 \frac{kJ}{αντίδραση} \quad (2.27) \end{aligned}$$

Από τη 2.25, εφαρμόζοντας τις 2.26 και 2.27 προκύπτει ότι η αντίδραση θα έχει ΔG σε standard συνθήκες ίσο με:

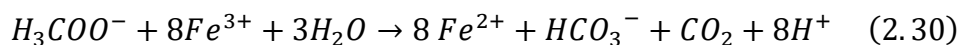
$$\Delta G'_0 = -1218.65 \frac{kJ}{αντίδραση} + 1090.12 \frac{kJ}{αντίδραση} = -128.53 \frac{kJ}{αντίδραση} \quad (2.28)$$

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης για την μεθανογένεση έχει τιμή ίση με:

$$\Delta G'_0 = -31 \frac{kJ}{αντίδραση} \quad (2.29)$$

Επομένως γίνεται σαφές ότι η προσθήκη σιδήρου οδηγεί σε πιο συμφέρουσες ενεργειακά συνθήκες κατά τον αναερόβιο μεταβολισμό.

Οι Lovley et al., προτείνουν ότι η ελεύθερη ενέργεια που προέρχεται από την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου αντιστοιχεί σε $\Delta G^{0'} = -814$ kJ/ αντίδραση, η οποία τελειώνει με την παραγωγή κατιόντων υδρογόνου και όχι αερίου υδρογόνου:



2.3.9 Μελλοντικές εξελίξεις

Για την παραγωγή υδρογόνου, η προσθήκη του τρισθενούς σιδήρου φαίνεται η πιο συμφέρουσα επιλογή, ωστόσο η εξέλιξη των ερευνών καταδεικνύει και νεότερες αποδοτικές μεθόδους.

Για παράδειγμα, οι Vera et al. (2016) μελέτησαν την παραγωγή υδρογόνου μέσω μικροβιακής ηλεκτρόλυσης. Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται δυνατή μέσω της καθοδικής αντίδρασης των πρωτονίων του οργανικού υλικού. Η προσθήκη ηλεκτρολυτών τους οδήγησε σε παραγωγή υδρογόνου 0.82 m³ H₂/d.

Επίσης, οι Zhang et al., (2020) πραγματοποίησαν την προσθήκη μονομερούς σιδήρου με και χωρίς ηλεκτρικό πεδίο σε αναερόβιους αντιδραστήρες μεμβρανών. Η προσθήκη του Fe⁰ με την ταυτόχρονη λειτουργία του ηλεκτρικού πεδίου οδήγησε στην αύξηση της απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και φωσφόρου.

Ακόμη, οι επιδράσεις του σιδήρου και του νικελίου σε συνθετικά λύματα για την παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρες CSTR (πλήρους μίξης) μελετήθηκαν από τους Karadag et al. (2010). Βρέθηκε ότι η παραγωγή υδρογόνου βελτιώθηκε σημαντικά με την προσθήκη μόνο σιδήρου ή μόνο νικελίου ανά περίπτωση (κατά 71%). Επίσης, η παραγωγή υδρογόνου προήλθε από τη μείωση στη συγκέντρωση της αιθανόλης καθώς και των άλλων ενδιάμεσων παραγώγων της αναερόβιας ζύμωσης με την ταυτόχρονη αύξηση της παραγωγής βουτυρικού οξέος.

Σημειώνεται ότι η προσθήκη του σιδήρου και του νικελίου οδήγησε σε αυξημένη παραγωγή βιομάζας καθώς και σε μείωση της απομάκρυνσης της γλυκόζης (σε μεγαλύτερο βαθμό με την προσθήκη νικελίου). Η προσθήκη νικελίου μείωσε την ποικιλία των μικροοργανισμών στο μέσο.

Και σε αυτή τη μελέτη επιβεβαιώνεται η σημασία των μικροοργανισμών του γένους *Clostridium* (και συγκεκριμένα του είδους *Clostridium butyricum*) στην απόδοση της παραγωγής υδρογόνου.

Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις σιδήρου και νικελίου ήταν 50 mg Fe/L και 25 mg Ni/L αντίστοιχα. Η μορφή των προσθέτων ήταν ιοντική (προσθήκη δισθενούς σιδήρου και νικελίου).

Ανάμεσα στα δύο μεταλλικά ιόντα, προτιμάται ο σίδηρος καθώς το νικέλιο σε χαμηλές συγκεντρώσεις αύξανε την παραγωγή αιθανόλης που λειτουργεί αναχαιτιστικά στη συγκέντρωση του υδρογόνου. Το νικέλιο επίσης είχε αρνητική επίδραση στην οξείδωση της γλυκόζης.

3 Πειραματικό πρωτόκολλο

3.1 Περιγραφή πιλοτικού συστήματος

Ο αρχικός εμβολιασμός έγινε με βιομάζα προερχόμενη από αντιδραστήρα AnMBR και η τροφοδοσία τους γινόταν με προεπεξεργασμένα αστικά λύματα. Το σύστημα αντιδραστήρων λειτούργησε ως πείραμα εργαστηριακής κλίμακας (μικρόκοσμος) για το πιλοτικό σύστημα της Πλεύρη Α. με στόχο την δυνητική εφαρμογή του στον αναερόβιο αντιδραστήρα μεμβρανών που μελετάται. Η μελέτη του AnMBR σε πιλοτικό επίπεδο αποτελεί σημαντικό βήμα καθώς ο αντιδραστήρας δέχεται πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα ως είσοδο.



Εικόνα 3.1: Πιλοτικός αντιδραστήρας AnMBR, ΕΥΔΑΠ Μεταμόρφωσης

Πιο αναλυτικά, ο AnMBR αποτελείται από έναν αντιδραστήρα όγκου 40 L με σύστημα μεμβρανών επιπέδων φύλλων (flat sheet membranes) καθώς και από μία δεξαμενή 40 L για την αποθήκευση και μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου.

Ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (14-18°C) και ο έλεγχος του συστήματος γίνεται μέσω αισθητήρων δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και διαμεμβρανικής πίεσης (transmembrane pressure-TMP).

Ο καθαρισμός των μεμβρανών γίνεται μέσω της επανακυκλοφορίας βιοαερίου μέσω αντλίας. Το βιοαέριο που παράγεται συγκεντρώνεται από την οροφή του αντιδραστήρα, αποθηκεύεται και μετράται στο σύστημα συλλογής από Plexiglass, αποτελούμενο από ανεστραμμένους κυλίνδρους μέσα σε ορθογώνιες διαμερισματοποιημένες δεξαμενές γεμάτες με νερό και μετράται με τη μέθοδο της εκτόπισης του νερού και επανακυκλοφορείται για τον καθαρισμό των μεμβρανών.

Στην πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος, η οργανική φόρτιση ήταν 0.25 kg COD/m³/d, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής HRT=2d, η συγκέντρωση των MLSS=6 g/L, η ροή διήθησης διαμέσου των μεμβρανών ήταν 1.6 LMH και η δυναμικότητα επεξεργασίας έφτανε τα 20 L/d. Στερεά αφαιρούνταν από τον αντιδραστήρα μόνο για της ανάγκες δειγματοληψίας και ο αντιδραστήρας λειτουργούσε με SRT=50 d.

Κατά την πρώτη φάση λειτουργίας, τα αποτελέσματα ήταν τα ακόλουθα:

- Οι μεμβράνες λειτουργούσαν κανονικά χωρίς σημάδια έμφραξης
- Η απομάκρυνση του COD ήταν της τάξεως του 52% ±8 (ενδεικτικό της εκκίνησης του πειράματος)
- Το pH της εισόδου είχε μέσο όρο 7.5±0.3 και της εξόδου 7.1±0.1
- Τα αιωρούμενα στερεά στην εκροή ήταν χαμηλότερα από το όριο μέτρησης
- Το COD_{ΕΞΟΔΟΥ} ταυτιζόταν με το διαλυτό COD
- Το διαλυτό COD αποτελούταν κυρίως από VFAs (οξικό και προπιονικό)
- Το μη βιοδιασπάσιμο COD ήταν περίπου 30 mg/L
- Το αμμωνιακό άζωτο NH₄-N συσσωρευόταν στη μεμβράνη και είχε τιμή περί τα 70 mg/L

- Ο ολικός φώσφορος είχε τιμή TP=8 mg/L
- Το παραγόμενο βιοαέριο σε συνθήκες STP είχε απόδοση 0.25 L CH₄/g COD_{ΑΠΟΜ} (Plevri A. et al., 2019)

Στην δεύτερη και τρίτη φάση λειτουργίας του (4-8/2019) ο αντιδραστήρας λειτούργησε με ίδια λειτουργικά χαρακτηριστικά (HRT, SRT) και παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- η περιβαλλοντική θερμοκρασία αυξήθηκε (T=25-30°C)
- η απομάκρυνση του COD είχε μέση τιμή 90%
- Το παραγόμενο βιοαέριο σε συνθήκες STP είχε απόδοση 0.20 L CH₄/g COD_{IN}

Στην επόμενη φάση λειτουργίας που ξεκίνησε τον 9/2019 ο υδραυλικός χρόνος παραμονής μειώθηκε (HRT=1d) με πιθανή περαιτέρω μείωση. Στη φάση αυτή παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- η θερμοκρασία μειώθηκε (λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών)
- το pH του συστήματος είχε μέση τιμή 7.3
- το COD_{ΕΞΟΔΟΥ}=40-45 mg/L
- η ολική αλκαλικότητα του συστήματος μετρήθηκε περί τα 500 mg/L
- η σύνθεση του παραγόμενου βιοαερίου έδειξε ότι η αναλογία μεθανίου/βιοαέριο ήταν CH₄/biogas≈75%

3.2 Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης

Το εργαστηριακό σύστημα των αναερόβιων αντιδραστήρων λειτούργησε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τον Οκτώβριο του 2019 έως και τον Μάρτιο του 2020.

Η διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιήθηκε σε δύο περιόδους:

3.2.1 1^η περίοδος πειραμάτων

Η περίοδος αυτή αποτέλεσε τη φάση εκκίνησης (start-up) των πειραμάτων. Σε αυτή την περίοδο (ημέρες 1-31) πραγματοποιήθηκε η λειτουργία τεσσάρων αντιδραστήρων 1 L και ωφέλιμου όγκου 625 ml, εκ των οποίων:

- ο 1^{ος} ήταν ο αντιδραστήρας ελέγχου (SRT=40d)
- ο 2^{ος} δεχόταν το ½ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (200mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d
- ο 3^{ος} δεχόταν το ½ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (200mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=20 d
- ο 4^{ος} δεχόταν το ¼ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (100mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d
- για λόγους ελέγχου και της ανταπόκρισης του συστήματος στο σίδηρο τοποθετήθηκε τις ημέρες 15-31 αυτόκαυστο το οποίο δεχόταν το ¼ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (100mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d



Εικόνα 3.2: Εργαστηριακή διάταξη πρώτης περιόδου (ημέρες 1-14)

Ο λεγόμενος αυτόκαυστος αντιδραστήρας αποτελούνταν από βιομάζα που είχε υποστεί παστερίωση (65°C) για ένα σημαντικό χρονικό διάστημα ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν περιέχει μικροοργανισμούς. Η λειτουργία του είχε σαν στόχο να εκτιμηθεί η μεταβολή των συνθηκών και της απόδοσης του συστήματος μόνο λόγω της προσθήκης σιδήρου χωρίς να υπάρχει δράση μικροοργανισμών. Ο αντιδραστήρας αυτός δεν ήταν συνδεδεμένος με δοχείο συλλογής βιοαερίου και ανοιγόταν, όπως και οι υπόλοιποι, μόνο για δειγματοληψία. Κατά την δειγματοληψία, εισαγόταν αέριο άζωτο στον αντιδραστήρα ώστε να αποτρέπεται η είσοδος οξυγόνου. Ο αντιδραστήρας αυτός λειτούργησε για 2 περίπου εβδομάδες και αντικαταστάθηκε στη συνέχεια από δεύτερο αντιδραστήρα ελέγχου.

Κατά τις ημέρες 15-31 (ημέρες λειτουργίας του αυτόκαυστου), οι αντιδραστήρες αλλάχτηκαν σε μπουκάλια 500 ml με ωφέλιμο όγκο 300 ml, όπως φαίνεται από την ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 3.3: Εργαστηριακή διάταξη κατά το τέλος της περιόδου εκκίνησης

3.2.2 2^η περίοδος πειραμάτων

Στην δεύτερη περίοδο λειτουργίας προστέθηκε και 5^{ος} αντιδραστήρας ως control και διεκόπη η λειτουργία του αυτόκαυστου αντιδραστήρα. Οι αντιδραστήρες παρέμειναν 500 ml με ωφέλιμο όγκο 300 ml. Επομένως, η λειτουργία του συστήματος ήταν η ακόλουθη:

- ο 1^{ος} ήταν ο πρώτος αντιδραστήρας ελέγχου με SRT=40d
- ο 2^{ος} δεχόταν το ½ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (200mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d
- ο 3^{ος} δεχόταν το ½ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (200mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=20 d
- ο 4^{ος} δεχόταν το ¼ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (100mg/L Fe ως FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d
- ο 5^{ος} ήταν ο δεύτερος αντιδραστήρας ελέγχου και είχε SRT=20 d

Στο σύστημα πραγματοποιούνταν 3 φορές την εβδομάδα η ακόλουθη τροφοδοσία:

- διάλυμα οξικού οξέος με δόση 100 mg/L στον αντιδραστήρα

- προεπεξεργασμένα επεξεργασμένα λύματα που αποτελούσαν την είσοδο στο σύστημα AnMBR με όγκο περί τα 100 ml ανάλογα με την προσθήκη διαλύματος σιδήρου και ανθρακικού νατρίου
- για τους αντιδραστήρες 2,3,4 γινόταν η προσθήκη FeCl_3
- ο τελικός όγκος που τροφοδοτούνταν ήταν τα 100ml υπερκειμένου που αφαιρούνταν μαζί με τον όγκο που αφαιρούνταν για τη διατήρηση του SRT, που αναλύεται σε επόμενο υποκεφάλαιο



Εικόνα 3.4: Εργαστηριακή διάταξη δεύτερης περιόδου λειτουργίας

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των συστημάτων υπολογίζεται ακολούθως ως ο λόγος του αντιδραστήρα προς την παροχή (όγκος υπερκειμένου που αφαιρούνταν ανά ημέρα):

$$HRT = \frac{V_{ANT}}{Q_{ΑΦΑΙΡ}} = \frac{300 \text{ ml}}{\frac{100 \text{ ml}}{2 \text{ d}}} = \frac{0.3 \text{ L}}{0.05 \text{ L}} = 6 \text{ d} \quad (3.1)$$

Σημειώνεται πως αυτός είναι ο θεωρητικός υδραυλικός χρόνος παραμονής καθώς τα πειράματα πραγματοποιούνταν 3 φορές/ εβδομάδα, γεγονός που σημαίνει ότι ο πραγματικός HRT κυμαινόταν από 6 έως 9 ημέρες (εφόσον ο αφαιρούμενος όγκος δεν μπορούσε να ξεπερνά τα 100 ml ανά δειγματοληψία).

Η προσθήκη του σιδήρου στο σύστημα γινόταν με τρόπο ώστε να μην μειώνεται το pH κάτω από 6.8, γεγονός που θα είχε αρνητική επίδραση στο μικροβιακό πληθυσμό, καθώς η προσθήκη του διαλύματος σιδήρου οδηγεί σε απότομη μείωση του pH από ουδέτερο σε ιδιαίτερα όξινο (ακόμα και κάτω του 3).

Γι' αυτό το λόγο, στους τροφοδοτούμενους με σίδηρο αντιδραστήρες η τροφοδοσία γινόταν ακολούθως: στο διάλυμα λυμάτων με το διάλυμα του οξικού προσθετόταν η δόση σιδήρου που απαιτείται για το κάθε ένα (100 ή 200 mg/L). Η ρύθμιση του pH γινόταν με διάλυμα Na_2CO_3 σταδιακά (ανά 100ml), ώστε να μην υποχωρεί κάτω του 6.8. Το διάλυμα συμπληρωνόταν μέχρι να φτάσει τα 100 ml υπερκειμένου που αφαιρούνταν (συν τον αφαιρούμενο όγκο σύμφωνα με τον SRT) .

Στη συνέχεια, το διάλυμα λυμάτων αεριζόταν με αέριο άζωτο και μετρούνταν με οξυγονόμετρο η απαιτούμενη ώρα για να μην υπάρχει παρουσία οξυγόνου (στο 1°). Στη συνέχεια, αεριζονταν με άζωτο και τα υπόλοιπα για το ίδιο χρονικό διάστημα ώστε να αποφεύγεται η είσοδος οξυγόνου στο σύστημα.

Η μέτρησή του βιοαερίου γίνεται με τη μέθοδο της εκτόπισης του νερού. Το παραγόμενο βιοαέριο μεταφέρεται στους ανεστραμμένους κυλίνδρους χωρητικότητας περίπου 250 mL με αποτέλεσμα την εκτόπιση ίσου όγκου νερού σε κάθε διαμέρισμα της δεξαμενής χωρητικότητας περίπου 5 L (Εικόνα 3.3). Για τη μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου καταγράφεται κάθε φορά η μετατόπιση της στάθμης του νερού στον κύλινδρο, με τη βοήθεια κλίμακας προσαρμοσμένης στους κυλίνδρους.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για την σύσταση του βιοαερίου. Τυπικά, το βιοαέριο αποτελείται από 65-70% CH_4 (κατ' όγκο), 25-30% CO_2 και ίχνη από H_2S , N_2 , H_2 , ατμό και άλλα αέρια. Έτσι, τα δύο κύρια συστατικά είναι το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Η δεξαμενή περιέχει οξινισμένο νερό. Ο λόγος που οι κύλινδροι του βιοαερίου γεμίζουν με νερό οξινισμένο με HCl είναι για να διατηρείται το pH κάτω από 4, και έτσι να εμποδίζεται το CO_2 να διαλυθεί στο νερό (Αντωνίου Κ., 2008).

3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Μετά την περίοδο εκκίνησης του συστήματος, οι εργαστηριακές αναλύσεις γίνονταν ανά δύο μέρες, τρεις φορές την εβδομάδα, έτσι ώστε να δίνεται η δυνατότητα σταθεροποίησης των συστημάτων ανά δειγματοληψία/τροφοδοσία και να υπάρχουν αναερόβιες συνθήκες.

Σε κάθε κύκλο πειραμάτων (3 φορές / εβδομάδα) εξάγονταν ο απαιτούμενος όγκος ανάμικτου υγρού έτσι ώστε να διατηρείται ο SRT του εκάστοτε αντιδραστήρα καθώς και 100 ml υπερκειμένου. Τα δύο αυτά δείγματα ανά αντιδραστήρα χρησιμοποιούνταν για τις μετέπειτα αναλύσεις. Η τροφοδοσία των αντιδραστήρων γινόταν με προεπεξεργασμένα λύματα στα οποία προσθέτονταν οξικό οξύ, η απαιτούμενη δόση σιδήρου και αλκαλικού μέσου ώστε το pH να είναι εντός του επιθυμητού εύρους (6.8-8) και συμπληρωνόταν ώστε ο τελικός όγκος των λυμάτων στον αντιδραστήρα να παραμένει 300 ml. Πραγματοποιούνταν μετρήσεις για τις ακόλουθες παραμέτρους:

- *Θερμοκρασία και pH*: μέτρηση ανά τροφοδοσία σε όλους τους αντιδραστήρες.
- *Βιοαέριο*: καθημερινή μέτρηση σε όλους τους αντιδραστήρες.
- *TSS & VSS (Total & Volatile Suspended Solids)*: τα ολικά και πτητικά στερεά μετριόνταν ανά τροφοδοσία για το υπερκείμενο (3 φορές την εβδομάδα) στους αντιδραστήρες και μία φορά την εβδομάδα για το ανάμικτο υγρό των αντιδραστήρων ώστε να υπολογίζεται η καταστροφή των οργανικών στερεών, αλλά και τη παροχή Q για τροφοδοσία.
- *Ολικός Σίδηρος*: ο ολικός σίδηρος υπολογιζόταν μία φορά στις 2 εβδομάδες ώστε να διαπιστώνεται η ποσότητα σιδήρου που συγκρατούνταν και στη βιομάζα.
- *Δισθενής και Τρισθενής Διαλυτός Σίδηρος*: ο δισθενής και τρισθενής σίδηρος της διαλυτής φάσης μετριόνταν 1-2 φορές την εβδομάδα ώστε να διαπιστώνεται η περίσσεια σιδήρου και να
- *Θειούχα*: μετριόνταν 1-2 φορές την εβδομάδα με στόχο τον προσδιορισμό της δράσης του σιδήρου στον πληθυσμό των αναγωγών θειικών και την παραγωγή θειούχων.
- *Διαλυτό COD (Chemical Oxygen Demand)*: το COD μετριόταν δύο φορές την εβδομάδα στους αντιδραστήρες ως μέτρο καταστροφής του οργανικού φορτίου κατά τη διεργασία.
- *Αλκαλικότητα*: η αλκαλικότητα μετριόταν μία φορά στις δύο εβδομάδες στους αντιδραστήρες, για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας.

- *VFAs (Volatile Fatty Acids)*: τα πτητικά λιπαρά οξέα μετριούνταν μία ή δύο φορές την εβδομάδα στους αντιδραστήρες, για τη μελέτη των πτητικών λιπαρών οξέων που παράμεναν εντός του συστήματος και τη συσχέτισή τους με το διαλυτό COD.

Αναλυτικά το πρόγραμμα των αναλύσεων φαίνεται στον Πίνακα 3.1:

Πίνακας 3.1: Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων μετά τη σταθεροποίηση των συστημάτων

<i>Παράμετρος</i>	<i>Συχνότητα</i>	<i>Στόχος</i>
Θερμοκρασία και pH	3 φορές/ εβδομάδα	Έλεγχος διατήρησης επιθυμητών συνθηκών
Βιοαέριο	Καθημερινά	Έλεγχος σωστής λειτουργίας συστήματος και καταγραφή παραγωγής
TSS, VSS	3 φορές / εβδομάδα για το υπερκείμενο 1 φορά/ εβδομάδα για τους αντιδραστήρες	Καταμέτρηση στερεών και υπολογισμός αφαιρούμενου όγκου ανά δειγματοληψία
Διαλυτό COD	2 φορές / εβδομάδα	Καταστροφή οργανικού φορτίου
Διαλυτός Σίδηρος	1-2 φορές / εβδομάδα	Καταγραφή διαλυτού σιδήρου στους αντιδραστήρες και αναγωγής του σε δισθενή
Θειούχα	1-2 φορές / εβδομάδα	Σύγκριση θειούχων στους αντιδραστήρες με σίδηρο σε σχέση με τους αντιδραστήρες ελέγχου
Ολικός Σίδηρος	1 φορές / 2 εβδομάδες	Καταγραφή ολικού σιδήρου και έλεγχος βαθμού δέσμευσής του στη βιομάζα
VFAs	1-2 φορές / εβδομάδα	Έλεγχος συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων
Αλκαλικότητα	1 φορά / 2 εβδομάδες	Έλεγχος σωστής λειτουργίας συστήματος

3.4 Μεθοδολογία αφαίρεσης υπερκειμένου

Κατά την τροφοδοσία με προεπεξεργασμένα λύματα, ήταν απαραίτητη η αφαίρεση 100ml υπερκειμένου από τους αντιδραστήρες. Κατά την αφαίρεση, αφαιρούνταν αιωρούμενα στερεά ($TSS_{ΥΠΕΡ}$). Η περαιτέρω αφαίρεση όγκου από το ανάμικτο υγρό του αντιδραστήρα ($TSS_{ΤΟΤ}$) θα σήμαινε ότι ο αντιδραστήρας θα λειτουργούσε σε μικρότερο SRT (θ_C) και γι' αυτό τον λόγο σε κάθε batch πείραμα πραγματοποιούνταν μέτρηση των $TSS_{ΥΠΕΡ}$ ώστε να εφαρμόζεται ισοζύγιο σε όρους μάζας και να αποφεύγεται η αφαίρεση παραπάνω στερεών στην έξοδο από τον εκάστοτε αντιδραστήρα.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά σε όρους μάζας στον αντιδραστήρα υπολογίζονταν ακολούθως:

$$TSS_{ΤΟΤ}(mg) = TSS_{ΤΟΤ} \left(\frac{mg}{L} \right) * V_{\Omega\Phi}(L) = TSS_{ΤΟΤ} \left(\frac{mg}{L} \right) * 0.3 L \quad (3.2)$$

Σημειώνεται ότι ο ωφέλιμος όγκος του κάθε αντιδραστήρα ήταν 300ml.

Αρχικά, υπολογιζόταν η απαιτούμενη μάζα που θα έπρεπε να αφαιρεθεί από τον κάθε αντιδραστήρα ανάλογα με τον SRT:

$$SRT = \frac{M_{ΤΟΤ}}{M_{ΑΦΑΙΡ}} = \frac{TSS_{ΤΟΤ}(mg)}{TSS_{ΑΦΑΙΡ} \left(\frac{mg}{d} \right)} \rightarrow TSS_{ΑΦΑΙΡ} \left(\frac{mg}{d} \right) = \frac{TSS_{ΤΟΤ}(mg)}{SRT(d)} \quad (3.3)$$

Τα απαιτούμενα στερεά που θα έπρεπε να αφαιρεθούν

Στη συνέχεια, υπολογίζονταν η μάζα στερεών στο υπερκείμενο, σύμφωνα με τις μετρήσεις:

$$TSS_{ΥΠΕΡ}(mg) = TSS_{ΥΠΕΡ} \left(\frac{mg}{L} \right) * V_{\Omega\Phi}(L) = TSS_{ΥΠΕΡ} \left(\frac{mg}{L} \right) * 0.3 L \quad (3.4)$$

Με βάση το αποτέλεσμα των σχέσεων 3.3 και 3.4:

- εάν τα στερεά του υπερκειμένου ήταν περισσότερα από τα στερεά που έπρεπε να αφαιρεθούν ($TSS_{ΥΠΕΡ} > TSS_{ΤΟΤ}$), τότε υπολογιζόταν η διαφορά και πραγματοποιούνταν φυγοκέντριση στο υπερκείμενο ώστε τα στερεά να «επιστρέφονται» στον αντιδραστήρα

- εάν τα στερεά του υπερκειμένου ήταν λιγότερα από τα στερεά που έπρεπε να αφαιρεθούν ($TSS_{ΥΠΕΡ} < TSS_{ΤΟΤ}$), τότε θα έπρεπε να βρεθεί πόσα στερεά ακόμα χρειαζόταν να αφαιρεθούν από τον αντιδραστήρα:

$$TSS_{AY}(mg) = TSS_{TOT}(mg) - TSS_{ΥΠΕΡ}(mg) \quad (3.5)$$

Με βάση την συγκέντρωση στερεών στον εκάστοτε αντιδραστήρα, μπορούσε να βρεθεί επομένως ο απαιτούμενος όγκος που έπρεπε να αφαιρεθεί από το ανάμικτο υγρό:

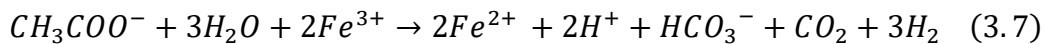
$$X_{AY}(L) = \frac{TSS_{AY}(mg)}{TSS_{TOT} \left(\frac{mg}{L} \right)} \quad (3.6)$$

Σημειώνεται ότι κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων υπερίσχυε η δεύτερη περίπτωση, και συνήθως ο επιπλέον όγκος που αφαιρούνταν ήταν από 5-10ml / τροφοδοσία. Η τελική προσθήκη του μίγματος λυμάτων με σίδηρο (και οξικό νάτριο για την εξισορρόπηση του pH) γινόταν έτσι ώστε ο τελικός όγκος στον κάθε αντιδραστήρα να είναι ίσος με τον αρχικό (300ml).

3.5 Υπολογισμός δόσης σιδήρου ως $FeCl_3$

Η υποβοήθηση των συστημάτων για την παραγωγή υδρογόνου και την καλύτερη λειτουργία τους πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη ένυδρου χλωριούχου σιδήρου, ώστε να εισέρχεται στο σύστημα τρισθενής σίδηρος.

Υπενθυμίζεται η αντίδραση οξειδοαναγωγής (2.16) για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου:



Επομένως, 1 mol οξικού CH_3COO^- απαιτεί την προσθήκη 2 mol τρισθενούς σιδήρου Fe^{3+} .

Το μοριακό βάρος του οξικού είναι:

$$MB_{CH_3COOH} = (2 * 12 + 3 * 1 + 2 * 16) = 59 \frac{g}{mol}$$

Αντίστοιχα, το μοριακό βάρος του σιδήρου είναι:

$$MB_{Fe} = 55.847 * 2 = 111.69 \frac{g}{mol}$$

Επομένως, στοιχειομετρικά απαιτούνται $111.69/59=1.89 \text{ g Fe}^{+3}/\text{g}$ οξικού.

Η συγκέντρωση-στόχος για το οξικό στον κάθε αντιδραστήρα ήταν 100-150 mg/L στο τελικό όγκο των αντιδραστήρων.

Σημειώνεται ότι ο σίδηρος που εισαγόταν ήταν ένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) επομένως η δόση που απαιτείται στοιχειομετρικά θα είναι:

1. Η προστιθέμενη συγκέντρωση οξικού είναι 150 mg/L
2. Στον αντιδραστήρα, αυτό σημαίνει $1.5*0.0625=0.094 \text{ g}$ οξικού
3. Άρα απαιτούνται $1.89*0.094=0.1772 \text{ g Fe}^{3+}$ σύμφωνα με τη στοιχειομετρία
4. Το MB του σιδήρου είναι 55.84 g/mol
5. Το MB του $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ είναι $270.35[=55.85+3*35.5+6*(2+16)] \text{ g/mol}$ άρα απαιτούνται $270/55.84*0.1772=0.857 \text{ g FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
6. Το προστιθέμενο διάλυμα είχε 0.5M (=0.5 moles/L=135.14 g/L) και επομένως η απαιτούμενη στοιχειομετρικά ογκομετρική δόση του διαλύματος σιδήρου είναι 6.35 ml.

3.6 Αναλυτική περιγραφή μεθόδων

3.6.1 Μέτρηση pH και θερμοκρασίας

Η μέτρηση για το pH και τη θερμοκρασία πραγματοποιούνταν με εμβάπτιση φορητού ψηφιακού pHμέτρου στα δείγματα που λαμβάνονταν από τους αντιδραστήρες, ενώσω αυτά βρίσκονταν σε συνθήκες ανάδευσης. Κατά την τροφοδοσία, η προσθήκη σιδήρου γινόταν σταδιακά με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου ώστε το pH να διατηρείται μόνιμως άνω του 6.5-6.8 έτσι ώστε να μην είναι υπερβολικά όξινο το περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς των λυμάτων και να διασφαλίζεται η διαφύλαξη της ενεργού βιομάζας.



Εικόνα 3.5: Φορητό pHμετρο

3.6.2 Μέτρηση βιοαερίου

Το ημερήσιο παραγόμενο βιοαέριο μετριόταν ακριβώς πριν από τη λήψη δειγμάτων και την τροφοδοσία των αντιδραστήρων ανά κύκλο πειραμάτων. Μετά την το άνοιγμα των πωμάτων στα μπουκάλια για τη δειγματοληψία, το βιοαέριο απελευθερωνόταν. Κατά το άνοιγμα των αντιδραστήρων γινόταν καθαρισμός με αέριο άζωτο (N_2), για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών.

Για τη μέτρηση του βιοαερίου, αρχικά σημειώνεται η διαφορά στάθμης που δημιουργούνται από το νερό που εκτόπιζε το παραγόμενο βιοαέριο, εντός των κυλίνδρων, με τη βοήθεια κλίμακας. Στη συνέχεια υπολογίζεται η ωριαία παραγωγή βιοαερίου, με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Παραγόμενο βιοαέριο (cm}^3/\text{h)} = \frac{3.14 \times R \times (\text{Στάθμη πριν} - \text{Στάθμη μετά})}{\Delta t} \quad (3.8)$$

Όπου:

R: η ακτίνα του ανεστραμμένου κυλίνδρου που χρησιμοποιούταν για τη συλλογή του βιοαερίου, 3 cm

Δt : ο χρόνος που μεσολαβούσε μεταξύ 2 διαδοχικών τροφοδοσιών σε ώρες (h)

Στη συνέχεια υπολογίζεται η πρότυπη (standard) ωριαία παραγωγή βιοαερίου με βάση την ημερήσια βαρομετρική πίεση και την πρότυπη ατμοσφαιρική πίεση, με βάση τη σχέση:

$$\begin{aligned} & \text{Πρότυπη παραγωγή βιοαερίου (cm}^3/\text{h)} = \\ & = \frac{\text{Παραγόμενο βιοαέριο (cm}^3/\text{h)} \times \text{βαρομετρική πίεση}}{\text{Πρότυπη ατμοσφαιρική πίεση}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Όπου Παραγόμενο βιοαέριο (cm³/h) όπως έχει υπολογιστεί από την (3.2)

Βαρομετρική πίεση: η μετρημένη πίεση σε hPa (θεωρήθηκε η μέση τιμή των 999.5 hPa)

Πρότυπη ατμοσφαιρική πίεση: 1013.25 hPa

3.6.3 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TSS & VSS)

Η μέτρηση των στερεών στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (APHA, 1997) Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιούταν είναι:

- Φίλτρα GF/C
- φούρνος ξήρανσης στερεών για λειτουργία στους 103-105°C
- φούρνος καύσης πτητικών στους 550 °C
- ξηραντήρας για προφύλαξη πριν τη ζύγιση
- αναλυτικός ζυγός με ικανότητα ζύγισης στα 0.1 mg

Ολικά στερεά (TS)

Για τη μέτρηση των ολικών στερεών, ζυγίζοταν προξηραμένο φίλτρο και καταγραφόταν το βάρος του. Στη συνέχεια προσθέτονταν 2ml δείγματος (για ανάμικτο υγρό) ή 10-20ml δείγματος (για υπερκείμενο αντιδραστήρων και ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση στερεών) και το φίλτρο με το δείγμα ξηραίνονταν στους 103 °C για 1 ώρα. Αφού το δείγμα κρύωνε για 10 λεπτά περίπου στον ξηραντήρα, ζυγίζοταν στον αναλυτικό ζυγό και καταγραφόταν το νέο βάρος του. Η συγκέντρωση των ολικών στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$TSS \text{ (mg/L)} = \frac{m_{103^\circ\text{C}} - m_{\text{ξηρού φίλτρου}}}{V} \quad (3.10)$$

Όπου $m_{103^{\circ}\text{C}}$: η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103°C (mg)

V: ο όγκος του δείγματος (L)



Εικόνα 3.6: Ο φούρνος για την ξήρανση στους 103°C

Πτητικά στερεά (VS)

Για τη μέτρηση των πτητικών στερεών, το ξηραμένο στους 103°C φίλτρο τοποθετούταν σε φούρνο 550°C για δεκαπέντε λεπτά περίπου, ώστε να πραγματοποιηθεί η καύση των οργανικών στερεών. Στη συνέχεια και αφού κρύωνε στον ξηραντήρα, ζυγιζόταν και καταγραφόταν το νέο βάρος του.

Η συγκέντρωση των πτητικών στερεών υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$VSS \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{m_{550^{\circ}\text{C}} - m_{103^{\circ}\text{C}}}{V} \quad (3.11)$$

Όπου $m_{550^{\circ}\text{C}}$: η μάζα του φίλτρου μετά την καύση στους 550°C (mg)

$m_{103^{\circ}\text{C}}$: η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103°C (mg)

V: ο όγκος του δείγματος (L)

3.6.4 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids; VFAs), βουτυρικό (Butyric acid; But), ισοβουτυρικό (iso-Butyric acid; isoBut), προπιονικό (Propionic acid; Pr) και οξικό οξύ (Acetic

acid; Ac), αναλύονται με τη χρήση αέριου χρωματογράφου Autosystem XL Perkin Elmer (Gas Chromatography; GC), εξοπλισμένου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID).

Πιο συγκεκριμένα, περίπου 200 μL δείγμα αφού είχε διηθηθεί διπλά μέσω μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0.45 μm , αποθηκευόταν στην κατάψυξη στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$, έως ότου πραγματοποιούνταν η μέτρηση. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα τήκονταν και οξινίζονταν με την προσθήκη 2% v/v HCl (2N). Μετά τοποθετούνταν σε ειδικά δοχεία για να γίνει η έγχυση 0.5 μL στο όργανο, μέσω ενός αυτοματοποιημένου συστήματος δειγματοληψίας (Autosampler XL PerkinElmer). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα και του ανιχνευτή ήταν $220\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η στήλη (Nukol; 15 m, 0.53 mm; της εταιρείας Supelco) ρυθμιζόταν ανάλογα με την ουσία, που ποσοτικοποιούνταν ως εξής: για τα πτητικά λιπαρά οξέα στους $90\text{ }^\circ\text{C}$, για την προπανόλη στους $40\text{ }^\circ\text{C}$ και για το βενζοϊκό οξύ στους $180\text{ }^\circ\text{C}$. (Αντωνίου Κ, 2008)

Τα VFAs μετρώνται για τη βεβαίωση της καλής λειτουργίας του συστήματος. Συγκρίνοντας τη συγκέντρωση των VFAs σε όρους COD σε σχέση με το διαλυτό COD του κάθε αντιδραστήρα μπορεί να δώσει εικόνα για την αποδοτικότητα της λειτουργίας του και για την πιθανή συσσώρευσή τους.

3.6.5 Μέτρηση χημικός απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το COD ορίζεται ως η ποσότητα ενός συγκεκριμένου οξειδωτικού που καταναλώνεται για την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα. Το διαλυτό COD μετράται ύστερα από διήθηση του δείγματος διαμέσου μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0.45 μm .

Η μέτρηση του COD διαρκεί περίπου 2 ώρες και πραγματοποιείται σε ιδιαίτερα όξινο περιβάλλον (50% H_2SO_4), σε θερμοκρασία $150\text{ }^\circ\text{C}$ και παρουσία Ag_2SO_4 , που ενεργεί σαν καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO_2 , H_2O , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} και το διχρωμικό ανιόν Cr^{+6} (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr^{+3} (πράσινο).

Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα, που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προσθέτεται Ag_2SO_4 . Μετά την οξείδωση της

οργανικής ύλης με διχρωμικό, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης διχρωμικού καλίου, για τον υπολογισμό της ποσότητας που καταναλώνεται.

Η μέτρηση της περισσειας του διχρωμικού καλίου γίνεται φασματογραφικά, με βάση τις Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1997).

Χρησιμοποιήθηκαν:

- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD
- Φορητό φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACH
- Φιαλίδια COD της LANGE (LCK 314 για COD από 150-1000 mg/L)
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες και γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι για τις αραιώσεις
- Αυτόματη πιπέττα
- Συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού
- Μεμβράνες διήθησης 45μm

Τα δείγματα από τους αντιδραστήρες ή την εισερχόμενη βιομάζα διηθούνται. Στη συνέχεια, τα δείγματα αραιώνονται σε ογκομετρικές φιάλες, ώστε η τελική συγκέντρωση του COD να ανήκει στο εύρος δυνατοτήτων των φιαλιδίων (150-1000 mg/L ή 15-150 mg/L ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση). Μετά την αραιώση (αν αυτή κρινόταν απαραίτητη) μεταφέρονταν 2ml δείγματος στο φιαλίδιο LANGE.

Έπειτα, τα φιαλίδια χωνεύονται στην συσκευή σε θερμοκρασία 150°C και για 120 λεπτά.

Αφού τα φιαλίδια επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου, τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο, το οποίο και αυτόματα, με ανάγνωση barcode, έδειχνε την τιμή της συγκέντρωσης.

Η τελική συγκέντρωση του δείγματος υπολογίζεται ως:

$$COD_{\text{δείγματος}}(\text{mg/L}) = COD_{\text{barcode}}(\text{mg/L}) \times \text{αραιώση} \quad (3.12)$$



Εικόνα 3.7: Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD

3.6.6 Μέτρηση θειούχων

Η μέτρηση θειούχων πραγματοποιούνταν 1-2 φορές την εβδομάδα ανάλογα με τα αποτελέσματα του προηγούμενου κύκλου και για τον προσδιορισμό των θειούχων αλάτων που βρίσκονταν στον κάθε αντιδραστήρα, καθώς η παρουσία του τριχλωριούχου σιδήρου θεωρητικά οδηγεί στην κατανάλωση των θεικών από τους SRBs και στην διαμόρφωση των ανιόντων S^{-2} χωρίς την κατανάλωση οργανικού φορτίου. Η διαφορά της συγκέντρωσης των ανιόντων S^{-2} στους αντιδραστήρες που τροφοδοτούνται με τριχλωριούχο σίδηρο σε σχέση με τους αντιδραστήρες ελέγχου είναι ενδεικτική της λειτουργίας του σιδήρου στην ανάπτυξη των SRBs και στην κατανάλωση της οργανικής τροφής.

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση των θειούχων είναι η φασματοφωτομετρική μέθοδος της Hach 8131 (πρόγραμμα 690) ή αλλιώς μέθοδος κυανού μεθυλενίου. Η διαδικασία βασίζεται στις Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1997) και έχει εύρος μέτρησης 0-800μl S^{-2} .

Η μέθοδος βασίζεται στην ικανότητα των ανιόντων θείου να μετατρέπουν την ουσία N,N-dimethyl-p-phenylenediamine sulfate σε κυανό του μεθυλενίου. Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των ανιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα.

Για την ανάλυση των δειγμάτων ήταν αναγκαία πρωταρχικά η παρασκευή του τυφλού δείγματος (blank), που αποτελούνταν από 10 ml απιονισμένο νερό, 0.5 ml αντιδραστηρίου θειούχων

(Sulfide Reagent) 1 καθώς και 0.5 ml αντιδραστηρίου θειούχων (Sulfide Reagent) 2. Η μέτρηση πραγματοποιείται για μήκος κύματος 665 nm.

Μετά τον μηδενισμό του φασματοφωτομέτρου με το blank, τοποθετούνται 10 ml δείγματος σε κυψελίδα που κλείνεται κατάλληλα και 0.5 ml αντιδραστηρίου θειούχων (Sulfide Reagent) 1. Το δείγμα αναδεύεται και στη συνέχεια προστίθενται 0.5 ml αντιδραστηρίου θειούχων (Sulfide Reagent) 2. Η κυψελίδα αναποδογυρίζεται για να αναμειχθούν τα αντιδραστήρια με το δείγμα. Στην αρχή το μείγμα έχει ροζ χρώμα που μετατρέπεται σε κυανό. Η αντίδραση απαιτεί 5 λεπτά για να ολοκληρωθεί. Μετά το πέρας των 5 λεπτών, η κυψελίδα, αφού καθαριστεί εξωτερικά, τοποθετείται για μέτρηση.

Σημειώνεται ότι για την ακρίβεια της μεθόδου είναι απαραίτητο τα δείγματα να μετρώνται αμέσως μετά τη συλλογή τους και δεν μπορούν να συντηρηθούν για αργότερη ανάλυση. Η ανακίνηση των δειγμάτων δεν πρέπει να είναι υπερβολική γιατί η υπερανάδευση οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης των θειούχων. Επίσης, η αραίωση των δειγμάτων μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια S^{-2} και επομένως σε ανακριβή αποτελέσματα.

3.6.7 Fish

Η μικροβιακή κοινότητα των αναερόβιων αποικιών και της ιλύος μπορεί να αναλυθεί με τη μέθοδο FISH (φθορίζων in situ υβριδισμός-fluorescent in situ hybridization). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί δείκτες (probes) που είναι κατάλληλα σεσημασμένες αλληλουχίες νουκλεοτιδίων. Οι δείκτες αυτοί βασίζονται στη συμπληρωματικότητα των βάσεων (αδενίνη-θυμίνη, γουανίνη-κυτοσίνη) και μπορούν να αξιολογούν τη δομή ορισμένων δειγματοληπτικών πληθυσμών.

Η τεχνική αυτή δεν εξαρτάται από την PCR (αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης- Polymerase Chain Reaction) και επομένως είναι ανεξάρτητη από τα προβλήματα αυτής της μεθόδου. Η μέθοδος FISH μπορεί να δώσει μια πολύ επιτυχημένη εικόνα για την ποσότητα, την ποικιλία και την χωρική διασπορά των αποικιών και των ανεξάρτητων μικροοργανισμών στις αναερόβιες κοινότητες και επομένως και στους αναερόβιους αντιδραστήρες. (O'Flaherty et al., 2006).

Η εκτέλεση πειραμάτων FISH σε αναερόβιους βιοαντιδραστήρες έχει δώσει εικόνα όχι μόνο για το είδος και τη διασπορά των μικροοργανισμών, αλλά και για την δομή τους. Πράγματι, η διασπορά των μικροοργανισμών δεν είναι τυχαία, αλλά οδηγεί στη δημιουργία ενός πολύ καλά

οργανωμένου βιοφίλμ που εκτελεί την μεταφορά υδρογόνου και υποστρωμάτων μεταξύ ειδών μικροοργανισμών.

Για τον προσδιορισμό των πληθυσμών στο σύστημα χρησιμοποιήθηκαν δείκτες (probes) για την εύρεση φυλογενετικά καθορισμένων ομάδων μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, οι δείκτες (probes) που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ακόλουθοι:

- ❖ MG1200 για τον προσδιορισμό των μεθανογόνων Methanomicrobiales (συγγενείς των Methanogenium)
- ❖ SRB385 για τον προσδιορισμό του συνολικού πληθυσμού των αναγωγών θεικών (SRBs) που είναι αρνητικοί κατά Gram

Σημειώνεται ότι ο δείκτης SRB δεν μπορεί να διαχωρίσει με ακρίβεια τα είδη των αναγωγών θεικών (Desulfobacter, Desulfobacterium και Desulfococcus) αλλά μπορεί να αποδώσει την συνολική κοινότητα των SRBs (Ince et al., 2007).

Τα ονόματα και οι ακολουθίες των δεικτών που χρησιμοποιήθηκαν στη μέθοδο παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2 (Araujo et al., 2004):

Πίνακας 3.2: Ονόματα και ακολουθίες δεικτών

Όνομα δείκτη	Όνομα OPD	Ακολουθία
MG1200	S-O-Mmic-1200-a-A-21	CGGATAATTCGGGGCATGCTG
SRB385	S- Srb-0385-a-A-18	CGGCGTCGCTGCGTCAGG

3.6.8 Μέτρηση αλκαλικότητας

Η μέτρηση της αλκαλικότητας έγινε με τη μέθοδο της τιτλοδότησης, όπως προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (APHA, 1997)

Η αλκαλικότητα εκφράζει το μέτρο της ικανότητάς ενός δείγματος να εξουδετερώνει τα οξέα, είναι δηλαδή το μέτρο της ρυθμιστικής του ικανότητας. Πολλές ενώσεις, όπως είναι τα φωσφορικά, πυριτικά και η αμμωνία μπορούν να συνεισφέρουν στην αλκαλικότητα. Οι κύριες, όμως, συνιστώσες της είναι τα διττανθρακικά, ανθρακικά και τα υδροξύλια. Το μέτρο της αλκαλικότητας μπορεί να δοθεί από την μαθηματική έκφραση:

$$Alk = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) + (OH^-) - (H^+) \text{ σε } \acute{o}\rho\upsilon\sigma\upsilon\varsigma \text{ gr. eq/L} \quad (3.13)$$

Συνήθως, όμως, η αλκαλικότητα εκφράζεται με την συγκέντρωση του ανθρακικού ασβεστίου. Στα αναερόβια συστήματα η αλκαλικότητα αναμένεται να είναι με την μορφή των διττανθρακικών. Οι συσκευές, που ήταν απαραίτητες για την μέτρηση της αλκαλικότητας, είναι οι εξής:

- Προχοΐδα των 50 ml,
- ποτήρι ζέσεως των 50 ml,
- αναδευτήρας και
- φορητό pHμετρο

Αρχικά, εισάγονταν 5 ml δείγματος αραιωμένα με 25ml απιονισμένου νερού στο ποτήρι ζέσεως. Το διάλυμα τιτλοδοτούνταν με θειικό οξύ κανονικότητας 0.05N, μετρώντας παράλληλα το pH και αναδεύοντάς το. Μετράται η ολική και η μερική αλκαλικότητα (TA, PA). Η πρώτη περιλαμβάνει τόσο τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) όσο και την διττανθρακική αλκαλικότητα ενώ η δεύτερη σχετίζεται χονδρικώς μόνο με τη διττανθρακική αλκαλικότητα. Η τιτλοδότηση σταματούσε αρχικά όταν το pH έφτανε τα 5.7 (μερική αλκαλικότητα) και τελικά το 4.5 (ολική αλκαλικότητα). Η αλκαλικότητα υπολογίζεται σε όρους CaCO₃ με βάση την εξής εξίσωση:

$$alk (CaCO_3 \text{ mg/L}) = \frac{V_{H_2SO_4} \times (0.1 \text{ N } H_2SO_4) \times (eq. wt. CaCO_3) \times 1000 \text{ mg}}{V_{\text{δείγματος}}} \quad (3.14)$$

Όπου $V_{H_2SO_4}$: όγκος διαλύματος θειικού οξέος που καταναλώθηκε (ml)

N H₂SO₄: κανονικότητα (ισοδύναμο θειικό οξύ ανά λίτρο διαλύματος τιτλοδότησης)

Eq. wt. CaCO₃: 50

$V_{\text{δείγματος}}$: ο όγκος του δείγματος που μετρήθηκε (συνήθως 5ml)

3.6.9 Μέτρηση σιδήρου

Σε πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας, δείγμα εξαγόταν για την ανάλυση της δισθενούς (Fe²⁺) και της τρισθενούς (Fe³⁺) μορφής του σιδήρου. Στόχος ήταν να υπολογισθεί η συνεισφορά του

σιδήρου, είτε στην παραγωγή, είτε στην κατανάλωση των ηλεκτρονίων. Η ανάλυση στηρίζεται στην ικανότητα του δισθενούς σιδήρου να αντιδρά με την 1,10-φαινανθρολίνη και να σχηματίζει σύμπλοκα πορτοκαλί χρώματος. Μετά τον προσδιορισμό της δισθενούς μορφής, πραγματοποιείται η μετατροπή της τρισθενούς σε δισθενή και επαναλαμβάνεται η μέτρηση. Για την ανάλυση χρησιμοποιούνταν έτοιμα φιαλίδια (LCK320) και το φασματοφωτόμετρο της εταιρείας HACH. Το φιαλίδιο με το δείγμα εισαγόταν στο όργανο και αυτόματα πραγματοποιούνταν η ποσοτικοποίηση των μορφών του σιδήρου. Στην αρχή των πειραμάτων είχε διεξαχθεί έλεγχος με πρότυπα διαλύματα για την επιβεβαίωση της ακρίβειας της μεθόδου.

Μέθοδος διαλυτού δισθενούς/τρισθενούς σιδήρου

Στη μέτρηση του διαλυτού σιδήρου στόχος ήταν η αξιολόγηση για προσθήκη του σιδήρου ως δότη ή μεταφορέα ηλεκτρονίων. Η απόδοση της αναγωγής του σιδήρου προσδιορίζεται με τη μέτρηση της συγκέντρωσης του δισθενούς και του τρισθενούς σιδήρου.

Η μέτρηση του σιδήρου πραγματοποιούνταν φασματοφωτομετρικά στο DR2800. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του σιδήρου ήταν τα έτοιμα φιαλίδια της Hach LCK 320.

Για την μέτρηση του σιδήρου ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

1. Εξαγωγή δείγματος από τους αντιδραστήρες: η εξαγωγή γινόταν με τη βοήθεια σύριγγας από το υπερκείμενο των αντιδραστήρων.
2. Τα δείγματα διηθούνταν μέσω μεμβράνης 0.45 μm ώστε να μην προσμετράται ο σίδηρος που βρισκόταν στη βιομάζα
3. Στη συνέχεια, τα δείγματα αραιώνονταν κατάλληλα ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι εντός του εύρους της μέτρησης (0.2-6 mg/L)
4. Το δείγμα τοποθετούνταν στο φιαλίδιο. Μετά την ανακίνησή του, αφήνεται για 5 λεπτά
5. Στο πέρας των 5 λεπτών το φιαλίδιο τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο. Μετράται ο δισθενής σίδηρος.
6. Στη συνέχεια αλλάζει το πόμα του φιαλιδίου, ανακινείται καλά και αφήνεται για 5 λεπτά ακόμα
7. Ο τρισθενής σίδηρος μετράται στο φασματοφωτόμετρο

8. Η τελική τιμή του σιδήρου είναι η τιμή του φασματοφωτομέτρου επί την αραιώση.

Για να ελεγχθεί η ορθότητα της μέτρησης μετρήθηκε έτοιμο διάλυμα σιδήρου. Πιο αναλυτικά, κατασκευάστηκε διάλυμα FeCl_3 με molarity 0.5M και 1M και έγιναν διάφορες αραιώσεις έτσι ώστε να μετρηθεί σε χαμηλή, μέτρια και υψηλή συγκέντρωση.

Μέτρηση ολικού σιδήρου

Η μέτρηση του ολικού σιδήρου των αντιδραστήρων είχε ως στόχο την αξιολόγηση του ποσοστού του σιδήρου που βρισκόταν σε σωματιδιακή μορφή και η σύγκριση του αποτελέσματος με την μέτρηση του διαλυτού σιδήρου.

Η μέτρηση αυτή πραγματοποιούνταν φασματοφωτομετρικά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του σιδήρου ήταν τα Crack-Set LCW 902 για την αρχική χώνευση των δειγμάτων και την διαλυτοποίηση όλου του σιδήρου του δείγματος ώστε να μπορεί να μετρηθεί και η μέθοδος της Hach LCK 521. Επομένως, η μέτρηση του ολικού σιδήρου πραγματοποιούνταν σε δύο στάδια:

1. Χώνευση δείγματος: σε αυτό το στάδιο ο μη διαλυμένος σίδηρος που βρίσκεται σε σύμπλοκα χωνεύεται και διαλυτοποιείται ώστε να μπορεί να μετρηθεί με τη μέθοδο της Hach LCK 521. Τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα εξής:
 - a. Δειγματοληψία από το ανάμικτο υγρό των αντιδραστήρων
 - b. Κατάλληλη αραιώση (συνήθως 1/100) ώστε η τελική συγκέντρωση του δείγματος να είναι μετρήσιμη
 - c. Τοποθέτηση 10 ml του αραιωμένου δείγματος σε φιαλίδιο με πώμα
 - d. Προσθήκη αντιδραστήριου A της μεθόδου (θειικό οξύ) σε ποσότητα 1 ml
 - e. Προσθήκη του αντιδραστήριου B της μεθόδου (υπερθειικό κάλιο) σε ποσότητα 2 δόσεων (του ειδικού δοσομετρητή)
 - f. Καλή ανάμιξη του φιαλιδίου και χώνευση στους 100°C για 1 ώρα
 - g. Επαναφορά του φιαλιδίου σε θερμοκρασία δωματίου
 - h. Προσθήκη του αντιδραστήριου C της μεθόδου
 - i. Ανακίνηση του δείγματος

2. Μετά την παραπάνω διαδικασία θεωρείται ότι ο σίδηρος είναι πλέον διαλυτός και προσδιορίζεται με την μέθοδο της Hach 521. Στη μέθοδο αυτή τα ιόντα δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}) δημιουργούν ένα πορτοκαλί-ερυθρό χρώμα με την προσθήκη φαινανθρολίνης (1.10-phenanthroline). Όλα τα τρισθενή ιόντα σιδήρου (Fe^{+3}) ανάγονται σε δισθενή (Fe^{+2}) μέσω του ασκορβικού οξέος και επομένως οδηγούν στο χρωματισμό του δείγματος. Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής βήματα:
- Αραίωση δείγματος ώστε η μέτρηση να είναι εντός εύρους (0.01-1 mg/L Fe)
 - Εισαγωγή 5 ml δείγματος στην κυψελίδα της μεθόδου
 - Ανακίνηση και αναμονή για 10 λεπτά
 - Καθαρισμός εξωτερικά και μέτρηση

Στην μέθοδο αυτή δίνεται προσοχή στην εξάλειψη φυσαλίδων καθώς μπορούν να οδηγήσουν σε ανακριβή αποτελέσματα. Επίσης, η μέθοδος είναι αποτελεσματική για $\text{pH}=3-10$ και θερμοκρασίες που είναι από $15-25\text{ }^\circ\text{C}$.

3.6.10 Βοηθητικές μετρήσεις

Για την επιβεβαίωση της καλής λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιήθηκαν επίσης και οι ακόλουθες μετρήσεις:

- αγωγιμότητα: μετρίοταν για τον εντοπισμό πιθανής συσσώρευσης ιόντων λόγω της προσθήκης σιδήρου στους αντιδραστήρες. Η αγωγιμότητα μετρίοταν σε mS/cm (millisiemens per centimeter). Αύξηση της αγωγιμότητας σήμαινε και την αύξηση των ιόντων στους αντιδραστήρες που βρίσκονταν σε διαλυτή μορφή.
- μέτρηση θεικών: η δράση των SRBs οδηγεί σε απομείωση των θεικών στον αντιδραστήρα. Τα θειικά παίζουν σημαντικό ρόλο αν λάβουμε υπόψη ότι 1 kg $\text{SO}_4\text{-S}$ καταναλώνει για την αναγωγή του 2 kg COD
- μέτρηση αμμωνιακού αζώτου: για την επιβεβαίωση της καλής λειτουργίας του συστήματος και τη διερεύνηση επάρκειας αζώτου ως θρεπτικού συστατικού
- μέτρηση ορθοφωσφορικών: για την επιβεβαίωση της καλής λειτουργίας του συστήματος και τη διερεύνηση επάρκειας φωσφόρου ως θρεπτικού συστατικού. Εξετάστηκε η πιθανότητα ο σίδηρος να ιζηματοποιεί τον φώσφορο μεταφέροντάς τον στη βιομάζα, με αποτέλεσμα ο διαλυτός σίδηρος (με τη μορφή ορθοφωσφορικών) να αποτελεί

περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών στην περίπτωση των αντιδραστήρων 2,3 και 4.

- δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP): για την επιβεβαίωση των αναερόβιων συνθηκών στους αντιδραστήρες

Τα αποτελέσματα και η ερμηνεία των μετρήσεων παρουσιάζονται σε επόμενο κεφάλαιο.

3.7 Ισοζύγιο COD και απόδοση του συστήματος

Η εφαρμογή ενός ισοζυγίου COD που αντανακλά τη λειτουργία των αντιδραστήρων είναι απαραίτητη, ώστε να η παραγωγή του μεθανίου να μπορεί να συγκριθεί με τη θεωρητική και να αξιολογείται η απόδοση του συστήματος.

Για αυτούς τους λόγους το ισοζύγιο COD βασίστηκε στην μέθοδο των Giménez et al. (2012), στην οποία το COD που λαμβάνεται υπόψη στην παραγωγή του μεθανίου είναι αυτό που παρέμεινε διαθέσιμο στα μεθανογόνα βακτήρια. Υπολογίζεται το διαλυμένο CH₄ που χάνεται στην εκροή. Με αυτό τον τρόπο, η απόδοση παραγωγής μεθανίου υπολογίζεται με βάση το υπολειπόμενο COD (αλλιώς COD_{REM}).

Με βάση την αρχή διατήρησης της μάζας προκύπτει ότι το υπολειπόμενο COD θα είναι ίσο με:

$$COD_{-REM} = COD_{INF} * Q_{INF} - COD_W * Q_W - COD_{EF} * Q_{EF} \quad (3.15)$$

Όπου:

Q_{INF}, Q_W, Q_{EF}: είναι οι παροχές εισόδου, περίσσειας ιλύος και εκροής αντίστοιχα και

COD_{INF}, COD_W, COD_{EF}: είναι τα COD εισόδου, ιλύος και εκροής αντίστοιχα

Σε αναερόβια συστήματα όμως που επεξεργάζονται αστικά λύματα με μεγάλη συγκέντρωση θεικών, παράγεται S⁻² (ανάμεσα σε άλλα αέρια) ως τελικό προϊόν της αναερόβιας ζύμωσης και έχει σημαντική συγκέντρωση στην εκροή. Το σουλφίδιο θεωρείται ότι οξειδώνεται πλήρως σε θεικό ανιόν.

Σε αυτές τις περιπτώσεις, υψηλές συγκεντρώσεις σουλφιδίων (περί τα 100mg/L) στον αντιδραστήρα απομειώνουν το διαθέσιμο COD για μεθανογένεση ακολούθως:

$$COD_{RES-EF} = COD_{EF} - COD_{S^{2-}} \quad (3.16)$$

Αυτό το υπόλοιπο COD αποκλείει το COD που καταναλώνεται μέσω της οξειδωσης του σουλφιδίου (S^{2-}) κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα (σημειώνεται ότι 2 kg O_2 απαιτούνται για την οξείδωση 1 kg S^{2-}).

Τότε το διαθέσιμο COD που απομακρύνεται (της εξίσωσης 3.1) απομειώνεται με βάση το COD εξόδου που έχει βρεθεί στην εξίσωση 3.2:

$$COD_{TREM} = COD_{INF} * Q_{INF} - COD_W * Q_W - COD_{RES-EF} * Q_{EF} \quad (3.17)$$

Ο συντελεστής παραγωγής μεθανίου μπορεί να υπολογιστεί διαιρώντας τον όγκο του παραγόμενου βιοαερίου με το υπολειπόμενο COD ακολούθως:

$$Y_{Obs}^{CH_4} = \frac{V_{BG}^{CH_4}}{COD_{REM}} \quad (3.18)$$

Επίσης, το COD που απομακρύνεται από τους αναγωγείς θειικών ($COD_{REM,SRB}$) μπορεί να υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψη την απομείωση των θειικών στον αντιδραστήρα καθώς και το γεγονός ότι 1 kg SO_4-S καταναλώνει για την αναγωγή του 2 kg COD (Lens et al, 1998). Επομένως, η παραγωγή του μεθανίου διορθώνεται με βάση τις ακόλουθες εξισώσεις που λαμβάνουν υπόψη μόνο τη δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών (MA):

$$COD_{REM,SRB} = 2 * [(SO_4 - S)_{INF} - (SO_4 - S)_{EF}] * Q_{INF} \quad (3.19)$$

$$COD_{REMA} = COD_{REM} - COD_{REM,SRB} \quad (3.20)$$

$$Y_{BM}^{CH_4} = \frac{V_{BG}^{CH_4}}{COD_{REMA}} \quad (3.21)$$

Μία άλλη σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τη φαινόμενη απόδοση του συστήματος είναι το μεθάνιο που διαλυτοποιείται και χάνεται στην εκροή. Μία μέθοδος προσδιορισμού του διαλυτού μεθανίου είναι η εβδομαδιαία μέτρησή του στην έξοδο και η σύγκρισή του με τη συγκέντρωση κορεσμού του μεθανίου για τις επικρατούσες συνθήκες.

Η συγκέντρωση κορεσμού του διαλυτού μεθανίου υπολογίζεται με βάση το νόμο του Henry για κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (πίεση $P=1\text{atm}$, $T=33\text{ }^\circ\text{C}$). Η σταθερά Henry (k_H) μπορεί να

εκτιμηθεί για την συγκέντρωση μεθανίου σε απιονισμένο νερό σύμφωνα με την εξίσωση των Tchobanoglous et al (2003):

$$\log_{10} K_H = -\frac{675.74}{T (K)} + 6.88 \quad (3.22)$$

Έχει παρατηρηθεί ότι το διαλυτό μεθάνιο στην εκροή αυξάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η συγκέντρωση του μεθανίου βρίσκεται για απιονισμένο νερό γιατί δεν υπάρχουν δεδομένα για τον προσδιορισμό του σε λύματα (αστικά ή μη). Η παραγωγή του μεθανίου τότε υπολογίζεται με βάση το νόμο του Henry ακολούθως:

$$X_{CH_4}^{ΔΙΑΛ} = \frac{P_g^{CH_4}}{K_H} \quad (3.23)$$

Όπου $P_g^{CH_4}$ είναι η μερική πίεση του μεθανίου και K_H είναι η σταθερά εξάρτησης από τη θερμοκρασία όπως έχει βρεθεί από την εξίσωση 3.8.

Μετά τον προσδιορισμό του μεθανίου που χάνεται ως διαλυτό στην έξοδο, ο συντελεστής παραγωγής μεθανίου ($Y_{BM}^{CH_4}$) μπορεί να διορθωθεί, εάν στο ολικό παραγόμενο μεθάνιο προστεθεί και το διαλυτό (δηλαδή $CH_{4,ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟ} = CH_{4,ΒΙΟΑΕΡΙΟ} + CH_{4,ΕΚΡΟΗ}$).

Η διαφορά στην παραγωγή μεθανίου ανάμεσα στους δύο συντελεστές Y (όταν ο δεύτερος λαμβάνει υπόψη και το διαλυτό μεθάνιο) μπορεί να καταδείξει την πραγματική παραγωγή μεθανίου στο σύστημα. Οι Giménez et al., (2012) παρατήρησαν ότι ο συντελεστής αυτός αυξήθηκε από 200 σε 333 L CH₄ / kg COD_{REMMA}, που σημαίνει ότι η παραγωγή του μεθανίου ήταν πολύ κοντά στην αναμενόμενη θεωρητική τιμή (350 L CH₄ / kg COD).

Επομένως:

- Για να μην υποεκτιμάται η απόδοση στην παραγωγή μεθανίου, είναι απαραίτητο να μετρώνται οι συγκεντρώσεις σουλφιδίων στην έξοδο ώστε να λαμβάνεται υπόψη η οξείδωση σε θειικά, καθώς και το διαλυτό μεθάνιο στην εκροή
- Μία τυπική τιμή απομάκρυνσης COD είναι της τάξεως του 85% και το ποσοστό μεθανίου κυμαίνεται από 50-75% σε αναερόβια συστήματα

- Ένας χαμηλός λόγος COD/SO₄ σηματοδοτεί την παρουσία SRBs μαζί με τα μεθανογενή στον αντιδραστήρα. Η ευαισθησία των μεθανογόνων μικροοργανισμών στις αλλαγές κάνει τους αναγωγείς θεικών ανταγωνιστικούς.
- Η απομάκρυνση COD από τους SRBs μπορεί να φτάσει και το 60% και επομένως αυτοί να είναι οι υπεύθυνοι για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου

Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD υπολογίστηκε σε όρους μάζας ακολούθως:

$$\varepsilon = \frac{COD_{OUT} (mg) - COD_{IN} (mg)}{COD_{IN} (mg)} \quad (3.24)$$

όπου: ε η απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση του διαλυτού οργανικού φορτίου

COD_{IN}: το άθροισμα των δόσεων οξικού και λυμάτων σε mg για χρονική περίοδο ίση με HRT, δηλαδή:

$$OD_{IN}(mg) = (COD_{ΟΞΙΚΟ}(mg) + COD_{ΛΥΜ}(mg)) \times HRT \quad (3.25)$$

COD_{OUT}: ο μέσος όρος του διαλυτού COD όπως είχε μετρηθεί για την περίοδο του HRT, δηλαδή:

$$COD_{OUT} (mg) = \frac{\sum_{i=1}^{HRT} (COD_i)}{HRT} \quad (3.26)$$

Οι τιμές των επιμέρους όρων για τις παραπάνω εξισώσεις αναφέρονται αναλυτικά στο κεφάλαιο παρουσίασης των αποτελεσμάτων.

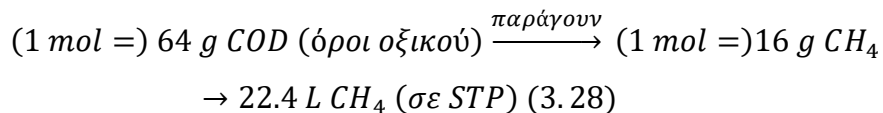
3.8 Αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου

Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2, η θεωρητική τιμή για την παραγωγή μεθανίου είναι 350 L/kg COD_{ΑΠΟΜ} και η αντίστοιχη τιμή για την παραγωγή βιοαερίου σε σύνολο κυμαίνεται από 500-700 L/kg COD_{ΑΠΟΜ}.

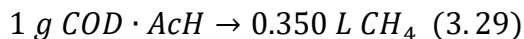
Οι σχέσεις με βάση τις οποίες προκύπτουν τα παραπάνω στοιχεία είναι οι ακόλουθες:



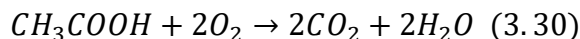
Επομένως:



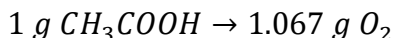
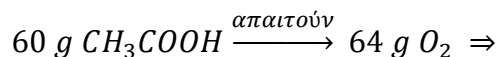
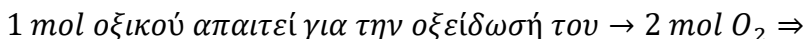
Και άρα:



Επίσης, υπενθυμίζεται ότι το οξικό οξύ σε όρους COD είναι:

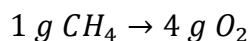
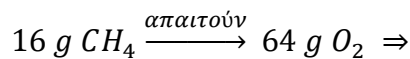
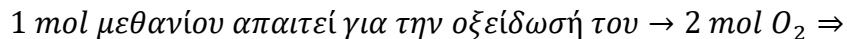
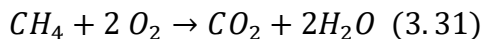


Με βάση την 3.13, θα ισχύει ότι:



Επομένως, το 1 gr οξικού οξέος αντιστοιχεί σε 1.067 g COD.

Επίσης, η αναλογία μεθανίου σε όρους COD προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:



Επομένως, προκύπτει ότι 1 g μεθανίου αντιστοιχεί σε 4 g COD.

4 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

Το εργαστηριακό σύστημα, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 3, λειτούργησε από τις 14-11-2019 έως τις 10-04-2020. Η λειτουργία των αντιδραστήρων χωρίζεται σε δύο περιόδους λειτουργίας: την εκκίνηση (start-up) και τη δεύτερη βασική περίοδο λειτουργίας.

Στην εκκίνηση του συστήματος (ημέρες 1-31), πραγματοποιήθηκε η λειτουργία τεσσάρων αντιδραστήρων, εκ των οποίων:

- ο 1^{ος} ήταν ο αντιδραστήρας ελέγχου (SRT=40d)
- ο 2^{ος} δεχόταν το ½ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (200mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d
- ο 3^{ος} δεχόταν το ½ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (200mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=20 d
- ο 4^{ος} δεχόταν το ¼ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (100mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d
- για λόγους ελέγχου και της ανταπόκρισης του συστήματος στο σίδηρο τοποθετήθηκε τις ημέρες 15-31 αυτόκαυστο το οποίο δεχόταν το ¼ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (100mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d

Στην δεύτερη περίοδο λειτουργίας προστέθηκε και 5^{ος} αντιδραστήρας ως control και διεκόπη η λειτουργία του αυτόκαυστου αντιδραστήρα. Η λειτουργία του συστήματος ήταν η ακόλουθη:

- ο 1^{ος} ήταν ο πρώτος αντιδραστήρας ελέγχου με SRT=40d
- ο 2^{ος} δεχόταν το ½ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (200mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d
- ο 3^{ος} δεχόταν το ½ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (200mg/L FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=20 d
- ο 4^{ος} δεχόταν το ¼ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά δόσης σιδήρου (100mg/L Fe ως FeCl₃6H₂O) και είχε SRT=40 d
- ο 5^{ος} ήταν ο δεύτερος αντιδραστήρας ελέγχου και είχε SRT=20 d

Η απόδοση των αντιδραστήρων αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή βιοαερίου, την συγκέντρωση του διαλυτού COD και τη συγκέντρωση των στερεών, ενώ η εύρυθμη λειτουργία των αντιδραστήρων αξιολογήθηκε με βάση τις τιμές του pH και το εύρος της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης VFAs (πτητικών λιπαρών οξέων), τις συγκεντρώσεις διαλυτού και ολικού σιδήρου, τη φόρτιση σε όρους COD και ολικού σιδήρου και με βάση τις συγκεντρώσεις θειούχων.

Επίσης, για τον προσδιορισμό της λειτουργίας των λυμάτων μετρήθηκε η αλκαλικότητα και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, ώστε να επιβεβαιωθεί η καλή ρυθμιστική ικανότητα των αντιδραστήρων και η επικράτηση πλήρως αναερόβιων συνθηκών.

Ακόμη, για την αιτιολόγηση στη μειωμένη απόδοση των αντιδραστήρων με σίδηρο μετρήθηκαν τα θειικά, το αμμωνιακό άζωτο και τα ορθοφωσφορικά. Τα θειικά έδειξαν τη συγκέντρωση COD που ουσιαστικά δεσμεύουν οι αναγωγείς θεικών (SRBs) πριν τους οξεογόνους και μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου και των ορθοφωσφορικών πραγματοποιήθηκε ώστε να διερευνηθεί η επάρκεια θρεπτικών (N,P) στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών στους αντιδραστήρες 2,3 και 4 και η σύγκριση αυτών των θρεπτικών με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στους αντιδραστήρες ελέγχου. Τέλος, κατά την τελευταία περίοδο των πειραμάτων προστέθηκαν αυξημένες ποσότητες φωσφόρου στα τρία συστήματα που τροφοδοτούνταν με σίδηρο ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της διαθεσιμότητας του P στην απόδοση των συστημάτων.

4.1 Εκκίνηση συστήματος

Κατά την εκκίνηση του συστήματος, οι παράμετροι που μετριόνταν ήταν το pH, ο διαλυτός δισθενής και τρισθενής σίδηρος, το διαλυτό COD και τα VFAs σε όρους COD, τα θειούχα καθώς και τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά.

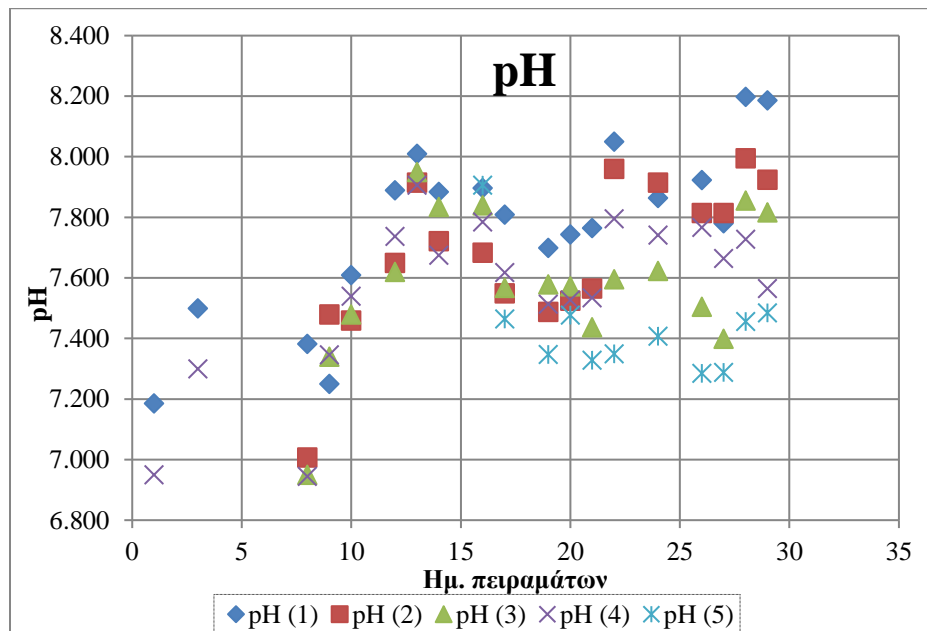
Η απόδοση του συστήματος ελέγχθηκε κυρίως σε σχέση με τη συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs, καθώς και με τη συγκέντρωση διαλυτού δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου.

4.1.1 pH

Η μέτρηση του pH γινόταν σε κάθε τροφοδοσία, ώστε να επιβεβαιώνεται η καλή λειτουργία του συστήματος και να επαληθεύεται ότι ο αντιδραστήρας θα λειτουργεί σε ουδέτερο pH.

Σε αυτή την περίοδο, παρατηρήθηκε αύξηση του pH σε όλους τους αντιδραστήρες από ελαφρά όξινο (6.8-6.9) σε ελαφρά βασικό (8-8.2). Η αύξηση αυτή οφείλεται κυρίως:

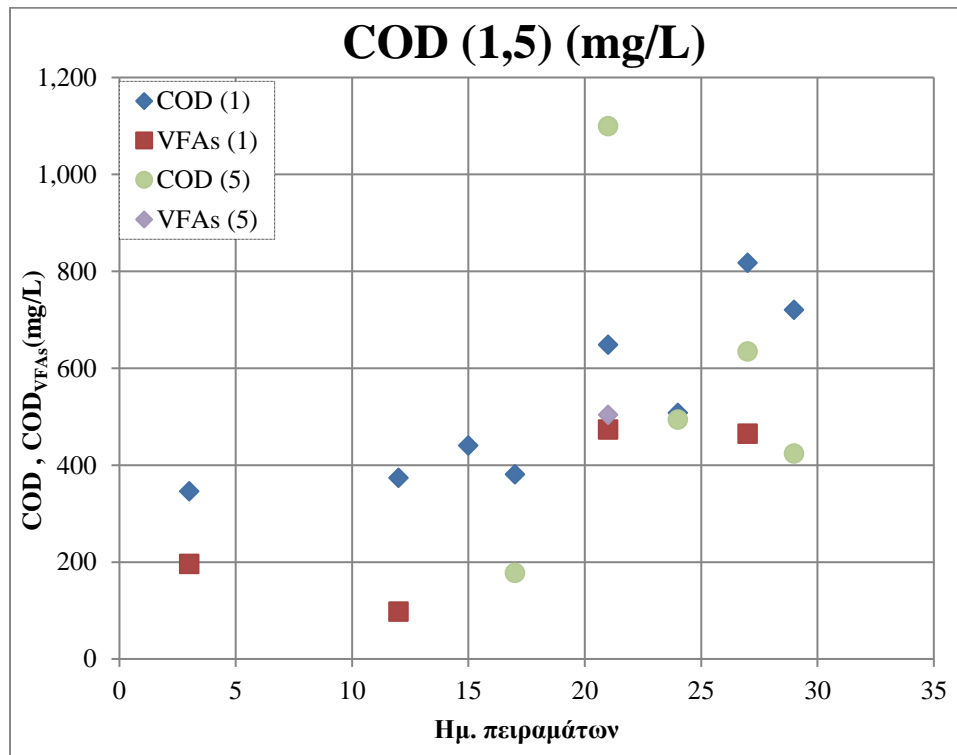
- στην προσθήκη ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) για να εξισορροπεί την οξύτητα του FeCl_3 .
- στην εισαγωγή λυμάτων (που είχαν $\text{pH}=7.6-7.8$) κατά την τροφοδοσία που οδηγούσαν σε αύξηση του pH σε όλο τον αντιδραστήρα.
- στην προσθήκη αερίου αζώτου (N_2) στους αντιδραστήρες ώστε να μην εισάγεται οξυγόνο. Το άζωτο δυνητικά οδηγούσε στην αφαίρεση του CO_2 που υπήρχε στους αντιδραστήρες αυξάνοντας το pH σε ελαφρά βασικό.



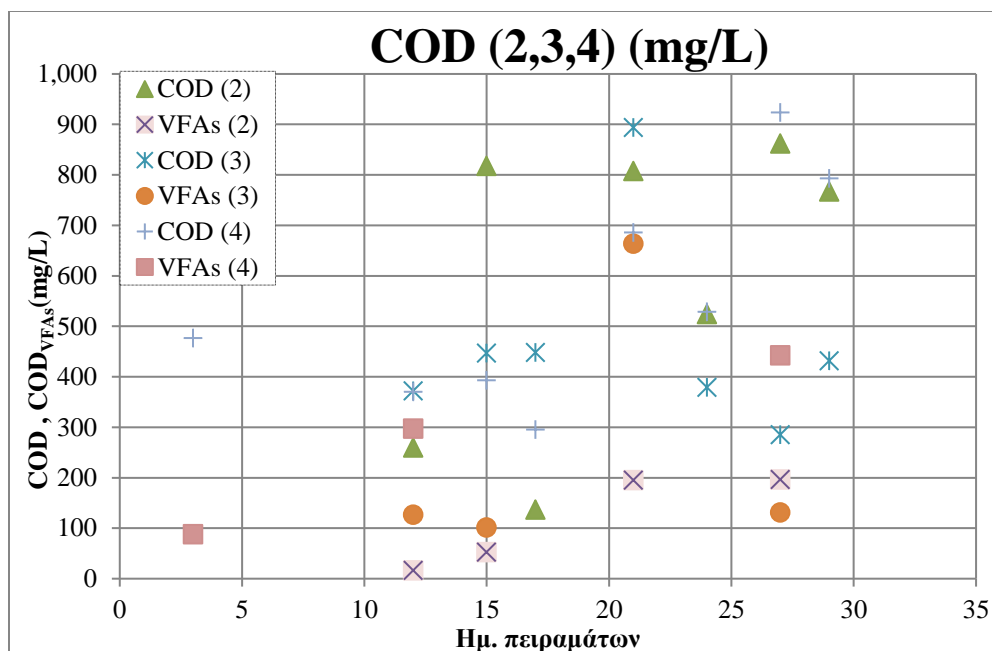
Διάγραμμα 4.1: Διακύμανση pH κατά την εκκίνηση του συστήματος

4.1.2 Διαλυτό COD και COD των πτητικών λιπαρών οξέων

Κατά την περίοδο εκκίνησης των αντιδραστήρων, παρατηρήθηκε αύξηση στη συγκέντρωση του διαλυτού COD καθώς και αύξηση στη συγκέντρωση των VFAs (σε όρους COD). Η αύξηση στις συγκεντρώσεις COD επαληθεύεται από τη μειωμένη παραγωγή βιοαερίου. Η κατάσταση προκλήθηκε από τη συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων. Με άλλα λόγια, στην περίοδο εκκίνησης του συστήματος είναι πιθανή η διακοπή της αναερόβιας διαδικασίας στο στάδιο της παραγωγής οξέων και κατά συνέπεια η απουσία σε ένα βαθμό της μεθανογένεσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στα διαγράμματα 4.2, 4.3:



Διάγραμμα 4.2: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs σε όρους COD στον αντιδραστήρα control και στον αυτόκαυστο για την πρώτη περίοδο λειτουργίας



Διάγραμμα 4.3: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs σε όρους COD στους αντιδραστήρες 2,3,4 για την πρώτη περίοδο λειτουργίας

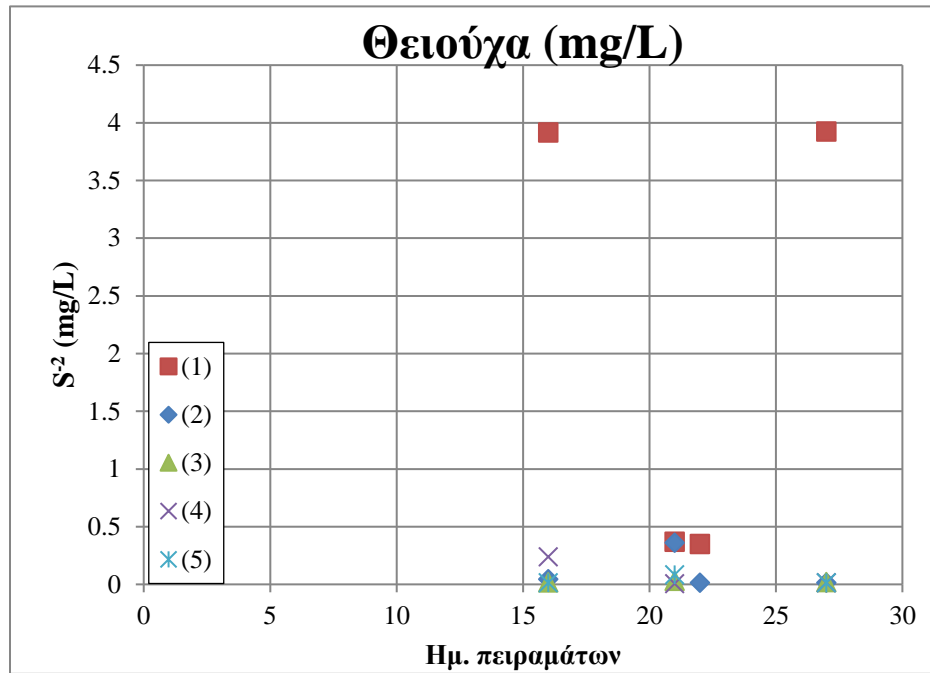
Παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίοδο λειτουργίας του χωνευτή αρχικά το διαλυτό COD είναι χαμηλό. Αυτό όμως συμβαίνει διότι δεν έχει πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των βασικών μικροοργανισμών. Η ίδια εξήγηση ισχύει και για τη χαμηλή συγκέντρωση των VFAs. Επομένως, χαμηλή συγκέντρωση COD και VFAs σε όρους COD στην πρώτη φάση λειτουργίας δεν εξισώνεται με σταθερή λειτουργία του χωνευτή, γεγονός που επαληθεύεται από την μετέπειτα αύξηση στη συγκέντρωση του COD προς το τέλος της πρώτης περιόδου.

4.1.3 Θειούχα

Στην πρώτη περίοδο λειτουργίας, τα θειούχα μετριόνταν έτσι ώστε να ελέγχεται η δραστηριότητα των αναγωγών θειικών καθώς και η δέσμευση των θειούχων από τον προστιθέμενο σίδηρο.

Πράγματι, στον αντιδραστήρα ελέγχου η συγκέντρωση των θειούχων ήταν τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση στους υπόλοιπους αντιδραστήρες (διακύμανση 1-5 mg/L σε σύγκριση με 0.05-0.2 mg/L). Αυτό αποδεικνύει ότι τα θειούχα δεσμεύονταν από τον τριχλωριούχο σίδηρο.

Κατά την πρώτη περίοδο, τα θειούχα είχαν την ακόλουθη διακύμανση σύμφωνα με το διάγραμμα 4.4:

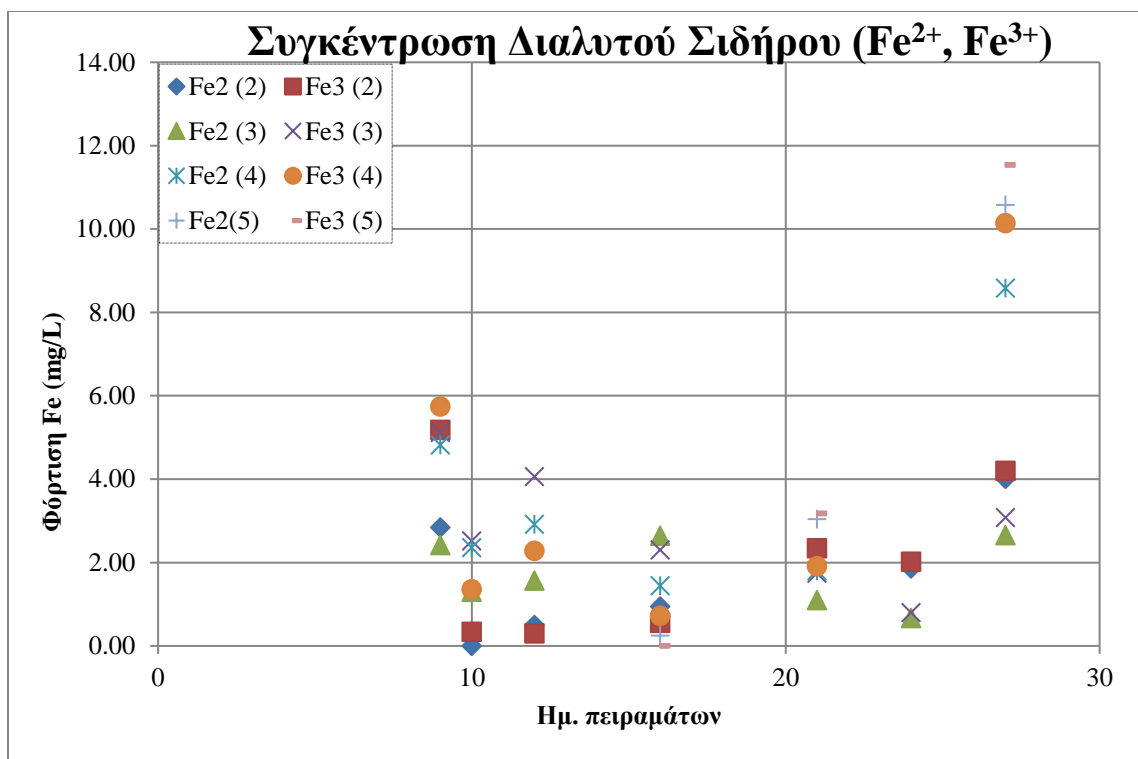


Διάγραμμα 4.4: Διακύμανση της συγκέντρωσης θειούχων στην πρώτη περίοδο λειτουργίας

4.1.4 Διαλυτός σίδηρος

Ο διαλυτός σίδηρος στην πρώτη περίοδο προσδιορίζεται ώστε να διαπιστώνεται εάν έχει μετατραπεί σε διασθενή και κατά πόσο υπάρχει σε περίσσεια, ώστε να μην μπορεί να δεσμεύεται από τη βιομάζα και να βρίσκεται στη διαλυτή μορφή του.

Οι συγκεντρώσεις διαλυτού σιδήρου για την πρώτη περίοδο λειτουργίας συγκεντρώνονται στο διάγραμμα 4.5:



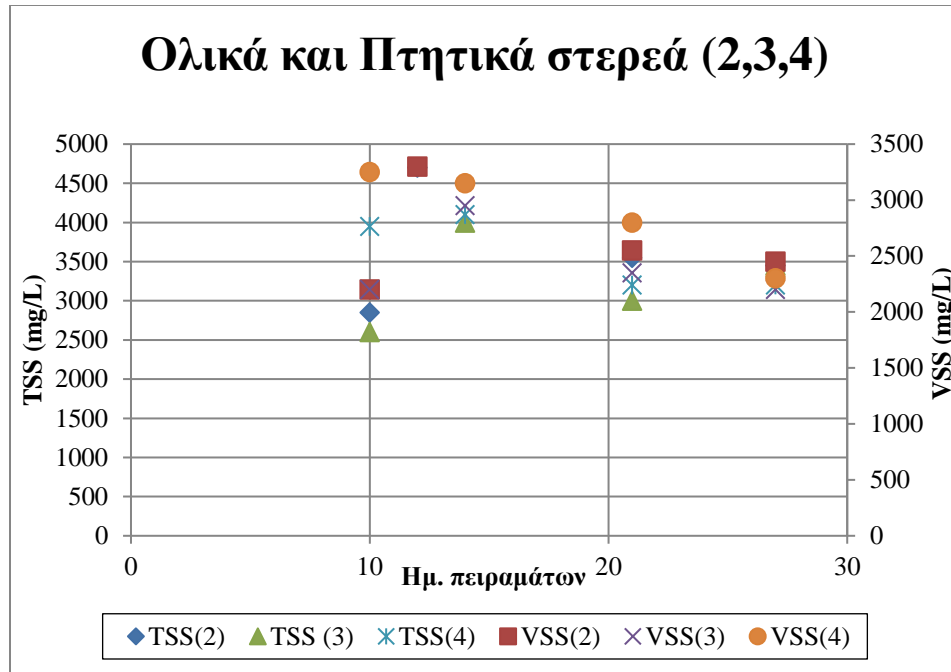
Διάγραμμα 4.5: Συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου την πρώτη περίοδο λειτουργίας για τους αντιδραστήρες 2,3,4,5

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι στην περίπτωση των αντιδραστήρων 4 και 5, η συγκέντρωση τόσο του δισθενούς, όσο και του τρισθενούς διαλυτού σιδήρου ήταν συστηματικά υψηλότερη από τη συγκέντρωση των υπόλοιπων αντιδραστήρων. Οι αντιδραστήρες 4 και 5 λειτουργούσαν με SRT=40d και δόση σιδήρου ίση με το ¼ της απαιτούμενης στοιχειομετρικά.

4.1.5 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά

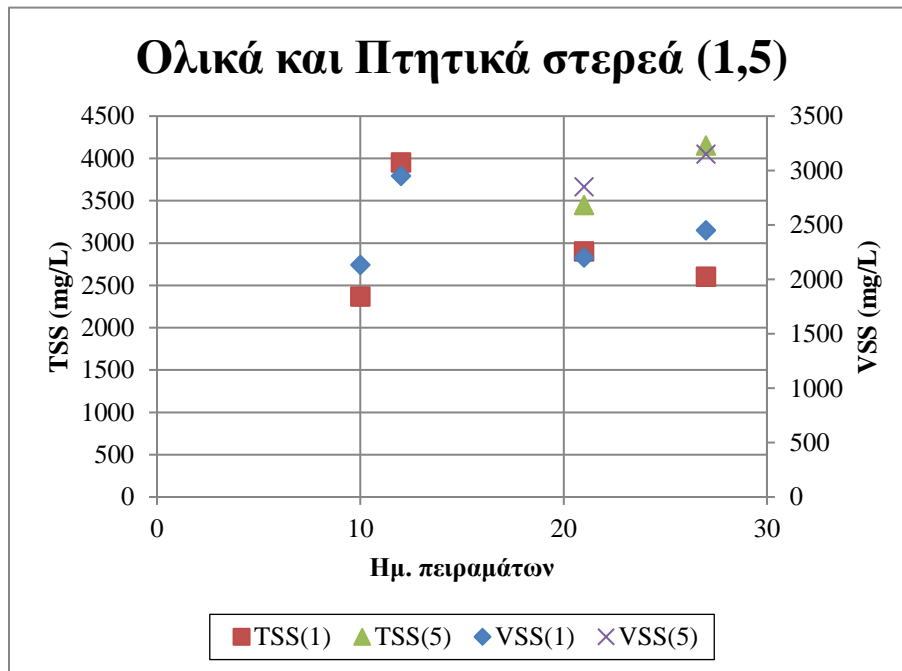
Η εκκίνηση των συστημάτων λειτουργίας έγινε με εμβολιασμό βιομάζας από αντιδραστήρα AnMBR. Επομένως, οι αρχικές τιμές της βιομάζας ήταν κοντά στα 3 g/L για όλους τους αντιδραστήρες.

Τα ολικά και πτητικά στερεά της περιόδου εκκίνησης για τους αντιδραστήρες 2,3 και 4 είχαν την ακόλουθη διακύμανση σύμφωνα με το διάγραμμα 4.6:



Διάγραμμα 4.6: Συγκέντρωση TSS, VSS κατά την εκκίνηση του συστήματος για τους 2,3,4

Αντίστοιχα, για τον αντιδραστήρα ελέγχου και τον αυτόκαυστο ίσχυε (διάγραμμα 4.7):

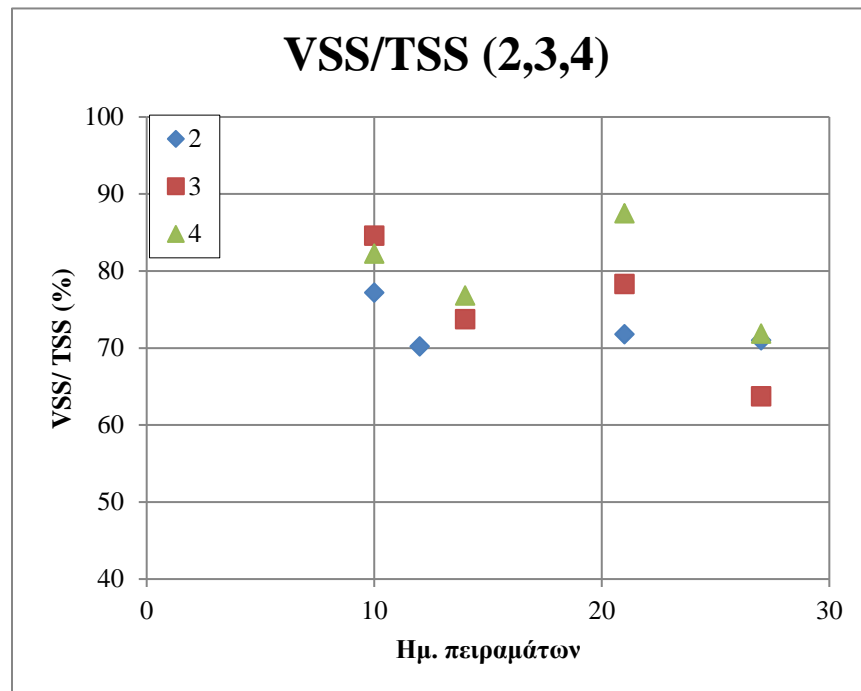


Διάγραμμα 4.7: Συγκέντρωση TSS, VSS κατά την εκκίνηση του συστήματος για τους 1,5

Επομένως, συνάγονται τα ακόλουθα:

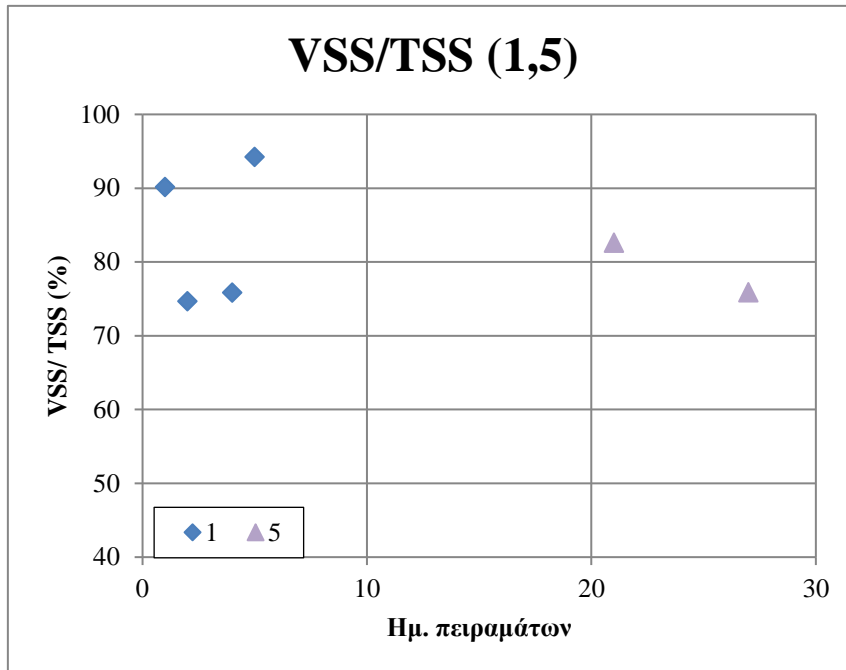
- Στον αντιδραστήρα ελέγχου τα αιωρούμενα στερεά μειώνονταν με την πάροδο του χρόνου, όπως είναι αναμενόμενο σε συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας.
- Στους αντιδραστήρες 2,3,4 η αύξηση των στερεών εξηγείται από την προσθήκη του FeCl_3 , ο οποίος δημιουργεί ίζημα και επομένως αυξάνει τη συγκέντρωση της βιομάζας
- Στον αυτόκαυστο αντιδραστήρα (5), η αύξηση των στερεών προέκυψε για τον ίδιο λόγο με τα παραπάνω.

Επίσης, τα ποσοστά των οργανικών σε σχέση με τα ολικά αιωρούμενα στερεά παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.8:



Διάγραμμα 4.8: Ποσοστό οργανικών στερεών σε σχέση με τα ολικά αιωρούμενα στερεά (2,3,4)

Για τον αντιδραστήρα ελέγχου και τον αυτόκαυστο ισχύει σύμφωνα με το διάγραμμα 4.9:



Διάγραμμα 4.9: Ποσοστό οργανικών στερεών σε σχέση με τα ολικά αιωρούμενα στερεά (2,3,4)

Παρατηρείται επομένως ότι για τους αντιδραστήρες σε αυτή την περίοδο το ποσοστό των οργανικών στερεών ήταν υψηλό και όμοιο στους αντιδραστήρες με τριγλωριούχο σίδηρο και στον αντιδραστήρα ελέγχου, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο σίδηρος δεν δεσμευόταν σε μεγάλο βαθμό από τη βιομάζα.

4.2 Δεύτερη περίοδος λειτουργίας

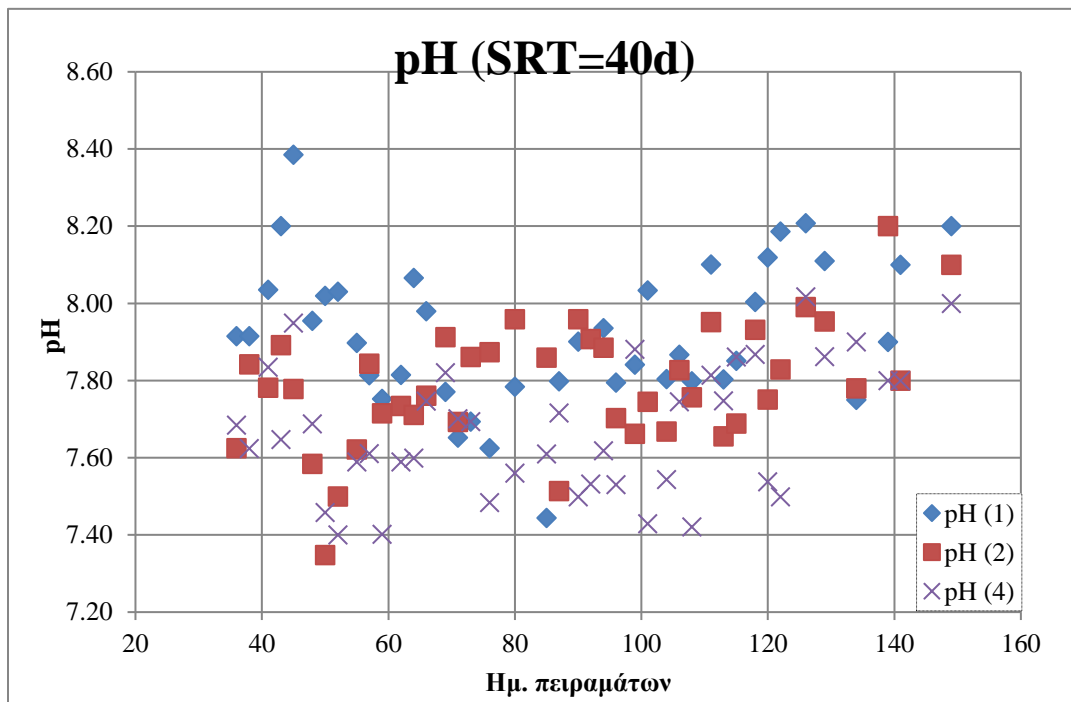
Κατά την έναρξη της δεύτερης περιόδου λειτουργίας, ο αυτόκαυστος αντιδραστήρας αντικαταστάθηκε από δεύτερο αντιδραστήρα ελέγχου (control) με SRT=20 d έτσι ώστε να προσομοιάζονται και οι συνθήκες λειτουργίας του 3^{ου} αντιδραστήρα.

Στην περίοδο αυτή ελέγχθηκε η λειτουργία του συστήματος ως προς την οργανική φόρτιση, τη φόρτιση σιδήρου, το διαλυτό COD και τα VFAs, τη συγκέντρωση δισθενούς, τρισθενούς διαλυτού σιδήρου και ολικού σιδήρου, το pH, τη θερμοκρασία, το παραγόμενο βιοαέριο, τα αιωρούμενα ολικά και πτητικά στερεά καθώς και τη συγκέντρωση των θειούχων.

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν βοηθητικές μετρήσεις για την αλκαλικότητα, τη συγκέντρωση σε θειικά, την συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου, το δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) και τη συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών για τους λόγους που περιγράφονται στο κεφάλαιο 3.

4.2.1 pH και θερμοκρασία

Για τους αντιδραστήρες με SRT=40 d (1,2,4), η διακύμανση του pH κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας ήταν σύμφωνα με το διάγραμμα 4.10:

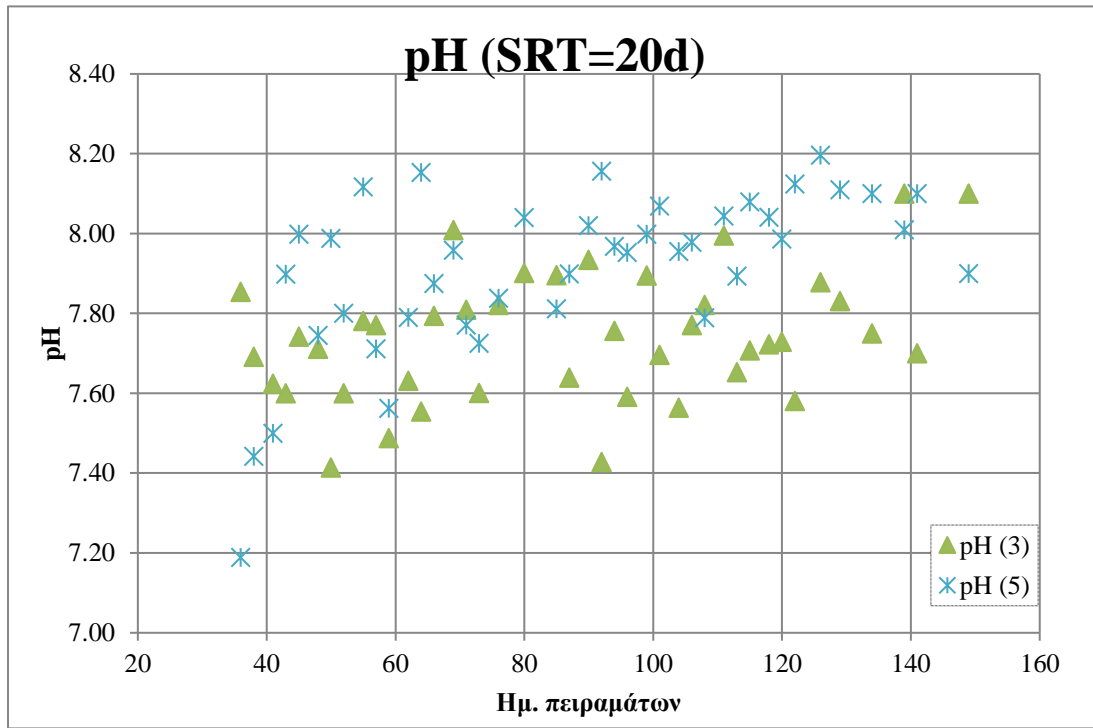


Διάγραμμα 4.10: Διακύμανση pH για SRT=40d κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- το pH παρουσίασε αυξητική τάση κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας σε όλους τους αντιδραστήρες. Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται στην είσοδο των προεπεξεργασμένων λυμάτων που είχαν ελαφρά βασικό pH (=7.6-7.8) καθώς και στον «καθαρισμό» των αντιδραστήρων με N₂ που πιθανά οδήγησε σε αφαίρεση του CO₂ και συνεκδοχικά σε αύξηση του pH.
- Το pH του 4^{ου} αντιδραστήρα ήταν σταθερά χαμηλότερο από τους 2 και 3

Ενώ για τους αντιδραστήρες με SRT ίσο με 20 ημέρες (αντιδραστήρες 3 και 5) το pH είχε τις ακόλουθες τιμές σύμφωνα με το διάγραμμα 4.11:

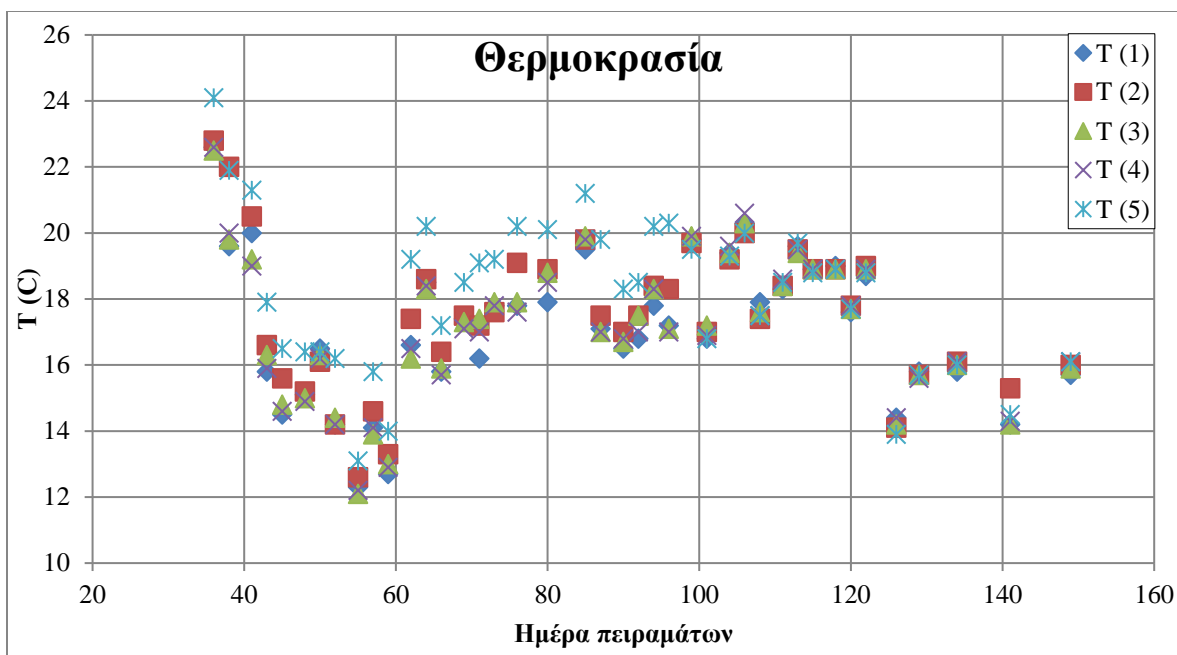


Διάγραμμα 4.11: Διακύμανση pH για SRT=20d κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Και σε αυτή την περίπτωση, το pH παρουσίασε αυξητική τάση κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας σε όλους τους αντιδραστήρες. Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται στην είσοδο των προεπεξεργασμένων λυμάτων που είχαν ελαφρά βασικό pH (=7.6-7.8) καθώς και στον «καθαρισμό» των αντιδραστήρων με N_2 που πιθανά οδήγησε σε αφαίρεση του CO_2 και συνεκδοχικά σε αύξηση του pH.

Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, η καταγραφή της θερμοκρασίας ήταν περισσότερο συστηματική και γινόταν σε κάθε κύκλο τροφοδοσίας έτσι ώστε να υπάρχει άμεση συσχέτιση των περιβαλλοντικών συνθηκών με την απόδοση του συστήματος.

Αναλυτικά, η θερμοκρασία είχε την ακόλουθη διακύμανση όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.12:



Διάγραμμα 4.12: Διακύμανση θερμοκρασίας κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- κατά τη δεύτερη περίοδο, το θερμοκρασιακό εύρος ήταν 12-24°C
- η θερμοκρασία των αντιδραστήρων ήταν εν γένει όμοια, με εξαίρεση τον πέμπτο αντιδραστήρα κατά τις ημέρες 30-100, όπου η θερμοκρασία του ήταν 2-3°C υψηλότερη των υπόλοιπων. Η θερμοκρασιακή διαφορά οφειλόταν στη θέρμανση της βάσης ανάδευσης του αντιδραστήρα και όχι σε κάποιο βιολογικό ή χημικό παράγοντα. Με την αλλαγή της βάσης ανάδευσης του συστήματος οι θερμοκρασίες των αντιδραστήρων ταυτίζονταν μεταξύ τους.

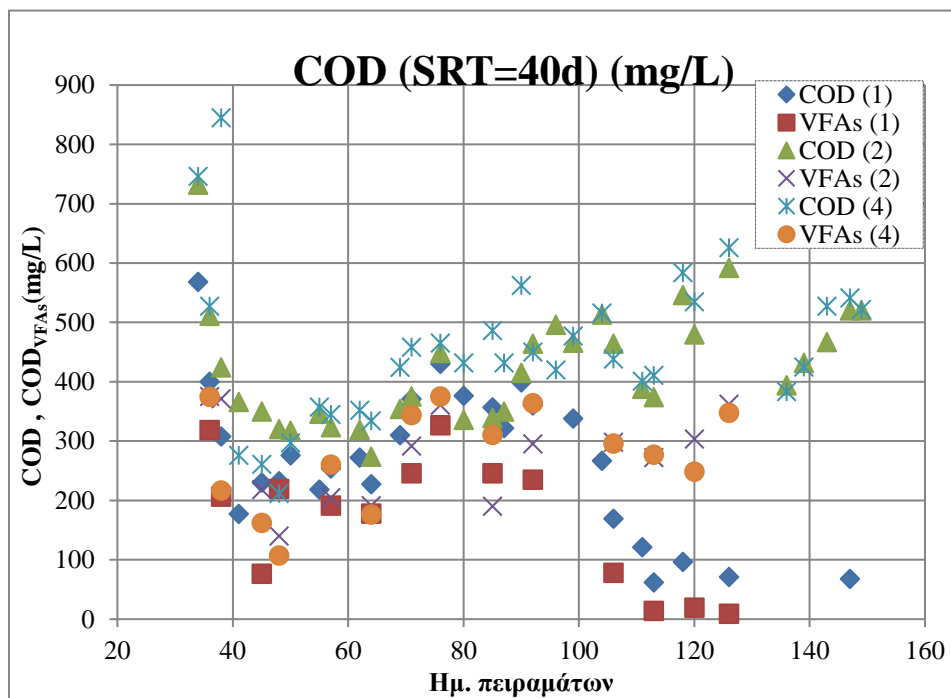
4.2.2 Διαλυτό COD και COD των πτητικών λιπαρών οξέων

Η καταμέτρηση και καταγραφή της συγκέντρωσης του διαλυτού COD αλλά και των VFAs στο σύστημα αποτελούσε έναν από τους βασικότερους δείκτες καλής λειτουργίας των αντιδραστήρων.

Το προσδιορισμένο διαλυτό COD αποτελούσε το COD_{OUT} στο ισοζύγιο του COD, δηλαδή έδειχνε την ικανότητα απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου.

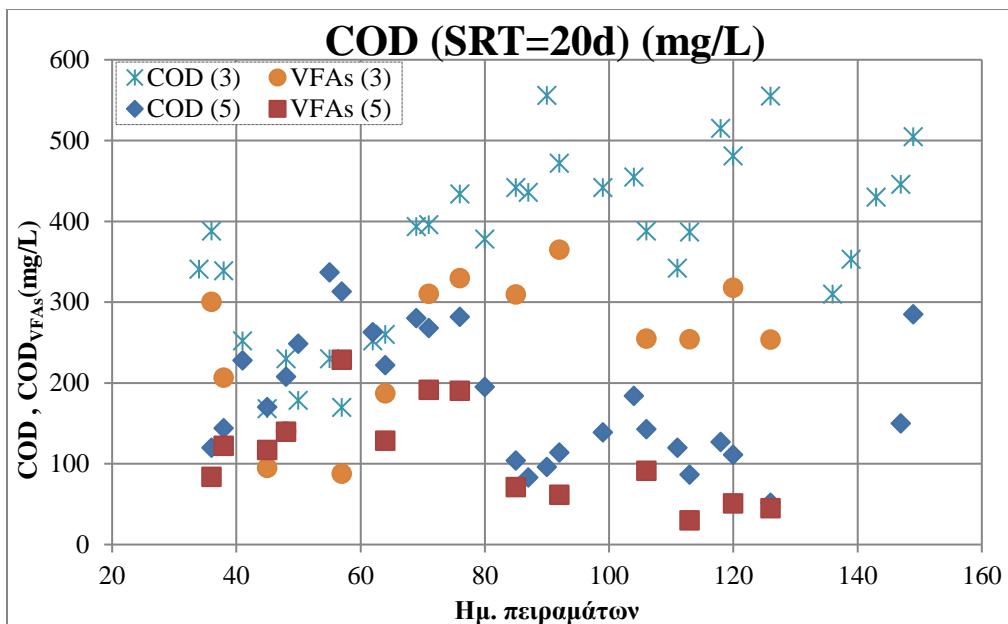
Σε ό,τι αφορά τα VFAs, η συγκέντρωσή τους δείχνει ότι δεν υπάρχει ισορροπία μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης πτητικών οξέων. Έτσι, ευνοείται η παραγωγή τους αλλά δυσχεραίνεται η κατανάλωσή τους από τα μεθανογόνα βακτήρια για την παραγωγή μεθανίου, όπως άλλωστε φαίνεται και από τις μειωμένες τιμές παραγωγής βιοαερίου και την αυξημένη συγκέντρωση του διαλυτού COD. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων και η συσσώρευσή τους οδηγεί σε αύξηση του COD για το σύστημα.

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD και των πτητικών λιπαρών οξέων για τους αντιδραστήρες που λειτουργούσαν σε SRT=40d (1,2,4) παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.13:



Διάγραμμα 4.13: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs σε όρους COD για τους 1,2,4 τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

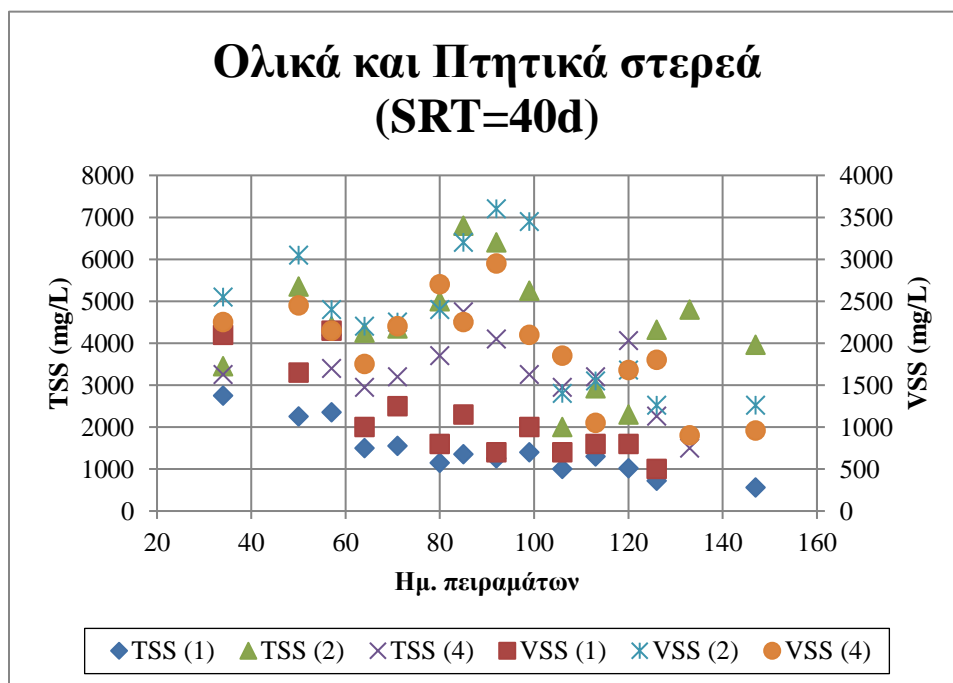
Αντίστοιχα, για τους αντιδραστήρες που λειτουργούσαν με SRT=20d (3,5) η συγκέντρωση του COD παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.14:



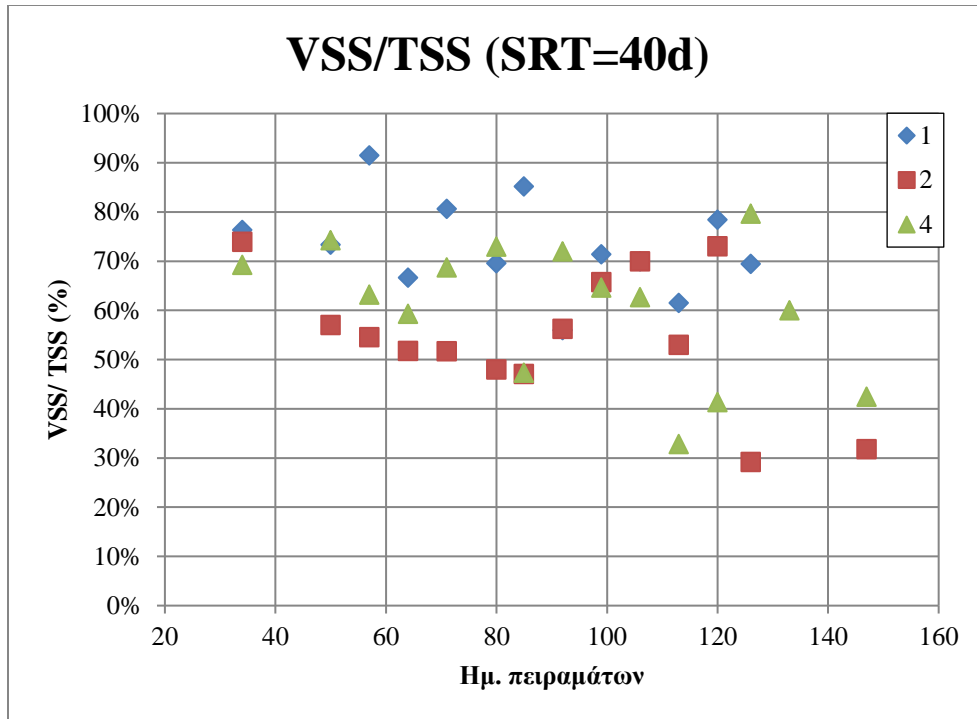
Διάγραμμα 4.14: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs σε όρους COD για τους 3,5 κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

4.2.3 Ολικά και πτητικά Στερεά

Για τα ολικά και πτητικά στερεά για χρόνο παραμονής στερεών ίσο με 40 ημέρες (1,2,4) θα είναι σύμφωνα με το διάγραμμα 4.15 και το διάγραμμα 4.16:

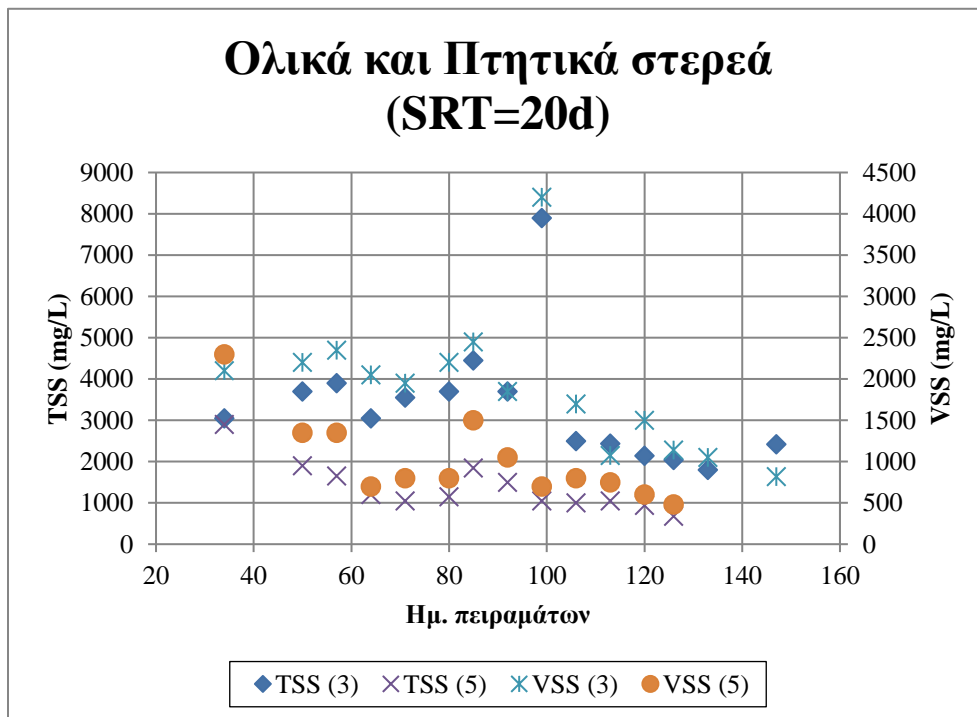


Διάγραμμα 4.15: Ολικά και πτητικά στερεά για SRT=40d (1,2,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας



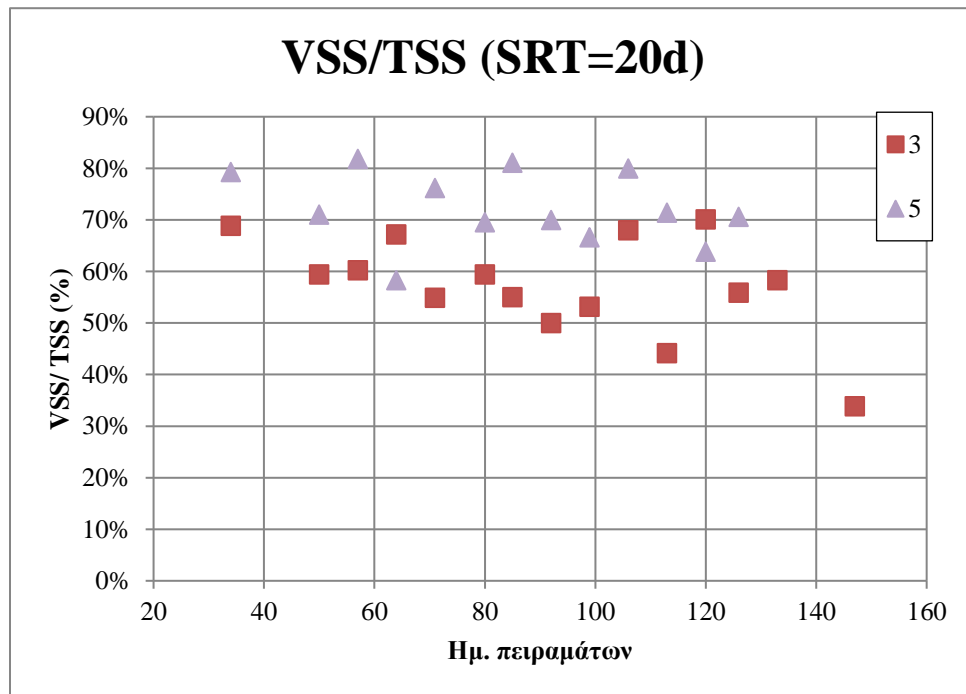
Διάγραμμα 4.16: Ποσοστό οργανικών στερεών για SRT=40d (1,2,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Ενώ για χρόνο παραμονής στερεών ίσο με 20 ημέρες (αντιδραστήρες 3,5) θα ισχύει σύμφωνα με το διάγραμμα 4.17:



Διάγραμμα 4.17: Ολικά και πτητικά στερεά για SRT=20d (3,5) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Και το ποσοστό των οργανικών στερεών θα είναι σύμφωνα με το διάγραμμα 4.18:



Διάγραμμα 4.18: Ποσοστό οργανικών στερεών για SRT=20d (3,5) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

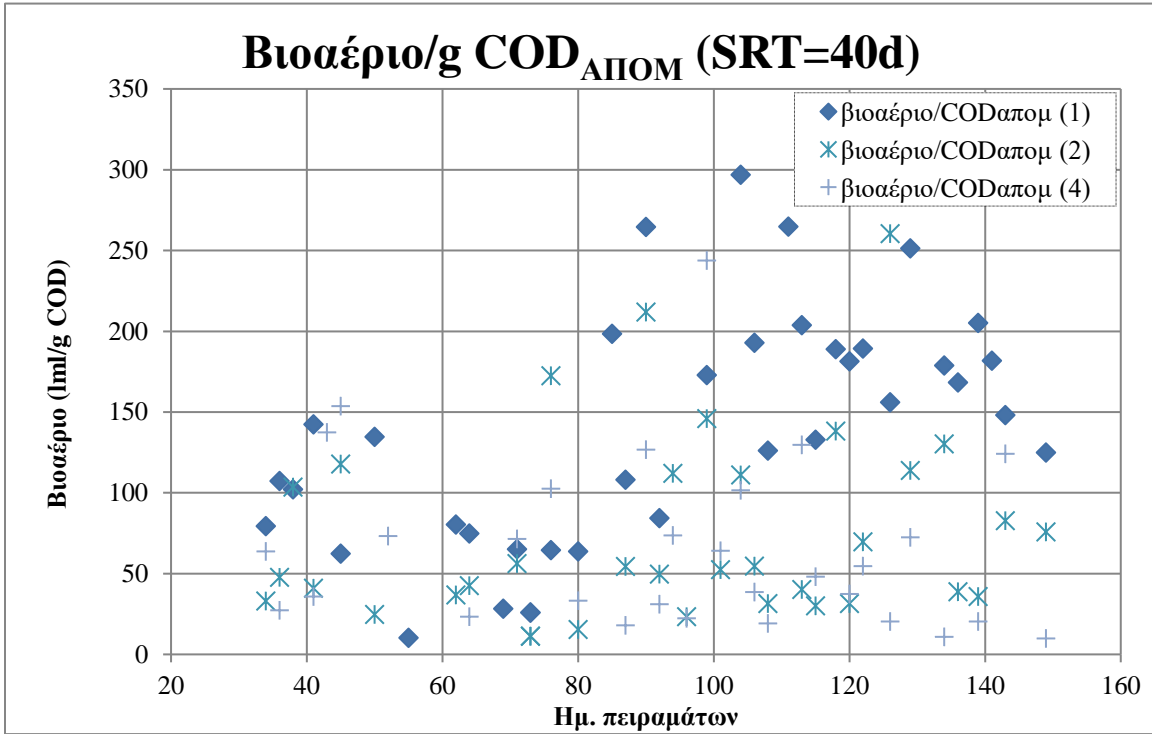
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούνται τα επόμενα:

- στους αντιδραστήρες ελέγχου τα αιωρούμενα στερεά μειώνονταν με την πάροδο του χρόνου, όπως είναι αναμενόμενο σε συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας.
- στους αντιδραστήρες 2,3,4 η αύξηση των στερεών εξηγείται από την προσθήκη του $FeCl_3$, ο οποίος δημιουργεί ίζημα και επομένως αυξάνει τη συγκέντρωση της αδρανούς βιομάζας
- το ποσοστό των οργανικών στερεών είναι μειωμένο στους αντιδραστήρες 2,3 και 4 εφόσον ο σίδηρος που κατακρημνίζεται στη βιομάζα οδηγεί στην αύξηση της ανόργανης (αδρανούς) βιομάζας

4.2.4 Βιοαέριο

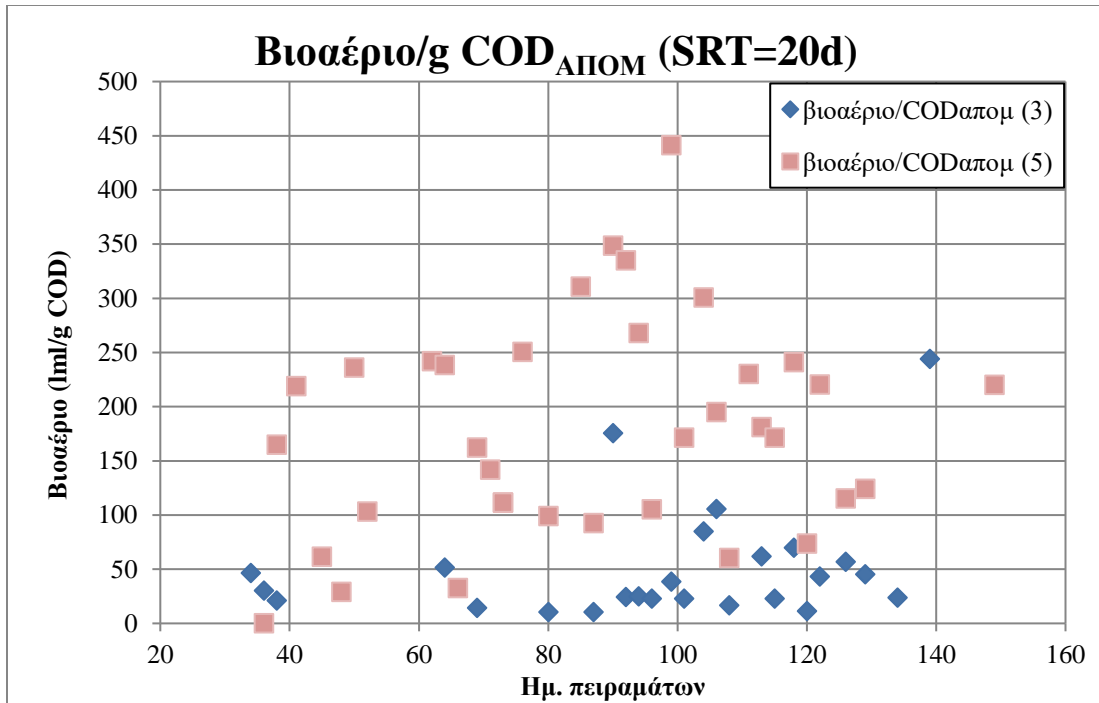
Ένας από τους πιο κρίσιμους δείκτες για την απόδοση του συστήματος ήταν η παραγωγή βιοαερίου υπό τις περιβαλλοντικές συνθήκες καθώς και η σύστασή του.

Το παραγόμενο βιοαέριο σε σχέση με το COD που απομακρυνόταν ($COD_{ΑΠΟΜ}$) είχε τις διακυμάνσεις για τους αντιδραστήρες με $SRT=40d$ (1,2,4) που παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.19:



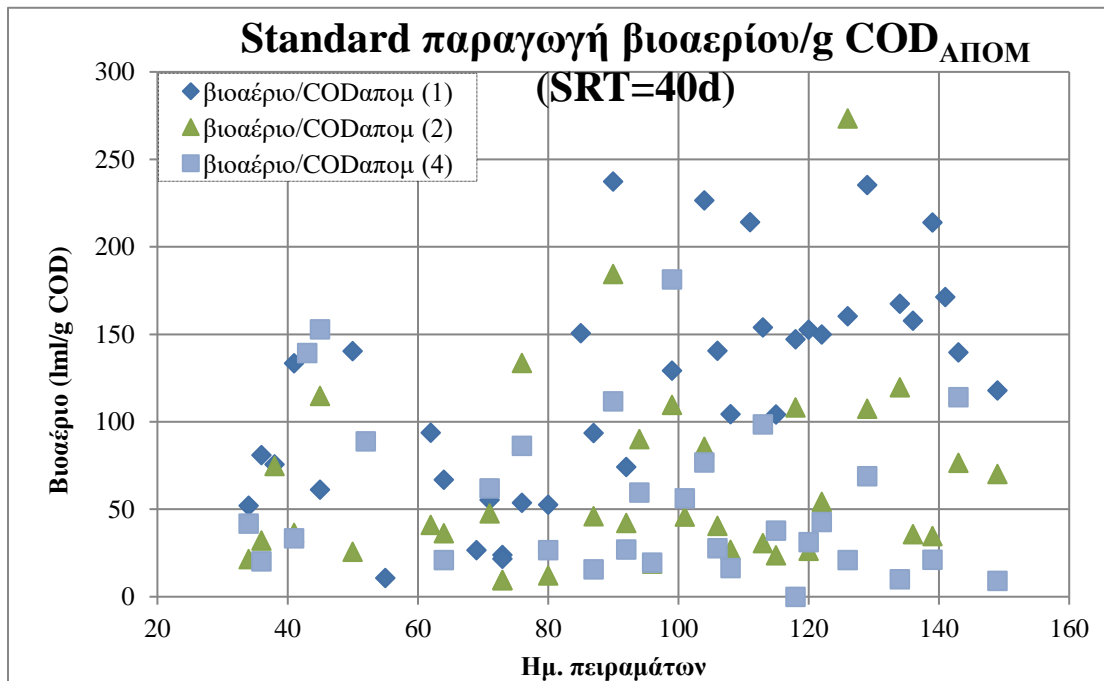
Διάγραμμα 4.19: Παραγωγή βιοαερίου για $SRT=40d$ (1,2,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Ενώ για τους αντιδραστήρες με $SRT=20 d$ (3 και 5) η παραγωγή του βιοαερίου ήταν (Διάγραμμα 4.20):



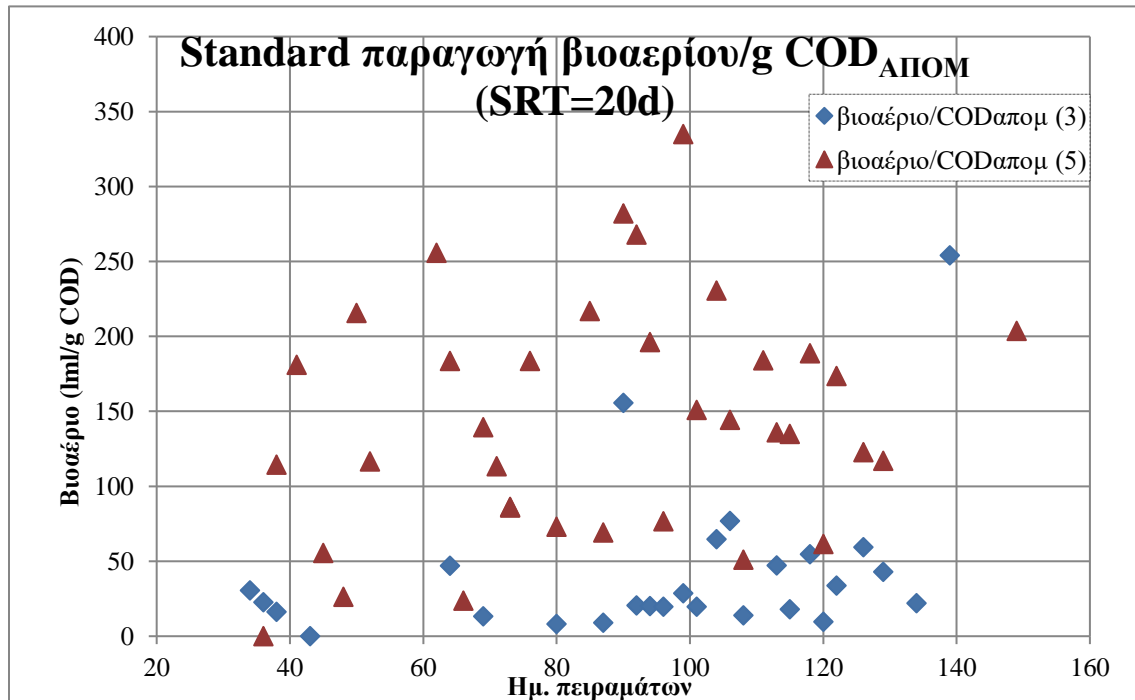
Διάγραμμα 4.20: Παραγωγή βιοαερίου για SRT=40d κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Σε πρότυπες συνθήκες, δηλαδή για πρότυπη πίεση και θερμοκρασία η παραγωγή του βιοαερίου ήταν για τους αντιδραστήρες με SRT=40d (1,2,4) σύμφωνα με το διάγραμμα 4.21:



Διάγραμμα 4.21: Πρότυπη παραγωγή βιοαερίου για SRT=40d κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Ενώ για τους αντιδραστήρες με SRT=20d (3 και 5) η παραγωγή βιοαερίου σε πρότυπες (standard) συνθήκες παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.22:



Διάγραμμα 4.22: Standard βιοαέριο για SRT=40d κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Ο προσδιορισμός της παραγωγής βιοαερίου σε standard συνθήκες γίνεται έτσι ώστε να είναι πιο σωστή η σύγκριση των αποτελεσμάτων λαμβάνοντας υπόψη την πίεση και κυρίως τη θερμοκρασία που επικρατεί στον κάθε αντιδραστήρα. Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, συνάγονται τα ακόλουθα:

- οι αντιδραστήρες ελέγχου είχαν σημαντικά μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου
- η μικρή παραγωγή βιοαερίου στους αντιδραστήρες 2,3 και 4 συνάδει με την μεγάλη συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs στους αντιδραστήρες αυτούς

Επομένως, η παραγωγή βιοαερίου στους 2,3 και 4 αναχαιτιζόταν από την συσσώρευση οργανικού υλικού.

Επίσης, μέτρηση της σύστασης του βιοαερίου έδειξε ότι στους αντιδραστήρες 2,3 και 4 το ποσοστό του παραγόμενου μεθανίου ήταν σημαντικά μικρότερο από το αναμενόμενο. Η

σύσταση βιοαερίου που μετρήθηκε στους αντιδραστήρες έδειξε τα ακόλουθα ποσοστά μεθανίου (CH₄) σε σχέση με το βιοαέριο :

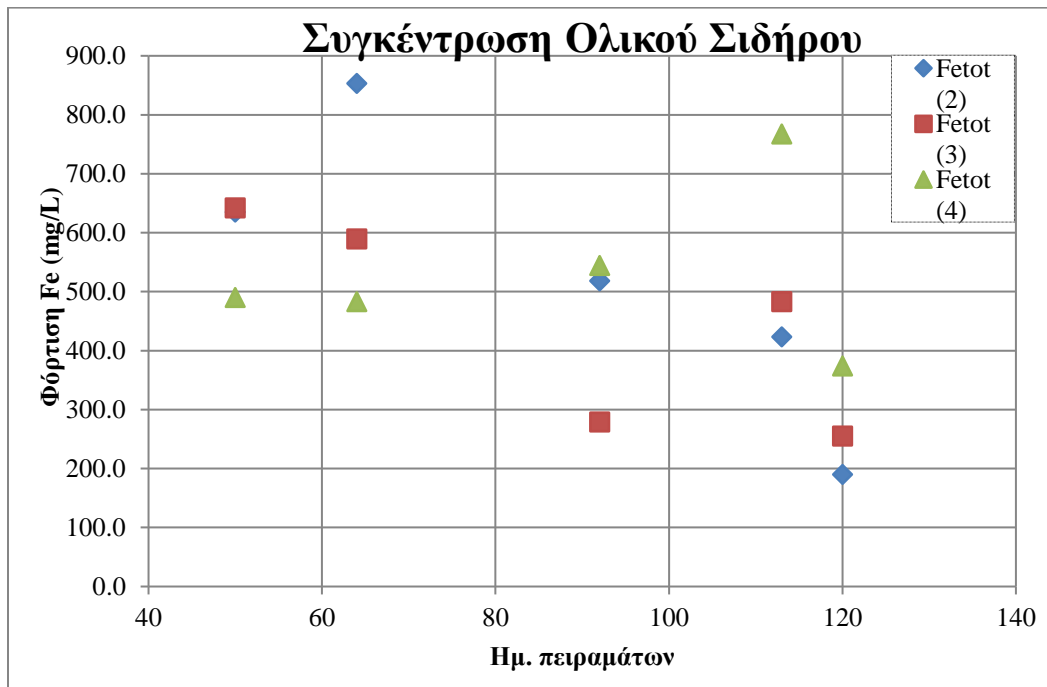
- ❖ 68% για τον αντιδραστήρα 1
- ❖ 49% για τον αντιδραστήρα 2
- ❖ 50% για τον αντιδραστήρα 3
- ❖ 56% για τον αντιδραστήρα 4
- ❖ 65% για τον αντιδραστήρα 5

4.2.5 Συγκέντρωση Σιδήρου

Στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, προσδιοριζόταν τόσο ο ολικός σίδηρος μετά τη χώνευσή του όσο και ο διαλυτός σίδηρος. Με αυτό τον τρόπο, υπήρχε καλύτερη εποπτεία του σιδήρου που απορροφούνταν από τη βιομάζα και με τη μέτρηση γινόταν δυνατή η σύγκρισή του με το δισθενή και τρισθενή σίδηρο που βρίσκονταν σε διαλυτή μορφή στους αντιδραστήρες.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά για όλους τους τροφοδοτούμενους αντιδραστήρες με FeCl₃.

Ολικός Σίδηρος

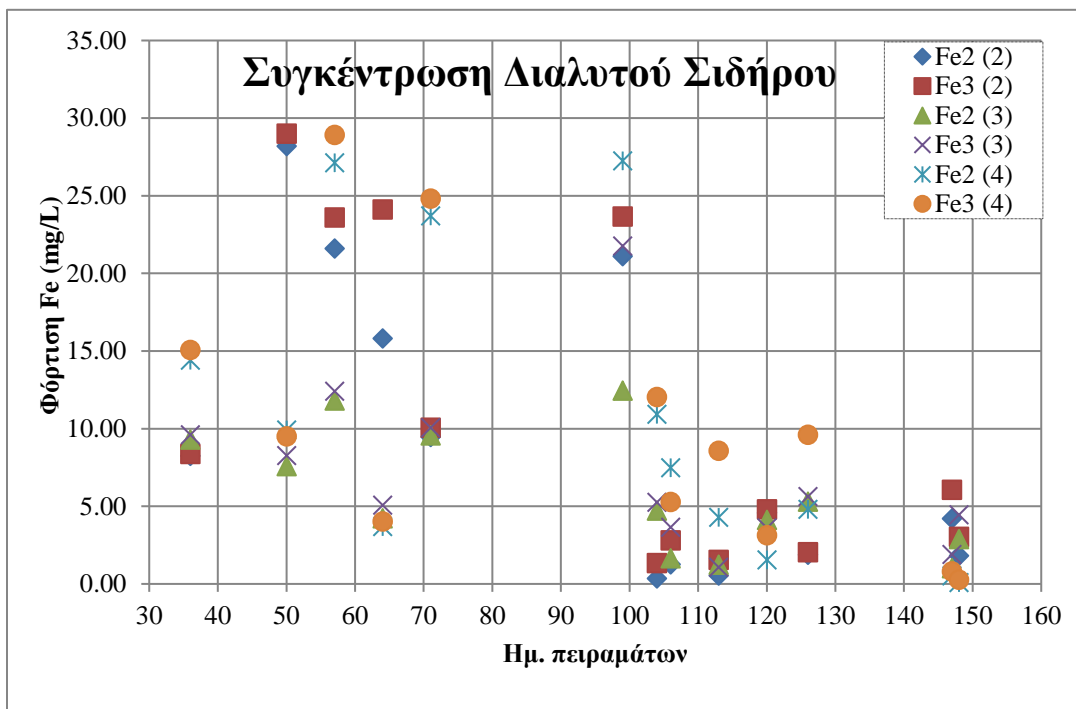


Διάγραμμα 4.23: Συγκέντρωση ολικού σιδήρου κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Σε ό,τι αφορά τον ολικό σίδηρο, παρατηρείται ότι η τιμή του παρουσίαζε διακυμάνσεις από 200-900 mg/L κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.23. Επίσης, δεν μπορεί να συναχθεί κάποια συσχέτιση των αποτελεσμάτων ανάμεσα στους αντιδραστήρες και την φόρτιση ή τις λειτουργικές τους παραμέτρους, καθώς η συγκέντρωση σιδήρου είχε διαφορετικό εύρος και στους τρεις αντιδραστήρες, παρά την κοινή δόση σιδήρου για τους 2 και 3 και την λειτουργία σε κοινό SRT για τους 2 και 4. Ωστόσο, μπορεί να συναχθεί ότι η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στον 4^ο αντιδραστήρα είχε μεγαλύτερη τιμή παρά την μικρότερη δοσολογία.

Διαλυτός Σίδηρος

Ο διαλυτός δισθενής και τρισθενής σίδηρος μετριόνταν με στόχο την εύρεση του βαθμού αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου και της απορρόφησής του από τη βιομάζα.



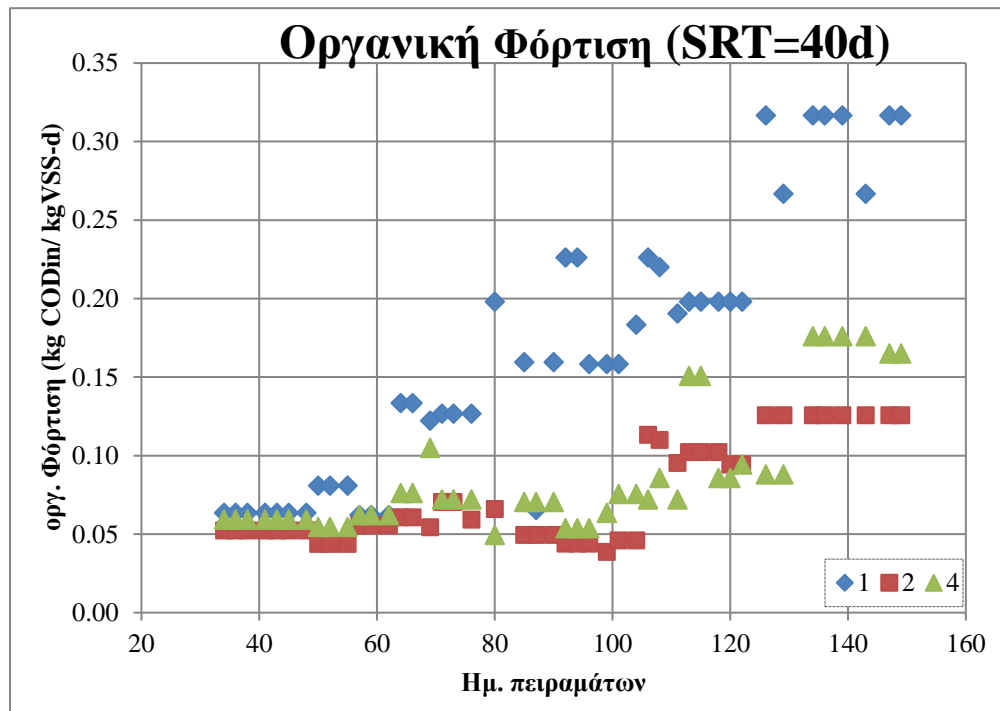
Διάγραμμα 4.24: Συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου (Fe^{2+} , Fe^{3+}) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Με βάση το διάγραμμα 4.24, προκύπτουν τα ακόλουθα:

- οι συγκεντρώσεις διαλυτού σιδήρου κατά κύριο λόγο ταυτίζονταν στους αντιδραστήρες 2 και 3, καταδεικνύοντας ότι η δόση σιδήρου είχε μεγαλύτερη επίδραση στην δυνατότητα αναγωγής του σε σχέση με τον χρόνο παραμονής στερεών στον αντιδραστήρα
- η συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου στον αντιδραστήρα 4 ήταν κατά κύριο λόγο υψηλότερη, γεγονός που μπορεί να σημαίνει την συσσώρευση σιδήρου στον 4^ο αντιδραστήρα και την μικρότερη δυνατότητα αναγωγής και κατακρήμνισης του

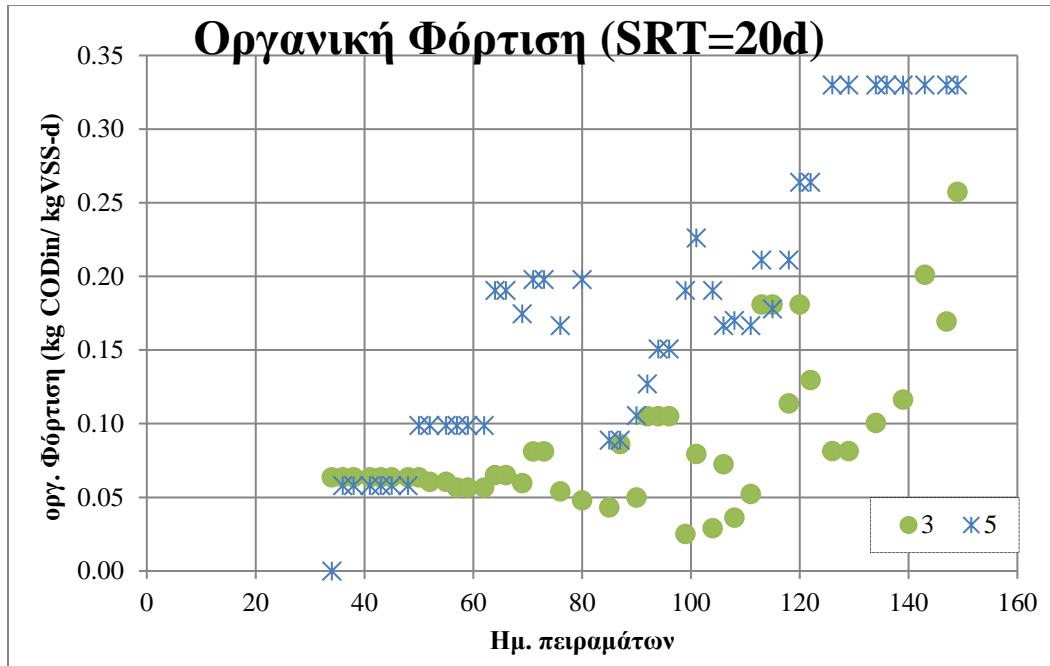
4.2.6 Οργανική Φόρτιση

Η οργανική φόρτιση μετά την ολοκλήρωση της εκκίνησης του συστήματος είχε την ακόλουθη διακύμανση για τους αντιδραστήρες με SRT ίσο με 40 ημέρες (αντιδραστήρες 1,2,4) σύμφωνα με το διάγραμμα 4.25:



Διάγραμμα 4.25: Οργανική φόρτιση αντιδραστήρων με SRT=40d (1,2,4) για τη δεύτερη περίοδο

Αντίστοιχα, η οργανική φόρτιση για τους αντιδραστήρες με SRT= 20d παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.26:



Διάγραμμα 4.26: Οργανική φόρτιση αντιδραστήρων με SRT=20d (3,5) για τη δεύτερη περίοδο

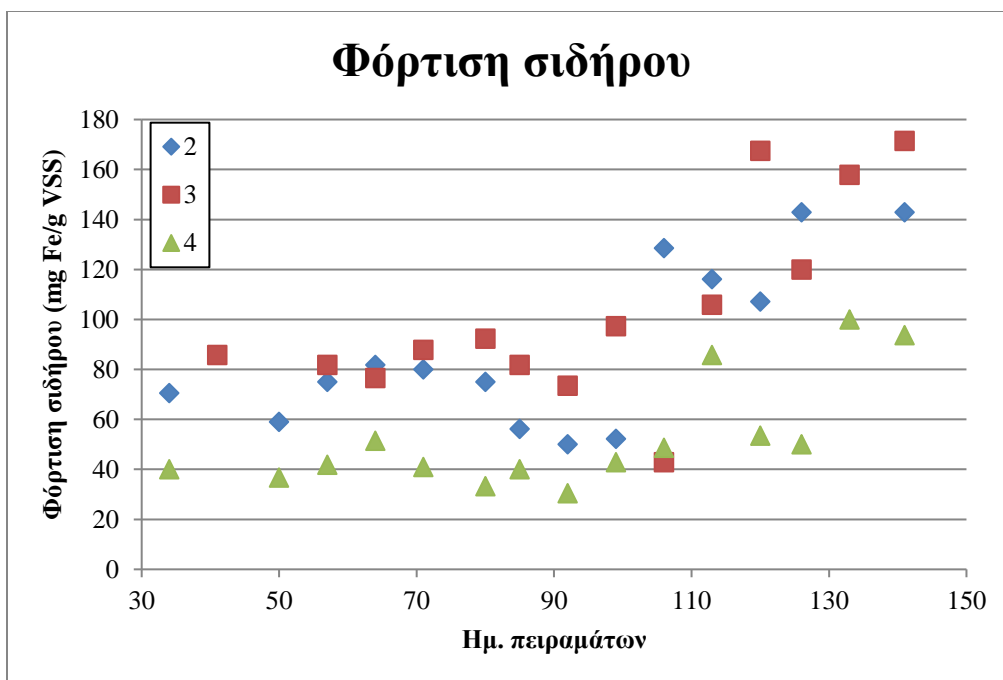
Από τα παραπάνω διαγράμματα συνάγεται ότι η οργανική φόρτιση:

- οι αρχικές τιμές της οργανικής φόρτισης ήταν χαμηλές έτσι ώστε να διασφαλιστεί η ικανοποιητική λειτουργία των αντιδραστήρων
- αυξήθηκε σταδιακά για όλους τους αντιδραστήρες
- είχε εύρος 0.05-0.30 kg COD_{IN}/kg VSS-d
- εφόσον ο παράγοντας του COD_{IN} ήταν κοινός για όλους τους αντιδραστήρες, η οργανική φόρτιση ελέγχεται από τη συγκέντρωση οργανικών στερεών VSS

Επομένως, η αύξηση στην οργανική φόρτιση προκαλείται από τη μείωση της συγκέντρωσης οργανικών VSS στον εκάστοτε αντιδραστήρα.

4.2.7 Φόρτιση σιδήρου

Η φόρτιση σιδήρου ακολούθησε τη διακύμανση, σε όρους g Fe/kg VSS-d, που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.27:



Διάγραμμα 4.27: Φόρτιση αντιδραστήρων σε όρους ολικού σιδήρου (2,3,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

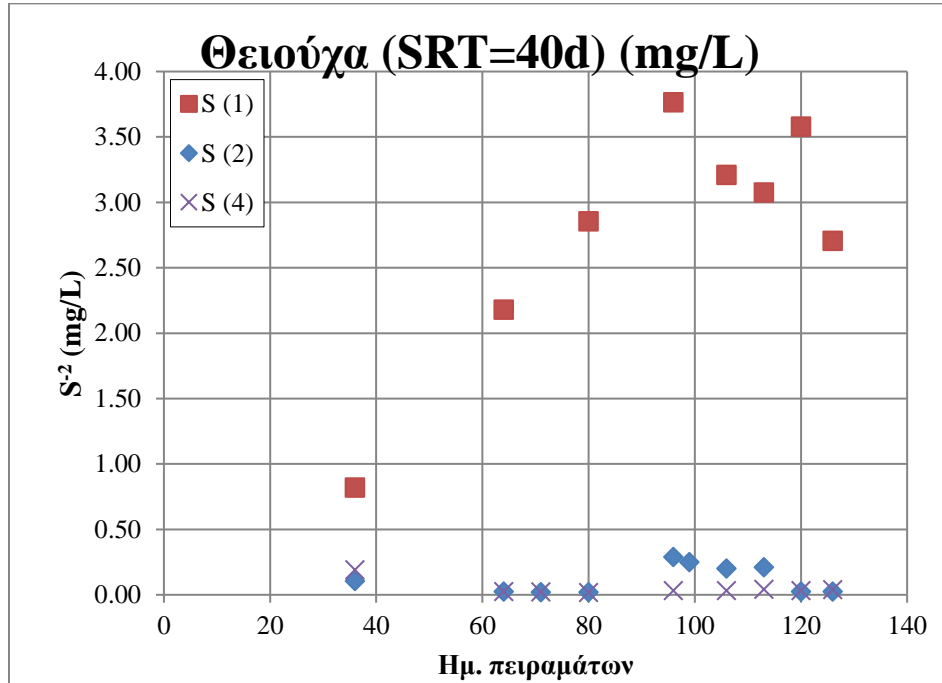
Από το διάγραμμα της φόρτισης σιδήρου συνεπάγονται τα εξής:

- η φόρτιση σιδήρου κατά κύριο λόγο ακολουθούσε τα ίδια μοτίβα στους αντιδραστήρες και δεν ξεπέρασε τα 0.18 g Fe/g VSS. Επίσης, η φόρτιση των αντιδραστήρων 2 και 3, οι οποίοι δέχονταν την ίδια δόση σιδήρου, παρουσίασε διαφορές λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης στερεών στον 2^ο αντιδραστήρα.
- η φόρτιση σιδήρου στον αντιδραστήρα 4 ήταν σημαντικά χαμηλότερη από αυτή των 2 και 3 λόγω της δόσης σιδήρου που εφαρμοζόταν (100 mg/L έναντι 200 mg/L για τους αντιδραστήρες 2 και 3).

4.2.8 Θειούχα

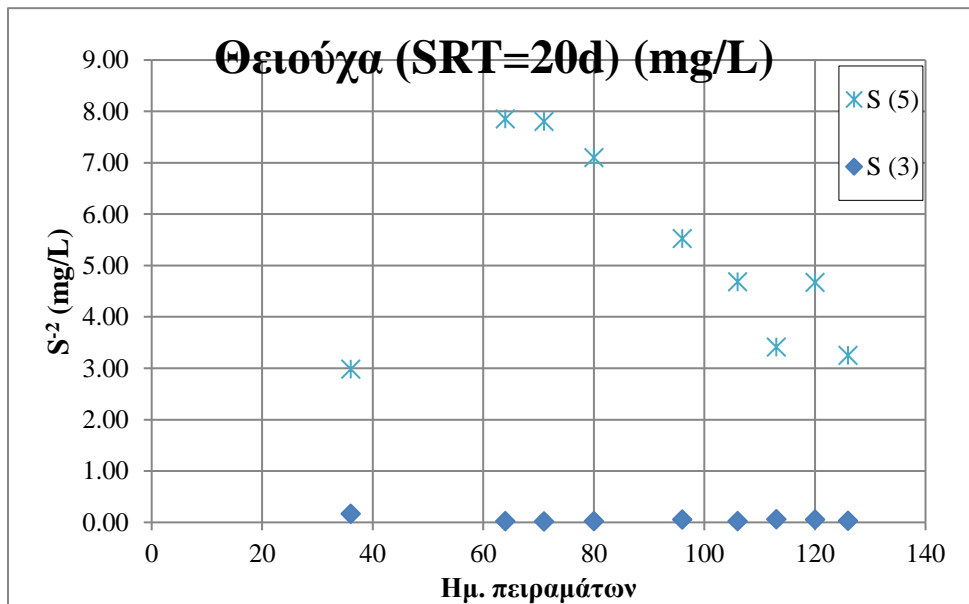
Για τον έλεγχο της λειτουργίας των αντιδραστήρων και τον προσδιορισμό του βαθμού δέσμευσης των θειούχων από τον προστιθέμενο σίδηρο οι μετρήσεις των θειούχων συνεχίστηκαν και στη δεύτερη περίοδο πειραμάτων.

Για SRT=40 d (αντιδραστήρες 1,2 και 4) τα θειούχα είχαν τιμή που φαίνεται στο διάγραμμα 4.28:



Διάγραμμα 4.28: Συγκέντρωση θειούχων για SRT=40d (1,2,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Για SRT=20 d (αντιδραστήρες 3 και 5) τα θειούχα παρουσίασαν συγκέντρωση που αναφέρεται στο διάγραμμα 4.29:



Διάγραμμα 4.29: Συγκέντρωση θειούχων για SRT=20d (3,5) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των θειούχων στους αντιδραστήρες με σίδηρο ήταν μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη σε σχέση με τους αντιδραστήρες ελέγχου. Αυτό σημαίνει ότι ένα μεγάλο μέρος των θειούχων δεσμευόταν από τον σίδηρο και κατακρημνιζόταν.

4.3 Βοηθητικές μετρήσεις

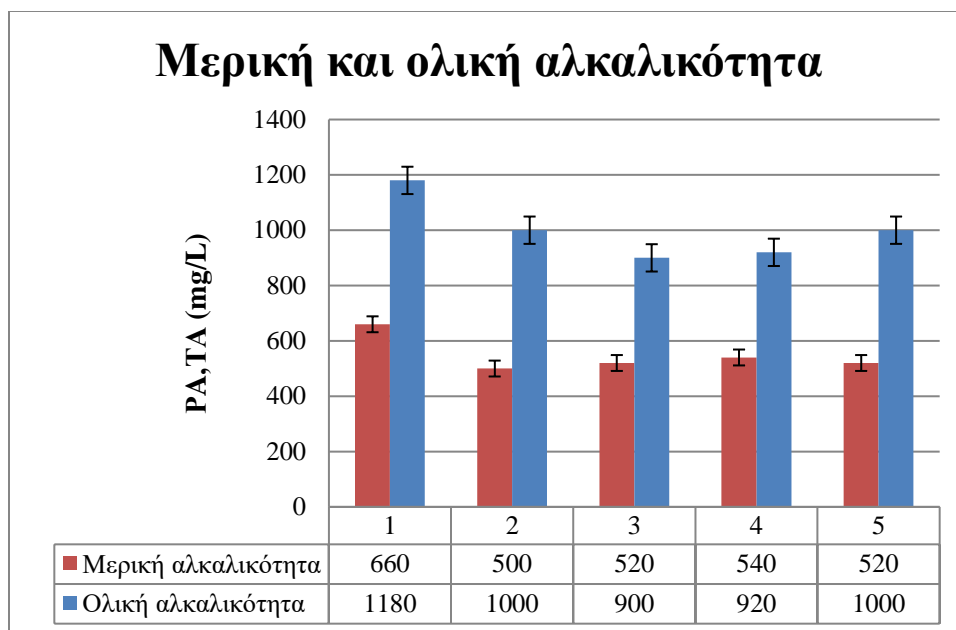
Για την καλύτερη αξιολόγηση του συστήματος και τον προσδιορισμό περιοριστικών παραγόντων στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών κυρίως για τους αντιδραστήρες 2,3 και 4 πραγματοποιήθηκαν βοηθητικές μετρήσεις.

Αυτές ήταν:

- η μέτρηση της αλκαλικότητας, δηλαδή ο προσδιορισμός της ρυθμιστικής ικανότητας στους αντιδραστήρες
- ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης θειικών έτσι ώστε να αξιολογηθεί η σημασία των αναγωγών θειικών (SRBs) στο σύστημα
- ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου έτσι ώστε να ελεγχθεί η επάρκεια σε άζωτο ως θρεπτικό συστατικό των μικροοργανισμών
- ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ορθοφωσφορικών έτσι ώστε να ελεγχθεί η επάρκεια σε φώσφορο ως θρεπτικό συστατικό των μικροοργανισμών
- η μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής ώστε να διερευνηθεί η πιθανή είσοδος οξυγόνου σε κάποιο αντιδραστήρα που θα αναχαιτίζε τη λειτουργία του

4.3.1 Αλκαλικότητα

Η μέτρηση της αλκαλικότητας πραγματοποιούνταν έτσι ώστε να ελέγχεται η λειτουργία του συστήματος. Η μέση συγκέντρωση της αλκαλικότητας παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.30:



Διάγραμμα 4.30: Μερική και ολική αλκαλικότητα σε mg/L (PA- Partial Alkalinity, TA-Total Alkalinity) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Παρατηρείται ότι τόσο η ολική όσο και η μερική αλκαλικότητα είχε ίδια σχεδόν συγκέντρωση στους αντιδραστήρες και επομένως είχαν σταθερή και όμοια ρυθμιστική ικανότητα, παρά την προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου.

Σαν τιμή, η αλκαλικότητα είχε ικανοποιητικά επίπεδα δείχνοντας ισορροπία ανάμεσα στην παραγωγή και την κατανάλωσή της. Επίσης, η τιμή της αλκαλικότητας ακολουθεί τα αποτελέσματα του πιλοτικού AnMBR και επομένως η τιμή της επαληθεύεται.

4.3.2 Θεικά

Προς το πέρας των πειραμάτων μετρήθηκε η συγκέντρωση των θεικών έτσι ώστε να υπάρχει εικόνα της κατάστασης στους αντιδραστήρες και για να μπορεί να εκτιμηθεί ο ρόλος τους στο ισοζύγιο του COD. Η συγκέντρωση των θεικών που μετρήθηκε ήταν:

$$SO_4^{2-} = 46 \frac{mg}{L} \quad (4.1)$$

Η τιμή αυτή είναι αρκετά υψηλή ώστε να καταδείξει σημαντική κατανάλωση οργανικού φορτίου από τους αναγωγείς θεικών (SRBs) και επομένως πρέπει να ληφθεί υπόψη στο ισοζύγιο COD.

Στοιχειομετρικά, ισχύει ότι:

$$COD_{SO_4} = 0.67 * SO_4^{2-} \quad (4.2)$$

Και άρα το COD που καταναλώναν οι SRBs αντιστοιχεί σε περίπου 31 mg/L, μειώνοντας το διαθέσιμο οργανικό φορτίο για την μεθανογένεση και επηρεάζοντας τη λειτουργία του συστήματος ως ένα βαθμό.

4.3.3 Αμμωνιακό άζωτο

Η μέτρηση του αζώτου πραγματοποιήθηκε για να επιβεβαιωθεί ότι υπάρχουν κατάλληλα θρεπτικά για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών αλλά όχι σε βαθμό αναχαιτιστικό της λειτουργίας του συστήματος. Σε όλα τα συστήματα (1-5) το αμμωνιακό άζωτο μετρήθηκε:

$$NH_4 - N = 50 \frac{mg}{L} \quad (4.3)$$

Η τιμή αυτή ανήκει στο αναμενόμενο εύρος για τα αναερόβια συστήματα και επομένως το άζωτο δεν περιορίζει και δεν αναχαιτίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

4.3.4 Ορθοφωσφορικά

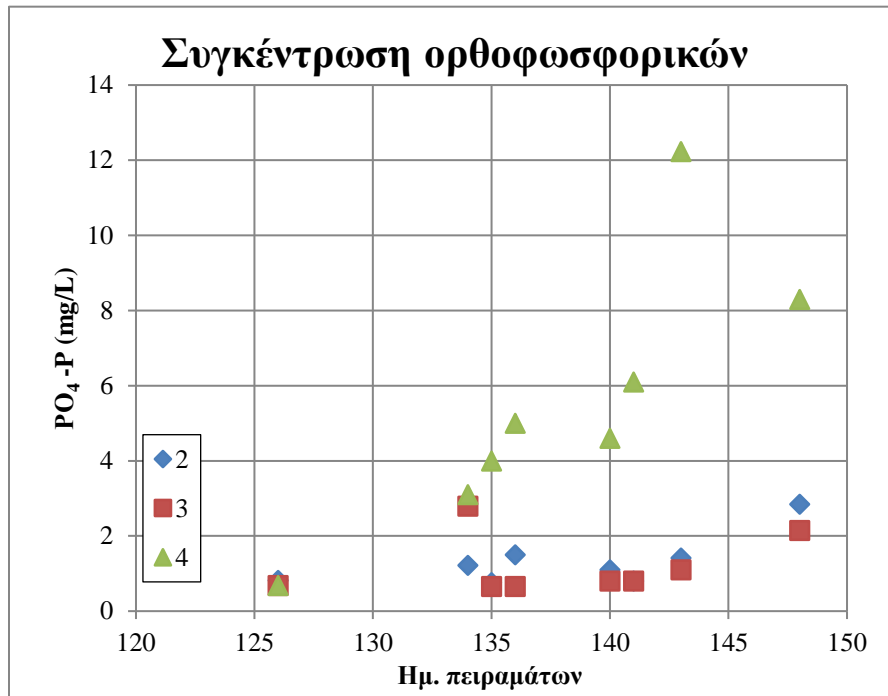
Η μέτρηση των ορθοφωσφορικών είχε ως στόχο την διερεύνηση επάρκειας φωσφόρου για την ανάπτυξη και σύνθεση των μικροοργανισμών στο σύστημα. Η μέτρηση των PO_4 είναι η πιο κρίσιμη καθώς ο σίδηρος μπορεί να δεσμεύει το φώσφορο. Έτσι, είναι δυνατόν ο σίδηρος να λειτουργεί αναχαιτιστικά δεσμεύοντας τον φώσφορο και να μην απομακρύνεται, αλλά να κατακρημνίζεται. Άρα, ο διαλυτός φώσφορος είναι πιθανός περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών και γι' αυτό ελέγχεται η συγκέντρωσή του στους αντιδραστήρες.

Στους αντιδραστήρες ελέγχου, 1 και 5, η τιμή των ορθοφωσφορικών ήταν τέτοια που να αποδεικνύεται η επάρκεια φωσφόρου στους αντιδραστήρες, δηλαδή:

$$(PO_4 - P)_1 = 8.42 \frac{mg}{L} \quad (4.4)$$

$$(PO_4 - P)_5 = 9 \frac{mg}{L} \quad (4.5)$$

Στους αντιδραστήρες 2,3,4 η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών είχε την διακύμανση που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.31:



Διάγραμμα 4.31: Διακύμανση συγκέντρωσης ορθοφωσφορικών αντιδραστήρων 2,3,4 κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Παρατηρείται ότι οι αντιδραστήρες 2,3,4 αρχικά δεν είχαν την απαραίτητη συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου (η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών είναι αρχικά χαμηλότερη των 2 mg/L). Για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών προστέθηκε διαλυτός φώσφορος αρχικά σε συγκέντρωση 20 mg/L και στη συνέχεια 40 mg/L στους αντιδραστήρες 2,3 και 4. Ο προστιθέμενος φώσφορος αρχικά καταναλωνόταν πλήρως αλλά στη συνέχεια βρισκόταν σε περίσσεια και οδήγησε σε αύξηση των ορθοφωσφορικών στον αντιδραστήρα 4 (κοντά στα 10-12mg/L), χωρίς όμως βελτίωση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου.

4.3.5 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP)

Η μέτρηση του ORP (δυναμικό οξειδοαναγωγής) πραγματοποιήθηκε έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί η επικράτηση αναερόβιων συνθηκών στους αντιδραστήρες και να αποκλειστεί η περίπτωση εισόδου οξυγόνου στο σύστημα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1: Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) (mV)

ORP (mV)	1	2	3	4	5
18/3/2020	-164	-217.9	-191.2	-248.2	-170
21/3/2020	-210.1	-299.54	-262.9	-276.7	-204.9

Πράγματι, η μέτρηση αυτή επιβεβαιώνει την επικράτηση αναερόβιων συνθηκών, καθώς:

- ORP θετικό ή και μεγαλύτερο των 25mV είναι ενδεικτικό αερόβιων συνθηκών
- ORP <-50 mV είναι ενδεικτικό αναερόβιων συνθηκών
- -50<ORP <0-25 mV είναι ενδεικτικό ανοξικών συνθηκών

Επομένως, συνάγεται ότι στους αντιδραστήρες επικρατούσαν πλήρως αναερόβιες συνθήκες χωρίς εισροές οξυγόνου. Σημειώνεται ότι για δυναμικό οξειδοαναγωγής μικρότερο των -250mV οι αναερόβιες συνθήκες θεωρούνται βέλτιστες (Karanasios et al., 2010).

4.4 Συγκριτική αξιολόγηση πειραμάτων

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται με βάση τις κύριες παραμέτρους και τους δείκτες καλής λειτουργίας των αντιδραστήρων. Η συγκριτική ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται για την εκκίνηση του συστήματος αλλά και για τη βασική (δεύτερη) περίοδο λειτουργίας του.

4.4.1 Εκκίνηση συστήματος

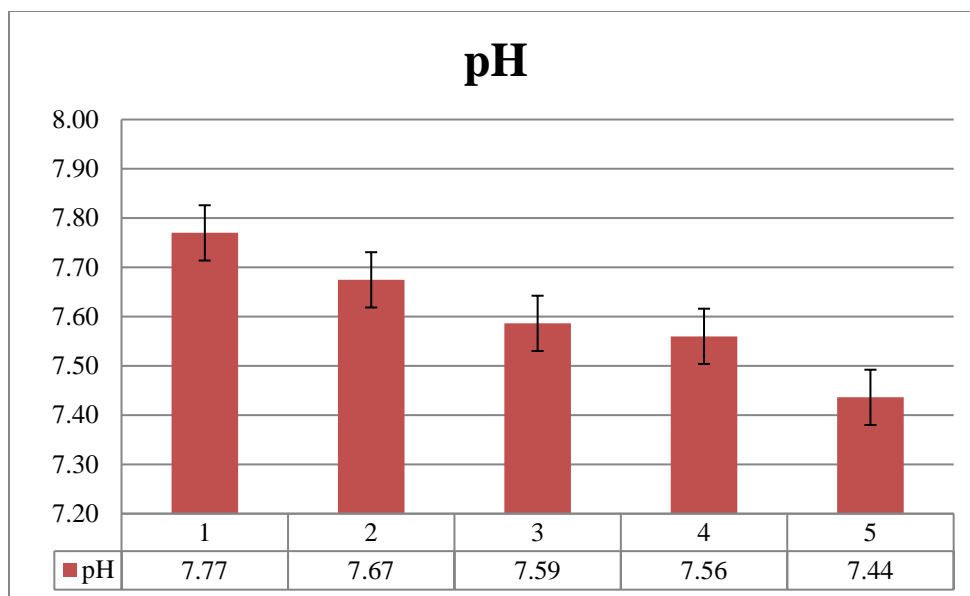
Οι μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις των βασικών παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 4.2. Στη συνέχεια, συγκρίνονται τα αποτελέσματα για την κάθε παράμετρο ξεχωριστά:

Πίνακας 4.2: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση παραμέτρων κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Αρ. αντ.	pH	Διαλυτό COD (mg/L)	VFAs (mg/L)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Fe ³⁺ (mg/L)	Θειούχα (mg/L)
1	7.77±0.27	529±166	308±165	2954±605	2433±321	-	-	3.93±1.78
2	7.67±0.24	597±273	115±82	3638±669	2625±410	2.08±1.17	2.13±1.8	0.015±0.14
3	7.59±0.23	465±182	256±236	3263±521	2425±309	1.76±0.75	2.80±1.34	0.019±0.01
4	7.56±0.26	558±207	276±146	3613±416	2875±372	3.66±2.45	3.69±3.30	0.013±0.11
5	7.44±0.16	566±305	504	3800±350	3000±150	4.62±4.36	7.36±4.18	0.015±0.03

pH

Κατά την εκκίνηση του συστήματος, το pH αποτέλεσε μία από τις πιο βασικές παραμέτρους σύμφωνα με τις οποίες κρινόταν η καταλληλότητα των περιβαλλοντικών συνθηκών. Η διατήρηση του pH σε ελαφρά βασικές τιμές διατηρήθηκε σε όλη την πρώτη περίοδο λειτουργίας, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.32:



Διάγραμμα 4.32: pH πρώτης περιόδου λειτουργίας

Η μέτρηση του pH είχε κυρίαρχο ρόλο στους αντιδραστήρες με σίδηρο (FeCl_3), καθώς ήταν πρωταρχικής σημασίας η διαφύλαξη ουδέτερου τουλάχιστον pH κατά τη διάρκεια της τροφοδοσίας. Επομένως, η μέτρηση του pH πραγματοποιούνταν σε κάθε κύκλο τροφοδοσίας.

Το pH είχε τις ακόλουθες τιμές κατά την εκκίνηση των συστημάτων:

Από το διάγραμμα, συνεπάγεται ότι:

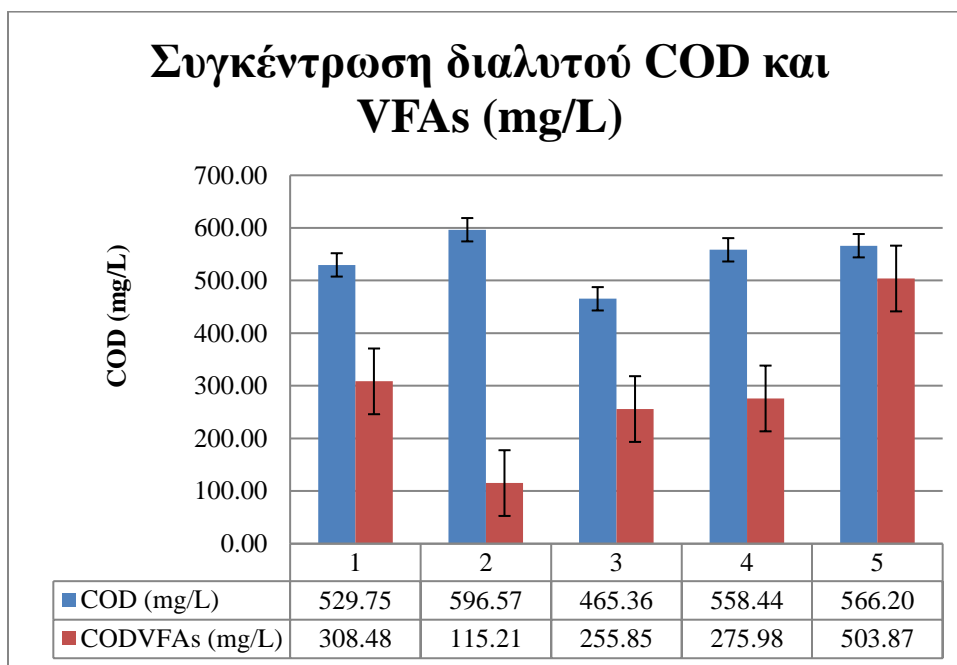
- οι τιμές του pH ανήκαν στο επιθυμητό εύρος λειτουργίας για αναερόβια συστήματα, φτάνοντας αλλά όχι ξεπερνώντας το 8 (επιθυμητό εύρος 6.8-8)
- πρακτικά οι αντιδραστήρες είχαν ταυτόσημο ή ελαφρά χαμηλότερο pH με αυτό των εισερχόμενων λυμάτων (7.6-7.8), γεγονός που ανταποκρίνεται στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του AnMBR
- η χαμηλότερη τιμή στους αντιδραστήρες με προστιθέμενο σίδηρο (2,3,4 και 5) είναι αναμενόμενη εφόσον η προσθήκη σιδήρου προκαλεί άμεση όξυνση
- το γεγονός ότι το pH παρέμεινε υψηλό καθ' όλη την εκκίνηση των συστημάτων οφείλεται αφενός στην προσθήκη ανθρακικού νατρίου κατά την τροφοδοσία με σίδηρο και αφετέρου στον «καθαρισμό» με αέριο άζωτο των λυμάτων αλλά και των

αντιδραστήρων για τα χρονικά διαστήματα που ήταν ανοιχτοί (δειγματοληψία και τροφοδοσία)

Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs

Ένας από τους βασικότερους παράγοντες για τον έλεγχο της απόδοσης του συστήματος είναι η συγκέντρωση του διαλυτού COD. Η συγκέντρωση των VFAs και η συσχέτισή της με τη συγκέντρωση COD μπορεί να απεικονίσει την κατάσταση στο σύστημα σε σχέση με την αναερόβια διεργασία.

Ο μέσος όρος αυτών των συγκεντρώσεων παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.33:



Διάγραμμα 4.33: Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

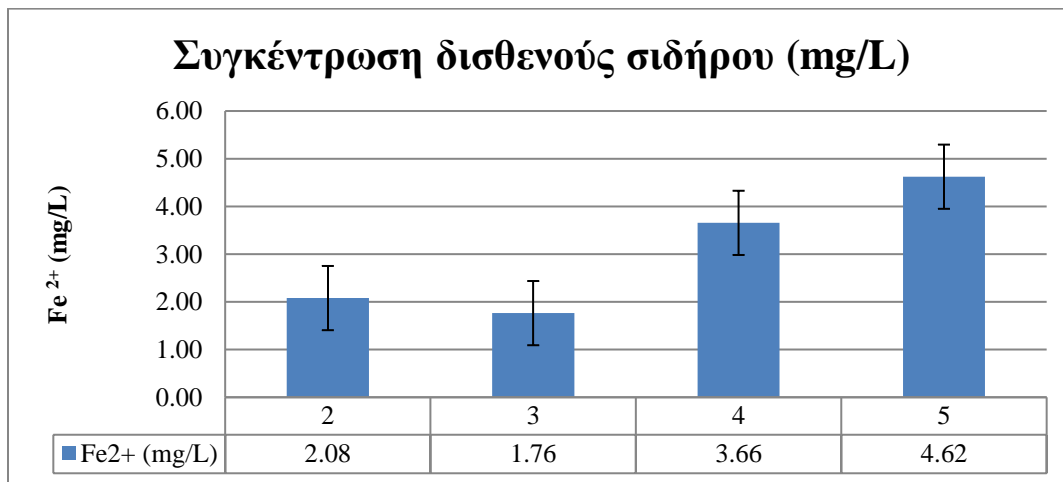
Με βάση το ανώτερο διάγραμμα, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας, η συγκέντρωση του COD ήταν όμοια στους αντιδραστήρες, με την εξαίρεση του 5^{ου} (αυτόκαυστου)
- ο 3^{ος} αντιδραστήρας (SRT=20d και ½ στοιχειομετρικά απαιτούμενη δόση σιδήρου) είχε την μικρότερη μέση τιμή COD
- η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων σε σχέση με το διαλυτό COD ήταν, με την εξαίρεση του αυτόκαυστου, η αναμενόμενη σε αναερόβια συστήματα

- η συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σε συνδυασμό με το διαλυτό COD είναι ενδεικτική της εκκίνησης του συστήματος, καθώς δεν έχει σταθεροποιηθεί η παραγωγή και κατανάλωση των VFAs.
- η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν αποδοτικότερη στον τρίτο αντιδραστήρα
- στην περίπτωση του αυτόκαυστου αντιδραστήρα η συγκέντρωση του διαλυτού COD σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα, γεγονός αναμενόμενο καθώς ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με οξικό νάτριο αλλά δεν είχε ενεργή βιομάζα
- η σταδιακή συσσώρευση των VFAs συμβαίνει επειδή λόγω των περιβαλλοντικών συνθηκών και της εκκίνησης του συστήματος τα VFAs δεν καταναλώνονται
- ο 2^{ος} αντιδραστήρας (SRT=40d και ½ στοιχειομετρικά απαιτούμενη δόση σιδήρου) έχει τη μικρότερη συγκέντρωση VFAs σε σχέση με τη συγκέντρωση COD.

Συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου (Fe^{2+/3+})

Τα στατιστικά στοιχεία των μετρήσεων διαλυτού σιδήρου για την πρώτη περίοδο πειραμάτων παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.34:



Διάγραμμα 4.34: Συγκέντρωση δισθενούς διαλυτού σιδήρου κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

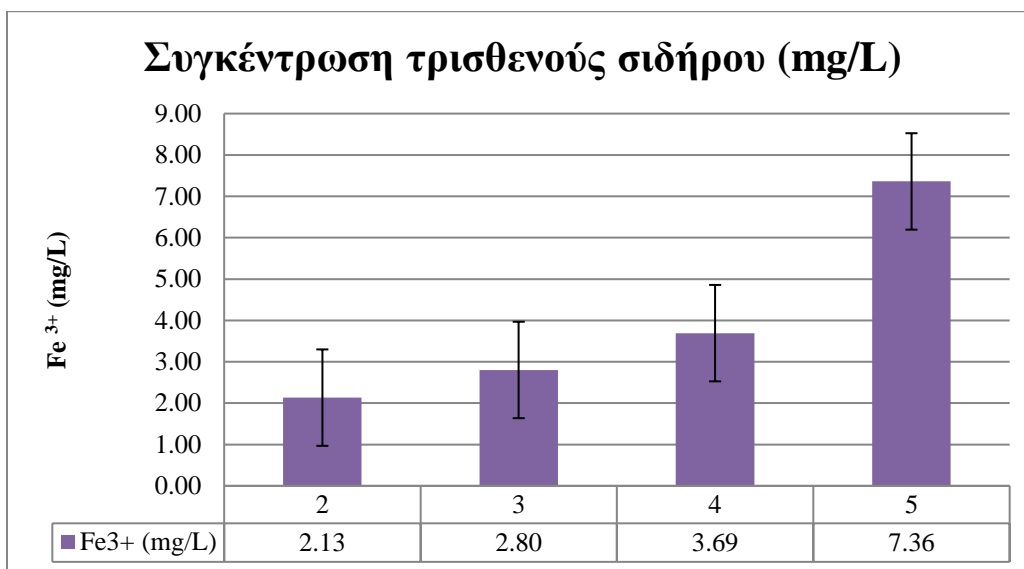
Από το παραπάνω διάγραμμα συνάγονται τα ακόλουθα:

- με την εξαίρεση του αυτόκαυστου, η μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση διαλυτού δισθενούς σιδήρου εμφανίστηκε στον 4^ο αντιδραστήρα (SRT=40d, ¼ στοιχειομετρικής δόσης σιδήρου)
- η συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου δεν είχε κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας κάποια σαφή συσχέτιση με το χρόνο παραμονής στερεών, καθώς οι τιμές των αντιδραστήρων δείχνουν μεγαλύτερη συσχέτιση με τη δόση τρισθενούς σιδήρου. Οι αντιδραστήρες 2 και 3 είχαν μικρότερη συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου, και επομένως καλύτερη απορρόφηση του τρισθενούς, δείχνοντας σχέση ανάμεσα στη δόση σιδήρου και όχι τόσο στις λειτουργικές συνθήκες (χρόνος παραμονής στερεών)
- ο 5^{ος} αντιδραστήρας (αυτόκαυστο) είχε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου, γεγονός που ίσως οφείλεται στην ακρίβεια της μεθόδου και όχι στη δυνατότητα αναγωγής στον αντιδραστήρα, καθώς η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή σημαίνει την μη επιτυχημένη αποστείρωση του αυτόκαυστου ή την είσοδο οξυγόνου στον αντιδραστήρα.

Για τη συγκέντρωση του τρισθενούς σιδήρου, ισχύουν τα ακόλουθα:

- εάν δε ληφθεί υπόψη ο αυτόκαυστος αντιδραστήρας, η μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση διαλυτού τρισθενούς σιδήρου εμφανίστηκε στον 4^ο αντιδραστήρα (SRT=40d, ¼ στοιχειομετρικής δόσης σιδήρου)
- η συγκέντρωση τρισθενούς σιδήρου δεν είχε κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας κάποια σαφή συσχέτιση με το χρόνο παραμονής στερεών, καθώς οι τιμές των αντιδραστήρων δείχνουν μεγαλύτερη συσχέτιση με τη δόση τρισθενούς σιδήρου. Οι αντιδραστήρες 2 και 3 είχαν μικρότερη συγκέντρωση τρισθενούς σιδήρου, και επομένως καλύτερη απορρόφηση του τρισθενούς, δείχνοντας σχέση ανάμεσα στη δόση σιδήρου και όχι τόσο στις λειτουργικές συνθήκες (χρόνος παραμονής στερεών)
- ο 5^{ος} αντιδραστήρας (αυτόκαυστο) είχε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση τρισθενούς σιδήρου, γεγονός που οφείλεται στην προσθήκη σιδήρου χωρίς να υπάρχει ενεργός βιομάζα για την κατακρήμνισή του. Η υψηλή συγκέντρωση τρισθενούς σιδήρου μπορεί δυνητικά να επηρέασε και την ακρίβεια της μεθόδου για τον προσδιορισμό του δισθενούς

Η συγκέντρωση του Fe^{3+} παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.35:

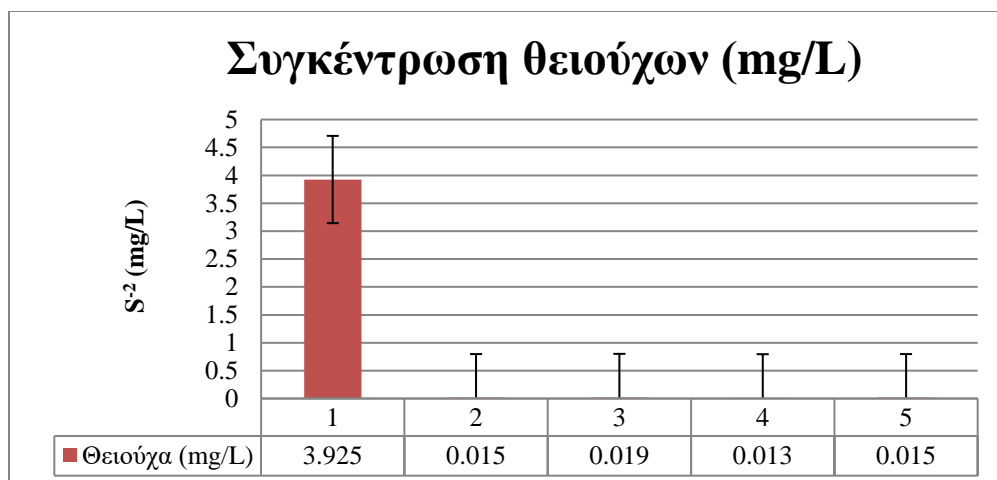


Διάγραμμα 4.35: Συγκέντρωση τρισθενούς διαλυτού σιδήρου κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Συγκέντρωση θειούχων

Η συγκέντρωση των θειούχων κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας είχε σαν πρώτο στόχο τον προσδιορισμό των συνθηκών για τα προεπεξεργασμένα λύματα και τη βιομάζα (control), έτσι ώστε να μπορεί να αξιολογηθεί η ενέργεια των SRBs στην περίπτωση της εισόδου. Επίσης, η σύγκριση της συγκέντρωσης του αντιδραστήρα ελέγχου με τους αντιδραστήρες που δέχονταν σίδηρο δείχνει τη δυνατότητα δέσμευσης των θειούχων από τον σίδηρο.

Τα θειούχα στην πρώτη περίοδο λειτουργίας είχαν τις μέσες συγκεντρώσεις που φαίνονται στο διάγραμμα 4.36:



Διάγραμμα 4.36: Συγκέντρωση θειούχων κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Από το διάγραμμα ισχύει ότι:

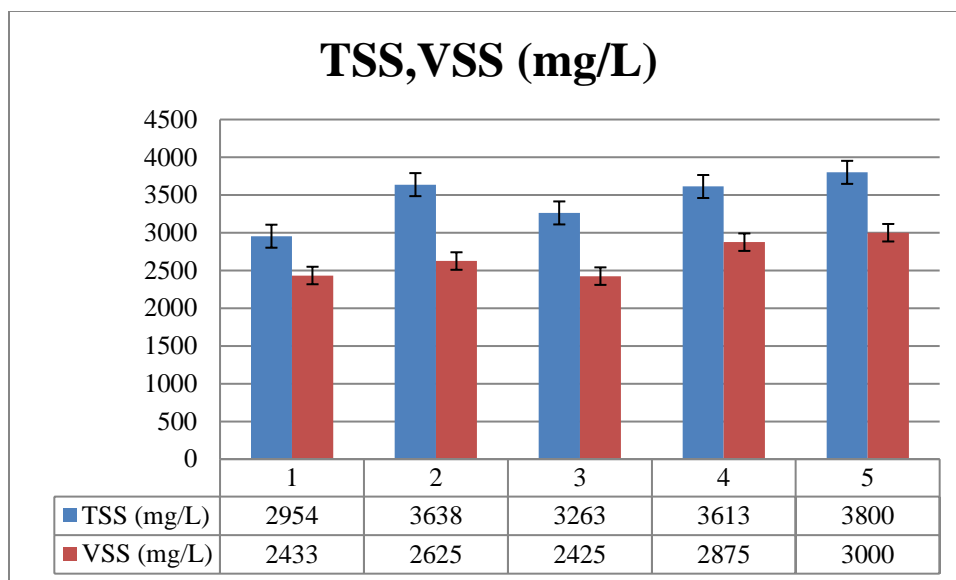
- η προσθήκη σιδήρου οδήγησε σε κατανάλωση των θειούχων σε όλους τους αντιδραστήρες με σίδηρο
- η μέση συγκέντρωση των θειούχων στο control είναι κάτω των 4 mg/L και επομένως η συγκέντρωση των θειούχων δεν οδηγεί σε μεγάλη δέσμευση COD και δεν επηρεάζει το διαθέσιμο COD για τους οξεοπαραγωγούς και μεθανογόνους μικροοργανισμούς
- η μέση συγκέντρωση θειούχων είναι σχεδόν μηδενική και έχει ίδια περίπου τιμή για όλους τους αντιδραστήρες με σίδηρο, δείχνοντας ότι ακόμα και η μικρότερη δόση (1/4 της στοιχειομετρικής) είναι αρκετή για τη δέσμευση των θειούχων

Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά

Η εκκίνηση των συστημάτων λειτουργίας έγινε με εμβολιασμό βιομάζας από αντιδραστήρα AnMBR. Επομένως, οι αρχικές τιμές της βιομάζας ήταν κοντά στα 3 g/L για όλους τους αντιδραστήρες.

Η συγκέντρωση των στερεών στους αντιδραστήρες και η σχέση των πτητικών με τα ολικά αιωρούμενα στερεά είναι ένας από τους βασικούς δείκτες λειτουργίας των συστημάτων.

Για την πρώτη περίοδο λειτουργίας, τα στερεά στους αντιδραστήρες είχαν τις μέσες συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.37:



Διάγραμμα 4.37: Συγκέντρωση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Από τις μέσες συγκεντρώσεις και τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων για τα στερεά, μπορούν να συναχθούν τα ακόλουθα:

- η συγκέντρωση των στερεών στην πρώτη φάση λειτουργίας ήταν για όλους τους αντιδραστήρες 3-4 g/L, που συνάδει με την αρχική συγκέντρωση βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε για την εκκίνηση του συστήματος
- ο 1^{ος} αντιδραστήρας είχε το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικών στερεών και τη μικρότερη συγκέντρωση στερεών. Αυτό συμβαίνει επειδή ένα μέρος της βιομάζας απομακρύνεται στην αναερόβια επεξεργασία και επειδή το σύστημα είναι στην έναρξή του
- η υψηλότερη συγκέντρωση των στερεών στους υπόλοιπους αντιδραστήρες οφείλεται στην προσθήκη σιδήρου, που αυξάνει με την δέσμευσή του από τη βιομάζα την τελική αύξηση των αδρανών στερεών. Αυτό επαληθεύεται και από το μειωμένο ποσοστό οργανικών αιωρούμενων στερεών σε σχέση με τα ολικά

4.4.2 Δεύτερη περίοδος λειτουργίας

Σε αυτή την περίοδο, διεκόπη η λειτουργία του αυτόκαυστου αντιδραστήρα και προστέθηκε 2^{ος} αντιδραστήρας ελέγχου (5), ο οποίος προσομοίαζε τις λειτουργικές συνθήκες του 3^{ου} (SRT=20d). Σε αυτή τη φάση λειτουργίας, η τροφοδοσία συνέχισαν να είναι τα

προεπεξεργασμένα λύματα από AnMBR. Επίσης, δόθηκε βάση στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και στον έλεγχο της εγκυρότητας των μεθόδων.

Οι μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις των βασικών παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 4.3. Στη συνέχεια, συγκρίνονται τα αποτελέσματα για την κάθε παράμετρο ξεχωριστά:

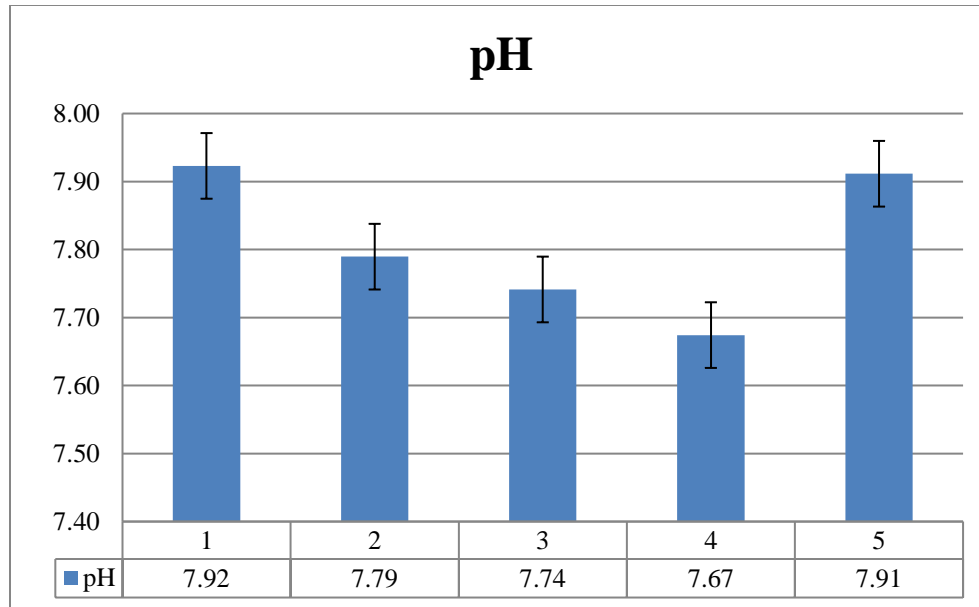
Πίνακας 4.3: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση παραμέτρων κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Αρ. αντ	pH	T (°C)	Οργ. Φόρτιση (kg CODin/ kgVSS-d)	Διαλυτό COD (mg/L)	VFAs (mg/L)	Βιοαέριο (ml/g COD _{ΑΠΟΜ})
1	7.92±0.18	17.1±2.2	0.16±0.08	270±123	169±110	119±62
2	7.79±0.16	17.5±2.2	0.07±0.03	425±97	277±78	64±54
3	7.74±0.16	17.2±2.2	0.09±0.05	372±109	244±88	44±33
4	7.67±0.17	17.2±2.2	0.09±0.04	457±130	276±85	55±46
5	7.91±0.21	18.2±2.3	0.18±0.09	181±79	111±61	144±77

Αρ. αντ	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	Fe _{ΤΟΤ} (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Fe ³⁺ (mg/L)	Φόρτιση σιδήρου (mg Fe/g VSS)	Θειούχα (mg/L)
1	1439±599	1123±511	-	-	-	-	2.77±0.87
2	4370±1300	2304±775	524±220	9.15±9.08	10.80±9.92	88±31	0.12±0.10
3	3356±1433	1909±791	450±158	5.83±3.78	7.13±5.29	103±36	0.05±0.04
4	3209±776	1936±586	532±130	10.44±9.45	10.16±8.63	53±21	0.05±0.03
5	1307±601	1014±479	-	-	-	-	5.25±1.82

pH

Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, τα αποτελέσματα του pH παρουσιάζονται συνοπτικά στο διάγραμμα 4.38:



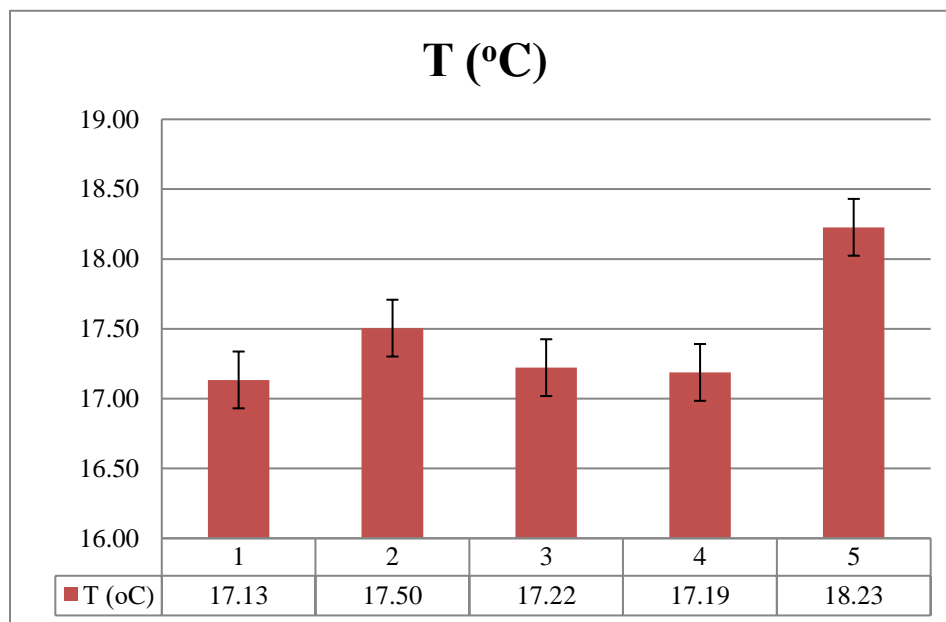
Διάγραμμα 4.38: Μέσο pH κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Συνεπάγονται τα ακόλουθα:

- το pH παρέμεινε εντός των αποδεκτών ορίων για τις αναερόβιες διεργασίες, αλλά ήταν λίγο υψηλότερο από το βέλτιστο, γεγονός ενδεικτικό για την καλή λειτουργία των αντιδραστήρων
- το pH ήταν υψηλότερο σε σχέση με την πρώτη περίοδο λειτουργίας. Η άνοδος στην τιμή του pH πιθανώς προέρχεται από τα εισαγόμενα λύματα (pH=7.6-7.8) καθώς και από την είσοδο αερίου N_2 κατά την τροφοδοσία που απομάκρυνε το CO_2 των αντιδραστήρων και αύξανε το pH των αντιδραστήρων
- και σε αυτή την περίοδο λειτουργίας, το χαμηλότερο pH είχε ο 4^{ος} αντιδραστήρας (1/4 στοιχειομετρικά απαιτούμενης δόσης και SRT=40d
- το pH των αντιδραστήρων ελέγχου ήταν ίδιο και ήταν το υψηλότερο στο σύστημα. Αυτό αποδεικνύει την επίδραση του αερίου N_2 στη διαμόρφωση του pH του συστήματος.

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας καταγράφηκε πιο συστηματικά έτσι ώστε να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Η θερμοκρασία είχε τις μέσες τιμές τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας που αναγράφονται στο διάγραμμα 4.39:



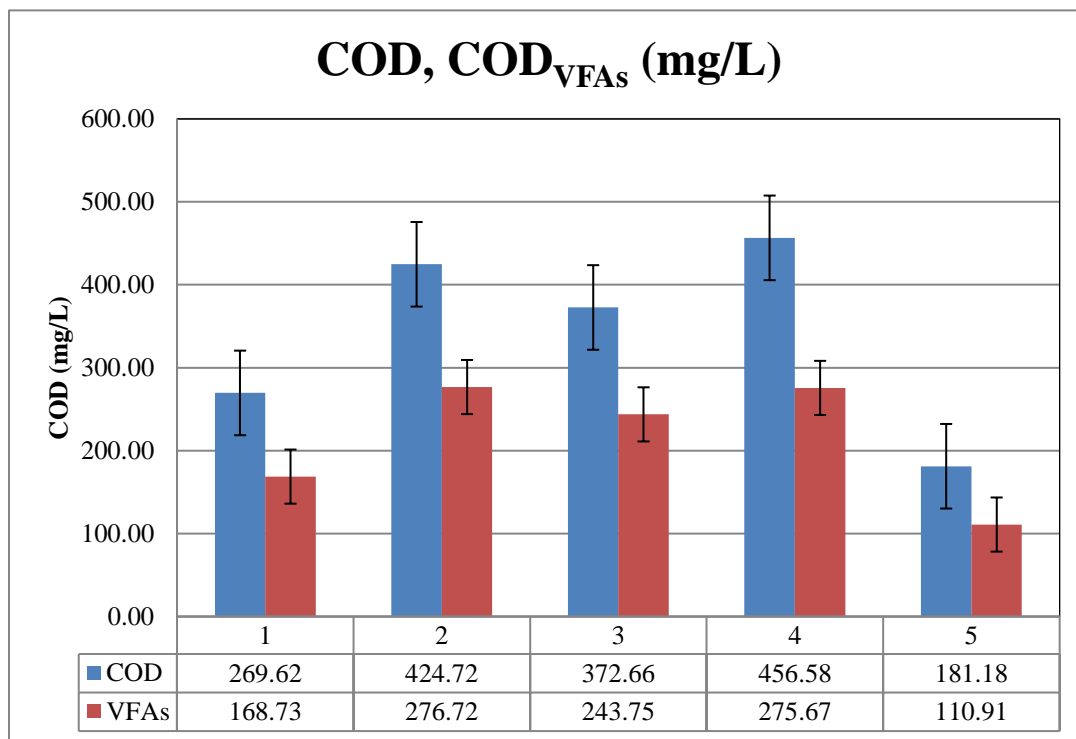
Διάγραμμα 4.39: Μέση θερμοκρασία κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Η μέση θερμοκρασία ήταν όμοια για όλους τους αντιδραστήρες. Η αυξημένη τιμή του 5^{ου} αντιδραστήρα δεν οφείλεται σε κάποια βιολογική ή χημική παράμετρο, αλλά στη βάση ανάδυσής του, που οδηγούσε σε ελαφρά αυξημένη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα σε σχέση με την εξωτερική. Το θερμοκρασιακό εύρος προκάλεσε και αντίστοιχες διακυμάνσεις στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και επομένως διακυμάνσεις στην παραγωγή βιοαερίου και εν γένει στην απόδοση των αντιδραστήρων.

Συγκέντρωση διαλυτού COD και VFAs

Ένας από τους βασικότερους δείκτες για την απόδοση και την καλή λειτουργία των αντιδραστήρων είναι η ικανότητά τους να απομακρύνουν οργανικό φορτίο, που αντανακλάται στη συγκέντρωση του διαλυτού COD. Επίσης, η δυναμική ισορροπία του συστήματος φαίνεται

από τη συγκέντρωση των VFAs σε σχέση με τη συγκέντρωση του διαλυτού COD. Οι συγκεντρώσεις αυτών των παραμέτρων απεικονίζονται στο διάγραμμα 4.40:



Διάγραμμα 4.40: Μέση συγκέντρωση COD και VFAs κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Από το παραπάνω διάγραμμα, συνάγονται τα ακόλουθα:

- η μέση συγκέντρωση του COD στους αντιδραστήρες ελέγχου δείχνει την ικανοποιητική απομάκρυνση οργανικού φορτίου, με ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 70%, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 4.50 σε επόμενο υποκεφάλαιο
- η μέση τιμή των VFAs και η συσχέτισή τους με το διαλυτό COD στους αντιδραστήρες ελέγχου δείχνει δυναμική ισορροπία του συστήματος στην παραγωγή και κατανάλωση πτητικών λιπαρών οξέων, γεγονός ενδεικτικό της καλής λειτουργίας των αντιδραστήρων
- στα συστήματα με σίδηρο, παρατηρείται συσσώρευση διαλυτού COD και VFAs, γεγονός που δείχνει πρόβλημα στη λειτουργία των αντιδραστήρων.
- από τους αντιδραστήρες με τριχλωριούχο σίδηρο, ο 3^{ος} αντιδραστήρας είχε τη μικρότερη μέση τιμή διαλυτού COD, καταδεικνύοντας ότι χαμηλότερος SRT (20d) οδηγούσε σε πιο αποδοτική απομάκρυνση οργανικού φορτίου (σε σχέση με SRT=40d)

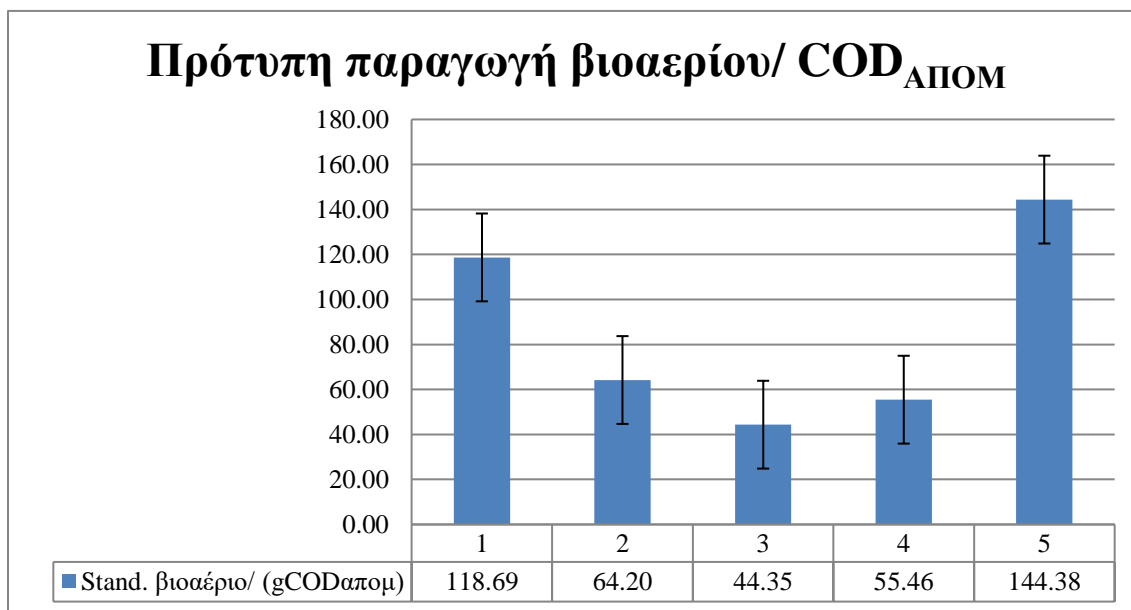
Η αυξημένη συγκέντρωση του διαλυτού COD στους αντιδραστήρες 2,3 και 4, στους οποίους γινόταν προσθήκη σιδήρου μπορεί να προκαλείται από την διακοπή της μεθανογένεσης.

Ο τρισθενής σίδηρος σταματά την διαδικασία στην οξικογένεση και λειτουργεί ως διακόπτης της διαδικασίας. Αυτό γίνεται αντιληπτό συγκρίνοντας και τους συντελεστές παραγωγής μεθανίου ανάμεσα στους αντιδραστήρες ελέγχου και τους αντιδραστήρες με σίδηρο. Στους δεύτερους, η παραγωγή μεθανίου είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αναμενόμενη θεωρητική.

Παραγωγή βιοαερίου

Η παραγωγή βιοαερίου είναι ένας από τους σημαντικότερους δείκτες καλής λειτουργίας και απόδοσης ενός αναερόβιου συστήματος. Ο λόγος της παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με το COD που απομακρύνεται αποτελεί έναν βασικό δείκτη για την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας.

Η παραγωγή βιοαερίου ανάγεται σε πρότυπες (standard) συνθήκες (θερμοκρασία και πίεση) έτσι ώστε να αποτελεί ένα συγκρίσιμο μέγεθος για όλους τους αντιδραστήρες αλλά και με άλλα συστήματα. Συνολικά, η μέση παραγωγή βιοαερίου στους αντιδραστήρες είχε τις μέσες τιμές που απεικονίζονται στο διάγραμμα 4.41:



Διάγραμμα 4.41: Standard παραγωγή βιοαερίου σε σχέση με το απομακρυνόμενο COD

Σύμφωνα με το διάγραμμα, προκύπτουν τα ακόλουθα:

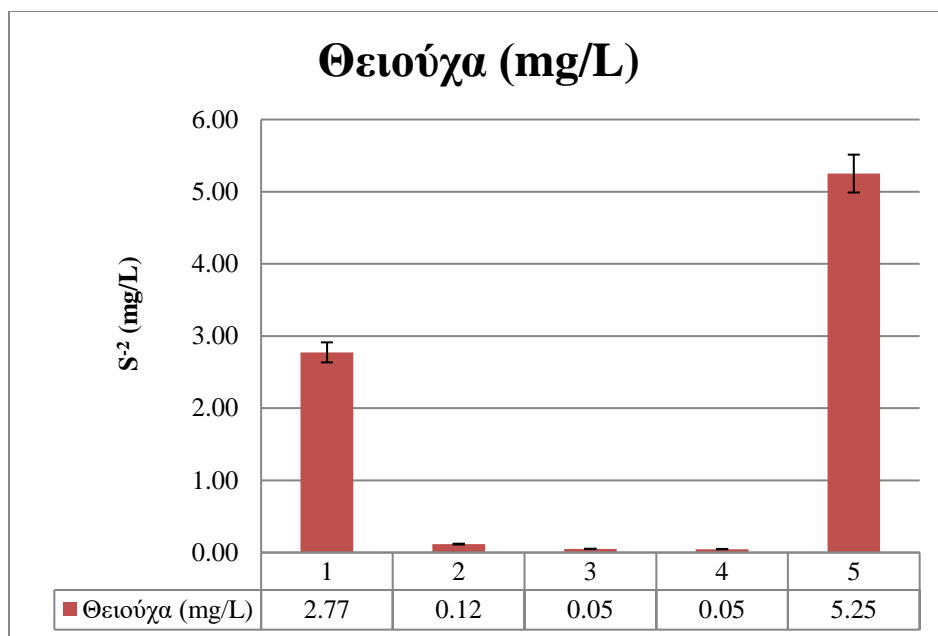
- η μέση παραγωγή βιοαερίου για όλους τους αντιδραστήρες ήταν σημαντικά χαμηλότερη από την αναμενόμενη (ανάλογα με την περιεκτικότητα σε μεθάνιο η θεωρητική παραγωγή βιοαερίου κυμαίνεται από 500-700 ml / g COD_{ΑΠΟΜ})
- ο αποδοτικότερος αντιδραστήρας στη μέση παραγωγή βιοαερίου ήταν ο 5^{ος} (αντιδραστήρας ελέγχου με SRT=20d), γεγονός που οφείλεται περισσότερο στην ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασία με την οποία λειτουργούσε
- οι αντιδραστήρες που δέχονταν σίδηρο είχαν πολύ χαμηλή παραγωγή βιοαερίου, γεγονός που επαληθεύει τη συσσώρευση του διαθέσιμου οργανικού φορτίου με τη μορφή οξέων (τα πτητικά λιπαρά οξέα ήταν υψηλότερα σε αυτούς τους αντιδραστήρες)

Για την καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη το πλήρες ισοζύγιο του COD, καθώς και η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτοποίηση του παραγόμενου μεθανίου στην υγρή φάση.

Συγκέντρωση θειούχων

Η συγκέντρωση των θειούχων κατά δεύτερη περίοδο λειτουργίας είχε ως κύριο στόχο τη σύγκριση της συγκέντρωσης του αντιδραστήρα ελέγχου με τους αντιδραστήρες που δέχονταν σίδηρο, ώστε να φαίνεται η δυνατότητα δέσμευσης των θειούχων από τον σίδηρο.

Τα θειούχα κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας είχαν την μέση συγκέντρωση που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.42:



Διάγραμμα 4.42: Μέση συγκέντρωση θειούχων κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

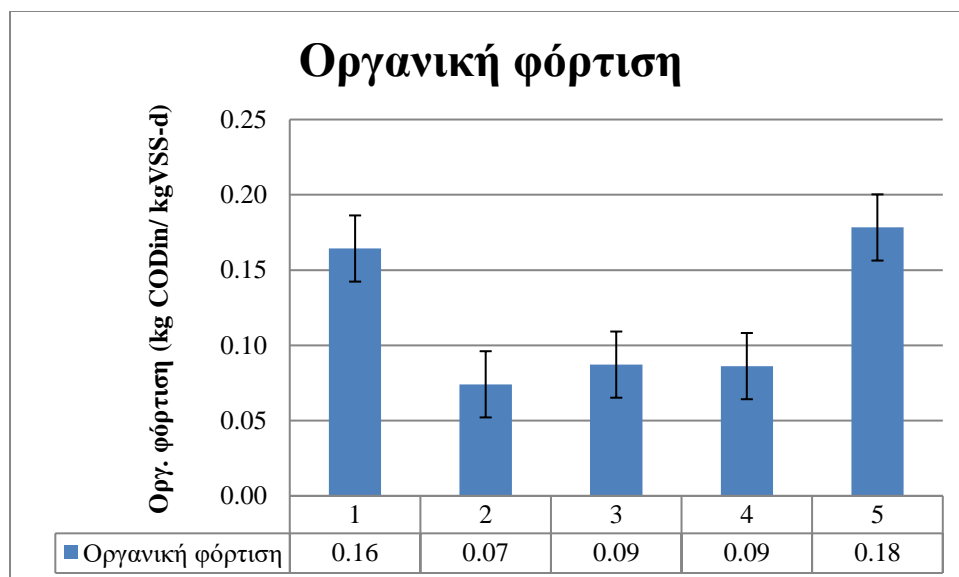
Από το προηγούμενο διάγραμμα ισχύει ότι:

- η προσθήκη σιδήρου οδήγησε σε κατανάλωση των θειούχων σε όλους τους αντιδραστήρες με σίδηρο
- η μέση συγκέντρωση των θειούχων στους control είναι περί των 3-5 mg/L και επομένως η συγκέντρωση των θειούχων δεν οδηγεί σε μεγάλη δέσμευση COD και δεν επηρεάζει το διαθέσιμο COD για τους οξεοπαραγωγούς και μεθανογόνους μικροοργανισμούς
- η μέση συγκέντρωση θειούχων είναι σχεδόν μηδενική και έχει ίδια περίπου τιμή για όλους τους αντιδραστήρες με σίδηρο, δείχνοντας ότι ακόμα και η μικρότερη δόση (1/4 της στοιχειομετρικής) είναι αρκετή για τη δέσμευση των θειούχων

Οργανική Φόρτιση

Η οργανική φόρτιση αποτελεί σημαντική λειτουργική παράμετρο για την επεξεργασία λυμάτων.

Η μέση οργανική φόρτιση του συστήματος απεικονίζεται στο διάγραμμα 4.43:

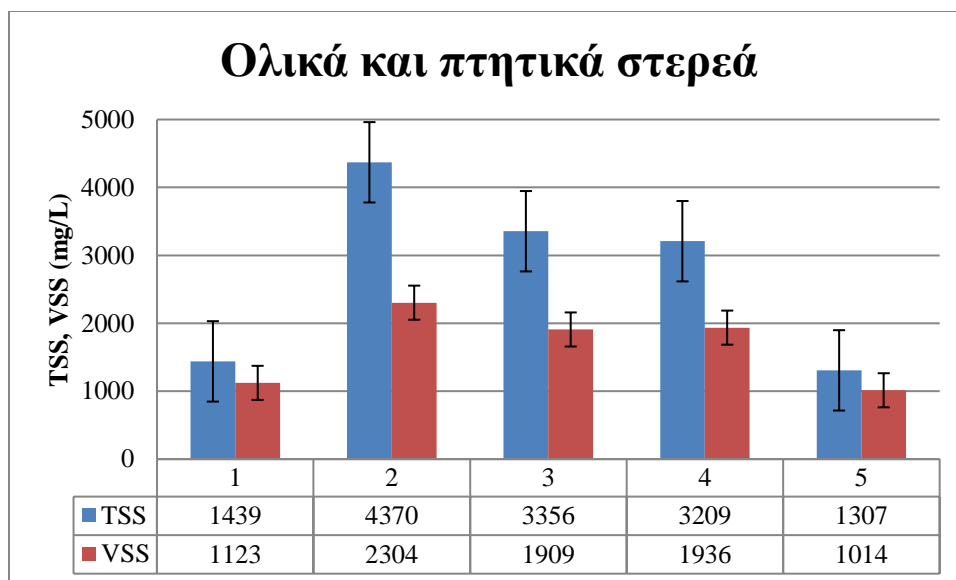


Διάγραμμα 4.43: Μέση οργανική φόρτιση κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

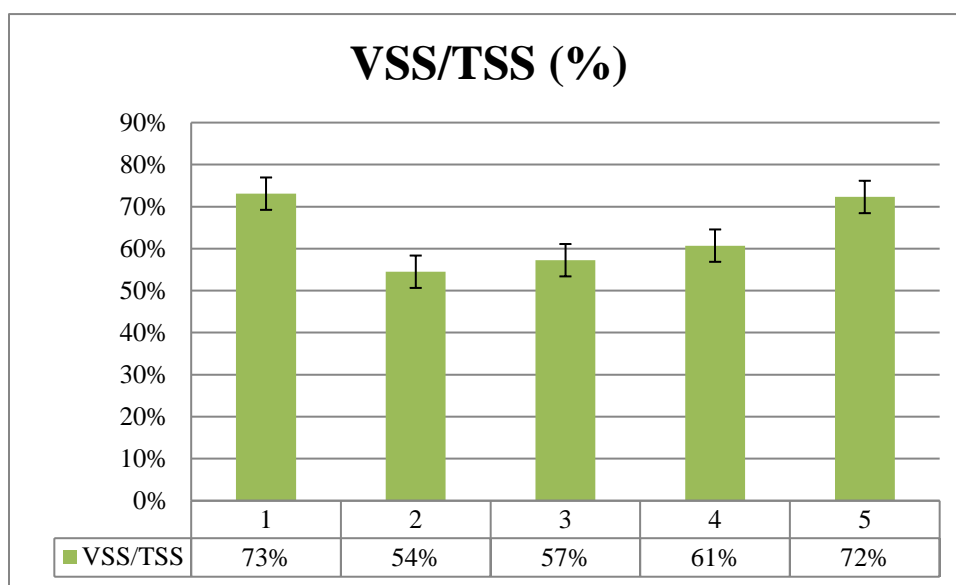
Επομένως, παρατηρείται ότι η μέση οργανική φόρτιση αντιστοιχεί σε λύματα χαμηλής οργανικής φόρτισης και επομένως η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου επηρεάζεται από την ανάπτυξη των SRBs και τη συγκέντρωση των θεικών (η οποία λαμβάνεται υπόψη στο επόμενο ισοζύγιο για το COD). Σε όλους τους αντιδραστήρες, το οργανικό φορτίο εισόδου ήταν όμοιο (ίδια δόση οξικού νατρίου και λυμάτων).

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά

Η συγκέντρωση των στερεών είναι ένας βασικός δείκτης για τη λειτουργία του συστήματος. Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, η μέση συγκέντρωση των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS) παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.44:



Διάγραμμα 4.44: Μέση συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας



Διάγραμμα 4.45: Μέσο ποσοστό VSS/TSS κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Από τα διαγράμματα 4.44 και 4.45, συνεπάγονται τα ακόλουθα:

- η μέση συγκέντρωση στερεών στους αντιδραστήρες ελέγχου ήταν σημαντικά χαμηλότερη από τους υπόλοιπους αντιδραστήρες, και χαμηλότερη από την πρώτη περίοδο λειτουργίας, γεγονός αναμενόμενο για αναερόβιες συνθήκες και ενδεικτικό της απομάκρυνσης οργανικού φορτίου.
- η υψηλότερη συγκέντρωση των στερεών στους υπόλοιπους αντιδραστήρες οφείλεται στην προσθήκη σιδήρου, που αυξάνει με την δέσμευσή του από τη βιομάζα την τελική

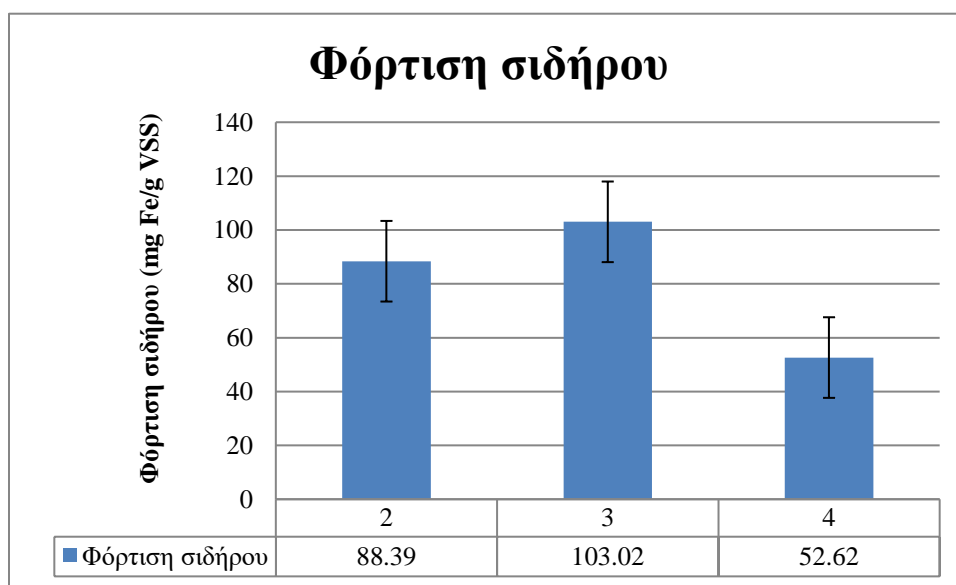
αύξηση των αδρανών στερεών. Αυτό επαληθεύεται και από το μειωμένο ποσοστό οργανικών αιωρούμενων στερεών σε σχέση με τα ολικά

- το μέσο ποσοστό οργανικών στερεών ήταν μειωμένο σε σχέση με την πρώτη περίοδο λειτουργίας, γεγονός που οφείλεται στον εγκλιματισμό του συστήματος για τους αντιδραστήρες control και στη συσσώρευση του σιδήρου για τους αντιδραστήρες 2,3 και 4
- Οι λειτουργικές παράμετροι (SRT και δόση σιδήρου) δεν είχαν κάποια ξεκάθαρη συσχέτιση με την συγκέντρωση στερεών και το ποσοστό των οργανικών στερεών σε σχέση με τα ολικά

Φόρτιση σιδήρου

Η φόρτιση σιδήρου, δηλαδή η μάζα του προστιθέμενου σιδήρου σε σχέση με τα οργανικά στερεά (μονάδες mg Fe/g VSS) είναι ενδεικτική του βαθμού τροφοδότησης του προστιθέμενου σιδήρου στην ενεργό βιομάζα στα συστήματα με FeCl_3 (2,3,4). Γι' αυτό το λόγο είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της.

Η μέση φόρτιση σιδήρου με βάση τον Fe^{3+} που εισαγόταν κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας απεικονίζεται στο διάγραμμα 4.46:



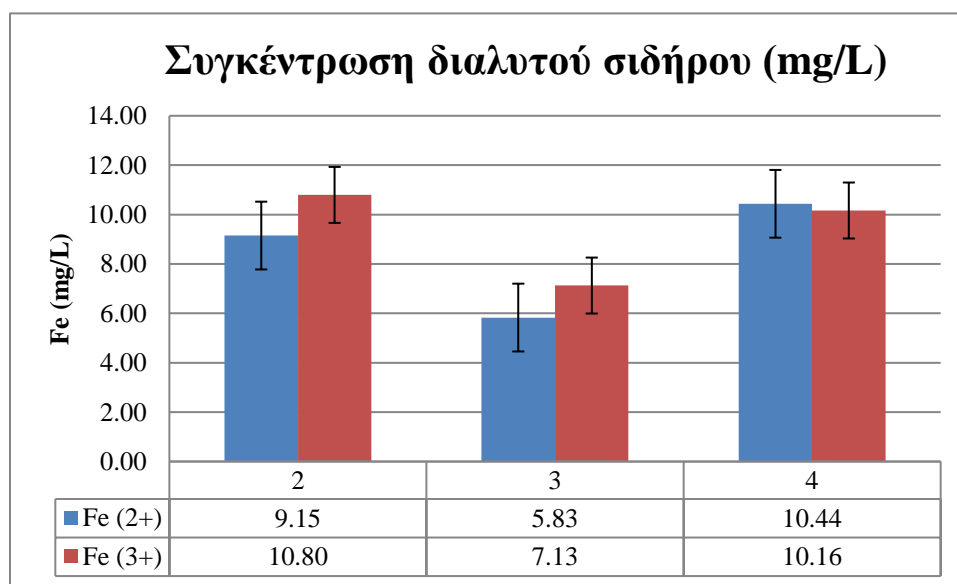
Διάγραμμα 4.46: Μέση φόρτιση σιδήρου (2,3,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Από το διάγραμμα 4.46, διαπιστώνεται δεν υπήρχε κάποια σαφής συσχέτιση ανάμεσα στις λειτουργικές συνθήκες και τη φόρτιση σιδήρου, καθώς αντιδραστήρες με ίδιο SRT (2,4) και με ίδια δόση σιδήρου (2,3) είχαν διαφορετικές τελικές φορτίσεις σιδήρου. Η μεγαλύτερη φόρτιση ανήκει στον αντιδραστήρα 3, που μπορεί να οφείλεται στη μικρότερη συγκέντρωση οργανικών στερεών (VSS) σε σχέση με τον αντιδραστήρα 2, με τον οποίο είχαν την ίδια δόση τριχλωριούχου σιδήρου.

Συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου ($Fe^{2+/3+}$)

Ο διαλυτός σίδηρος αποτελεί εικόνα για την απορρόφηση του σιδήρου από τη βιομάζα. Η συγκέντρωση του δισθενούς διαλυτού σιδήρου δείχνει κατά πόσο έχει ολοκληρωθεί η αναγωγή του σιδήρου σε δισθενή

Οι συγκεντρώσεις σιδήρου στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.47:



Διάγραμμα 4.47: Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου (2,3,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

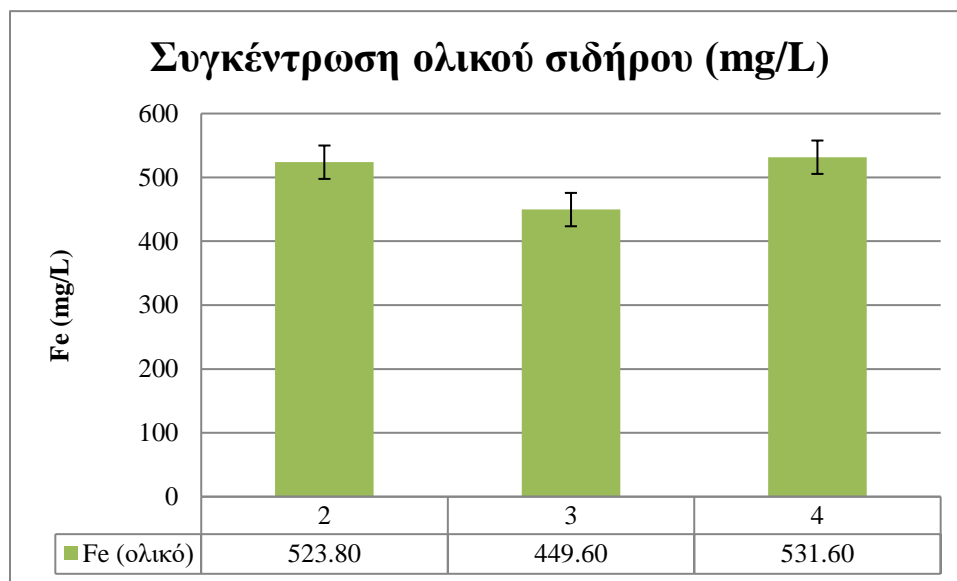
Παρατηρείται επομένως ότι η μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου στη δεύτερη περίοδο ήταν υψηλότερη σε σχέση με τη συγκέντρωση σιδήρου της πρώτης περιόδου για όλους τους αντιδραστήρες. Αυτό συμβαίνει επειδή ο προστιθέμενος σίδηρος συσσωρεύεται στη βιομάζα και κατά συνέπεια αυξάνεται η διαφυγή του στο διαλυτό κλάσμα. Επίσης, η συγκέντρωση του

δισθενούς σιδήρου ήταν μεγαλύτερη για τον 4^ο αντιδραστήρα, παρά το γεγονός ότι είχε την μικρότερη δόση. Υπό κανονικές συνθήκες, αυτό δείχνει ότι η προσθήκη μικρότερης δόσης σιδήρου οδηγεί σε καλύτερη αναγωγή του. Ωστόσο, η αυξημένη συγκέντρωση δισθενούς διαλυτού σιδήρου προκύπτει από τη μειωμένη ακρίβεια της μεθόδου σε υψηλές τιμές σιδήρου και τη συσσώρευση σιδήρου στον αντιδραστήρα 4.

Συγκέντρωση ολικού σιδήρου

Η συγκέντρωση ολικού σιδήρου μετά από χώνευση των δειγμάτων μπορεί να δώσει μία πιο πλήρη εικόνα για την κατάσταση στους αντιδραστήρες και το βαθμό δέσμευσης του σιδήρου από τη βιομάζα.

Πιο αναλυτικά, η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας απεικονίζεται στο διάγραμμα 4.48:

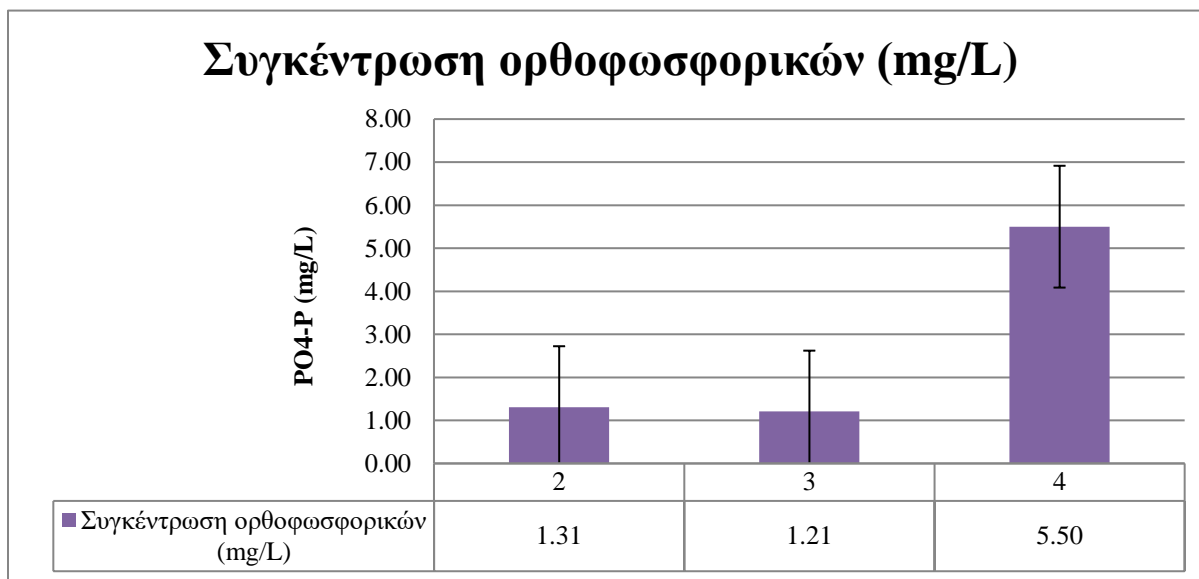


Διάγραμμα 4.48: Μέση συγκέντρωση ολικού σιδήρου (2,3,4) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Με βάση τις παραπάνω μέσες τιμές αλλά και τα αποτελέσματα στερεών και την εν γένει απόδοση των αντιδραστήρων, διαφαίνεται ότι η συγκέντρωση ολικού σιδήρου εξαρτάται περισσότερο από το χρόνο παραμονής στερεών, καθώς οι αντιδραστήρες 2 και 4 είχαν παραπλήσιες συγκεντρώσεις και όμοιους χρόνους παραμονής.

Συγκέντρωση Ορθοφωσφορικών

Η συγκέντρωση ορθοφωσφορικών για τους αντιδραστήρες 1 και 5 (controls) έδειξε ότι ο φώσφορος δεν αποτελούσε περιοριστικό παράγοντα.



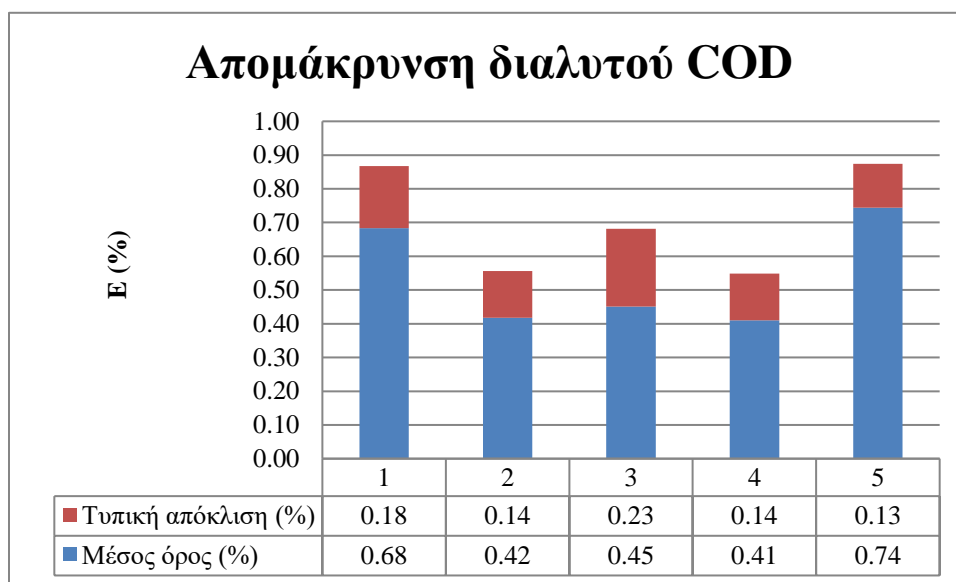
Διάγραμμα 4.49: Συγκέντρωση ορθοφωσφορικών (μέση τιμή) αντιδραστήρων 2,3,4

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση ορθοφωσφορικών στον αντιδραστήρα 4 δικαιολογείται από το γεγονός ότι ο 4^{ος} αντιδραστήρας δεχόταν τη μικρότερη δόση σιδήρου και επομένως η επιρροή στην μικροβιακή κοινότητα ήταν μικρότερη.

4.5 Απόδοση συστήματος ως προς COD

Ένας από τους πιο κρίσιμους παράγοντες που προσδιορίζει την επιτυχία και την αποδοτικότητα της εγκατάστασης είναι η απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, καθώς δείχνει τη βιωσιμότητα της επεξεργασίας και την επικράτηση ευνοϊκών συνθηκών στο σύστημα για τις αναερόβιες διεργασίες. Μετά την εκκίνηση του συστήματος, ακολουθήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται αναλυτικά στο παράρτημα για την εκτίμηση της απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση διαλυτού COD.

Με βάση το ισοζύγιο COD σε όρους μάζας, η μέση απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση του διαλυτού COD απεικονίζεται στο διάγραμμα 4.50:



Διάγραμμα 4.50: Απόδοση επεξεργασίας σε όρους διαλυτού COD

Με βάση τη μέση απόδοση του συστήματος συνεπάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

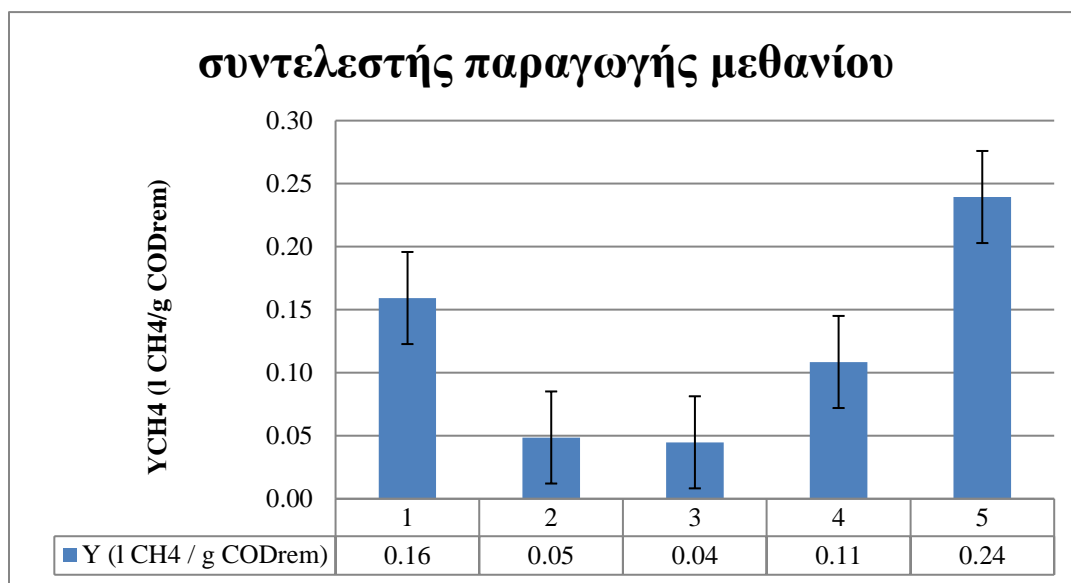
- η απόδοση του συστήματος ήταν γενικά χαμηλότερη της αντίστοιχης απόδοσης συστημάτων AnMBR (μέγιστη απόδοση 74% έναντι 90-95%)
- η προσθήκη σιδήρου φαίνεται να μείωσε την απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση COD. Αυτό εξηγείται από την αλυσίδα αντιδράσεων που οδήγησαν σε συσσώρευση του COD στους αντιδραστήρες. Στην τελευταία περίοδο των πειραμάτων διάρκειας 20 περίπου ημερών διερευνήθηκε η πιθανότητα η προσθήκη σιδήρου να προκαλεί έλλειψη φωσφόρου P και να περιορίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και επομένως να μειώνει την ικανότητα του συστήματος να απομακρύνει οργανικό φορτίο. Η αύξηση του P στα τρία συστήματα οδήγησε σε αύξηση των ορθοφωσφορικών στους αντιδραστήρες χωρίς όμως βελτίωση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου. Επομένως, η μειωμένη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου που παρατηρήθηκε στα συστήματα 2, 3 και 4 αποδίδεται στην αναχαίτιση της μεθανογένεσης λόγω της παρουσίας σιδήρου.
- σε σχέση με τους λειτουργικούς παράγοντες, το SRT φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση του συστήματος, καθώς οι αντιδραστήρες με SRT=20d (3,5) είχαν υψηλότερη απόδοση (45% και 74%) σε σχέση με τους αντιδραστήρες μεγαλύτερου χρόνου παραμονής στερεών (SRT=40d) (1,2,4) με αποδόσεις 68% και 41-42% αντίστοιχα

- η συγκέντρωση της δόσης του σιδήρου δεν επηρέασε την απόδοση των συστημάτων σε μεγαλύτερο βαθμό από τον SRT, καθώς ο 2 είχε τη διπλάσια δόση σιδήρου σε σχέση με τον 4 αλλά όμοιες λειτουργικές συνθήκες και ίση απομάκρυνση COD.

4.6 Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου

Όμοια με την απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, η παραγωγή βιοαερίου και ειδικά μεθανίου αποτελεί έναν από τους πιο βασικούς δείκτες για την καλή λειτουργία και τη βιωσιμότητα των αναερόβιων συστημάτων. Ο συντελεστής παραγωγής μεθανίου δείχνει κατά πόσο το παραγόμενο βιοαέριο είναι κοντά στο αναμενόμενο ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις ενεργειακές απαιτήσεις της εγκατάστασης.

Με την εφαρμογή του ισοζυγίου του COD, λαμβάνοντας υπόψη την απομείωση του διαθέσιμου οργανικού φορτίου από τους SRBs και του σωματιδιακού COD (όπως αναλύεται στο παράρτημα), ο μέσος συντελεστής για την παραγωγή μεθανίου θα είναι σύμφωνα με το διάγραμμα 4.51:



Διάγραμμα 4.51: Μέσος συντελεστής παραγωγής μεθανίου

Για τη σύσταση του βιοαερίου έχουν γίνει οι εξής μετρήσεις:

- Για τους αντιδραστήρες ελέγχου (1,5) το ποσοστό του μεθανίου σε σχέση με το παραγόμενο βιοαέριο είναι 68% και 65% αντίστοιχα

- Για τους αντιδραστήρες στους οποίους προστίθενται σίδηρος ισχύει:
 - ✓ 2: ποσοστό μεθανίου ίσο με 49%
 - ✓ 3: ποσοστό μεθανίου ίσο με 50%
 - ✓ 4: ποσοστό μεθανίου ίσο με 56%

Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι ακόμα και για τους αντιδραστήρες ελέγχου η παραγωγή μεθανίου είναι σημαντικά χαμηλότερη από τη θεωρητική ($0.35 \text{ L CH}_4/\text{g COD}_{\text{REM}}$) γεγονός που δείχνει:

- τη μειωμένη αποδοτικότητα των συστημάτων
- την αναχαιτιστική δράση του σιδήρου στη δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών
- τη συσσώρευση του COD στους αντιδραστήρες
- τη διακοπή της διαδικασίας στην φάση της παραγωγής οξέων, γεγονός που αντανακλάται στις συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων και στο ποσοστό τους σε σχέση με το διαλυτό COD
- τη δυσκολία στην εφαρμογή των δόσεων τριχλωριούχου σιδήρου σε αυτές τις δόσεις χωρίς επανορθωτικές ενέργειες

Η απόκλιση από τη θεωρητική τιμή του παραγόμενου μεθανίου είναι τότε:

$$\text{απόκλιση} = \frac{Y_{\theta\text{E}\Omega\text{P}} - Y_{\text{M}\text{E}\Sigma\text{O}}}{Y_{\theta\text{E}\Omega\text{P}}} (\%) \quad (4.6)$$

Πίνακας 4.4: Απόκλιση (%) παραγωγής μεθανίου από την θεωρητική τιμή

α/α	1	2	3	4	5
$Y_{\text{CH}_4} (\text{L CH}_4/\text{g COD}_{\text{REM}})$	0.16	0.05	0.04	0.11	0.24
απόκλιση	54%	86%	87%	69%	32%

Σύμφωνα με τον πίνακα 4.4 γίνεται σαφής η δυσκολία εφαρμογής της μεθόδου σε μεγαλύτερη κλίμακα. Ωστόσο, στα παραπάνω αποτελέσματα δεν λαμβάνεται υπόψη το μεθάνιο που χάνεται στο υγρό. Είναι γνωστό ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διαλυτότητα του μεθανίου στην υγρή φάση αυξάνεται με αποτέλεσμα ακόμη και αν παραχθεί να μην μπορεί να ανακτηθεί και να χρησιμοποιηθεί για την ενεργειακή ανεξαρτητοποίηση του συστήματος.

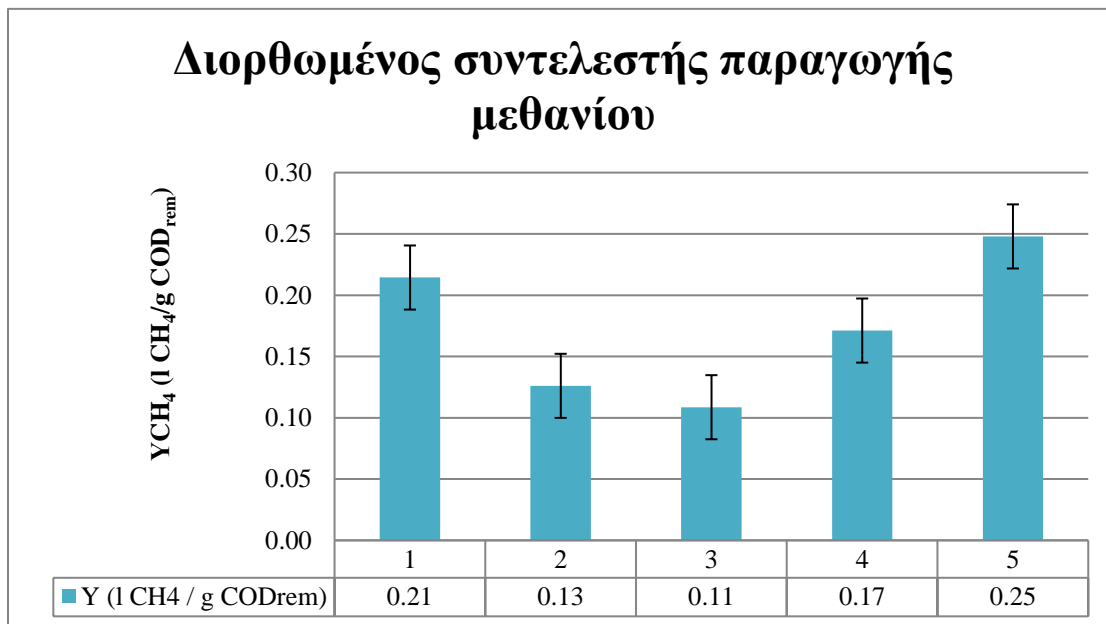
Για να διαπιστωθεί εάν το πρόβλημα είναι σε μεγαλύτερο βαθμό η διαλυτοποίηση λόγω χαμηλής θερμοκρασίας ή η αστοχία της λειτουργίας, λαμβάνεται υπόψη το διαλυτό μεθάνιο. Τότε θα ισχύει ότι ανάλογα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στην ενότητα 3.6 μπορεί να υπολογιστεί το μεθάνιο που έχει διαλυθεί στο υγρό τμήμα και να προστεθεί στην παραγωγή μεθανίου ώστε να υπάρχει μία πιο πλήρης εικόνα για τη λειτουργία του συστήματος.

Η μερική πίεση του μεθανίου είναι $p=0.175$ atm. Ανά θερμοκρασία υπολογίζεται η σταθερά K_H με βάση την εξίσωση 4.7:

$$\log_{10} K_H = -\frac{675.74}{T (K)} + 6.88 \quad (4.7)$$

ανά θερμοκρασία όπως φαίνεται και στο παράρτημα.

Τότε, η παραγωγή μεθανίου μεταβάλλεται σύμφωνα με το διάγραμμα 4.53:



Διάγραμμα 4.52: Διορθωμένος μέσος συντελεστής παραγωγής μεθανίου

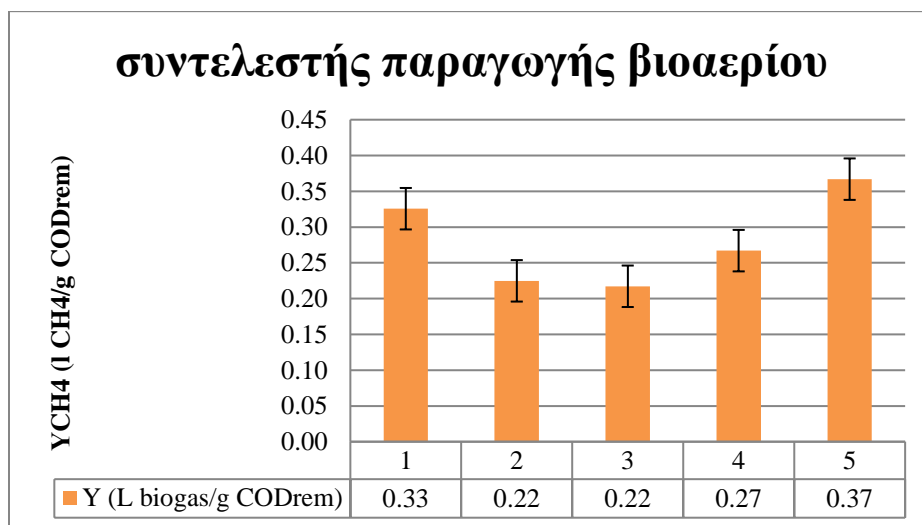
Ενώ οι αποκλίσεις από τη θεωρητική τιμή μεταβάλλονται σύμφωνα με τον πίνακα 4.5:

Πίνακας 4.5: Απόκλιση (%) παραγωγής μεθανίου λαμβάνοντας υπόψη το διαλυτό μεθάνιο

α/α	1	2	3	4	5
Y_{CH₄} (L CH₄/g COD_{REM})	0.21	0.13	0.11	0.17	0.25
απόκλιση	37%	67%	69%	51%	29%

Παρατηρείται επομένως ότι η πραγματική παραγωγή μεθανίου είναι πιο κοντά στη θεωρητική και είναι εντός των αναμενόμενων ορίων για τους αντιδραστήρες ελέγχου. Επομένως η θερμοκρασία είναι εξίσου υπεύθυνη με την προσθήκη σιδήρου για τη μείωση της απόδοσης των συστημάτων.

Ο μέσος συντελεστής για την παραγωγή του βιοαερίου γενικά απεικονίζεται στο διάγραμμα 4.52:



Διάγραμμα 4.53: Μέσος συντελεστής παραγωγής βιοαερίου

Σημειώνεται ότι η θεωρητική παραγωγή μεθανίου είναι 0.35 L/gCOD_{REM} και η θεωρητική παραγωγή βιοαερίου είναι 0.50-0.70 L/gCOD_{REM}. Επομένως, γίνεται σαφής η μεγάλη απόκλιση από τους αναμενόμενους συντελεστές για τους λόγους που αναλύονται ανώτερα.

4.7 Μέθοδος FISH

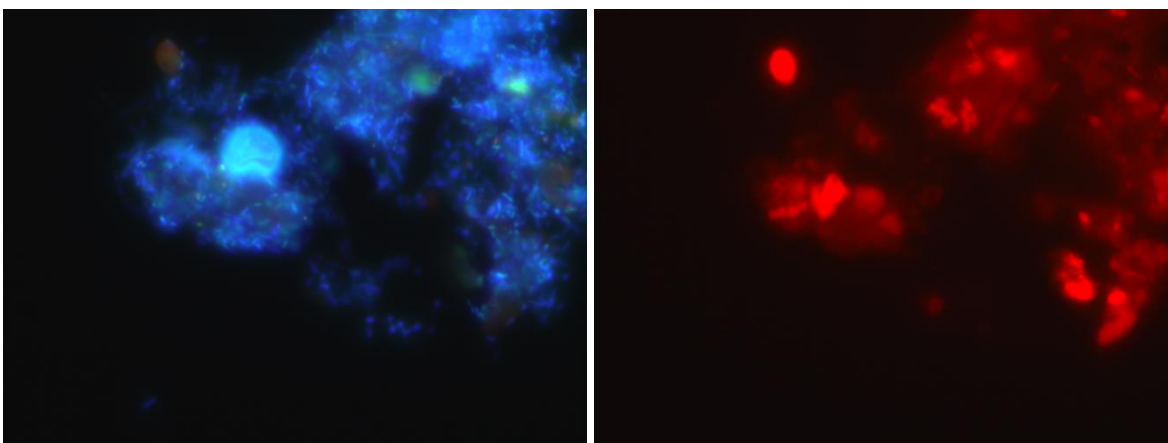
Για τον προσδιορισμό των ειδών που συνιστούσαν τη μικροβιακή κοινότητα των αντιδραστήρων εκτελέστηκαν πειράματα FISH. Πιο συγκεκριμένα, οι δείκτες (probes) που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ακόλουθοι:

- ❖ MG1200 για τον προσδιορισμό των μεθανογόνων
- ❖ SRB385 για τον προσδιορισμό του συνολικού πληθυσμού των αναγωγών θεικών (SRBs)

Παρατηρήθηκε ότι στους αντιδραστήρες με τριγλωριούχο σίδηρο (2,3 και 4) υπήρχαν λιγότερα μεθανογόνα βακτήρια, γεγονός αναμενόμενο καθώς η προσθήκη τριγλωριούχου σιδήρου

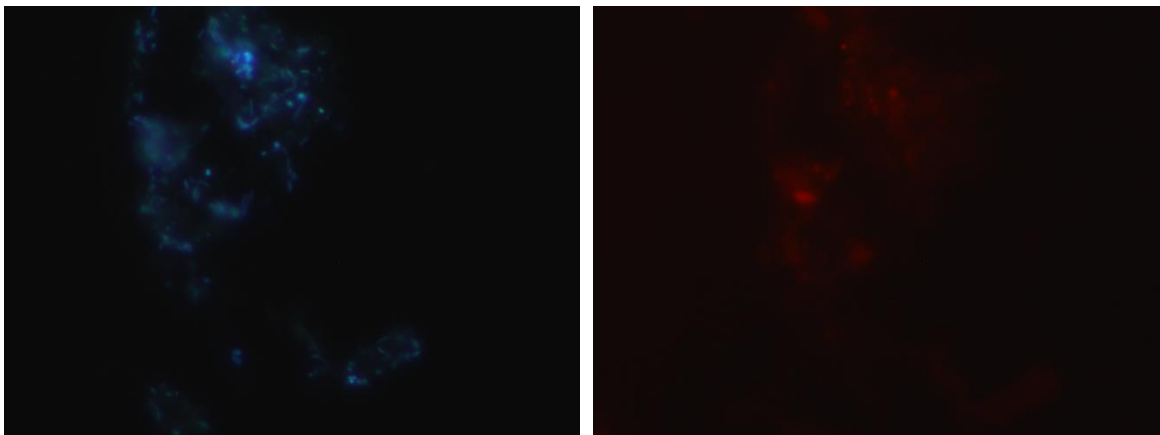
οδήγησε στη μειωμένη απομάκρυνση οργανικού φορτίου και παραγωγή μεθανίου, και επομένως επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις βιοαερίου και COD ότι ανέκοψε την ανάπτυξη των μεθανογόνων.

Πιο αναλυτικά, στον 1^ο αντιδραστήρα, διαπιστώθηκε ποσοστό μεθανογόνων ίσο με 34%, όπως φαίνεται από την εικόνα 4.1:



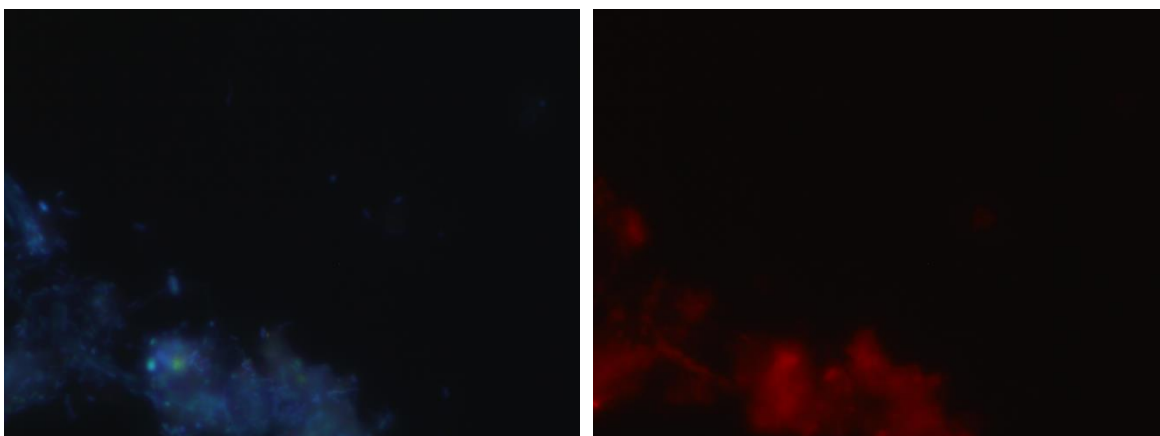
Εικόνα 4.1: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 1

Στον 2^ο αντιδραστήρα, το ποσοστό των μεθανογόνων βρέθηκε ίσο με 20%, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 4.2:



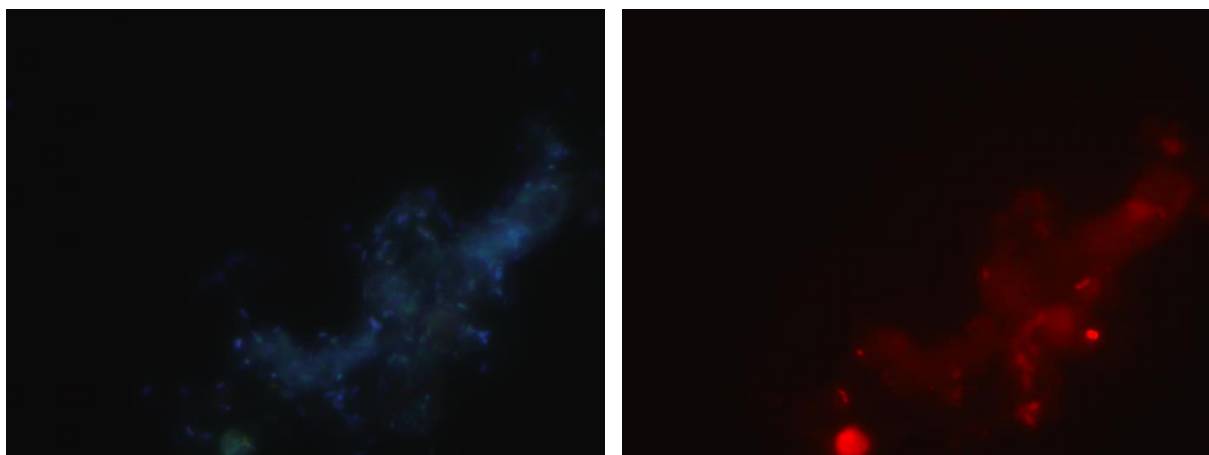
Εικόνα 4.2: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 2

Στον 3^ο αντιδραστήρα, το ποσοστό των μεθανογόνων διαπιστώθηκε ίσο με 22% (εικόνα 4.3)



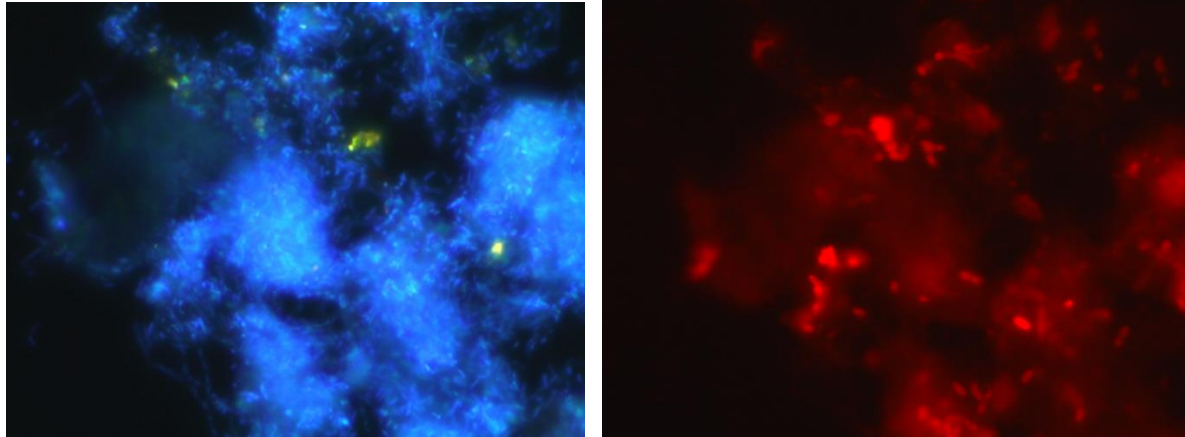
Εικόνα 4.3: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 3

Στον 4^ο αντιδραστήρα, το ποσοστό των μεθανογόνων βρέθηκε ίσο με 20% (εικόνα 4.4):



Εικόνα 4.4: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 4

Στον 5^ο αντιδραστήρα, το ποσοστό των μεθανογόνων διαπιστώθηκε ίσο με 32%, όπως φαίνεται και από την εικόνα 4.5:



Εικόνα 4.5: Δείκτης MG1200 για τον αντιδραστήρα 5

Σε ό,τι αφορά τους αναγωγείς θεικών (SRBs), παρατηρήθηκε ότι η ποσότητά τους ήταν όμοια σε όλους τους αντιδραστήρες, επομένως δεν καταδεικνύεται κάποια σχέση ανάμεσα στην προσθήκη σιδήρου και την ανάπτυξη των SRBs.

5 Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας, η παρούσα διπλωματική εργασία διερεύνησε την επίδραση της προσθήκης τριχλωριούχου σιδήρου (τρισθενούς) στην αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων και στην παραγωγή υδρογόνου. Η δυνατότητα χρήσης τριχλωριούχου σιδήρου ενισχύει τη μεταβολική οδό για την παραγωγή H_2 , το οποίο θεωρείται ως εναλλακτική σε σχέση με το βιοαέριο και έχει να κάνει κυρίως με την θερμοδική αξία του υδρογόνου. Πράγματι, το μόριο του υδρογόνου έχει θερμοδική αξία διπλάσια από την αντίστοιχη αξία του βιοαερίου. Προς αυτή την κατεύθυνση δημιουργήθηκε το εργαστηριακό σύστημα έτσι ώστε να αξιολογηθεί η προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου στη λειτουργία του συστήματος, την απομάκρυνση του COD και την παραγωγή βιοαερίου.

Η λειτουργία του συστήματος της παρούσας εργασίας αξιολογήθηκε με βάση τις βασικές παραμέτρους λειτουργίας και τους δείκτες καλής απόδοσης των αντιδραστήρων. Η περίοδος λειτουργίας που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι από 14-11-2019 έως τις 10-04-2020.

Η εκκίνηση των αντιδραστήρων (start-up) διήρκησε 30 ημέρες κατά τις οποίες οι αντιδραστήρες τροφοδοτούνταν και παρακολουθούνταν καθημερινά, και στη βασική περίοδο λειτουργίας του συστήματος (ημέρες 30-150) λειτούργησαν 5 αντιδραστήρες με δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής στερεών (SRT) και 2 αντιδραστήρες ελέγχου (1 αντιδραστήρας ανά SRT).

Μετά το πέρας του πρώτου μήνα, θεωρήθηκε επαρκής ο εγκλιματισμός των συστημάτων, επομένως ξεκίνησε η βασική περίοδος λειτουργίας. Σε αυτή την περίοδο, προστέθηκε 2^{ος} αντιδραστήρας ελέγχου (5), ο οποίος προσομοίαζε τις λειτουργικές συνθήκες του 3^{ου} (SRT=20d). Σε αυτή τη φάση λειτουργίας, η τροφοδοσία συνέχισαν να είναι τα προεπεξεργασμένα λύματα.

Μετά την ολοκλήρωση της περιόδου εκκίνησης, η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σε όρους διαλυτού COD ήταν 70% για τους αντιδραστήρες ελέγχου (1 και 5) ενώ για τους αντιδραστήρες με σίδηρο κυμάνθηκε από 40% έως 45%. Η διαφορά στην απόδοση των αντιδραστήρων συνεπάγεται τη συσσώρευση του διαλυτού COD στους αντιδραστήρες με τριχλωριούχο σίδηρο.

Πράγματι, η συγκέντρωση του διαλυτού COD για τους αντιδραστήρες ελέγχου 1 και 5 ήταν κοντά στα 250 mg/L ενώ για τους 2,3 και 4 ήταν περί τα 460 mg/L. Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) σε όρους COD ήταν περί τα 110-180 mg/L για τους αντιδραστήρες ελέγχου, ενώ κυμάνθηκαν από 240-280 mg/L για τους 2,3 και 4. Οι συγκεντρώσεις COD και VFAs αντανακλούν την ανισορροπία των αντιδραστήρων στην παραγωγή και κατανάλωση οξέων για τη μετέπειτα παραγωγή βιοαερίου.

Σε ό,τι αφορά τα στερεά των αντιδραστήρων, οι αντιδραστήρες ελέγχου 1 και 5 λειτούργησαν με μέση συγκέντρωση στερεών TSS=1.3-1.4 g/L, ενώ οι 2,3 και 4 με TSS=3.2-4.4 g/L. Η αυξημένη συγκέντρωση στερεών στους 2,3,4 οφείλεται στον τριγλωριούχο σίδηρο, ο οποίος κατακρημνίζεται στη βιομάζα και προσμετράται στην αδρανή βιομάζα. Αυτό επιβεβαιώνεται από τις συγκεντρώσεις οργανικών στερεών στους αντιδραστήρες, που αποτελούσαν το 72-73% των ολικών στερεών στους 1 και 5 (controls) ενώ για τους 2,3 και 4 το αντίστοιχο ποσοστό ήταν 55-60%.

Επιπλέον, η συγκέντρωση ολικού και διαλυτού σιδήρου σε σχέση με τη φόρτιση σιδήρου στο κάθε σύστημα έδειξε την απορρόφηση του σιδήρου από τη βιομάζα σε μεγάλο ποσοστό. Οι συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου ήταν χαμηλότερες από τις αναμενόμενες και οι συγκεντρώσεις δισθενούς και τρισθενούς διαλυτού σιδήρου ήταν μεγαλύτερες από τις παρατηρούμενες σε αντίστοιχα συστήματα με όμοιες φορτίσεις σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, οι Wu et al. (2015) μέτρησαν 1.5 g/L ολικού σιδήρου και 6.25 mg/L Fe²⁺ σε σύγκριση με την μέτρηση 0.5 g/L ολικού σιδήρου και 10 mg/L Fe²⁺ για τους αντιδραστήρες 2 και 4 στην παρούσα εργασία.

Η απόδοση του συστήματος σε σχέση με την παραγωγή μεθανίου διερευνήθηκε με βάση το ισοζύγιο COD έτσι ώστε να λαμβάνει υπόψη την επιρροή των αναγωγών θεικών και της θερμοκρασίας στο τελικό αποτέλεσμα.

Με βάση το εφαρμοσμένο ισοζύγιο, υπολογίστηκε το COD_{REM} που είναι διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς για την παραγωγή βιοαερίου. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε το βιοαέριο που παράγεται αλλά λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας διαλυτοποιείται στην υγρή φάση και δεν είναι άμεσα μετρήσιμο.

Με βάση τις προηγούμενες παραδοχές, ο συντελεστής παραγωγής μεθανίου κυμάνθηκε από 0.21-0.25 l CH₄/g COD_{REM} για τους αντιδραστήρες ελέγχου (1 και 5), ενώ 0.11 έως 0.17 l CH₄/g COD_{REM} για τους αντιδραστήρες με τριχλωριούχο σίδηρο.

Η προσθήκη σιδήρου ανέστειλε τη λειτουργία των μεθανογόνων μικροοργανισμών και κατά συνέπεια ανέκοψε την παραγωγή μεθανίου. Διερευνήθηκε η επίδρασή του στις συγκεντρώσεις θρεπτικών (N,P) για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Με βάση τις μετρήσεις που έγιναν, παρατηρήθηκε ότι ο τριχλωριούχος σίδηρος δεν επηρέασε τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, αλλά οδήγησε στη μείωση του προσφερόμενου φωσφόρου ως θρεπτικού για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και πιθανόν επηρέασε την ακολουθία σύνθεσης και αντιδράσεων κατά την αναερόβια ζύμωση. Για την διερεύνηση αυτού του θέματος στη συνέχεια έγινε προσθήκη φωσφόρου σε αρχικές δόσεις 20 mg/L και στη συνέχεια 40 mg/L. Αρχικά, ο προστιθέμενος φώσφορος καταναλωνόταν πλήρως αλλά σταδιακά παρέμεινε σε περίσσεια. Παρά την επάρκεια σε φώσφορο, δεν παρατηρήθηκε άμεση βελτίωση στην απομάκρυνση του COD. Κατά συνέπεια, από τα πειραματικά δεδομένα δεν φαίνεται να προκύπτει ότι ο φώσφορος αποτέλεσε περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης των βακτηρίων στα συστήματα που δέχονταν σίδηρο.

Παρατηρήθηκε μειωμένη παραγωγή βιοαερίου στους αντιδραστήρες με την προσθήκη σιδήρου, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα μειωμένα ποσοστά απομάκρυνσης COD. Η ποιοτική ανάλυση του βιοαερίου επιβεβαίωσε τη μείωση του παραγόμενου μεθανίου με παράλληλη αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα. Γι' αυτό το σκοπό, στους αντιδραστήρες ελέγχου η περιεκτικότητα σε μεθάνιο διαπιστώθηκε ότι είναι της 68% για τον 1^ο και 65% για τον 5^ο αντιδραστήρα, ενώ για τους αντιδραστήρες με προσθήκη σιδήρου το αντίστοιχο ποσοστό υπολογίστηκε ίσο με 49% για τον 2^ο, 50% για τον 3^ο και 56% για τον 4^ο αντιδραστήρα αντίστοιχα.

Η παραγωγή υδρογόνου δεν επιβεβαιώθηκε κατά τη διενέργεια των πειραμάτων στους αντιδραστήρες καθώς η μέτρηση της σύστασης του βιοαερίου έδειξε την άμεση παραγωγή CO₂.

Ο άμεσος τρόπος αντιμετώπισης των θεμάτων που προκαλεί η προσθήκη σιδήρου φαίνεται να είναι η προσθήκη φωσφόρου, έτσι ώστε ο P να μην αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και να αξιολογηθεί απομονωμένα η επιρροή του σιδήρου στην

απόδοση των συστημάτων. Ωστόσο, η προσθήκη διαλυτού φωσφόρου, αν και οδήγησε σε επάρκεια θρεπτικών, δεν άλλαξε την ικανότητα απομάκρυνσης COD των συστημάτων και τα επίπεδα διαλυτού COD στα συστήματα 2,3 και 4 έμειναν σε όμοια επίπεδα.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η λειτουργία του συστήματος της παρούσης ερευνητικής εργασίας βασίστηκε κυρίως σε πρότυπα συνθετικών λυμάτων, καθώς η εφαρμογή μεταλλικών ιόντων για την παραγωγή υδρογόνου από αστικά λύματα είναι περιορισμένη και η ερευνητική πείρα λιγοστή.

Σε ό,τι αφορά τον ίδιο το σίδηρο, προτείνεται η διερεύνηση των δόσεων σιδήρου σε μικρότερες δόσεις σταδιακά αυξανόμενες, έτσι ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί η κρίσιμη δόση σιδήρου για την οποία η λειτουργία του συστήματος είναι αποδοτική. Αυτή θα μπορούσε να θεωρηθεί ιδανική περίπτωση καθώς μικρές δόσεις τριχλωριούχου σιδήρου βοηθάνε και στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών.

Στα παραπάνω αξίζει να προστεθεί ένας εναλλακτικός τρόπος προσθήκης σιδήρου, όπως είναι ο θειικός σίδηρος (FeSO_4), που μπορεί να είναι λιγότερο επεμβατικός στη λειτουργία των αντιδραστήρων και στη μικροβιολογία τους. Με την προσθήκη δισθενούς σιδήρου, είναι δυνατή η παραγωγή υδρογόνου έως 365 ml/ g σουκρόζης για συνθετικά λύματα (Ma et al., 2015). Με αυτό τον τρόπο θα προστίθεται δισθενής (αντί για τρισθενής) σίδηρος στο σύστημα, ο οποίος σύμφωνα με έρευνες σε συνθετικά λύματα και ιλύες οδηγεί σε καλές αποδόσεις και απομακρύνσεις του οργανικού φορτίου. Ακόμη, η απόδοση των αναερόβιων συστημάτων μπορεί να βοηθηθεί με την προσθήκη μονομερούς σιδήρου (Fe^0 ή zero valent iron). Η προσθήκη αυτής της μορφής σιδήρου αυξάνει την απομάκρυνση οργανικού φορτίου και υποβοηθά τη δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών, αυξάνοντας την παραγωγή μεθανίου.

Ένας έμμεσος τρόπος για την υποβοήθηση των συστημάτων που όμως δείχνει σύμφωνα με ερευνητικές εργασίες ότι έχει βάση είναι η προσθήκη θρεπτικού μέσου (2-bromoethanesulfonate /BES), το οποίο έχει αποδειχθεί ότι συμβάλλει στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών του γένους clostridia. Το γένος αυτό έχει συνδεθεί από διαφορετικές μελέτες με την επιτυχημένη παραγωγή υδρογόνου σε αναερόβια συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Η προσθήκη του θρεπτικού ανακόπτει τη δράση των μεθανογόνων και διευκολύνει την ανάπτυξη των clostridia. Η

διατήρηση του pH σε χαμηλό εύρος (5.5-5.9), η αναχαίτιση των μεθανογόνων και η δράση κυρίως των clostridia για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου οδηγεί στην αποδοτική παραγωγή H₂ αντί για μεθάνιο.

Τέλος, μέλλον δείχνει να έχει η σύνθετη τροφοδοσία των αντιδραστήρων με μίγμα νανοσωματιδίων σιδήρου και νικελίου σε μικρές δόσεις. Η προσθήκη αυτών των μεταλλικών στοιχείων φαίνεται, σε συνθετικά ως τώρα λύματα, να οδηγεί σε βέλτιστες αποδόσεις για την απομάκρυνση οργανικού φορτίου και την παραγωγή υδρογόνου ως τελικό προϊόν της επεξεργασίας.

6 Βιβλιογραφία

6.1 Ελληνικές βιβλιογραφικές αναφορές

- (1) Ανδρεαδάκης Α., 2015, *Επεξεργασία και Διαχείριση Λυμάτων και Ιλύος*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- (2) Αντωνίου Κ., 2008, *Αξιολόγηση λειτουργίας αναερόβιων χωνευτών σε μικρούς χρόνους παραμονής*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- (3) Γεωργιοπούλου Μάρθα, 2007, *Ανάπτυξη μεθόδων για την επιλογή της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων*, Πανεπιστήμιο Πατρών
- (4) Μαλαμής Σ. , 2009, *Βιολογική επεξεργασία λυμάτων με χρήση μεμβρανών*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, doi: 10.12681/eadd/18217
- (5) Μπαντή Δ., Μανωλά Β., Σοφίδου Μ., Τσιόπτσιας Κ., Σαμαράς Π., 2015, *Μελέτη των εξωκυτταρικών πολυμερών σε σύστημα ενεργού ιλύος κατά τη συνεπεξεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων*, Ημερίδα FOUL-MEM, Θεσσαλονίκη.
- (6) Τσιμπερδώνης Αλέξανδρος, 2014, *Αναερόβια Χώνευση για τη παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα σε περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

6.2 Διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές

- (1) Abuabdou Salahaldin M.A., Ahmad Waseem, Ng Choon Aun, Bashir Mohammed J.K., 2020, *A review of anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) for the treatment of highly contaminated landfill leachate and biogas production: Effectiveness, limitations and future perspectives*, Journal of Cleaner Production 255: 120215
- (2) Achilli A., Marchand E.A., Childress A.E., 2011, *A performance evaluation of three membrane bioreactor systems: aerobic, anaerobic, and attached-growth*, Water Sci. Technol. 63: 2999–3005.
- (3) Aiyuk S., Amoako J., Raskin L., van Haandel A., Verstraete W., 2004, *Removal of carbon and nutrients from domestic wastewater using a low investment, integrated treatment*

concept, Wat. Res. 38: 3031–3042

- (4) Aiyuk S., Forrez I., Lieven De K., van Haandel A., Verstraete W., 2006, *Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates – a review*, Biores. Technol.
- (5) Alibardi Luca , Bernava Nicoletta , Cossu Raffaello, Spagni Alessandro, 2016, *Anaerobic dynamic membrane bioreactor for wastewater treatment at ambient temperature*, Chemical Engineering Journal 284: 130–138
- (6) An Y., Wang Z., Wu Z., Yang D., Zhou Q., 2009, *Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-woven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment*, Chem. Eng. J. 155: 709–715.
- (7) Aono S, Bryant FO, Adams MW, 1989, *A novel and remarkably thermostable ferredoxin from the hyperthermophilic archaeobacterium Pyrococcus furiosus*, J Bacteriol. 171(6):3433-3439
- (8) APHA, 1997, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- (9) Araujo, Juliana & Mortara, Renato & Campos, J.R. & Vazoller, Rosana, 2004, *Development and Analysis of Anaerobic Biofilms Onto Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces*, Environmental technology. 25. 809-17.
- (10) Chang Sheng, 2014, *Anaerobic Membrane Bioreactors (AnMBR) for Wastewater Treatment*, Advances in Chemical Engineering and Science 4: 56-61.
- (11) Dong Qirong, Parker Wayne, Dagnev Martha, 2015, *Impact of FeCl₃ dosing on AnMBR treatment of municipal wastewater* , Water research 80: 281-293
- (12) Elreedy, A.; Ibrahim, E.; Hassan, N.; El-Dissouky, A.; Fujii, M.; Yoshimura, C.; Tawfik, A. *Nickel-graphene nanocomposite as a novel supplement for enhancement of biohydrogen production from industrial wastewater containing mono-ethylene glycol.*, Energy Convers. Manag. 2017, 140, 133–144.
- (13) Ergal, Í., Fuchs, W., Hasibar, B., Thallinger, B., Bochmann, G., & Rittmann, S., 2018, *The physiology and biotechnology of dark fermentative biohydrogen production*, Biotechnology advances, 36(8): 2165–2186.
- (14) Ferrer J., Pretel R., Durán F., Giménez J.B., Robles A., Ruano M.V., Serralta J., Ribes J., Seco A., 2015, *Design methodology for anaerobic membrane bioreactors (AnMBR): a case*

- study*, Sep. Purif. Technol. 141:378–386
- (15) Foley, J., De Haas, D., Hartley, K., Lant, P., 2010, *Comprehensive life cycle inventories of alternative wastewater treatment systems*, Water Research 44 (5), 1654-1666
- (16) Giménez J. B., Carretero L., Gatti M. N., Martí N., Borrás L., Ribes J. *ing sulphate-rich municipal wastewater*, Water Science & Technology 66.3
- (17) Gimenez J.B., Robles A., Carretero L., Duran F., Ruano M.V., Gatti M.N., Ribes J., Ferrer J., Seco A., 2011, *Experimental study of the anaerobic urban wastewater treatment in a submerged hollow-fibre membrane bioreactor at pilot scale*, Bioresour. Technol. 102: 8799–8806.
- (18) Gouveia J., Plaza F., Garralon G., Fdz- Polanco F., Peña M., 2015, *Long-term operation of a pilot scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for the treatment of municipal wastewater under psychrophilic conditions*, Bioresour. Technol. 185: 225–233.
- (19) Grethlein H.E., 1978, *Anaerobic digestion and membrane separation of domestic wastewater*, Journal - Water Pollution Control Federation 50(4):754-763
- (20) Hallenbeck Patrick C., Benemann John R., 2002, *Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 27, Issues 11–12: 1185-1193
- (21) Hallenbeck Patrick C., Benemann John R., *Biohydrogen - the microbiological production of hydrogen fuel*, 2011, BIOTECHNOLOGY – Vol. VII
- (22) He Yi, D.M. Bagley, Kam Tin Leung, Steven N. Liss, Bao-Qiang Liao , 2012, *Recent advances in membrane technologies for biorefining and bioenergy production*, Biotechnology Advances 30: 817-858
- (23) Henze M., Harremoës P., la Cour Jansen J., Arvin E., 2000, *Wastewater Treatment*, Springer, Lyngby.
- (24) Hu B, Chen SL ,2007, *Pretreatment of methanogenic granules for immobilized hydrogen fermentation*, Int J Hydrogen Energy 32:3266–3273
- (25) Huang Z., Ong S.L., Ng H.Y., 2008, *The effect of HRT and SRT on performance of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) for low-strength wastewater treatment*, Proceedings of the IWA North American Membrane Research Conference, Amherst, USA
- (26) Imachi H., Sekiguchi Y., Kamagata A., Ohashi A., Harada H., 2000, *Cultivation and in*

- situ detection of a thermophilic bacterium capable of oxidizing propionate in syntrophic association with hydrogenotrophic methanogens in a thermophilic methanogenic granular sludge*, Appl. Environ. Microbiol. 66: 3608–3615
- (27) Ince O, Kolukirik M, Cetecioglu Z, Eyice O, Tamerler C, Kasapgil Ince B, 2007, *Methanogenic and sulphate reducing bacterial population levels in a full-scale anaerobic reactor treating pulp and paper industry wastewater using fluorescence in situ hybridization*, Water Sci Technol. 55(10):183-191
- (28) Jeison D., Plugge C.M., Pereira A., van Lier J.B., 2009, *Effects of acidogenic biomass on the performance of an anaerobic membrane bioreactor for wastewater treatment*, Bioresour. Technol. 100: 1951–1956.
- (29) Judd Simon, 2011, *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, UK
- (30) Karadag Dogan, Puhakka Jaakko A., 2010, *Enhancement of anaerobic hydrogen production by iron and nickel*, International journal of hydrogen energy 35: 8554 -8560
- (31) Karanasios K.A., Vasiliadou I.A., Pavlou S., Vayenas D.V., 2010, *Hydrogenotrophic denitrification of potable water: A review*, Journal of Hazardous Materials 180:20–37
- (32) Kim Jungmin, Shin Jaewon, Kim Hyemin, Lee Jung-Yeol, Yoon Min-hyuk, Wone Seyeon, Lee Byung-Chan, Song Kyung Guen, 2014, *Membrane fouling control using a rotary disk in a submerged anaerobic membrane sponge bioreactor*, Bioresource Technology 172:321–327
- (33) Kim M-S, Lee D-Y, Kim D-H, 2011, *Continuous hydrogen production from tofu processing waste using anaerobic mixed microflora under thermophilic conditions*, Int J Hydrogen Energy;36: 8712–8.
- (34) Kim, B. H., and Zeikus, J. G., 1985, *Importance of hydrogen metabolism in regulation of solventogenesis by Clostridium acetobutylicum*, Dev. Ind. Microbiol., 26, 1.
- (35) Kumar Gopalakrishnan, Sivagurunathan Periyasamy, Pugazhendhi Arivalagan, Dung Ngoc Bao Thi, Zhen Guangyin, Chandrasekhar Kuppam, Kadier Abudukeremu, 2017, *A comprehensive overview on light independent fermentative hydrogen production from wastewater feedstock and possible integrative options*, Energy Conversion and Management, Volume 141: 390-402
- (36) Laspidou C.S., B.E. Rittmann, 2002, *A unified theory for extracellular polymeric*

- substances, soluble microbial products, and active and inert biomass*, Water Research, 36 (11), p. 2711–2720
- (37) Lee D-Y, Li Y-Y, Noike T., 2010, *Influence of solids retention time on continuous H₂ production using membrane bioreactor*,. Int J Hydrogen Energy, 35:52–60
- (38) Lee Y.J.; Miyahara, T.; Noike, T., 2001, *Effect of iron concentration on hydrogen fermentation*, Bioresour. Technol., 80, 227–231.
- (39) Lee, D.Y., Li, Y.Y., Noike, T., 2009. Continuous H-2 production by anaerobic mixed microflora in membrane bioreactor. Bioresour. Technol. 100 (2), 690–695
- (40) Lens, P. N. L., Visser, A., Janssen, A. J. H., Pol, L., Hulshoff, W., Lettinga, G., 1998, *Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 28 (1), 41–88
- (41) Lettinga G., 1995, *Anaerobic digestion and wastewater treatment systems*, Antonie van Leeuwenhoek 67: 3–28
- (42) Lettinga G., Rebac S., Parshina S., Nozhevnikova A., van Lier J., Stams A.J.M., 1999, *High-Rate anaerobic treatment of wastewater at low temperatures*, Appl. Env. Microbiol. 65: 1696–1702
- (43) Lettinga G., Rebac S., Zeeman G., 2001, *Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment*, Trends Biotechnol. 19(9): 363–370
- (44) Li Y.Y., Fang H.P., Noike T., 1994, *Recent developments in microbiology and biochemistry of homoacetogens and syntrophic acetogens*, Proceedings of Seventh International Symposium on AD: Oral Paper Preprints, Cape Town, South Africa
- (45) Li Ya-Chieh, Chu Chen-Yeon, Wu Shu-Yii, Tsai Chia-Ying, Wang Chia-Chi, Hung Chun-Hsiung, Lin Chiu-Yu, 2012, *Feasible pretreatment of textile wastewater for dark fermentative hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 20: 5511-15517
- (46) Lin C.Y., Noike T., Sato K., Matsumoto J., 1987, *Temperature characteristics of the methanogenesis process in AD*, Water Sci. Technol. 19: 299–310
- (47) Lin Chiu-Yue, Lay Chyi-How, Sen Biswarup, Chu Chen-Yeon, Kumar Gopalakrishnan, Chen Chin-Chao, Chang Jo-Shu, 2012, *Fermentative hydrogen production from wastewaters: A review and prognosis*, International journal of hydrogen energy 37: 15632-15642

- (48) Lin H., Peng W., Zhang M., Chen J., Huachang H., Zhang Y., 2013, *A review on anaerobic membrane bioreactors: applications, membrane fouling and future perspectives*, *Desalination* 314:169–188.
- (49) Liu He, Wang Jin, Wang Aijie, Chen Jian, 2011, *Chemical inhibitors of methanogenesis and putative applications*, *Appl Microbiol Biotechnol* 89:1333–1340
- (50) Liu Hongyan, Wang Guangce, 2014, *Fermentative hydrogen production from macroalgae *Laminaria japonica* using anaerobic mixed bacteria*, *International journal of hydrogen energy* 39: 9012-9017
- (51) Lovley Derek and Philips Elizabeth, 1988, *Applied And Environmental Microbiology*, June 1988, p. 1472-1480 Vol. 54, No. 6 099-2240/88/061472-09
- (52) Ma, W. & Xin, H. & Zhong, D. & Qian, F. & Han, H. & Yuan, Y., 2015, *Effects of different states of Fe on anaerobic digestion: A review*. 22. 69-75, 10.11916/j.issn.1005-9113.2015.06.010.
- (53) Martin I., Pidou M., Soares A., Judd S., Jefferson B., 2011, *Modelling the energy demands of aerobic and anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment*, *Environ. Technol.* 32:921–932
- (54) Martinez-Sosa D., Helmreich, B., Netter, T., Paris, S., Bischof, F., Horn, H., 2011. *Pilot scale anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) treating municipal wastewater: the fouling phenomenon and long-term operation*. *Water Sci. Technol.* 64, 1804.
- (55) Martin-Garcia I., Monsalvo V., Pidou M., Le-Clech P., Judd S.J., McAdam E.J., Jefferson B., 2011, *Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactors*, *J. Membr. Sci.* 382: 41–49.
- (56) Metcalf and Eddy Inc., Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., Tsuchihashi, R., 2014. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 5th ed. McGraw-Hill, New York.
- (57) Modin O., Fukushi, K., Nakajima, F., Yamamoto, K., 2010, *Aerobic methane oxidation coupled to denitrification: kinetics and effect of oxygen supply*, *J. Environ. Eng.* 136 (2), 211–219
- (58) Morra, S., Arizzi, M., Allegra, P., la Licata, B., Sagnelli, F., Zitella, P., Gilardi, G., Valetti, F., 2014, *Expression of different types of [FeFe]-hydrogenase genes in bacteria isolated from a population of a bio-hydrogen pilot-scale plant*, *Int. J. Hydrog. Energy* 39:9018–

- (59) Mosey F.E., Fernandes X.A., 1989, *Patterns of hydrogen in biogas from the anaerobic digestion of milk-sugars*, Water Sci. Technol. 21, 187–196
- (60) Ni Z., Smit M., Grotenhuis T., Gaans P. van Rijnaarts H., 2014, *Effectiveness of stimulating PCE reductive dechlorination: A step-wise approach*, Journal of Contaminant Hydrology 164, 209–218
- (61) Noblecourt Alexandre, Christophe Gwendoline, Larroche Christian, Santa-Catalina Gaëlle, Trably Eric, Fontanille Pierre, 2017, *High hydrogen production rate in a submerged membrane anaerobic bioreactor*, International journal of hydrogen energy 42: 24656-24666
- (62) O’Flaherty Vincent, Gavin Collins and Therese Mahony, 2006, *The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 5:39–55
- (63) Ozgun H., R. K. Dereli, M. E. Ersahin, C. Kinaci, H. Spanjers, J. B. van Lier, 2013, *A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment : integration options, limitations and expectations*, Sep. Purif. Technol. 118: 89–104.
- (64) Paudel, Sachin & Kang, Youngjun & Yoo, Yeong-Seok & Seo, Gyu, 2015, *Hydrogen Production in the Anaerobic Treatment of Domestic-Grade Synthetic Wastewater*, Sustainability 7: 16260-16272
- (65) Pavlostathis S.G., Giraldo-Gomez E., 1991, *Kinetics of anaerobic treatment: A Critical Review*, Critical Reviews in Environmental Control, 24, 35-59.
- (66) Peguin S, Soucaille P., 1996, *Modulation of metabolism of Clostridium acetobutylicum grown in chemostat culture in a three-electrode potentiostatic system with methyl viologen as electron carrier*. Biotechnol Bioeng. 51(3): 342-348.
- (67) Plevri A. , Mamais D, Noutsopoulos C., 2019, *Anaerobic MBR Technology for treating Municipal Wastewater at Ambient Temperatures*, 16th International Conference on Environmental Science and Technology
- (68) Ramos C., García A., Díez V., 2014, *Performance of an AnMBR pilot plant treating high strength lipid wastewater: Biological and filtration processes*, Water research 67: 203-215
- (69) Rinzema A., 1988, *Anaerobic treatment of wastewater with high concentrations of lipid or Sulphate*, PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, The Netherlands

- (70) Robles A., Ruano M. V., Ribes J., Ferrer J., 2013, *Performance of industrial scale hollow-fibre membranes in a submerged anaerobic MBR (HF-SAnMBR) system at mesophilic and psychrophilic conditions*, Sep.Purif.Technol.104: 290–296.
- (71) Ruigómez Ignacio, Vera Luisa, González Enrique, González Gerásimo, Rodríguez-Sevilla Juan, 2015, *A novel rotating HF membrane to control fouling on anaerobic membrane bioreactors treating wastewater*, Journal of Membrane Science 501: 45–52
- (72) Schink B., 1992, *Syntrophism among prokaryotes*, Balows A, Trüper HG, Dworkin M, Harder W & Schleifer KH (Eds) The Prokaryotes, Springer-Verlag, Berlin
- (73) Shin C., Bae J., 2017. *Current status of the pilot-scale anaerobic membrane bioreactor treatments of domestic wastewaters: a critical review*. Bioresour. Technol.
- (74) Smith Adam L.; Stadler, Lauren B.; Love, Nancy G.; Skerlos, Steven J.; Raskin, Lutgarde, 2012, *Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review*, Bioresour.Technol.122: 149-159.
- (75) Stuckey D., 2012, *Recent developments in anaerobic membrane reactors*, Bioresour. Technol. 122: 137–148.
- (76) Sun Yong, He Jun, Yang Gang, Sun Guangzhi and Sage Valérie, 2019, *A Review of the Enhancement of Bio-Hydrogen Generation by Chemicals Addition*, Catalysts, 9, 353
- (77) Tchobanoglous G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, NY.
- (78) Thauer R.K., Hedderich R., Fischer R., 1993, *Reactions and enzymes involved in methanogenesis from CO₂ and H₂*, Ferry JG (Eds) Methanogenesis- Ecology, Physiology, Biochemistry and Genetics Chapman and Hall, London, p: 209–253
- (79) van Haandel, A., Kato, M.T., Cavalcanti, P.F.F., Florencio, L., 2006, *Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater*, Reviews in Environmental Science and Biotechnology 5 (1), 21-38
- (80) van Lier J.B. , Rebac S., Lens P., van Bijnen F., Oude Elferink S.J.W., Stams J.M. & Lettinga G., 1997, *Anaerobic treatment of partly acidified wastewater in a two-stage expanded granular sludge bed (EGSB) system at 8 °C*, Water Sci. Technol. 36(6–7): 317–324
- (81) Vera L., González E., Ruigómez I., Gómez J., Delgado S., 2016, *Influence of gas sparging intermittence on ultrafiltration performance of anaerobic suspensions*, Ind. Eng. Chem.

Res. 55: 4668–4675

- (82) Wang K.M., Cingolani D., Eusebi A.L., Soares A., Jefferson B., McAdam E.J., 2018, *Identification of gas sparging regimes for granular anaerobic membrane bioreactor to enable energy neutral municipal wastewater treatment*, Journal of Membrane Science 555: 125–133
- (83) Wang Z., X. Mei, M. Jinxing, A. Grasmick, W. Zhichao, 2013, *Potential foulants and fouling indicators in MBRs: A critical review*, Separation Science and Technology, 48(1), p. 22-50
- (84) Wu B., An Y., Li Y., Wong F.S., 2009, *Effect of adsorption/coagulation on membrane fouling in microfiltration process post-treating anaerobic digestion effluent*, Desalination 242: 183–192.
- (85) Wu D, Zheng S, Ding A, Sun G, Yang M., 2015, *Performance of a zero valent iron-based anaerobic system in swine wastewater treatment*, J Hazard Mater. 2015: 286:1-6.
- (86) Xie K., Lin H.J., Mahendran B., Bagley D.M., Leung K.T., Liss S.N., Liao B.Q., 2010, *Performance and fouling characteristics of a submerged anaerobic membrane bioreactor for evaporator condensate treatment*, Environ. Technol. 31 (5): 511–521
- (87) Zhang Shuo, Zhao Yinan, Yang Kai, Liu Wei, Xu Ying, Liang Peng, Zhang Xiaoyuan, Huang Xia, 2020, *Versatile zero valent iron applied in anaerobic membrane reactor for treating municipal wastewater: Performances and mechanisms*, Chemical Engineering Journal 382: 123000

6.3 Ιστοσελίδες

- (1) Κλιματολογικά δεδομένα Ελλάδας, EMY, ανάκτηση από http://www.hnms.gr/emy/el/climatology/climatology_month
- (2) Σημειώσεις μαθήματος «Αποκεντρωμένη Διαχείριση Λυμάτων & Συστήματα Επεξεργασίας Μικρής Κλίμακας», ανάκτηση από http://mycourses.ntua.gr/course_description/index.php?cidReq=PSTGR1044

7 Παράρτημα

7.1 Ισοζύγιο COD και παραγωγή μεθανίου

Για τον υπολογισμό της απόδοσης του συστήματος ακολουθήθηκε η μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παράγραφο 3.6 του πειραματικού πρωτοκόλλου και μεθόδων.

Πιο αναλυτικά, το χρησιμοποιούμενο ισοζύγιο COD ήταν σε όρους μάζας ακολούθως:

$$COD_{IN} = COD_{OUT} + COD_W + COD_{S^{-2}} + COD_{(SO_4)^{2-}} + COD_{REM} \quad (7.1)$$

Όπου:

$COD_{IN} = HRT * \frac{COD_{IN}}{day} = 6 * 80 = 400 \text{ mg}$: το COD εισόδου με τη μορφή οξικού και λυμάτων

$COD_{OUT} = COD_{OUT,average}$: το COD της εξόδου, στο σύστημα η έξοδος θεωρήθηκε ότι έχει διαλυτό COD και η ανάλυση έγινε ανά HRT

COD_W : το COD της βιομάζας

$COD_{S^{-2}}$: το COD που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση θειούχων

$COD_{(SO_4)^{2-}}$: το COD που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση θεικών

COD_{REM} : το εναπομείναν COD που μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τους μικροοργανισμούς για την παραγωγή μεθανίου

Επειδή η συγκέντρωση θειούχων είναι πολύ μικρή μπορεί να αγνοηθεί από το ισοζύγιο. Επίσης, το COD που απομακρύνεται από τους αναγωγείς θεικών ($COD_{REM,SRB}$) μπορεί να υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψη την απομείωση των θεικών στον αντιδραστήρα καθώς και το γεγονός ότι 1 kg SO_4-S καταναλώνει για την αναγωγή του 2 kg COD, και εν τέλει ισχύει ότι:

$$COD_{(SO_4)^{2-}} = 0.67 * (SO_4)^{2-} \quad (7.2)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 4.1, η συγκέντρωση θεικών ήταν όμοια για όλους τους αντιδραστήρες επομένως το COD που απομακρύνεται από τους θεικών είναι ίσο με:

$$COD_{(SO_4)^{2-}} = 0.67 * 46 \frac{mg}{L} = 30.82 \frac{mg}{L}$$

Για το COD της ιλύος υποτέθηκε ότι:

$$COD_W \left(\frac{mg}{L} \right) = \alpha * TSS = 1.7 * TSS \left(\frac{mg}{L} \right) \quad (7.3)$$

και το α προσδιορίστηκε πειραματικά και βρέθηκε ίσο με 1.7.

Υπενθυμίζεται ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι ίσος με:

$$HRT = \frac{V}{Q} = \frac{300 \text{ ml}}{100 \text{ ml}/2 \text{ d}} = 6 \text{ d} \quad (7.4)$$

Με βάση την εξίσωση 5.1 για κάθε πείραμα και αντιδραστήρα υπολογίστηκε το COD_{REM} και στη συνέχεια βρέθηκε ο συντελεστής παραγωγής βιοαερίου:

$$Y_{Obs}^{CH_4} = \frac{V_{BG}^{CH_4}}{COD_{REM}} \quad (7.5)$$

Για πιο ολοκληρωμένη εικόνα της απόδοσης των συστημάτων, βρέθηκε ο όγκος του διαλυτού μεθανίου στο υγρό, καθώς σε μειωμένες θερμοκρασίες περιβάλλοντος η διαλυτότητα των αερίων αυξάνεται. Με αυτή τη λογική και την εφαρμογή των εξισώσεων 3.15 και 3.16 βρέθηκε η συνολική παραγωγή μεθανίου:

$$Y_{Ολικό}^{CH_4} = Y_{Obs}^{CH_4} + X_{CH_4}^{ΔΙΑΛ} = \frac{V_{BG}^{CH_4}}{COD_{REM}} + \frac{P_g^{CH_4}}{K_H} \quad (7.6)$$

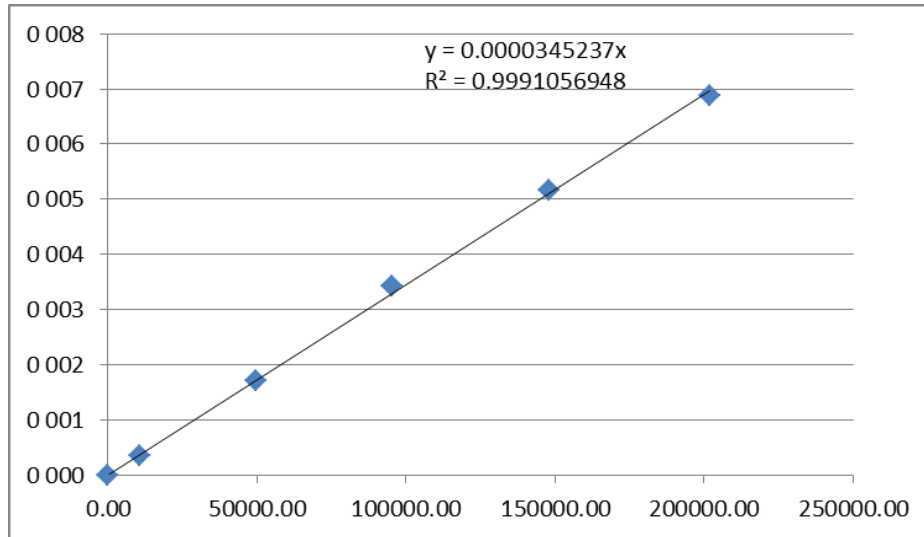
Η μερική πίεση του μεθανίου είναι ίση με 0.175 atm και η σταθερά K_H εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

7.2 Υπολογισμός συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)

Η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) προσδιοριζόταν σύμφωνα με τη μέθοδο που αναφέρεται στο κεφάλαιο 3.

Η μετατροπή της συγκέντρωσης αυτής (VFA_1) σε όρους COD γίνεται με βάση την ακόλουθη διαδικασία:

Αρχικά, πραγματοποιείται η διαμόρφωση καμπύλων για το κάθε κλάσμα των VFAs, ενδεικτικά η καμπύλη για το οξικό οξύ είναι η ακόλουθη:



Διάγραμμα 7.1: Προσδιορισμός καμπύλης οξικού οξέος

Από αυτές τις καμπύλες προσδιορίζεται ο συντελεστής a για κάθε κλάσμα με τον οποίο πολλαπλασιάζεται το αποτέλεσμα της μέτρησης ώστε να βρεθεί η συγκέντρωση του κλάσματος VFA σε mg/L. Στην ακόλουθη σχέση παρουσιάζεται η διαδικασία για το οξικό. Η σχέση είναι όμοια για το προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό:

$$Ac \left(\frac{mg}{L} \right) = VFA_1 * a = VFA_1 * 0.0000345 \quad (7.7)$$

Στη συνέχεια, η συγκέντρωση μετατρέπεται σε όρους COD πολλαπλασιάζοντας με το λόγο των μοριακών βαρών του COD προς το μοριακό βάρος του πτητικού οξέος όπως φαίνεται ακολούθως:

$$COD_{Ac} \left(\frac{mg}{L} \right) = VFA \left(\frac{mg}{L} \right) \times \frac{M.B.o_2}{M.B.VFA} \quad (7.8)$$

Συνοπτικά, για τα τέσσερα οξέα (οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό) οι συντελεστές ήταν σύμφωνα με τον πίνακα 7.1:

Πίνακας 7.1: Συντελεστές VFAs

α	Μοριακό Βάρος	όνομα
0.0000345237	60.05	Ac (οξικό)
0.0000179966	74.08	Pr (προπιονικό)
0.0000113688	88.11	Iso-But (ισοβουτυρικό)
0.0000116867	88.11	But (βουτυρικό)

Επομένως, τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) υπολογίζονταν ανά πείραμα και ανά αντιδραστήρα με την μορφή του πίνακα 7.2:

Πίνακας 7.2: Υπολογισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) στους αντιδραστήρες

VFAs (mg COD/L)					
1					
Ημερ.	Ac.	Pr.	Iso-But	But	VFAs (mg COD / L)
23/1/2020	241.76	1.20	2.13	0.63	245.71
28/1/2020	318.58	2.22	3.29	2.65	326.74
6/2/2020	233.49	3.97	4.82	3.24	245.52
13/2/2020	227.51	2.25	2.37	2.80	234.93
2					
Ημερ.	Ac.	Pr.	Iso-But	But	VFAs (mg COD / L)
23/1/2020	288.40	0.92	1.78	0.64	291.75
28/1/2020	352.26	2.44	2.71	3.33	360.74
6/2/2020	182.99	3.06	3.12	1.07	190.24
13/2/2020	291.46	1.18	2.13	0.73	295.50
3					
Ημερ.	Ac.	Pr.	Iso-But	But	VFAs (mg COD / L)
23/1/2020	306.20	0.87	1.89	1.23	310.19
28/1/2020	322.51	1.46	2.99	2.89	329.85
6/2/2020	298.93	2.32	3.52	4.96	309.73
13/2/2020	360.25	1.15	2.33	1.40	365.13
4					

VFAs (mg COD/L)					
Ημερ.	Ac.	Pr.	Iso-But	But	VFAs (mg COD / L)
23/1/2020	340.40	1.56	1.13	0.80	343.89
28/1/2020	367.74	1.71	2.44	3.19	375.09
6/2/2020	300.19	3.23	2.18	4.82	310.41
13/2/2020	357.22	1.49	2.44	2.78	363.93
5					
Ημερ.	Ac.	Pr.	Iso-But	But	VFAs (mg COD / L)
23/1/2020	187.42	1.02	2.56	0.66	191.67
28/1/2020	183.35	1.80	3.39	2.00	190.55
6/2/2020	65.30	2.38	2.97	0.62	71.28
13/2/2020	58.28	1.48	1.05	0.86	61.66

Με αυτό τον τρόπο η συγκέντρωση των VFAs μετατρέπεται σε όρους COD και επομένως σε μονάδα συγκρίσιμη με τη συγκέντρωση του διαλυτού οργανικού φορτίου.

7.3 Αποτελέσματα μετρήσεων

7.3.1 Εκκίνηση συστήματος

		1 (CONTROL)												
Ημερομηνία	Ημέρα πειραμάτων	pH	pH _{υπερκαμμένου}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικού (mg/L)	Δόση οξικού (ml)	SRT (d)	Τροφοδοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD (mg/L)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	θειούχα (mg/L)
14/11/2019	1	7.186			200	1.05								
15/11/2019	2				200	1.05								
16/11/2019	3	7.5			200	2.08					346	196.5896	57%	
21/11/2019	8	7.382			200	2.08	40	15.625						
22/11/2019	9	7.25	7.196		200	2.08	40	15.625						
23/11/2019	10	7.61		1.874	200	4.16	40	15.625	2366	2133		97.85225	26%	
24/11/2019	11				200	4.16	40	15.625						
25/11/2019	12	7.89		1.923	200	4.16	40	15.625	3950	2950	374.00			
26/11/2019	13	8.01	7.995		200	4.16	40	15.625						
27/11/2019	14	7.884		1.67	200	4.16	40	15.625						
28/11/2019	15				-	-	40	15.625			441	471.2287		
29/11/2019	16	7.897		1.469	200	4.16	40	15.625						3.915
30/11/2019	17	7.809		1.73	200	4.16	40	15.625			381			
1/12/2019	18				200	4.16	40	15.625						
2/12/2019	19	7.699			200	4.16	40	15.625						
3/12/2019	20	7.744		1.486	200	2	40	7.5						
4/12/2019	21	7.765		1.627	200	2	40	7.5	2900	2200	649	474	73%	0.37
5/12/2019	22	8.05			-	-	40	7.5						0.35
7/12/2019	24	7.864		1.25	200	2	40	7.5			508			
9/12/2019	26	7.923		2.38	200	2	40	7.5						
10/12/2019	27	7.781		1.685	200	2	40	7.5	2600	2450	818	465.462	57%	3.925

		1 (CONTROL)												
Ημερομηνία	Ημέρα πειραμάτων	pH	pH _{υπερκειμένου}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικού (mg/L)	Δόση οξικού (ml)	SRT (d)	Τροφοδοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD (mg/L)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	θειούχα (mg/L)
11/12/2019	28	8.198			-	-	40	7.5						
12/12/2019	29	8.186			-	-	40	7.5			721			

		2 (1/2 στοιχ. Και srt=40 days)																	
Ημερομηνία	Ημέρα πειραμάτων	pH	pH _{υπερκειμένου}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικού (mg/L)	Δόση οξικού (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	όξινο ανθρακικό κάλιο (ml)	Na ₂ C O ₃ (ml)	SRT (days)	Τροφοδοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	CO D (mg/L)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	θειούχα (mg/L)
21/11/2019	8	7.007			200	2.08	200	16.2		40	15.625								
22/11/2019	9	7.48	7.367		200	2.08				40	15.625						2.84	5.18	
23/11/2019	10	7.46		3.62	200	4.16			2	40	15.625	2850	2200		16.399	6%	-	0.336	
25/11/2019	12	7.65		3.82	200	4.16				40	15.625	4700	3300	260			0.5	0.302	
26/11/2019	13	7.915	7.892		200	4.16	200		2	40	15.625								
27/11/2019	14	7.722		3.11	200	4.16				40	15.625								
28/11/2019	15				-	-				40	15.625			818	52.75595	6%			
29/11/2019	16	7.684		2.71	200	4.16	200		2	40	15.625						0.948	0.556	0.045
30/11/2019	17	7.549		2.17	200	4.16				40	15.625			137					
3/12/2019	20	7.525		3.42	200	2				40	7.5								
4/12/2019	21	7.565		3.47	200	2	200		2	40	7.5	3550	2550	808	195.1	24%	2.32	2.34	0.362
5/12/2019	22	7.96			-	-				40	7.5								0.015
7/12/2019	24	7.915		3.24	200	2				40	7.5			524			1.858	2.02	
9/12/2019	26	7.815		3.14	200	2				40	7.5								
10/12/2019	27	7.815		2.99	200	2	200		3	40	7.5	3450	2450	862	196.589	23%	4.01	4.2	0.015

2 (1/2 στοιχ. Και srt=40 days)																				
Ημερομηνία	Ημέρα πειραμάτων	pH	pH _{υπερκειμένου}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικού ού (mg/L)	Δόση οξικού ού (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	όξινο ανθρακικό κάλιο (ml)	Na ₂ C O ₃ (ml)	SRT (day s)	Τροφοδοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	CO D (mg/L)	VFAs (COD mg/L)	% VF As	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	θειούχα (mg/L)	
11/12/2019	28	7.995			-	-				40	7.5									
12/12/2019	29	7.924			-	-				40	7.5			767						

3 (1/2 στοιχ. Και srt=20 days)																				
Ημερομηνία	Ημέρα πειραμάτων	pH	pH _{υπερκειμένου}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικού ού (mg/L)	Δόση οξικού ού (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	όξινο ανθρακικό κάλιο (ml)	Na ₂ C O ₃ (ml)	SRT (da ys)	Τροφοδοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	CO D (mg/L)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	O ₂ (m g/L)	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	θειούχα (mg/L)
21/11/2019	8	6.95			200	2.08				20	31.25						0.6			
22/11/2019	9	7.34	7.28		200	2.08	200	15.3		20	31.25							2.42	5.12	
23/11/2019	10	7.48		3.30	200	4.16	200		2	20	31.25	2600	2200		126.9	34%		1.30	2.52	
24/11/2019	11				200	4.16				20	31.25									
25/11/2019	12	7.62		3.59	200	4.16				20	31.25			372				1.57	4.06	
26/11/2019	13	7.95	7.86		200	4.16	200			20	31.25									
27/11/2019	14	7.84		2.48	200	4.16				20	31.25	4000	2950							
28/11/2019	15				-	-				20	31.25			447	101.4	23%				
29/11/2019	16	7.84		2.60	200	4.16	200			20	31.25							2.64	2.30	0.018
30/11/2019	17	7.567		3.00	200	4.16				20	31.25			448.5						
1/12/2019	18				200	4.16				20	31.25									
2/12/2019	19	7.58			200	4.16				20	31.25									
3/12/2019	20	7.57		3.43	200	2.00				20	15									
4/12/2019	21	7.44		3.26	200	2.00	200		2	20	15	3000	2350	894	664	74%		1.10	1.74	0.032
5/12/2019	22	7.60			-	-				20	15									
7/12/2019	24	7.62		3.44	200	2.00				20	15			379				0.67	0.80	

3 (1/2 στοιχ. Και srt=20 days)																				
Ημερομηνία	Ημέρα πειραμάτων	pH	pH _{υπερκειμένου}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικού (mg/L)	Δόση οξικού (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	όξινο ανθρακικό κάλιο (ml)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SR T (days)	Τροφодοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	CO D (mg/L)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	O ₂ (mg/L)	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	θειούχα (mg/L)
9/12/2019	26	7.51		2.85	200	2.00				20	15									
10/12/2019	27	7.40		2.81	200	2.00	200		3.6	20	15	3450	2200	285	131.0	46%		2.66	3.08	0.019
11/12/2019	28	7.86			-	-				20	15									
12/12/2019	29	7.82			-	-				20	15			432						

4 (1/4 στοιχ και srt=40 days)																				
Ημερομηνία	Ημέρα πειραμάτων	pH	pH _{υπερκειμένου}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικού (mg/L)	Δόση οξικού (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	όξινο ανθρακικό κάλιο (ml)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SR T (days)	Τροφодοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD (mg/L)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	O ₂ (mg/L)	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	θειούχα (mg/L)
14/11/2019	1	6.95					200													
15/11/2019	2									20	31.25									
16/11/2019	3	7.3								20	31.25			477	87.86	18%				
21/11/2019	8	6.945			200	2.08	200	5.8		40	15.625						0			
22/11/2019	9	7.346	7.29		200	2.08				40	15.625							4.82	5.74	
23/11/2019	10	7.54		2.61	200	4.16	200		1	40	15.625	3950	3250		297.4	80%		2.36	1.356	
25/11/2019	12	7.737		2.84	200	4.16				40	15.625							2.92	2.28	
26/11/2019	13	7.906	7.824		200	4.16	200			40	15.625			370						
27/11/2019	14	7.675		2.31	200	4.16				40	15.625	4100	3150							
28/11/2019	15				-	-				40	15.625			393	566.0	144%				
29/11/2019	16	7.785		2.32	200	4.16	200		1.2	40	15.625							1.444	0.724	0.24
30/11/2019	17	7.618		2.35	200	4.16				40	15.625			295.5						
2/12/2019	19	7.513			200	4.16				40	15.625									
3/12/2019	20	7.527		2.92	200	2				40	15.625									

4 (1/4 στοιχ και srt=40 days)																				
Ημερομηνία	Ημέρα περιόδων	pH	pH υπερκειμένου	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικός (mg/L)	Δόση οξικός (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	όξινο ανθρακικό κάλιο (ml)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SRT (days)	Τροφοδοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD (mg/L)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	O ₂ (mg/L)	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	θειούχα (mg/L)
4/12/2019	21	7.535		2.26	200	2	200		1.2	40	15.625	3200	2800	686				1.808	1.914	0.006
5/12/2019	22	7.795			-	-				40	7.5									
6/12/2019	23	-			-	-				40	7.5									
7/12/2019	24	7.742		2.34	200	2				40	7.5			529						
8/12/2019	25	-			200	2				40	7.5									
9/12/2019	26	7.767		2.35	200	2				40	7.5									
10/12/2019	27	7.665		2.21	200	2	200		2.2	40	7.5	3200	2300	924	442.6	48%		8.58	10.14	0.013
11/12/2019	28	7.728			-	-				40	7.5									
12/12/2019	29	7.565		2.45	-	-				40	7.5			793						

ΑΥΤΟΚΑΥΣΤΟ (1/4 στοιχ και srt=40 days)																				
Ημερομηνία	Ημέρα περιόδων	pH	pH υπερκειμένου	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικός (mg/L)	Δόση οξικός (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	όξινο ανθρακικό κάλιο (ml)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SRT (days)	Τροφοδοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD (mg/L)	COD VFAs (mg/L)	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	θειούχα (mg/L)		
29/11/2019	16	7.91			200	4.16	200		1	40	15.625					0.248	-	0.0146		
30/11/2019	17	7.47		2.44	200	4.16				40	15.625			178						
2/12/2019	19	7.35			200	4.16				40	15.625									
3/12/2019	20	7.48		2.81	200	2				40	7.5									
4/12/2019	21	7.33		2.68	200	2	200		1	40	7.5	3450	2850	1100	503.8	3.04	3.18	0.084		
5/12/2019	22	7.35			-	-				40	7.5									
7/12/2019	24	7.41		2.4	200	2				40	7.5			494						
9/12/2019	26	7.29		1.586	200	2				40	7.5									
10/12/2019	27	7.29		1.404	200	2	200		1.2	40	7.5	4150	3150	635		10.58	11.54	0.015		

ΑΥΤΟΚΑΥΣΤΟ (1/4 στοιχ και srt=40 days)																		
Ημερομηνία	Ημέρα πειραμάτων	pH	pH υπερκειμένου	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικό (mg/L)	Δόση οξικό (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	όξινο ανθρακικό κάλιο (ml)	Na ₂ C O ₃ (ml)	SRT (day s)	Τροφοδοσία (ml)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD (mg/L)	COD VFA s (mg/L)	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	θειούχα (mg/L)
11/12/2019	28	7.46			-	-				40	7.5							
12/12/2019	29	7.49			-	-				40	7.5			424				

7.3.2 Δεύτερη περίοδος λειτουργίας

1 (CONTROL, srt=40 days)																									
Ημερομηνία	Ημέρα πειράματος	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικό υπερχ (mg/L)	Δόση οξικό (mg/L)	Δόση οξικό (ml)	SR T (d)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	VSS/TSS (%)	TSS ₀ (mg/L)	VSS ₀ (mg/L)	CO D (mg/L)	ACO Din (mg)	ACOD αντ (mg)	ACOD _α πομ (mg)	biogas (mL)	biogas/ gCOD _α πομ	bioga s/ gCO Din	οργ. Φόρτωση (kg CODi n/ kgVS S-d)	VFA s (COD mg/L)	% VF As	θειούχα (mg/L)	
17/12/2019	34	8.085	21.2	1.99	300	100	1.00	40	2750.00	2100.00	76%	1100	820	568	80	-45.9	125.9	10	79.43	125.00	0.063				
18/12/2019	35							40																	
19/12/2019	36	7.915	22.6	1.829	300	100	1.00	40				590	400	400	80	-50.4	130.40	14	107.36	175.00	0.063	318.718	80%	0.82	
21/12/2019	38	7.915	19.6	-	300	100	1.00	40				550	490	308	80	-27.6	107.6	11	102.23	137.50	0.063	206.302	67%		
24/12/2019	41	8.035	20					40						177	80	-39.3	119.3	17	142.50	212.50	0.063				
26/12/2019	43	8.2	15.8					40						80				-	-	-	0.063				
28/12/2019	45	8.385	14.5		300	100	1.00	40						230	80	15.9	64.1	4	62.40	50.00	0.063	76.19684106	33%		
31/12/2019	48	7.955	15.1		300	100	1.00	40						232	80	0.6	79.4	-	-	-	0.063	219.1493165	94%		
2/1/2020	50	8.02	16.5	1.448	300	100	1.00	40	2250	1650	73%	220	180	276	80	13.2	66.8	9	134.73	112.50	0.081				
4/1/2020	52	8.03	14.2		300	100	1.00	40						80				-			0.081				
7/1/2020	55	7.898	12.3		300	100	1.00	40				370	320	218	80	-17.4	97.4	1	10.27	12.50	0.081				
9/1/2020	57	7.814	14.1		300	100	1.00	40	2350	2150	91%	220	160	254	80	10.8	69.2	-	-	-	0.062	191.5028055	75%		
11/1/2020	59	7.753	12.7		300	100	1.00	40				320	220		80			-			0.062				
14/1/2020	62	7.815	16.6		300	100	1.00	40				340	260	227.6	80	5.4	74.6	6	80.43	75.00	0.062				
16/1/2020	64	8.066	18.5	1.351	300	100	1.00	40	1500	1000	67%	180	100	227.6	80	-13.32	93.32	7	75.01	87.50	0.133	177.6866454	78%	2.18	
18/1/2020	66	7.98	15.8		300	100	1.00	40				200	130		80	-13.32	93.32	-	-	-	0.133				
21/1/2020	69	7.771	17.4		300	100	1.00	40				430	320	310	80	24.72	85.28	2	23.45	18.18	0.122				
22/1/2020	70				150	50	0.50	40							15										
23/1/2020	71	7.652	16.2	1.449	300	100	1.00	40	1550	1250	81%	240	170	371	80	18.3	76.7	5	65.19	52.63	0.127	245.710552	66%		
24/1/2020	72				150	50	0.50	40							15										
25/1/2020	73	7.694	17.8		300	100	1.00	40						80	18.3	76.7	2	26.08	25.00	0.127					
28/1/2020	76	7.625	17.8		300	100	1.00	40				270	200	430	80	17.7	77.3	5	64.68	62.50	0.127	326.7394222	76%		
1/2/2020	80	7.784	17.9	1.487	300	100	1.00	40	1150	800	70%	170	100	376	80	-16.2	141.2	9	63.74	112.50	0.198				2.86

1 (CONTROL, srt=40 days)																								
Ημερομηνία	Ημέρα παρρηότιον	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικού υπεροξειδίου (mg/L)	Δόση οξικού οξέος (mg/L)	Δόση οξικού οξέος (ml)	SR T (d)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	VSS/TSS (%)	TSS _υ (mg/L)	VSS _υ (mg/L)	CO D (mg/L)	ACO Din (mg)	ACOD αντ (mg)	ACOD _α πομ (mg)	biogas(mL)	biogas/ gCOD _α πομ	bioga s/ gCO Din	οργ. Φόρτιση (kg CODi n/ kgVS S-d)	VFAs (COD mg/L)	% VF As	Θειο ύδα (mg/L)
6/2/2020	85	7.444	19.5		450	150	1.50	40	1350	1150	85%	280	180	357	95	-5.7	100.7	20	198.61	210.53	0.159	245.5205632	69%	
8/2/2020	87	7.798	17.1		450	150	1.50	40				220	160	322	45	-10.5	55.5	6	108.11	133.33	0.065			
11/2/2020	90	7.901	16.5		300	100	1.00	40				170	120	399	80	23.1	86.9	23	264.67	287.50	0.159			
13/2/2020	92	7.908	16.8		300	100	1.00	40	1250	700	56%	300	230	360	80	-11.7	106.7	9	84.35	112.50	0.226	234.9278236	65%	
15/2/2020	94	7.936	17.8	1.667	300	100	1.00	40				230	170		80									
16/2/2020	95				150	50	0.50	40							15									
17/2/2020	96	7.795	17.2		300	100	1.00	40				160	120		80									3.77
20/2/2020	99	7.841	19.8		300	100	1.00	40	1400	1000	71%	180	130	338	80	-6.6	196.6	34	172.94	425.00	0.158		0%	
22/2/2020	101	8.034	16.8		300	100	1.00	40				200	140		80						0.158			
25/2/2020	104	7.804	19.4		300	100	1.00	40				160	90	267	80	-21.3	131.3	39	297.03	487.50	0.183			
27/2/2020	106	7.867	20.3		300	100	1.00	40	1000	700	70%	170	120	169	80	-29.4	124.4	24	192.93	300.00	0.226	78.24292158	46%	3.21
29/2/2020	108	7.798	17.9	1.632	300	100	1.00	40				190	110	169	80	0	95	12	126.32	150.00	0.226			
3/3/2020	111	8.101	18.3		300	100	1.00	40				90	40	121	80	-14.4	94.4	25	264.83	312.50	0.190			
5/3/2020	113	7.803	19.6	1.431	300	100	1.00	40	1300	800	62%	120	60	61.7	80	-17.79	112.79	23	203.92	287.50	0.198	13.62373018	22%	3.08
7/3/2020	115	7.851	18.9		300	100	1.00	40				105	75		80	-17.79	112.79	15	132.99	187.50	0.198			
10/3/2020	118	8.004	19		300	100	1.00	40				80	60	96.3	80	10.38	84.62	16	189.08	200.00	0.198			
12/3/2020	120	8.119	17.6		300	100	1.00	40	1020	800	78%	85	55		80	28.89	66.11	12	181.52	150.00	0.198	18.995		3.58
14/3/2020	122	8.186	18.7		300	100	1.00	40				90	65		80	0	95	18	189.47	225.00	0.198			
18/3/2020	126	8.208	14.4		300	100	1.00	40	720	500	69%	65	45	71.2	80	-7.53	102.53	16	156.05	200.00	0.317	8.85	12%	2.71
21/3/2020	129	8.11	15.8	1.123	300	100	1.00	40							80	-7.53	87.53	22	251.34	275.00	0.267			
26/3/2020	134	7.75	15.8		300	100	1.00	40							80	0	95	17	178.95	212.50	0.317			
31/3/2020	139	7.9			300	100	1.00	40				280		-	80	0	95	19.5	205.26	243.75	0.317			
2/4/2020	141	8.1	14.2		450	150	1.50	40				100			95	0	110	20	181.82	210.53	0.367			
4/4/2020	143				300	100	1.00	40							80	-0.96	80.96	12	148.22	150.00	0.267			
8/4/2020	147				450	150	1.50	44	560			30		68	95	-0.96	95.96	28	291.79	294.74	0.317			
10/4/2020	149	8.2	15.7		300	100	1.00	46						-	80	-0.96	95.96	12	125.05	150.00	0.317			

2 (1/2 στρογ. Κυκ στ=40 days)																																		
Ημερομηνία	Ημέρα περσμάτων	pH	T (°C)	Άγρο γύμνηρα (mS/cm)	Δόση οξείκου υπερ (mg/L)	Δόση οξείκου (mg/L)	Δόση οξείκου (ml)	Δόση Fe ²⁺ (mg/L)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SR T (days)	TS S (mg/L)	VS S (mg/L)	VSS/ TSS (%)	TSS υπερ (mg/L)	VSS υπερ (mg/L)	CO D (mg/L)	CODin (mg)	CO Dav τ (mg)	CO Dκα τ (mg)	biogas(mL)	bio gas/gC OD στρομ	bioga s/gCO Din	οργ. Φόρτιση (kg CODin/kgVSS-d)	VFA s (CO D mg/L)	% VFAs	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	Feto t (mg/L)	Fe,tot (mg Fe/g VSS)	Θασιόγα (mg/L)				
17/12/2019	34	7.869	21.40	2.24	300	100	1.00	200.000	2.000	40	3450	2550	74%	350	230	732.0	80	-10.50	90.50	3	33.15	37.50	0.052											
19/12/2019	36	7.625	22.80	2.45	300	100	1.00	200.000	2.000	40				450	210	511.0	80	66.30	146.30	7	47.85	87.50	0.052	374.911	73%	8.240	8.360			0.106				
21/12/2019	38	7.842	22.00		300	100	1.00	200.000	2.000	40				320	220	424.0	80	26.10	106.10	11	103.68	137.50	0.052	371.440	88%									
24/12/2019	41	7.782	20.50		300	100	1.00	200.000	2.000	40						366.0	80	17.40	97.40	4	41.07	50.00	0.052											
26/12/2019	43	7.892	16.60		300	100	1.00	200.000	2.500	40										-			0.052											
28/12/2019	45	7.778	15.60		300	100	1.00	200.000	2.200	40						350.0	80	-4.80	84.80	10	117.92	125.00	0.052	218.115	62%									
31/12/2019	48	7.584	15.20		300	100	1.00	200.000	2.000	40						320.0	80	-9.00	89.00	-	-		0.052	140.037	44%									
2/1/2020	50	7.348	16.10	3.18	300	100	1.00	200.000	2.200	40	5350	3050	57%	190	120	317.6	80	-0.72	80.72	2	24.78	25.00	0.044			28.200	29.000	635.000	208.197					
4/1/2020	52	7.500	14.20		300	100	1.00	200.000	2.000	40							80			-			0.044											
7/1/2020	55	7.622	12.60		300	100	1.00	200.000	2.200	40				250	170	346.0	80	8.52	71.48	-	-	-	0.044											
9/1/2020	57	7.844	14.60		300	100	1.00	200.000	2.200	40	4400	2400	55%	220	150	323.2	80	-6.84	86.84	-	-	-	0.056	204.699	63%	21.600	23.600							
11/1/2020	59	7.715	13.30		300	100	1.00	200.000	2.000	40				140	110		80			-		-	0.056											
14/1/2020	62	7.734	17.40		300	100	1.00	200.000	2.400	40				260	130	319.0	80	-1.26	81.26	3	36.92	37.50	0.056											
16/1/2020	64	7.711	18.60		300	100	1.00	200.000	2.500	40	4250	2200	52%	200	150	273.6	80	-13.62	93.62	4	42.73	50.00	0.061	191.205	70%	15.800	24.100	853.000	387.727	0.025				
18/1/2020	66	7.761	16.40		300	100	1.00	200.000	2.000	40				160	140		80	-13.62	93.62	-	-	-	0.061											
21/1/2020	69	7.913	17.50		300	100	1.00	200.000	1.800	40				170	120	354.0	80	24.12	85.88	-	-	-	0.054											
23/1/2020	71	7.693	17.20	3.25	300	100	1.00	200.000	1.800	40	4350	2250	52%	140	70	375.0	80	6.30	88.70	5	56.37	62.50	0.070	291.746052	78%	9.450	10.050			0.019				
25/1/2020	73	7.861	17.60		300	100	1.00	200.000	1.500	40							80	6.30	88.70	1	11.27	12.50	0.070											
28/1/2020	76	7.874	19.100		300	100	1.00	200.000	1.200	40				210	140	448.5	80	22.050	57.95	10	172.56	125.00	0.059	360.7382256	80%									
1/2/2020	80	7.959	18.900	3.250	300	100	1.00	200.000	1.500	40	5000	2400	48%	170	100	336.0	80	-33.750	128.75	2	15.53	25.00	0.066									0.021		
3/2/2020	82				150	50	0.50			40							15																	
6/2/2020	85	7.860	19.800		450	150	1.50	200.000	1.500	40	6800	3200	47%	140	100	339.0	95	0.900	94.10	-	#VAL UE!	#VAL UE!	0.049	190.2417569	56%									
8/2/2020	87	7.514	17.500		450	150	1.50	200.000	1.500	40				210	140	350.0	95	3.300	91.70	5	54.53	52.63	0.049											

2 (1/2 στρογ. Κυκ στ=40 days)																																		
Ημερομηνία	Ημέρα περσμάτων	pH	T (°C)	Αγρο γιμότητα (mS/cm)	Δόση οξείκου υπερ (mg/L)	Δόση οξείκου (mg/L)	Δόση οξείκου (ml)	Δόση Fe ²⁺ (mg/L)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SR T (days)	TS S (mg/L)	VS S (mg/L)	VSS/ TSS (%)	TSS υπερ (mg/L)	VSS υπερ (mg/L)	CO D (mg/L)	CODin (mg)	CO Dav τ (mg)	CO Dκα τ (mg)	biogas(m L)	bio gas/gC OD αρο μ	bioga s/gCO Din	οργ. Φόρτιση (kg CODin/kgVSS-d)	VFA s (CO D mg/L)	% VFAs	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	Feto t (mg/L)	Fe,tot (mg Fe/g VSS)	Θασιόγα (mg/L)				
11/2/2020	90	7.959	17.000		300	100	1.00	200.000	1.500	40				190	100	415.0	80	19.500	75.50	16	211.92	200.00	0.049											
13/2/2020	92	7.908	17.500		300	100	1.00	200.000	1.500	40	640	360	56%	250	150	464.0	80	14.700	80.30	4	49.81	50.00	0.044	295.5031223	64%			518.000	143.889					
15/2/2020	94	7.885	18.400	2.780	300	100	1.00	200.000	1.500	40				230	170		80	14.700	80.30	9	112.08	112.50	0.044											
17/2/2020	96	7.703	18.300		300	100	1.00	200.000	1.600	40				220	180	496.0	80	9.600	85.40	2	23.42	25.00	0.044								0.290			
20/2/2020	99	7.662	19.700		300	100	1.00	200.000	1.800	40	525	345	66%	250	180	466.0	80	9.900	89.00	13	146.07	162.50	0.039		0%	21.100	23.650				0.250			
22/2/2020	101	7.745			300	100	1.00	200.000	1.500	40				220	130		80	0.000	95.00	5	52.63	62.50	0.046											
25/2/2020	104	7.668	19.200		300	100	1.00	200.000	1.400	40				160	60	513.0	80	14.100	80.90	9	111.25	112.50	0.046			0.335	1.340							
27/2/2020	106	7.827	20.000		300	100	1.00	200.000	1.500	40	200	140	70%	160	100	464.0	80	14.700	109.70	6	54.69	75.00	0.113	297.9318348	64%	1.246	2.800				0.200			
29/2/2020	108	7.757	17.400		300	100	1.00	200.000	1.000	40				160	100	464.0	80	0.000	95.00	3	31.58	37.50	0.113											
3/3/2020	111	7.952	18.400		300	100	1.00	200.000	1.200	40				140	70	388.0	80	22.800	102.80	-	#VAL UE!	#VAL UE!	0.095											
5/3/2020	113	7.656	19.500	2.440	300	100	1.00	200.000	1.400	40	292.5	155.0	53%	180	90	374.0	80	4.200	99.20	4	40.32	50.00	0.102	272.0365415	73%	0.536	1.550	423.000	272.903		0.210			
7/3/2020	115	7.689	18.900		300	100	1.00	200.000	1.200	40				150	100		80	4.200	99.20	3	30.24	37.50	0.102											
10/3/2020	118	7.932	18.900		300	100	1.00	200.000	1.400	40				220	120	546.0	80	51.600	43.40	6	138.25	75.00	0.102											
12/3/2020	120	7.751	17.800		300	100	1.00	200.000	1.200	40	230	168	73%	220	80	480.0	80	19.800	114.80	3	26.13	37.50	0.094	303.344	63%	4.580	4.800	190.000	113.095		0.024			
14/3/2020	122	7.829	19.000		300	100	1.00	200.000	1.100	40				170	100		80	19.800	114.80	8	69.69	100.00	0.094											
18/3/2020	126	7.991	14.100		450	150	1.50	200.000	1.600	40	432	126	29%	154	91	592.0	95	33.600	61.40	16	260.59	168.42	0.126	362.088	61%	1.860	2.030				0.024			
21/3/2020	129	7.953	15.700	2.040	300	100	1.00	200.000	1.200	40							80	33.600	61.40	7	114.01	87.50	0.126											
26/3/2020	134	7.780	16.100		300	100	1.00	200.000		40				130			80	33.600	61.40	8	130.29	100.00	0.126											
31/3/2020	139	8.200			300	100	1.00	200.000		40				210		432.0	80	11.400	83.60	3	35.89	37.50	0.126											
2/4/2020	141	7.800	15.300		450	150	1.50	200.000		40				100			95	118.200	213.20															
4/4/2020	143				300	100	1.00	200.000		40							80	10.500	84.50	7	82.84	87.50	0.126											
8/4/2020	147	8.100	16.000		450	150	1.50	200.000		40	396	126	32%	110		520.0	95	15.900	79.10	11	139.06	115.79	0.126			4.200	6.060							
10/4/2020	149				300	100	1.00	200.000		40						520.0	80	15.900	79.10	6	75.85	75.00	0.126											

3 (1/2 στρώζ. Και srt=20 days)																														
Ημερομηνία	Ημέρα πειραμάτων	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξυγόνου (mg/L)	Δόση οξυγόνου (mg/L)	Δόση οξυγόνου (mg/L)	Δόση Fe ²⁺ (mg/L)	Na2CO3 (ml)	SR T (days)	TS S (mg/L)	VS S (mg/L)	VSS/TSS (%)	TSS υπερ (mg/L)	VSS υπερ (mg/L)	CO D (mg/L)	AC ODin (mg)	ACO Davr (mg)	ACO Dkar (mg)	biogas (mL)	biogas/gC Ούδαση	biogas/ gCO Din	οργ. Φόρτιση (kg CO Din/kgVSS-d)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	Fet ot (mg/L)	Fe, tot (mg Fe/g VSS)	θείο ύψ (mg/L)
14/12/2019	31													-	-	-	-	-	-	-	-	-		131	46%					
17/12/2019	34	7.78	21.00	1.85	300		1.00	200	2	20	3050	2100	69%	430	270	341	80	-27.3	107.3	5	46.60	62.50	0.063							
19/12/2019	36	7.85	22.50	3.16	300		1.00	200	2	20				200	133	388	80	14.1	65.90	2	30.35	25.00	0.063	300.592	77%	9.30	9.60			0.166
21/12/2019	38	7.69	19.80		300		1.00	200	2	20				190	100	339	80	-14.7	94.7	2	21.12	25.00	0.063	206.44	61%					
24/12/2019	41	7.62	19.20		300		1.00	200	2	20						252	80	-26.1	106.1	-	-	-	0.063							
26/12/2019	43	7.60	16.30		300		1.00	200	2.2	20										-	-	-	0.063							
28/12/2019	45	7.74	14.80		300		1.00	200	2.2	20						168.2	80	-25.14	105.14	-	-	-	0.063	95.10461337	57%					
31/12/2019	48	7.71	15.00		300		1.00	200	2.5	20						230	80	18.54	61.46	-	-	-	0.063	139.9912094	61%					
2/1/2020	50	7.41	16.30	2.48	300		1.00	200	2.2	20	3700	2200	59%	290	210	178.6	80	-15.42	95.42	-	-	-	0.063			7.58	8.26	642.00	291.82	
4/1/2020	52	7.60	14.40		300		1.00	200	2.5	20							80			-	-	-	0.061							
7/1/2020	55	7.78	12.10		300		1.00	200	2	20				150	120	230	80	15.42	64.58	-	-	-	0.061							
9/1/2020	57	7.77	13.90		300		1.00	200	2.5	20	3900	2350	60%	230	130	169.8	80	-18.06	98.06	-	-	-	0.057	87.68732365	52%	11.80	12.40			
11/1/2020	59	7.49	13.00		300		1.00	200	2	20				250	210		80			-	-	-	0.057							
14/1/2020	62	7.63	16.20		300		1.00	200	2.5	20				320	190	252	80	24.66	55.34	-	-	-	0.057							
16/1/2020	64	7.55	18.30	2.92	300		1.00	200	2.5	20	3050	2050	67%	240	190	260	80	2.4	77.6	4	51.55	50.00	0.065	187.0330997	72%	4.21	5.07	589.00	287.32	0.024
18/1/2020	66	7.79	15.90		300		1.00	200	2	20				220	140		80	2.4	77.6	-	-	-	0.065							
21/1/2020	69	8.01	17.30		300		1.00	200	2	20				190	130	393.6	80	40.08	69.92	1	14.30	12.50	0.060							
23/1/2020	71	7.81	17.40	3.11	300	100	0.50	200	1.8	20	3550	1950	55%	170	140	396	80	0.72	79.28	-	-	-	0.081	310.1919613	78%	9.55	10.05			0.018
25/1/2020	73	7.60	17.90		300	100	1.00	200	2	20							80	0.72	94.28	-	-	-	0.081							
28/1/2020	76	7.82	17.90		300	100	1.00	200	1.5	20				260	190	434	80	0	95	-	-	-	0.054	329.8476089	76%					
1/2/2020	80	7.90	18.80	2.87	300	100	1.00	200	1.6	20	3700	2200	59%	110	60	378	80	-16.8	96.8	1	10.33	12.50	0.048							0.022
3/2/2020	82				150	50	0.50			20							15													
6/2/2020	85	7.9	19.90		450	150	1.50	200	1.9	20	4450	2450	55%	70	60	442	95	19.2	75.8	-	#VALUE!	#VALU!	0.043	309.7288689	70%					

		3 (1/2 στρωζ. Και srt=20 days)																														
Ημερομηνία	Ημέρα παρμάτων	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξείκου υπεροξειδίου (mg/L)	Δόση οξείκου (mg/L)	Δόση οξείκου (ml)	Δόση Fe ²⁺ (mg/L)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SR T (days)	TS S (mg/L)	VS S (mg/L)	VSS/TSS (%)	TSS υπερ (mg/L)	VSS υπερ (mg/L)	CO D (mg/L)	AC ODi n (mg)	ACO Duvr (mg)	ACO Dκαρ (mg)	biogas (mL)	biogas/gC OΔωρομ	biogas/s/gCO Din	οργ. Φόρτιση (kg CO Din/kgV SS-d)	VFAs (COD mg/L)	% VF As	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	Fet ot (mg/L)	Fe, tot (mg Fe/g VS)	θείο ύδα (mg/L)		
		0																														
8/2/2020	87	7.64	17.00		450	150	1.50	200	1.5	20				240	170	436	95	-1.8	191.8		2	10.43	21.05	0.086								
11/2/2020	90	7.93	16.70		300	100	1.00	200	1.6	20				105	70	556	80	36	74		13	175.68	162.50	0.050								
13/2/2020	92	7.43	17.50		300	100	1.00	200	1.8	20	370.0	185.0	50%	170	120	472	80	10.8	164.2		4	24.36	50.00	0.105	365.1257761	77%		279.00	150.81			
15/2/2020	94	7.76	18.30	3.61	300	100	1.00	200	1.6	20				240	140		80	-25.2	200.2		5	24.98	62.50	0.105								
17/2/2020	96	7.59	17.10		300	100	1.00	200	1.5	20				180	125		80	0	175		4	22.86	50.00	0.105							0.056	
20/2/2020	99	7.90	19.90		300	100	1.00	200	1.6	20	790.0	420.0	53%	250	150	442	80	-9	104		4	38.46	50.00	0.025		0%	12.45	21.75				
22/2/2020	101	7.70	17.20		300	100	1.00	200	1.8	20				160	90		80	0	175		4	22.86	50.00	0.046								
25/2/2020	104	7.56	19.40		300	100	1.00	200	1.5	20				180	100	455	80	3.9	106.1		9	84.83	112.50	0.029			4.72	5.24				
27/2/2020	106	7.77	20.30		300	100	1.00	200	1	20	250.0	170.0	68%	210	160	388	80	-20.1	180.1		19	105.50	237.50	0.105	255.0374399	66%	1.64	3.64			0.025	
29/2/2020	108	7.82	17.60		300	100	1.00	200	1.5	20				160	100		80	-20.1	180.1		3	16.66	37.50	0.105								
3/3/2020	111	8.00	18.40		300	100	1.00	200	1.5	20				180	90	342	80	-13.8	93.8		-	#VALUE!	#VALUE!	0.052								
5/3/2020	113	7.65	19.40	3.14	300	100	1.00	200	1.2	20	243.3	107.5	44%	140	80	387	80	13.5	161.5		10	61.92	125.00	0.181	253.9601616	66%	1.24	1.06	483.00	449.30	0.059	
7/3/2020	115	7.71	18.90		300	100	1.00	200	1.4	20				150	100		80	0	175		4	22.86	50.00	0.181								
10/3/2020	118	7.72	18.90		300	100	1.00	200	1.2	20				110	100	515	80	38.4	71.6		5	69.83	62.50	0.114								
12/3/2020	120	7.73	17.70		300	100	1.00	200.000	1.5	20	214.0	150.0	70%	130	70	481	80	-10.2	185.2		2	10.80	25.00	0.130	317.923	66%	4.12	3.60	255.00	170.00	0.054	
14/3/2020	122	7.58	18.90		300	100	1.00	200.000	1.4	20				180	100		80	-10.2	185.2		8	43.20	100.00	0.130								
18/3/2020	126	7.88	14.20		450	150	1.50	200.000	1.2	20	204.0	114.0	56%	136	91	555	95	22.2	87.8		5	56.95	52.63	0.081	253.901	46%	5.30	5.63			0.031	
21/3/2020	129	7.83	15.70	2.18	300	100	1.00	200.000	1.6	20							80	0	110		5	45.45	62.50	0.081								
26/3/2020	134	7.75	16.00		300	100	1.00	200.000		20	180.0	105.0	58%	130			80	-73.5	169		4	23.74	50.00	0.101								
31/3/2020	139	8.10			300	100	1.00	200.000		20				140			353	80	105.9	4.1	1	243.90	12.50	0.116								
2/4/2020	141	7.70	14.20		450	150	1.50	200.000		20				60			95	-105.9	280.9			0.00	0.00	0.185								
4/4/2020	143				300	100	1.00	200.000		20							430	80	129	61	-		0.201									
8/4/2020	147				450	150	1.5	200.		20	242	820	34%	180			446	95	-4.8	120.2		1	8.32	10.53	0.16			1.0	1.9			

3 (1/2 στρωζ. και srt=20 days)																														
Ημερομηνία	Ημέρα παραμέτρων	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξείκου υπεροξειδίου (mg/L)	Δόση οξείκου υπεροξειδίου (mg/L)	Δόση οξείκου υπεροξειδίου (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SR T (days)	TS S (mg/L)	VS S (mg/L)	VSS/TSS (%)	TSS υπερ (mg/L)	VSS υπερ (mg/L)	CO D (mg/L)	AC ODin (mg)	ACO Davr (mg)	ACO Dκατ (mg)	biogas (mL)	biogas/gC ODαζουρ	biogas / gCO Din	οργ. Φόρτιση (kg CO Din/kgVSS-d)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	Fet ot (mg/L)	Fe, tot (mg Fe/g VS)	θείο ύδα (mg/L)
20						0	000				0											9			0	0				
10/4/2020	149	8.10	15.90		300	100	1.00	200.000		20						505	80	17.7	172.3	-			0.257							

4 (1/4 στρωζ και srt=40 days)																															
Ημερομηνία	Ημέρα παραμέτρων	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξείκου υπεροξειδίου (mg/L)	Δόση οξείκου υπεροξειδίου (mg/L)	Δόση οξείκου υπεροξειδίου (ml)	Δόση Fe ³⁺ (mg/L)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SR T (days)	TS S (mg/L)	VS S (mg/L)	VSS/TSS (%)	TSS υπερ (mg/L)	VSS υπερ (mg/L)	CO D (mg/L)	AC ODin (mg)	ACO Davr (mg)	ACO Dκατ (mg)	biogas (mL)	biogas/gC ODαζουρ	biogas / gCOD in	οργ. Φόρτιση (kg CO Din/kgVSS-d)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	Fet ot (mg/L)	Fe, tot (mg Fe/g VSS)	θείο ύδα (mg/L)	
15/12/2019	32															793															
17/12/2019	34	7.6269	20.0	2.52	300	1	100	2	40	3250	2250	69%	530	280	746	80	-14.1	94.1	6	63.76	75	0.06									
19/12/2019	36	7.6855	22.26	3.65	300	1	100	2	40				386	160	527	80	-65.7	145.70	4	27.45	50	0.06	374.439	71%	14.4	15.06				0.19	
21/12/2019	38	7.6244	20.0		300	1	100	2	40				240	180	845	80	95.4	-15.4	2	-	25	0.06	216.77	26%							
24/12/2019	41	7.8355	19.0		300	1	100	2.5	40						276	80	-170.7	250.7	9	35.90	112.5	0.06									
26/12/2019	43	7.6477	15.59		300	1	100	2.2	40							80		80	11	137.50	137.5	0.06									
28/12/2019	45	7.9496	14.46		300	1	100	2	40						261	80	-4.5	84.5	13	153.85	162.5	0.06	161.884264	62%							
31/12/2019	48	7.6889	14.49		300	1	100	2.2	40						212	80	-14.7	94.7	-	-	-	0.06	107.2770501	51%							
2/1/2020	50	7.4582	16.2	2.95	300	1	100	2.2	40	3300	2450	74%	220	170	2968	80	25.44	54.56	-	-	-	0.05			9.9	9.5	490	200			
4/1/2020	52	7.442	14.2		300	1	100	2.5	40							80			4	73.31	50	0.05									
7/1/2020	55	7.5892	12.22		300	1	100	2	40				240	200	3572	80	18.12	61.88	-	-	-	0.05									
9/1/2020	57	7.6111	14.1		300	1	100	2.5	40	3400	2150	63%	230	130	3452	80	-3.6	83.6	-	-	-	0.06	260.4758467	75%	27.12	28.92					
11/1/2020	59	7.4029	12.9		300	1	100	2	40				260	180		80			-	-	-	0.06									
14/1/2020	62	7.5895	16.5		300	1	100	2.5	40				200	140	352	80	2.04	77.96	-	-	-	0.06									
16/1/2020	64	7.5994	18.4	1.624	300	1	100	2	40	2950	1750	59%	240	180	334	80	-5.4	85.4	2	23.42	25	0.08	176.1645234	53%	3.69	4.02	483	276	0.025		
18/1/2020	66	7.7477	15.7		300	1	100	2	40				220	190		80	-5.4	85.4	-	-	-	0.08									
21/1/2020	69	7.8211	17.1		300	1	100	1	40				280	210	424	80	27	83	-	-	-	0.10									

4 (1/4 ερωζ και srt=40 days)																															
Ημερομηνία	Ημέρα περαιμάτων	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξείκου υπερ (mg/L)	Δόση οξείκου (mg/L)	Δόση οξείκου (ml)	Δόση Fe ²⁺ (mg/L)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SR T (days)	TS S (mg/L)	VS S (mg/L)	VSS /TSS (%)	TSS υπερ (mg/L)	VSS υπερ (mg/L)	CO D (mg/L)	AC ODIn (mg)	ACO Duvr (mg)	ACO Dcur (mg)	biogas (mL)	biogas/gC ODαζου	biogas / gCOD in	οργ. Φόρτιση (kg CO CO Din/ kgV SS-d)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	Fet ot (mg/L)	Fe _{tot} (mg Fe/g VSS)	θείο ύδα (mg/L)	
23/1/2020	71	7.701	17	2.14	300	100	1	100	1.5	40	3200	2200	69%	170	120	458	80	10.2	69.8	5	71.63	62.5	0.07	343.8888587	75%	23.7	24.8			0.022	
25/1/2020	73	7.694	7.8		300	100	1	100	2	40							80	-137.4	217.4			0.00	0	0.07							
28/1/2020	76	7.484	7.6		300	100	1	100	1.1	40				200	160	465	80	2.1	77.9	8	102.70	100	0.07	375.0856756	81%						
1/2/2020	80	7.56	18.5	2.26	300	100	1	100	1.2	40	3700	2700	73%	140	120	432	80	-9.9	89.9	3	33.37	37.5	0.05							0.018	
3/2/2020	82				150	50	0.5			40							15														
6/2/2020	85	7.61	19.8		450	150	1.5	100	1.2	40	4750	2250	47%	190	110	486	95	16.2	78.8	-	#VALUE!	#VALUE!	0.07	310.4131977	64%						
8/2/2020	87	7.716	17		450	150	1.5	100	1.4	40				140	90	432	95	-16.2	111.2	2	17.99	21.05263158	0.07								
11/2/2020	90	7.499	6.8		300	100	1	100	1.2	40				250	160	562	80	39	71	9	126.76	112.5	0.07								
13/2/2020	92	7.532	17		300	100	1	100	1.4	40	4100	2950	72%	280	170	450	80	-33.6	128.6	4	31.10	50	0.05	363.9263593	81%		544	184.4067797			
15/2/2020	94	7.618	18.3	2.69	300	100	1	100	1.2	40				300	160		80	0	95	7	73.68	87.5	0.05								
17/2/2020	96	7.53	17		300	100	1	100	1.4	40				300	200	420	80	-9	89	2	22.47	25	0.05							0.031	
20/2/2020	99	7.881	19.9		300	100	1	100	1.2	40	3250	2100	65%	330	240	477	80	17.1	77.9	19	243.90	237.5	0.06			27.25					
22/2/2020	101	7.429	16.9		300	100	1	100	1.4	40				280	100		80	17.1	77.9	5	64.18	62.5	0.08								
25/2/2020	104	7.544	19.6		300	100	1	100	1.2	40				240	140	516	80	11.7	98.3	10	101.73	125	0.08			10.92	12.04				
27/2/2020	106	7.745	20.6		300	100	1	100	1.2	40	2950	1850	63%	150	80	438	80	-23.4	103.4	4	38.68	50	0.07	295.6380333	67%	7.48	5.28			0.031	
29/2/2020	108	7.421	17.5		300	100	1	100	1.4	40				190	120		80	-23.4	103.4	2	19.34	25	0.09								
3/3/2020	111	7.814	18.6		300	100	1	100	1.2	40				230	130	401	80	-11.1	91.1	-	#VALUE!	#VALUE!	0.07								
5/3/2020	113	7.748	19.5	3.41	300	100	1	100	1.2	40	3200	1050	33%	155	75	411	80	3	77	10	129.87	125	0.15	277.1203768	67%	4.28	8.56	767	730.4761905	0.041	
7/3/2020	115	7.861	18.9		300	100	1	100	1.5	40				190	100		80	-3	83	4	48.19	50	0.15								
10/3/2020	118	7.868	18.9		300	100	1	100	1.1	40				200	110	584	80	51.9	28.1	11	391.46	137.50	0.09								
12/3/2020	120	7.538	17.8		300	100	1.0	100.000	1.3	40	4060	1680	41%	150	100	535	80	-14.7	94.7	3	31.68	37.50	0.09	248.522	46%	1.55	3.12	374	222.6190476	0.031	
14/3/2020	122	7.499	18.9		300	100	1.0	100.000	1.1	40				110	65		80	-14.7	110	6	54.69	75.00	0.09								
18/3/2020	126	8.017	14.4		450	150	1.5	100.000	1	40	2260	1800	80%	170	110	626	95	27.3	98	2	20.47	21.05	0.09	347.777		4.8	9.6			0.04	

4 (1/4 ερωγ και srt=40 days)																														
Ημερομηνία	Ημέρα παραμύτων	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξείκου υπερ (mg/L)	Δόση οξείκου (mg/L)	Δόση οξείκου (ml)	Δόση Fe ²⁺ (mg/L)	Na ₂ CO ₃ (ml)	SRT (days)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	VSS/TSS (%)	TSS υπερ (mg/L)	VSS υπερ (mg/L)	CO D (mg/L)	ACO Din (mg)	ACO Duvr (mg)	ACO Dcur (mg)	biogas (mL)	biogas/gC ODαπορ	biogas / gCOD in	οργ. Φόρτιση (kg CO CO Din/ kgVSS-d)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	Fe (II) (mg/L)	Fe (III) (mg/L)	Fet ot (mg/L)	Fe _{tot} (mg Fe/g VSS)	Θειο ύγα (mg/L)
21/3/2020	129	7.862	15.6	3.01	300	100	1.00	100.000	1.2	40							80	27.3	83	6	72.55	75.00	0.09							
25/3/2020	133				150	50	0.50			40	1500	900					15													
26/3/2020	134	7.9	16.1		300	100	1.00	100.000		40				120			80	-72.9	183	2	10.93	25.00	0.18							
28/3/2020	136				300	100	1.00	100.000		40				260		383	80	-72.9	168	-			0.18							
31/3/2020	139	7.8			300	100	1.00	100.000		40				150		425	80	12.6	97	2	20.53	25.00	0.18							
2/4/2020	141	7.8	14.3		450	150	1.50	100.000		40				100			95	12.6	82		0.00	0.00	0.18							
4/4/2020	143				300	100	1.00	100.000		40						527	80	30.6	64	8	124.22	100.00	0.18							
8/4/2020	147				450	150	1.50	100.000		40	2260	960	42%	90		541	95	4.2	121	-			0.16			0.51	0.806			
10/4/2020	149	8	16.1		300	100	1.00	100.000		40						522	80	-5.7	101	1	9.93	12.50	0.16							

5 CONTROL (srt=20 days)																														
Ημερομηνία	Ημέρα παραμύτων	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξείκου υπερ (mg/L)	Δόση οξείκου (mg/L)	Δόση οξείκου (ml)	SRT (days)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	VSS/TSS (%)	TSS _{υπ} (mg/L)	VSS _{υπ} (mg/L)	CO D (mg/L)	ACO Din (mg)	ACO Duvr (mg)	ACO Dcur (mg)	biogas (mL)	biogas/gC ODαπορ	biogas / gCO Din	οργ. Φόρτιση (kg CODi n/ kgVSS-d)	VFAs (COD mg/L)	% VFAs	Θειο ύγα (mg/L)						
17/12/2019	34	τοποθέτηση						20																						
19/12/2019	36	7.19	24.1	1.442	300		1	20	2900	2300	79%	786	600	120	80	36	44.00	0	0	0	0.06	84.022	70%	2.98						
21/12/2019	38	7.44	21.9		300		1	20				670	570	144	80	7.2	72.8	12	164.8351648	150	0.06	122.08	85%							
24/12/2019	41	7.50	21.3					20						228	80	25.2	54.8	12	218.9781022	150	0.06									
26/12/2019	43	7.90	17.9					20							80	0	-	7	-	-	0.06									
28/12/2019	45	8.00	16.5		300		1	20						170	80	-17.4	97.4	6	61.60164271	75	0.06	117.0331483	69%							
31/12/2019	48	7.75	16.4		300		1	20						207.6	80	11.28	68.72	2	29.10360885	25	0.06	139.5255258	67%							
2/1/2020	50	7.99	16.4	1.819	300		1	20	1900	1350	71%	560	500	248.4	80	12.24	67.76	16	236.1275089	200	0.10									
4/1/2020	52	7.80	16.2		300		1	20							80			7	103.3057851	87.5	0.10									
7/1/2020	55	8.12	13.1		300		1	20				240	190	336.8	80	101.04	-21.04	8	-	100	0.10									
9/1/2020	57	7.71	15.8		300		1	20	1650	1350	82%	360	260	313.2	80	93.96	-13.96	-			0.10	228.9027298	73%							
11/1/2020	59	7.56	14		300		1	20				330	250		80			-	-	-	0.10									
14/1/2020	62	7.79	19.2		300		1	20				350	260	263	80	-15.06	95.06	23	241.9524511	287.5	0.10									
16/1/2020	64	8.15	20.2	1.182	300		1	20	1200	700	58%	250	200	222	80	-12.3	92.3	22	238.3531961	275	0.19	128.5609243	58%	7.85						
18/1/2020	66	7.88	17.2		300		1	20				240	200		80	-12.3	92.3	3	32.50270856	37.5	0.19									
21/1/2020	69	7.96	18.5		300		1	20				390	290	280.4	80	17.52	92.48	15	162.1972318	187.5	0.17									
23/1/2020	71	7.77	19.1	1.268	300	100	1	20	1050	800	76%	200	150	268	80	-3.72	98.72	14	141.815235	175	0.20	191.67	72%	7.8						

5 CONTROL (srt=20 days)																								
Ημερομηνία	Ημέρα παραστάσεων	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Δόση οξικού υπερί(mg/L)	Δόση οξικού ού(mg/L)	Δόση οξικού ού (ml)	SRT (days)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	VSS/TSS (%)	TSS _{σπ} (mg/L)	VSS _{σπ} (mg/L)	CO D (mg/L)	ACO Din (mg)	ACOD αντ (mg)	ACOD _{απορ} (mg)	biogas(mL)	biogas/gCOD απορ	bioga s/ gCO Din	οργ. Φόρτιση (kg CODi n/ kgVS S-d)	VFAs (COD mg/L)	% VF As	Θετιού γα (mg/L)
25/1/2020	73	7.73	19.2		300	100	1	20							80	-3.72	98.72	11	111.4262561	137.5	0.20			
28/1/2020	76	7.84	20.2		300	100	1	20				180	150	282	80	4.2	75.8	19	250.6596306	237.5	0.17	190.55	68%	
1/2/2020	80	8.04	20.1	1.234	300	100	1	20	1150	800	70%	130	95	195	80	-26.1	121.1	12	99.09165979	150	0.20			7.1
6/2/2020	85	7.81	21.2		450	150	1.5	20	1850	1500	81%	140	100	104	80	-27.3	122.3	38	310.7113655	475	0.09	71.28	69%	
8/2/2020	87	7.90	19.8		450	150	1.5	20				150	110	83	80	-6.3	86.3	8	92.69988413	100	0.09			
11/2/2020	90	8.02	18.3		300	100	1	20				170	130	96	80	3.9	106.1	37	348.7276155	462.5	0.11			
13/2/2020	92	8.16	18.5		300	100	1	20	1500	1050	70%	90	70	114	80	5.4	74.6	25	335.1206434	312.5	0.13	61.66	54%	
15/2/2020	94	7.97	20.2	1.751	300	100	1	20				100	70		80	5.4	89.6	24	267.8571429	300	0.15			
17/2/2020	96	7.95	20.3		300	100	1	20				125	80		80	0	95	10	105.2631579	125	0.15			5.52
20/2/2020	99	8.00	19.5		300	100	1	20	1050	700	67%	140	80	139	80	7.5	72.5	32	441.3793103	400	0.19			
22/2/2020	101	8.07	16.8		300	100	1	20				150	110		80	7.5	87.5	15	171.4285714	187.5	0.23			
25/2/2020	104	7.96	19.3		300	100	1	20				115	75	184	80	13.5	66.5	20	300.7518797	250	0.19			
27/2/2020	106	7.98	20		300	100	1	20	1000	800	80%	100	70	143	80	-12.3	92.3	18	195.0162514	225	0.17	91.49	64%	4.68
29/2/2020	108	7.79	17.5	1.431	300	100	1	20				85	50		80	12.3	82.7	5	60.45949214	62.5	0.20			
3/3/2020	111	8.04	18.5		300	100	1	20				50	35	120	80	-6.9	86.9	20	230.1495972	250	0.17			
5/3/2020	113	7.89	19.7	1.219	300	100	1	20	1050	750	71%	80	45	86.8	80	-9.96	104.96	19	181.0213415	237.5	0.21	30.13	35%	3.41
7/3/2020	115	8.08	18.8		300	100	1	20				85	50		80	9.96	70.04	12	171.3306682	150	0.18			
10/3/2020	118	8.04	18.9		300	100	1	20				90	40	127	80	12.06	82.94	20	241.14	250.0	0.21			
12/3/2020	120	7.99	17.7		300	100	1.00	20	940	600	64%	85	50	111	80	-4.80	99.80		0.00	0.00	0.26	50.86	46%	4.67
14/3/2020	122	8.12	18.8		300	100	1.00	20				110	80		80	-4.80	99.80	22	220.44	275.0	0.26			
18/3/2020	126	8.20	13.9		450	150	1.50	20	680	480	71%	170	110	51.8	95	-17.76	112.76	13	115.29	136.8	0.33	45.05	87%	3.25
21/3/2020	129	8.11	15.7	1.146	300	100	1.00	20							80	-17.76	112.76	14	124.16	175.0	0.33			
26/3/2020	134	8.10	16		300	100	1.00	20				110			80			17		212.5	0.33			
28/3/2020	136				300	100	1.00	20				120		-	80			23		287.5	0.33			
31/3/2020	139	8.01			300	100	1.00	20				40		-	80			11		137.5	0.33			
2/4/2020	141	8.10	14.5		450	150	1.50	20				80			95			12		126.3	0.33			
4/4/2020	143				300	100	1.00	20						-	80			2		25.00	0.33			
8/4/2020	147				450	150	1.50	20	380	-		70		150	95	45.00	50.00	8	160.00	84.21	0.33			
10/4/2020	149	7.90	16.1		300	100	1.00	20						285	80	40.50	54.50	12	220.18	150.0	0.33			

