



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Πειραματική διερεύνηση του μηχανισμού της
βιοπροσρόφησης σωματιδιακού οργανικού υλικού σε
συστήματα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης**

**Experimental investigation of the particulate organic
matter biosorption mechanism in high - rate activated
sludge systems**

Ταξίαρχης Σέιντος

Επιβλέπων: Δανιήλ Μαμάης, Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η υλοποίηση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας αποτελεί μέρος του προγράμματος σπουδών του ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων». Το πειραματικό μέρος της εργασίας υλοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών, ΕΜΠ. Κατά την περίοδο των πειραμάτων ήταν σημαντική η συνεργασία με τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου. Ο αλληλοσεβασμός μεταξύ των διαφόρων συνεργατών του εργαστηρίου, συνέβαλε στην ομαλή διεξαγωγή των πειραμάτων και στην άμεση διαθεσιμότητα συσκευών και υλικών σε όλους. Το όφελος από το πειραματικό σκέλος της εργασίας είναι σημαντικό, καθώς αποκτήθηκε βασική εργαστηριακή εμπειρία, τόσο ως προς την κατανόηση των γενικών κανόνων ασφαλείας ενός εργαστηριακού χώρου, αλλά και σε εξειδικευμένες εργαστηριακές μεθόδους, σχετικές με τη Υγειονομική Τεχνολογία. Σε αυτό συνέβαλε η αρχική διατύπωση του αντικειμένου και η καθοδήγηση από τον επιβλέποντα κ. Δανιήλ Μαμάη, Καθηγητή και τους υπόλοιπους καθηγητές του εργαστηρίου. Εξίσου σημαντική ήταν η συμβολή του υποψήφιου διδάκτορα Γεράσιμου Φραγκισκάτου στη θεωρητική υποστήριξη αλλά και την πειραματική καθοδήγηση. Τέλος, και πέρα από τα όρια του εργαστηρίου και του προγράμματος, γενικότερα, ιδιαίτερη αξία έχει η ηθική και υλική υποστήριξη από το οικείο μου περιβάλλον, που αποτελεί το πιο σημαντικό στήριγμα για κάθε επόμενο βήμα, και τους ευχαριστώ γι' αυτό.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	i
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ – ABBREVIATION TABLE	iii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ.....	vii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ix
ABSTRACT	xi
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1. Αντικείμενο.....	1
1.2. Διάρθρωση εργασίας.....	3
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	4
2.1. Συστήματα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης HRAS.....	4
2.2. Διατάξεις συστημάτων υψηλής φόρτισης.....	5
2.3. Μηχανισμοί απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα σε συστήματα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης.....	6
2.3.1. Εσωκυτταρική αποθήκευση.....	7
2.3.2. Υδρόλυση.....	7
2.3.3. Οξείδωση.....	7
2.3.4. Καθίζηση.....	8
2.3.5. Προσρόφηση.....	8
2.4. Ποσοτικοποίηση της βιοπροσροφητικής ικανότητας – Μέθοδοι, Προηγούμενα αποτελέσματα και Παράγοντες.....	13
2.4.1. Κλαματοποίηση οργανικού άνθρακα στα λύματα.....	13
2.4.2. Πειραματικός προσδιορισμός βιοπροσροφητικής ικανότητας.....	13
2.5. Προσαρμογή αποτελεσμάτων με γνωστά μοντέλα προσρόφησης.....	28
2.6. Χημική απενεργοποίηση βιομάζας.....	28
3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	31
3.1. Συνθετικά λύματα.....	31
3.1.1. Ουσίες προς διερεύνηση – Έλεγχος διαλυτότητας.....	31
3.1.2. Παρασκευή διαλύματος.....	31
3.1.3. Μέτρηση ολικού και διαλυτού COD.....	31
3.1.4. Χαρακτηρισμός κλασμάτων COD αμύλου.....	32
3.1.5. Έλεγχος καθιζησιμότητας αμύλου.....	33
3.1.6. Βελτίωση χαρακτηριστικών καθίζησης αμύλου.....	33
3.1.7. Έλεγχος καθιζησιμότητας αμύλου σε σκεύη διαφορετικής χωρητικότητας	35
3.2. Προσροφητική ικανότητα συναρτήσει της οργανικής φόρτισης.....	36
3.2.1. Βασικά μεγέθη.....	36
3.2.2. Πειραματική διαδικασία.....	37

3.3.	Προσοφητική ικανότητα συναρτήσει του χρόνου σταθερο-ποίησης της ιλύος	
	41	
3.3.1.	Προηγούμενα αποτελέσματα	41
3.3.2.	Πειραματική διαδικασία.....	41
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	43
4.1.	Προσοφητική ικανότητα συναρτήσεις της οργανικής φόρτισης	43
4.1.1.	Αερόβιες συνθήκες.....	43
4.1.2.	Αναερόβιες συνθήκες.....	46
4.1.3.	Χημικά απενεργοποιημένη βιομάζα.....	47
4.1.4.	Σύγκριση αποτελεσμάτων	48
4.2.	Προσοφητική ικανότητα συναρτήσει του χρόνου σταθερο-ποίησης της ιλύος	
	51	
4.3.	Συζήτηση αποτελεσμάτων με βάση τη βιβλιογραφία.....	53
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	55
5.1.	Συμπεράσματα	55
5.2.	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	56
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ – ABBREVIATION TABLE

Συντομογραφία Short	Long	Ορισμός
A/B	Adsorption/Bioxidation	Προσρόφησης/Οξειδωσης
AS	Activated sludge	Ενεργός ιλύς
ASM	Activated sludge model	Μοντέλο ενεργού ιλύος
BOD	Biochemical oxygen demand	Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο
COD	Chemical oxygen demand	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο
DO	Dissolved oxygen	Διαλυμένο οξυγόνο
EPS	Extracellular polymer substance	Εξωκυτταρικά πολυμερή
F/M	Organic loading (Food/Micr)	Οργανική φόρτιση
GAC	Granular activated carbon	Κοκκώδης ενεργός άνθρακας
HiCAS	High Rate Conventional Activated Sludge	Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης
HiCS	High Rate Contact Stabilization	Σύστημα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτιση επαφής – σταθεροποίησης
HRAS	High Rate Activated Sludge	Συστήματα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης
MLSS	Mixed liquor Suspended Solids	Αιωρούμενο στερεά ανάμικτου υγρού
PAC	Powdered activated carbon	Ενεργός άνθρακας σε σκόνη
SBR	Sequencing batch reactor	Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου
SOUR	Special oxygen uptake rate	Ειδικός ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου
SS	Suspended solids	Αιωρούμενα στερεά
TOC	Total organic carbon	Ολικός οργανικός άνθρακας
TSS	Total suspended solids	Ολικά αιωρούμενα στερεά
UV	Ultraviolet	Υπεριώδης
VSS	Volatile suspended solids	Πτητικά (οργανικά) στερεά
WAS	Waste activated sludge	Περίσσεια ιλύος
WWTP	Wastewater treatment plant	Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων
ΔCOD	Biosorption capacity	Βιοπροσροφητική ικανότητα
θ	Hydraulic retention time	Υδραυλικός χρόνος παραμονής
θ_c	Solids retention time	Χρόνος παραμονής στερεών
θ_{st}	Stabilization hydraulic retention time	Υδραυλικός χρόνος παραμονής στη δεξαμενή σταθεροποίησης

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1 Τυπική διάταξη HiCAS χωρίς πρωτοβάθμια καθίζηση (Nogaj, 2015).....	5
Σχήμα 2.2 Τυπική διάταξη επαφής σταθεροποίησης (HiCS) με δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (Rahman, 2017).....	6
Σχήμα 2.3 Θέσεις προσρόφησης στους διαφόρων μεγεθών πόρους κοκκώδους ενεργού άνθρακα (Metcalf & Eddy et al., 2003).....	9
Σχήμα 2.4 Επίδραση του μεγέθους του κόκκου της βιομάζας στην απομάκρυνση COD στους 28°C (πάνω αριστερά). Ισόθερμες προσρόφησης για βιομάζα με μικρούς κόκκους σε δύο θερμοκρασίες (πάνω δεξιά). Ισόθερμες προσρόφησης για βιομάζα με μεγάλους κόκκους σε δύο θερμοκρασίες (κάτω αριστερά). Επίδραση της συγκέντρωσης της βιομάζας στη βιοπροσρόφηση για βιομάζα με μικρούς κόκκους στους 28°C (κάτω δεξιά). (Riffat and Dague, 1995).....	14
Σχήμα 2.5 Επίδραση της συγκέντρωσης COD των λυμάτων (αριστερά) και της συγκέντρωσης της βιομάζας MLSS (δεξιά) στην προσροφητική ικανότητα (Zhang et al., 2014).....	16
Σχήμα 2.6 Προσοφητική ικανότητα συναρτήσει της φόρτισης για τις δυο σειρές πειραμάτων (μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης COD λυμάτων και μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης MLSS) (αριστερά). Προσοφητική ικανότητα συναρτήσει της φόρτισης και γραμμική συσχέτιση (δεξιά) (Zhang et al., 2014).....	16
Σχήμα 2.7 Κινητικές πρώτης τάξης για την μείωση του COD μέσου βιοπροσρόφησης για το μη καθιζήσιμο κλάμα (<0.22 μm) (x), το κολλοειδές (o) και το διαλυτό κλάσμα (•) (αριστερά). Απόδοσης προσρόφησης μη καθιζήσιμου COD συναρτήσει της οργανικής φόρτισης (Guellil et al., 2001).....	17
Σχήμα 2.8 Επίδραση μεταβολής του υδραυλικού χρόνου παραμονής του συνεχούς συστήματος στα αιωρούμενα στερεά του υπερκείμενου (αριστερά) και στο κολλοειδές κλάσμα του COD (δεξιά) (Jimenez et al., 2005).....	18
Σχήμα 2.9 Σταθερά πρώτης τάξης k συναρτήσει της ταχύτητας μίξης για διαφορετικά κλάσματα COD, $\theta c = 5 d$ (Jimenez et al., 2005).....	19
Σχήμα 2.10 Επίδραση MLSS στην αποδοτικότητα απομάκρυνσης ολικού COD, διαλυτού COD και θολότητας (Zhao et al., 2000).....	19
Σχήμα 2.11 Επίδραση έντασης μίξης στην αποδοτικότητα (αριστερά) και χρόνου επαφής (δεξιά) απομάκρυνσης ολικού και διαλυτού COD (Zhao et al., 2000).....	20
Σχήμα 2.12 Μεταβολή συγκέντρωσης TOC για πείραμα ρόφησης με χρήση βιομάζας από: αναερόβιο χωνευτή (αριστερά), και πρωτοβάθμια καθίζηση (δεξιά) (Modin et al., 2015).....	21
Σχήμα 2.13 Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού (αριστερά) και διαλυτού (δεξιά) TOC για πείραμα ρόφησης με χρήση ενεργού λύος (Modin et al., 2015).....	22
Σχήμα 2.14 Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού και διαλυτού TOC για πείραμα ρόφησης με χρήση ενεργού λύος σταθεροποιημένη για χρόνους 1, 3 και 6 d (Modin et al., 2015).....	22
Σχήμα 2.15 Απομάκρυνση TSS και διαλυτού TOC με προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην κινητική πρώτης τάξης (Modin et al., 2015).....	23

Σχήμα 2.16 Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού TOC με (αριστερά) και χωρίς (δεξιά) χρήση sodium azide (οι καμπύλες απεικονίζουν την προσαρμογή κινητικής πρώτης τάξης)	23
Σχήμα 2.17: Επίδραση Α) χρόνου παραμονής στερεών, Β) συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου DO, C) υδραυλικού χρόνου παραμονής στην απόδοση απομάκρυνσης COD συστήματος HRAS και την παραγωγή EPS (Jimenez et al., 2015).....	24
Σχήμα 2.18 Συσχέτιση Α) παραγωγής EPS με την ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης διαλυτού COD, Β) απομάκρυνσης σωματιδιακού και κολλοειδούς COD με τη συγκέντρωση των EPS (Jimenez et al., 2015)	25
Σχήμα 2.19 1. Χρονική εξάρτιση της βιοπροσρόφησης για 4 φορτίσεις υπό αερόβιες συνθήκες. 2. Χρονική εξάρτιση της βιοπροσρόφησης για φόρτιση F/M=2,5 g/g υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (Αργυροπούλου, 2019).....	26
Σχήμα 2.20 Ειδική απομάκρυνση ολικού COD συναρτήσει της οργανικής φόρτισης υπό αερόβιες (3) και αναερόβιες (4) συνθήκες για διαφορετικούς χρόνους επαφής. (Αργυροπούλου, 2019).....	26
Σχήμα 2.21 Ειδική απομάκρυνση των διαφορετικών κλασμάτων COD υπό αερόβιες (5) και αναερόβιες (6) συνθήκες (Αργυροπούλου, 2019).....	27
Σχήμα 2.22 Εξάρτηση της αερόβιας απομάκρυνσης του ολικού COD (7) και του σωματιδιακού κλάσματος (8) από το χρόνο σταθεροποίησης της ιλύος, για χρόνο επαφής 15 min. (Αργυροπούλου, 2019).....	27
Σχήμα 2.23 Σύγκριση βιοπροσρόφησης σωματιδιακού κλάσματος υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες με ιλύ από τη δεξαμενή επαφής (9) και σταθεροποιημένης για 1 h για χρόνο επαφής 15 min (Αργυροπούλου, 2019).....	28
Σχήμα 2.24 Μείωση SOUR (%) για τις διάφορες συγκεντρώσεις NaN₃ με την πάροδο του χρόνου (Hamon et al., 2014).....	29
Σχήμα 2.25 Επίδραση αύξησης της συγκέντρωσης NaN₃ στο ιξώδες της ενεργού ιλύος (Hamon et al., 2014).....	30
Σχήμα 3.1 Έλεγχος διαλυτότητας συνθετικών λυμάτων	32
Σχήμα 3.2 Κλασματοποίηση COD διαλύματος αμύλου.....	32
Σχήμα 3.3 Μεταβολή COD διαλύματος λόγω καθίζησης σωματιδίων	33
Σχήμα 3.4 Κλασματοποίηση COD ομογενοποιημένου διαλύματος αμύλου.....	34
Σχήμα 3.5 Μεταβολή COD ομογενοποιημένου διαλύματος λόγω καθίζησης σωματιδίων	34
Σχήμα 3.6 Μεταβολή COD ομογενοποιημένου διαλύματος λόγω καθίζησης σωματιδίων σε δυο τύπους δοχείων	35
Σχήμα 3.7 Αναχαίτιση βιομάζας συναρτήσει της δόσης του NaN₃ (12-24 h).....	39
Σχήμα 3.8 Αναχαίτιση βιομάζας συναρτήσει του χρόνου επαφής με το NaN₃ (200, 250 & 300 mgNaN₃/gTSS).....	39
Σχήμα 4.1 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για FM = 0, 25 – 4, 0 gCOD/gVSS (αερόβιες συνθήκες).....	43
Σχήμα 4.2 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για FM = 0, 1 – 0, 5 gCOD/gTSS . (αερόβιες συνθήκες).....	44
Σχήμα 4.3 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για FM = 0, 1 – 0, 5 gCOD/gTSS (αερόβιες συνθήκες, διόρθωση οργανικής φόρτισης Αργυροπούλου (2019)).....	45

Σχήμα 4.4 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για $FM = 0,1 - 4,0 \text{ gCOD/gVSS}$ (αερόβιες συνθήκες, διόρθωση οργανικής φόρτισης (Αργυροπούλου, 2019))	45
Σχήμα 4.5 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για $FM = 0,25 - 4,0 \text{ gCOD/gVSS}$ (ελλιπώς αναερόβιες συνθήκες)	46
Σχήμα 4.6 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για $FM = 0,1 - 4,0 \text{ gCOD/gVSS}$ (αναερόβιες συνθήκες).....	47
Σχήμα 4.7 Προσοφητική ικανότητα απενεργοποιημένης βιομάζας (διορθωμένες τιμές)	48
Σχήμα 4.8 Απόδοση απομάκρυνσης σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης F/M (συγκεντρωτικό -όλα τα πειράματα)	48
Σχήμα 4.9 Συγκριτική απόδοση αερόβιας και αναερόβιας επαφής στην προσρόφηση σωματιδιακού COD	49
Σχήμα 4.10 Απόδοση απομάκρυνσης σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανική φόρτισης F/M (έμφαση σε χαμηλές φορτίσεις)	50
Σχήμα 4.11 Ανηγμένη απόδοση προσρόφησης υπό αερόβιες συνθήκες συναρτήσει της οργανικής φόρτισης.....	50
Σχήμα 4.12 Απόδοση απομάκρυνσης σωματιδιακού COD συναρτήσει του χρόνου σταθεροποίησης για $FM = 0,1 - 0,5 \text{ gCOD/gTSS}$	51
Σχήμα 4.13 Απόδοση απομάκρυνσης σωματιδιακού COD συναρτήσει της οργανικής φόρτισης ($FM = 0,1 - 0,5 \text{ gCOD/gTSS}$) για $\theta_{st} = 0,5 - 24 \text{ h}$	52
Σχήμα 4.14 Βελτίωση απόδοσης απομάκρυνσης σωματιδιακού COD συναρτήσει της οργανικής φόρτισης $FM = 0,1 - 0,5 \text{ gCOD/gTSS}$, για το βέλτιστο χρόνο σταθεροποίησης $\theta_{st} = 5 \text{ h}$	52

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Εξίσωση 2.1.....	10
Εξίσωση 2.2.....	10
Εξίσωση 2.3.....	10
Εξίσωση 2.4.....	11
Εξίσωση 2.5.....	11
Εξίσωση 2.6.....	14
Εξίσωση 2.7.....	15
Εξίσωση 2.8.....	17
Εξίσωση 2.9.....	25
Εξίσωση 2.10.....	26
Εξίσωση 3.1.....	36
Εξίσωση 3.2.....	36
Εξίσωση 3.3.....	36
Εξίσωση 3.4.....	37
Εξίσωση 3.5.....	40
Εξίσωση 3.6.....	40
Εξίσωση 3.7.....	40
Εξίσωση 4.1.....	50

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μελέτη του μηχανισμού της βιοπροσρόφησης του σωματιδιακού κλάσματος COD των λυμάτων αποτελεί κλειδί στη μοντελοποίηση και το σωστό σχεδιασμό των συστημάτων ενεργού υλός υψηλής φόρτισης HRAS, αφού σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αυτό είναι, κυρίως, το κλάσμα, που προσροφάται. Στόχος, επομένως, είναι η μεγιστοποίηση του βιοπροσροφούμενου οργανικού υλικού από τη βιομάζα αυτών των συστημάτων και, για το σκοπό αυτό, στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι παράγοντες που επιδρούν στη βιοπροσροφητική ικανότητα της βιομάζας. Οι παράγοντες που εξετάζονται είναι η οργανική φόρτιση F/M, το διαλυμένο οξυγόνο DO ο χρόνος σταθεροποίησης στις διατάξεις επαφής – σταθεροποίησης HiCS και η περίπτωση χημικά απενεργοποιημένης βιομάζας.

Πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π. με χρήση βιομάζας προερχόμενης από τη δεξαμενή επαφής πιλοτικής εγκατάστασης συστήματος HRAS, εγκατεστημένο στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας, στην Αττική. Για την προσομοίωση της επαφής της βιομάζας με το σωματιδιακό κλάσμα έγινε παρασκευή και χρήση διαλύματος αμύλου ρυζιού (πλήρως σωματιδιακό COD). Ο χρόνος επαφής των συνθετικών λυμάτων με τη βιομάζα ήταν σταθερός σε όλα τα πειράματα και ίσος με 10 min. Εξετάστηκε ένα μεγάλο εύρος οργανικών φορτίσεων $F/M = 0,1 - 4,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$, τόσο για αερόβια επαφή, όσο και για αναερόβια. Η διασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών έγινε με παροχή αζώτου $\text{N}_2 \uparrow$, πριν την επαφή για απομάκρυνση του DO από το διάλυμα αμύλου και κατά τη διάρκεια της επαφής για την αποφυγή επιφανειακού επαναερισμού. Επιπλέον, έγινε δοκιμή με χημικά απενεργοποιημένη βιομάζα (sodium azide), ώστε να εξεταστεί, σε συνδυασμό με τα αναερόβια πειράματα, η πιθανή βιολογική υπόσταση του μηχανισμού. Για το εύρος οργανικών φορτίσεων, που αντιστοιχούν σε φορτίσεις συνεχών συστημάτων HRAS, δηλαδή $F/M = 0,1 - 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$, έγινε, επιπλέον, διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου σταθεροποίησης, που αποσκοπεί στη βελτιστοποίηση λειτουργίας των συστημάτων υψηλής φόρτισης επαφής – σταθεροποίησης HiCS. Εξετάστηκαν διάφορες τιμές του χρόνου σταθεροποίησης με εύρος $\theta_{st} = 0,5 - 24 \text{ h}$, με σκοπό τον προσδιορισμό του βέλτιστου, δηλαδή εκείνου για τον οποίο η βιοπροσροφητική ικανότητα αυξάνεται περισσότερο σε σχέση με της μη σταθεροποιημένης βιομάζας, για όλες τις φορτίσεις που εξετάστηκαν.

Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων φανέρωσε τη βιολογική συνιστώσα του μηχανισμού της βιοπροσρόφησης σωματιδιακού οργανικού υλικού, αφού μεταβολή των συνθηκών DO και χημική απενεργοποίηση της βιομάζας οδήγησαν σε διαφορετική απόδοση με μικρότερη βιοπροσροφητική ικανότητα για αναερόβιες συνθήκες έως και κατά 39% και, πρακτικά, μηδενική απόκριση όταν ήταν απενεργοποιημένη. Προσδιορίστηκε, επίσης, η μέγιστη βιοπροσροφητική ικανότητα της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε (χωρίς σταθεροποίηση για αερόβιες συνθήκες) ($\Delta\text{COD} = 600 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$) και η οργανική φόρτιση, για την οποία προκύπτει αυτή ($F/M = 2 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$) (κορεσμός βιομάζας). Τέλος, προσδιορίστηκε ο βέλτιστος χρόνος σταθεροποίησης, και πάλι για την υπό εξέταση βιομάζα ($\theta_{st} = 5 \text{ h}$), ενώ η μέγιστη βελτίωση γι' αυτόν το χρόνο και φόρτιση $F/M = 0,1 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ ήταν 65%.

ABSTRACT

Studying and understanding the biosorption mechanism of the particulate fraction of the wastewater COD is the key in modelling and proper design of High Rate Activated Sludge systems, also known as HRAS. This is suggested by previous literature, reporting, that particulate COD is the main fraction being sorbed on the activated sludge flocs. Thus, maximization of the biosorbed organic matter is of great importance and, to this end, the present thesis investigates the main parameters, affecting the biosorption capacity. Parameters under investigation are the organic loading F/M, dissolved oxygen DO concentration, stabilization hydraulic retention time θ_{st} of Contact – Stabilization processes (HiCS) and the case of chemically inhibited biomass.

HRAS systems are defined according to three parameters: hydraulic retention time (θ), solids retention time (θ_c) and organic loading F/M. Such systems can be designed as carbon oxidation systems, just like conventional activated sludge (CAS), and be able to maintain the minimum secondary effluent quality (Jimenez et al., 2015). Alternately, they can achieve maximum carbon redirection by decreasing θ , when used as A system in A/B (Adsorption/Biooxidation) processes (Jimenez et al., 2015). Though HRAS configuration can be similar to CAS (HiCAS), an alternate process has been developed. High rate Contact – Stabilization (HiCS) system's difference is the addition of an extra stage for return activated sludge (RAS) aeration (stabilization tank). The most significant difference between classic adsorption models and adsorption in a HRAS system is the nature of the adsorbent. In these models the adsorbent is inorganic (e.g activated carbon), in contrast to HRAS systems, in which it is the organic biomass. Because of the nature of the adsorbent in HRAS. Many researchers report, that mainly slowly biodegradable organic matter is being sorbed onto the cell surface by extracellular polymer substance (EPS) (Guellil et al., 2001; Jimenez et al., 2005). Some researchers characterize it as physical – chemical process, depending on electrostatic and hydrophobic interaction (Guellil et al., 2001), while others suggest that metabolic processes are also present (Xiao et al., 2011).

In the literature, biosorption capacity for total COD is calculated by equations like the following, proposed by Tan and Chua (1997):

$$CAC = \frac{\text{Theoretical COD} - \text{Supernatant COD}}{MLSS}$$

Equation 1

where:

- Supernatant COD, COD in the supernatant after contact and sedimentation
- Theoretical COD,

$$COD_{t=0} = \frac{COD_i * V_i + COD_r * V_r}{V_i + V_r}$$

Equation 2

and:

- COD_i , COD in wastewater supernatant

- COD_r , COD of RAS
- V_i , wastewater volumetric flowrate
- V_r , RAS volumetric flowrate

They calculated biosorption capacity, using upstream (loaded with particles) and downstream (loaded particles were consumed – similar to stabilization) activated sludge of the bioreactor operating for: $\theta = 7,5$ h, $\theta_c = 5$ d. The range of the capacity is 23,2 – 99,6 mg_{COD}/g_{MLSS} , while higher values refer to the downstream activated sludge. Zhang et al. (2014) calculated the biosorption capacity of 24 h stabilized activated sludge and indicated the impact of organic loading, since capacity, increased in the range of 100 – 170 mg_{COD}/g_{TSS} , while the organic loading's increase was in the range of $F/M = 0,13$ – 0,27 mg_{COD}/mg_{TSS} .

Argyropoulou (2019) tested the effect of DO concentration, and reported that particulate COD is being removed even under anaerobic conditions, while other fractions don't. Jimenez et al. (2015), report that particulate COD removal efficiency drastically decreases under anaerobic conditions ($DO < 0,5$ mg/l). Stabilization time, was investigated by (Modin et al., 2015), who reported decreased capacity after 1, 3 & 6 d of stabilization and Argyropoulou (2019), who observed improved biosorption capacity of the particulate COD after 1 h of stabilization, while after 24 h stabilization the capacity deteriorated, in comparison with non-aerated biomass.

Biosorption tests were conducted, using batch reactors, at the Sanitary Engineering Laboratory, department of Civil Engineering, NTUA, using biomass cultivated in the contact tank of a HRAS pilot plant installed at Psyttalia WWTP, Attica, Greece and 100% synthetic wastewater (starch from rice solution), in order to simulate the particulate fraction of the wastewater COD. Calculation of the organic loading was done in terms of particulate COD. Contact time was kept constant and equal to 10 min. A broad range of organic loadings $F/M = 0,1$ – 4,0 g_{COD}/g_{VSS} were tested for both aerobic and anaerobic contact. Anaerobic conditions were secured by supplying gas nitrogen N_2 ↑ to the starch solution before the contact to reduce the high initial DO concentration and during the contact to ensure no surface reaeration would occur. Chemically inhibited biomass was tested (sodium azide addition) to investigate, in addition to the anaerobic tests, the possible biochemical nature of the particulate organic matter biosorption mechanism. The actual range of organic loadings of continuous HRAS system is much narrower ($F/M = 0,1$ – 0,5 g_{COD}/g_{VSS}). In this range, stabilization hydraulic retention time's effect was, also, investigated, aiming at the optimization of HiCS processes. Experiments were conducted, using activated sludge stabilized for $\theta_{st} = 0,5$ – 24 h, in order to define the optimum θ_{st} , meaning the one, that provided the maximum increase of the initial ($\theta_{st} = 0$) biosorption capacity, for every organic loading scenario.

In conclusion, experimental data revealed the biological nature of the particulate organic matter biosorption mechanism, since the alteration of DO conditions, as well as the chemical inhibition of the biomass resulted in lower biosorption capacity for the anaerobic condition by 39%, on average. As a matter of fact, inhibited biomass wasn't capable of any biosorption. Maximum biosorption capacity of this particular biomass (without stabilization) was quantified ($\Delta COD = 600$ mg_{COD}/g_{VSS}) and occurred under aerobic conditions for organic loading $F/M = 2,0$ g_{COD}/g_{VSS} , implying that this is the sorbent surface saturation loading. Optimum stabilization hydraulic retention time, for

this particular biomass, was defined ($\theta_{st} = 5$ h), while the maximum capacity improvement was 65%, resulting from the $F/M = 0,1 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ loading scenario.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Αντικείμενο

Οι ΕΕΛ αποτελούν το τελευταίο έργο του συστήματος ύδρευσης – αποχέτευσης. Η πλήρωση και υπερχειλίση των βόθρων, στα μέσα του 19^{ου} αιώνα, άρχισε να γίνεται σημαντικό πρόβλημα, ιδίως για τις πιο πυκνοκατοικημένες περιοχές. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην ανάγκη για σύνδεση όλων των τουαλετών με τον κύριο αγωγό όμβριων της πόλης. Η λύση αυτή βελτίωσε τις συνθήκες υγιεινής μέσα στις πόλεις, όμως γέννησε ένα νέο πρόβλημα, την επιφανειακή ρύπανση των υδάτινων σωμάτων. Η αραίωση των αποβλήτων στο σώμα του αποδέκτη δεν ήταν σε όλες τις περιπτώσεις αρκετή, ώστε να αποφευχθεί η ρύπανση, κι έτσι, κυρίως στις μεγάλες πόλεις, προέκυψε η ανάγκη της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων μέχρι ενός βαθμού, όπου τα χαρακτηριστικά τους είναι, τέτοια, ώστε να μπορούν να διατεθούν με ασφάλεια στον αποδέκτη. Η κατασκευή εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ξεκίνησε τουλάχιστον εκατό χρόνια πριν (τέλη 19^{ου} προς αρχές 20^{ου} αιώνα). Από τότε, έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές τεχνολογίες επεξεργασίας, σύμφωνα με τις δυνατότητες και τους περιορισμούς της κάθε εποχής αλλά και περιοχής. Χαρακτηριστικά, από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα η αυξανόμενη περιβαλλοντική ανησυχία οδήγησε σε πιο καθολικές και πιο αυστηρές απαιτήσεις για τη διάθεση των υγρών αποβλήτων. Στην πραγματικότητα, η επιστήμη και τεχνολογία γύρω από την επεξεργασία λυμάτων, έφτασε σε τέτοιο επίπεδο, που κατέστη δυνατή η απομάκρυνση όλων των ρύπων από το νερό των λυμάτων. Το κόστος για την επίτευξη αυτού, όμως, είναι τόσο υψηλό, ώστε σπάνια να δικαιολογείται. Όσον αφορά στα μεγάλα αστικά κέντρα, όπου τα ημερήσια φορτία είναι μεγάλα και οι περιβαλλοντικές απαιτήσεις για την ποιότητα της εκροής είναι αυστηρότερες, ανάλογα και με τον τύπο του αποδέκτη, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία είναι τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος. Τα συστήματα αυτά, επεξεργάζονται τα εισερχόμενα αστικά λύματα με μια σειρά συστημάτων, που αποσκοπούν στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (TSS), του βιοδιασπώμενου οργανικού φορτίου (BOD) και των παθογόνων μικροοργανισμών. Σε πολλές περιπτώσεις απαιτεί, πια, η νομοθεσία, απομάκρυνση θρεπτικών (κυρίως άζωτο N και φωσφόρος P) και άλλων βιομηχανικών αποβλήτων ή τοξικών χημικών ουσιών. Στις συνήθεις ΕΕΛ, κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, γίνεται βιολογική επεξεργασία της πρωτοβάθμιας εκροής, κυρίως μέσω της αερόβιας υδρόλυσης – οξειδωσης (μεγάλοι χρόνοι παραμονής στερεών). Στο στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας τα εισερχόμενα, πρωτοβάθμια επεξεργασμένα, λύματα έρχονται σε επαφή με τη βιομάζα που έχει αναπτυχθεί μέσα στη δεξαμενή και οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν το οργανικό φορτίο. Ο τελικός διαχωρισμός του δευτεροβάθμια επεξεργασμένου υγρού από τη βιομάζα, γίνεται κατά τη δευτεροβάθμια καθίζηση, από όπου εκρέουν τα λύματα (με κατά περίπου 85% μειωμένο φορτίο TSS και BOD), ενώ η βιομάζα επανακυκλοφορεί στο βιολογικό αντιδραστήρα. Ένα μέρος της απομακρύνεται τελείως από το σύστημα (περίσσεια), ώστε να διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες στον αντιδραστήρα. Τα όρια διάθεσης αφορούν συνήθως συγκεκριμένες τιμές που μπορούν να επιτευχθούν με τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Όπου απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία, αυτή επιτυγχάνεται μέσω της τριτοβάθμιας ή προχωρημένης επεξεργασίας, όπου μπορεί να επιτευχθεί έως και 99% μείωση των φορτίων και ποιότητα σχεδόν εφάμιλλη εκείνης του πόσιμου νερού. Το κόστος τριτοβάθμιας

επεξεργασίας μπορεί να είναι διπλάσιο της δευτεροβάθμιας και, γι' αυτό, χρησιμοποιείται μόνο σε ειδικές περιπτώσεις.

Η ιεράρχηση των αναγκών κατά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο λειτουργούν αυτές οι εγκαταστάσεις. Για παράδειγμα, η ανάγκη για σταθερά ασφαλείς συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου και θρεπτικών στην εκροή των ΕΕΛ είχε ως αποτέλεσμα η πλειοψηφία των εγκαταστάσεων να λειτουργούν με παρατεταμένο αερισμό προς οξείδωση του οργανικού φορτίου και απομάκρυνση των θρεπτικών, που δε μπορεί να συμβεί για χαμηλούς χρόνους παραμονής στερεών. Όμως, η ανάγκη για μείωση του αποτυπώματος των ΕΕΛ, οδήγησε στην ανάπτυξη των συστημάτων ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης HRAS. Ένα σύστημα HRAS λειτουργεί για πολύ μικρό υδραυλικό χρόνο θ και χρόνο παραμονής στερεών θ_c . Αυτό έχει επίδραση σε δυο διαφορετικούς τομείς. Αρχικά, μειώνεται το κόστος κατασκευής, αφού οι βιοαντιδραστήρες αναμένονται σημαντικά μικρότεροι. Αντίστοιχα, μειωμένο είναι και το κόστος αερισμού, που είναι η βασική συνιστώσα του λειτουργικού κόστους. Ταυτόχρονα, μείωση του χρόνου παραμονής στερεών σημαίνει ανάγκη για αύξηση της ποσότητας που απομακρύνεται με την περίσσεια. Το όφελος των συστημάτων HRAS γίνεται διπλό, όταν η περίσσεια ιλύς η οποία συλλέγεται από τη δεξαμενή καθίζησης, αξιοποιείται, μέσω αναερόβιας χώνευσης, προς ανάκτηση ενέργειας. Έτσι, είναι δυνατή η ενεργειακή αναβάθμιση της εγκατάστασης και, θεωρητικά, η επίτευξη της ενεργειακής ουδετερότητας.

Χάριν της υψηλής φόρτισης των HRAS, η ιλύς που συλλέγεται από την περίσσεια δεν είναι σταθεροποιημένη, όπως στους βιολογικούς αντιδραστήρες με χρόνους παραμονής π.χ. 15 – 20 d. Αυτό σημαίνει, ότι το πόσο πλούσια σε οργανικό υλικό είναι εξαρτάται από το τι έχει ενσωματωθεί στις κροκίδες της ενεργού ιλύος. Κλειδί για την ανάκτηση της ενέργειας είναι η μεγιστοποίηση του οργανικού υλικού στις κροκίδες. Ο σχεδιασμός ενός συστήματος HRAS με σκοπό τη μεγιστοποίηση της ανάκτησης οργανικού υλικού, απαιτεί τη διεξοδική μελέτη των μηχανισμών παγίδευσης του οργανικού άνθρακα στη βιομάζα. Κύριοι μηχανισμοί για το σκοπό αυτό είναι η εσωκυτταρική αποθήκευση του διαλυτού κλάσματος, και η προσρόφηση του κολλοειδούς και σωματιδιακού κλάσματος στη βιομάζα. Οι δυο αυτοί μηχανισμοί, εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους, όπως, η οργανική φόρτιση του συστήματος, ο χρόνος επαφής (υδραυλικός χρόνος παραμονής), τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου DO, και η ελεύθερη προσροφητική επιφάνεια της βιομάζας. Αντικείμενο της συγκεκριμένης Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη του μηχανισμού της προσρόφησης του σωματιδιακού κλάσματος σε ενεργό ιλύ προερχόμενη από σύστημα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης. Η στοχευμένη μελέτη του σωματιδιακού κλάσματος, επιτυγχάνεται με χρήση συνθετικών λυμάτων (σωματιδιακού COD). Η μελέτη της προσρόφησης στα συστήματα ενεργού ιλύος είναι αναγκαία, διότι υπάρχει απόκλιση στη συμπεριφορά της βιομάζας σε σχέση με τους ανόργανους προσροφητές και των λυμάτων σε σχέση με μονομοριακούς ρύπους, σύμφωνα με ότι περιγράφεται από τα κλασσικά μοντέλα προσρόφησης. Υπάρχει, επομένως, η ανάγκη για κατανόηση και μοντελοποίηση της προσροφητικής ικανότητας της βιομάζας συναρτήσει των συνθηκών κατά την ανάπτυξη της αλλά και της επαφής της με τα λύματα, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εργαλείο κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος HRAS. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση της οργανικής φόρτισης F/M, των συνθηκών διαλυμένου οξυγόνου DO, της ενεργοποιημένης ή απενεργοποιημένης βιομάζας και του χρόνου σταθεροποίησης της βιομάζας, πριν την επαφή με λύματα.

1.2.Διάρθρωση εργασίας

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη περιγραφή του αντικείμενου της παρούσας εργασίας. Φανερώνονται οι λόγοι, που οδήγησαν στην ανάπτυξη των συστημάτων HRAS κατά την εξέλιξη της υγειονομικής επιστήμης και τεχνολογίας και για το ποια είναι τα κλειδιά που οδηγούν στον επιτυχημένο σχεδιασμό μιας τέτοιας εγκατάστασης.

Στο Κεφάλαιο 2 πραγματοποιείται μια διεξοδική βιβλιογραφική ανασκόπηση, σε ό,τι έχει να κάνει με τους διαφορετικούς τύπους των συστημάτων HRAS και τους μηχανισμούς, που είναι κυρίαρχοι σε αυτά τα συστήματα. Επιπρόσθετα, γίνεται διεξοδική αναφορά σε μελέτες συναφείς με το αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Γίνεται ανασκόπηση στη μελέτη της προσρόφησης συγκριτικά με τα κλασσικά μοντέλα και, χαρακτηριστικά, περιγράφονται μελέτες, που αναφέρονται στην ποσοτικοποίηση της βιοπροσοφθητικής ικανότητας, στην κινητική της συγκεκριμένης διεργασίας, αλλά και στους παράγοντες που επηρεάζουν τόσο την ικανότητα ως απόλυτο μέγεθος, όσο και την κινητική.

Στο Κεφάλαιο 3 αναλύονται οι κατηγορίες πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και ο άμεσος σκοπός αυτών. Περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Παρουσιάζονται σύντομα αποτελέσματα σχετικά με κάποια χαρακτηριστικά των συνθετικών λυμάτων, ώστε να γίνει κατανοητός ο τρόπος, με τον οποίο επιδρούσαν στα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης. Τα αποτελέσματα χωρίζονται σε δυο ενότητες. Στην πρώτη βρίσκονται τα αποτελέσματα, που αφορούν την επίδραση της οργανικής φόρτισης (για αερόβια, αναερόβια επαφή και απενεργοποιημένη βιομάζα) στην προσροφητική ικανότητα της ενεργού ιλύος. Στη δεύτερη, βρίσκονται εκείνα, σύμφωνα με τα οποία ορίζεται ο βέλτιστος χρόνος σταθεροποίησης της ιλύος, αλλά και σε τι βελτίωση οδηγεί αυτός. Στο τέλος του κεφαλαίου, γίνεται μια συζήτηση των αποτελεσμάτων, συγκρίνοντας αυτά με αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία, που συμπεριλαμβάνεται στο Κεφάλαιο 2.

Στο Κεφάλαιο 5, γίνεται μια σύνοψη των αποτελεσμάτων και παρουσιάζονται τα γενικά, αλλά και επί μέρους συμπεράσματα από τη συγκεκριμένη εργασία. Γίνεται, τέλος, μια συζήτηση για το τι χρήζει περαιτέρω μελέτης, καθώς και τι χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη μελέτη της προσρόφησης.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

2.1. Συστήματα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης HRAS

Ο πρώτος ορισμός των συστημάτων ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης HRAS δόθηκε από τους Greelay and Dixon (1943) για επεξεργασία λυμάτων υπό φόρτιση της τάξης των $15000 - 20000 \text{ lbs}_{\text{BOD}}/\text{acre} - \text{ft}/\text{d}$ και για σύντομη περίοδο αερισμού της τάξης των 2 - 3 h. Οι ίδιοι γενίκευσαν το χαρακτηρισμό ενός συστήματος ως HRAS για φορτίσεις μεγαλύτερες από $3000 \text{ lbs}_{\text{BOD}}/\text{acre} - \text{ft}/\text{d}$. Οι Chase and Eddy (1944) αναφέρουν ως HRAS συστήματα, που λειτουργούν για σύντομο χρόνο αερισμού θ και με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό MLSS. Μετέπειτα, αναφέρονται από κάποιους ερευνητές ως HRAS συστήματα που λειτουργούν για σύντομο χρόνο αερισμού θ και χαμηλό συντελεστή επανακυκλοφορίας της ιλύος r (Setter and Edwards, 1944), ενώ από άλλους αυτά που λειτουργούν για αυξημένη ένταση αερισμού, σύντομο χρόνο αερισμού και υψηλή συγκέντρωση MLSS (Goodman, 1972) ή χαμηλό υδραυλικό χρόνο, υψηλό συντελεστή επανακυκλοφορίας της ιλύος, υψηλή οργανική φόρτιση και σχετικά χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών MLSS (Metcalf & Eddy et al., 2003). Ο χαρακτηρισμός των συστημάτων ως HRAS επικράτησε να γίνεται με βάση τον υδραυλικό χρόνο παραμονής θ , το χρόνο παραμονής στερεών θ_c και της οργανικής φόρτισης F/M .

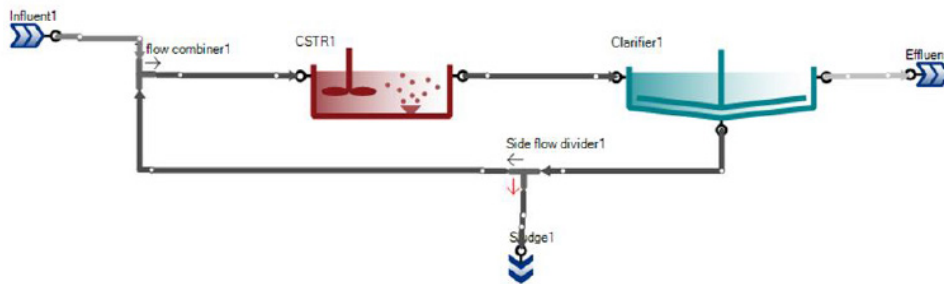
Στα συστήματα, όπου τα λύματα υπόκεινται αερισμό για λιγότερες ώρες σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα η ποιότητα της εκροής ποικίλει μεταξύ πρωτοβάθμιας εκροής και εκροής από συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (Chase and Eddy, 1944). Οι Metcalf & Eddy et al. (2003) επισημαίνουν, ότι ένα σύστημα HRAS παράγει χειρότερη ποιότητας εκροή, συγκριτικά με τα συμβατικά πλήρους μίξης ή εμβολοειδούς ροής και, ότι πρέπει να δίνεται μεγαλύτερη προσοχή - κυρίως όσον αφορά την επαρκή μίξη και τον ικανοποιητικό αερισμό - για τη διατήρηση της σταθερής λειτουργίας, εξαιτίας της υψηλής φόρτισης. Από την άλλη πλευρά, θεωρείται, ότι τέτοιου τύπου συστήματα μπορούν να σχεδιαστούν με σκοπό την οξείδωση του άνθρακα - όπως και τα συμβατικά συστήματα - και να επιτυγχάνουν τα όρια δευτεροβάθμιας εκροής (Jimenez et al., 2015). Εναλλακτικά μπορούν να σχεδιαστούν ώστε να επιτυγχάνουν μόνο προσρόφηση άνθρακα στη βιομάζα, όταν αποτελούν το πρώτο στάδιο σε συστήματα δυο σταδίων A/B (adsorption/bio-oxidation) (Jimenez et al., 2015) σε πολύ χαμηλούς χρόνους παραμονής στερεών, στα οποία το B στάδιο καλείται να απομακρύνει το άζωτο με χρήση anammox (αναερόβια οξείδωση αμμωνίου) ή μέσω νιτριδοποίησης/ απονιτριδοποίησης. Το εύρος των λειτουργικών παραμέτρων σε συστήματα HRAS ποικίλει στη βιβλιογραφία. Οι Boehnke et al. (1997)(1998) όρισαν ως HRAS το A στάδιο ενός A/B συστήματος, στο οποίο οι λειτουργικές συνθήκες ήταν: $\theta < 30 \text{ min}$, $\theta_c = 0,125 - 0,5 \text{ d}$, $F/M = 2 - 10 \text{ kg}_{\text{BOD}}/\text{kg}_{\text{VSS}}/\text{d}$. Στους Metcalf and Eddy (2003) για συστήματα υψηλής φόρτισης αναφέρονται ως τυπικές παράμετροι $\theta = 1,5 - 2 \text{ hr}$, $\theta_c = 0,5 - 2 \text{ d}$, $F/M = 1,5 - 2 \text{ kg}_{\text{BOD}}/\text{kg}_{\text{VSS}}/\text{d}$.

Τα συστήματα HRAS εκμεταλλεύονται το μέγιστο δυνατό ρυθμό ανάπτυξης της ενεργού ιλύος (για μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής), χαρακτηριστικό που, συχνά, οδηγεί σε μειωμένο όγκο βιοαντιδραστήρων και χαμηλότερο λειτουργικό κόστος (Jimenez et al., 2015). Όταν πρόκειται το HRAS σύστημα να παίζει το ρόλο A συστήματος, είναι σημαντική, μέσω της ελαχιστοποίησης των χρόνων παραμονής θ και θ_c και της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου DO , η μεγιστοποίηση της παραγόμενης περιόδου

λύος (ανακατεύθυνση του σωματιδιακού κλάσματος των εισερχόμενων λυμάτων σε αυτή) που με τη σειρά της μεγιστοποιεί την παραγωγή βιομεθανίου. Η ελαχιστοποίηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής οδηγεί σε μείωση του κατασκευαστικού και λειτουργικού κόστους, αφού απαιτούνται μικρότεροι βιολογικοί αντιδραστήρες και λιγότερος αερισμός, ενώ η μείωση του χρόνου παραμονής στερεών οδηγεί σε παραγωγή περισσότερης περίσσειας ιλύος, και άρα αύξηση της παραγωγής ενέργειας, μέσω του βιομεθανίου. Σκοπός αυτών των συστημάτων είναι η αύξηση της ενεργειακής απόδοσης των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων έως και την ουδετερότητα (Rahman, 2017).

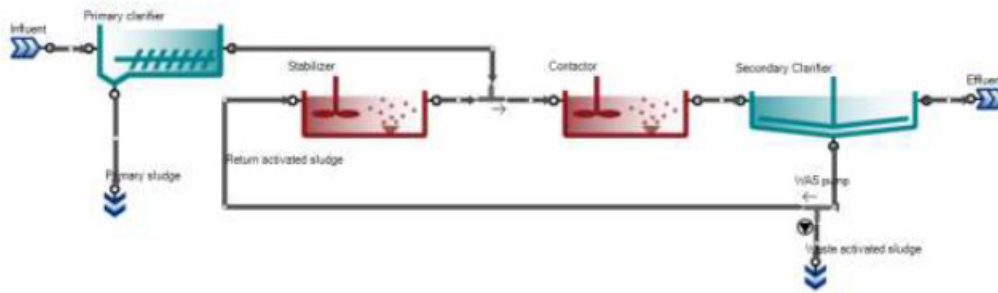
2.2. Διατάξεις συστημάτων υψηλής φόρτισης

Υψηλές οργανικές φορτίσεις έχουν εφαρμοστεί σε διάταξη συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (CAS) (βιολογικός αντιδραστήρας πλήρους μίξης ή εμβολοειδούς ροής - δεξαμενή καθίζησης) (Σχήμα 2.1). Η συγκεκριμένη διάταξη συμβολίζεται ως HiCAS.



Σχήμα 2.1 Τυπική διάταξη HiCAS χωρίς πρωτοβάθμια καθίζηση (Nogaj, 2015)

Μια παραλλαγή αυτής της διάταξης που βρίσκει εφαρμογή στα συστήματα HRAS είναι η διάταξη επαφής σταθεροποίησης (Σχήμα 2.2), στην οποία της δεξαμενής επαφής της βιομάζας με τα λύματα προηγείται μια δεξαμενή σταθεροποίησης, όπου η βιομάζα που επανακυκλοφορεί, αερίζεται (υψηλές συγκεντρώσεις DO) προς ενίσχυση της βιοπροσρόφησης και, άρα αύξηση της ποσότητας του οργανικού άνθρακα που συλλέγεται από την περίσσεια. Αυτό επιτυγχάνεται, καθώς, κατά τον αερισμό της πλούσιας σε οργανικό άνθρακα επανακυκλοφορούμενης ιλύος, πραγματοποιείται οξείδωση του προσροφημένου σωματιδιακού και κolloειδούς COD και του εσωκυτταρικά αποθηκευμένου διαλυτού COD. Επομένως, η ιλύς που στη συνέχεια έρχεται σε επαφή με τα λύματα έχει αυξημένη διαθέσιμη επιφάνεια για προσρόφηση οργανικού άνθρακα στους πόρους των κροκίδων (Rahman, 2017). Εξετάστηκε πρώτη φορά από τους Ullrich and Smith (1951), οι οποίοι την όρισαν ως μια διεργασία βιοπροσρόφησης.



Σχήμα 2.2 Τυπική διάταξη επαφής σταθεροποίησης (HiCS) με δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (Rahman, 2017)

Η επιτυχία της συγκεκριμένης διάταξης στη μείωση του κόστους, οδήγησε υπάρχοντα συμβατικά συστήματα (CAS) να τροποποιήσουν την υπάρχουσα διάταξη με έναν οικονομικό τρόπο προς αποφυγή επέκτασης (μεγέθυνσης) για την επίτευξη καλύτερης ποιότητας εκροής και αντιμετώπισης προβλημάτων διάγκωσης της ιλύος (αφρισμού) (Kraus, 1955). Προβλήματα, των HiCS συστημάτων είναι η σημαντική μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής θ και της συγκέντρωσης της βιομάζας σε περιόδους υδραυλικών αιχμών με αποτέλεσμα τη μη αποτελεσματική επεξεργασία (Alexander et al., 1980) και η πτωχή καθιζησιμότητα, λόγω της υψηλής οργανικής φόρτισης, που οδηγεί σε ανεπαρκή βιοκροκίδωση (Dague et al., 1972). Λόγω της ασταθούς απόδοσης του συστήματος εγκαταλείφθηκε και η χρήση του περιορίστηκε για την κατανόηση των κινητικών της διεργασίας για λειτουργία ως συμβατικό σύστημα και έτσι, έκτοτε, μόνο λίγα συστήματα επαφής σταθεροποίησης έχουν χρησιμοποιηθεί ως συστήματα HRAS προς αξιοποίηση του μηχανισμού σταθεροποίησης της ιλύος και μεγιστοποίησης της συλλογής οργανικού άνθρακα (Rahman, 2017).

Τιμές του χρόνου σταθεροποίησης για συστήματα HiCS στη βιβλιογραφία εντοπίζει κανείς στους Ullrich and Smith (1951) που λειτουργούν τη δεξαμενή σταθεροποίησης με $\theta_{st} = 90 \text{ min}$. Τον ίδιο χρόνο αναφέρουν και οι Dague et al. (1972). Ακόμα μεγαλύτερος χρόνος σταθεροποίησης ($\theta_{st} = 4 - 6 \text{ h}$) εφαρμόζεται από τους Alexander et al. (1980). Πιο πρόσφατα, ο Rahman (2017) μελέτησε σύστημα HiCS για ένα μεγάλο εύρος $\theta_{st} = 5 \text{ min} - 6 \text{ h}$.

2.3. Μηχανισμοί απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα σε συστήματα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης

Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα σε συστήματα υψηλής φόρτισης, όπως αυτά που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.1, συνοψίζονται στην εξωκυτταρική προσρόφηση, την εσωκυτταρική αποθήκευση, την υδρόλυση, την οξειδωση και την καθίζηση του οργανικού φορτίου (Rahman, 2017).

2.3.1.Εσωκυτταρική αποθήκευση

Η εσωκυτταρική αποθήκευση αναφέρεται στη μετατροπή του διαλυτού οργανικού κλάσματος των λυμάτων σε αδιάλυτα πολυμερή (ώστε να μπορούν να αντιμετωπίσουν την υψηλή ωσμωτική πίεση και να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη), τα οποία μπορούν οι μικροοργανισμοί να χρησιμοποιήσουν σε συνθήκες έλλειψης εξωτερικού οργανικού υποστρώματος (Majone et al., 1999; Modin et al., 2016). Η εσωκυτταρική αποθήκευση παίζει σημαντικό ρόλο και στα συμβατικά συστήματα (π.χ. υπό αναερόβιες στην ενισχυμένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου EBPR). Η αερόβια αποθήκευση που αφορά τα συστήματα HRAS έχει μελετηθεί, κυρίως σε πειράματα batch και αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR), ενώ είναι αμφιλεγόμενο το αν η εσωκυτταρική αποθήκευση έχει, τελικά, κάποια συνεισφορά στην απομάκρυνση COD σε συνεχή συστήματα (Rahman, 2017)

2.3.2.Υδρόλυση

Η υδρόλυση αφορά τη διάσπαση των μεγαλύτερων κλασμάτων σε μικρότερα, ώστε να καταστεί δυνατή η αποδόμηση τους από τους μικροοργανισμούς (Morgenroth et al., 2002). Πιο συγκεκριμένα, για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, η διαδικασία αυτή αφορά τη διαδικασία κατά την οποία αργά βιοδιασπάσιμο υλικό γίνεται διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς για ανάπτυξη (Gujer et al., 1999). Μπορεί να γίνει διάκριση δυο τύπων υδρόλυσης: α) υδρόλυση του σωματιδιακού κλάσματος που περιέχεται στα λύματα, όπως αυτά εισέρχονται σε ένα σύστημα και β) υδρόλυση του σωματιδιακού κλάσματος που παράγεται από τους μικροοργανισμούς που βρίσκονται μέσα στο σύστημα (λόγω φθοράς, διάσπαση εσωτερικά αποθηκευμένων πολυμερών κλπ.). Είναι χαρακτηριστικό ότι στο μοντέλο ASM1 (Henze et al., 1987) περιγράφεται ένας ενιαίος μηχανισμός υδρόλυσης, ενώ στο ASM3 (Gujer et al., 1999) γίνεται διαχωρισμός με βάση τις δυο περιπτώσεις που αναφέρονται παραπάνω.

2.3.3.Οξειδωση

Η οξειδωση αφορά την αερόβια αποδόμηση του ευκολοδιασπάσιμου οργανικού κλάσματος για τις ανάγκες της ανάπτυξης των ετερότροφων μικροοργανισμών (παραγωγή ενέργειας & κυτταρική σύνθεση). Είναι ο μόνος αξιόπιστος μηχανισμός απομάκρυνσης του διαλυτού κλάσματος με σκοπό την επίτευξη των ορίων δευτεροβάθμιας εκροής και εφαρμόζεται ευρέως στα κλασικά συστήματα ενεργού ιλύος (Rahman, 2017). Στα συστήματα HRAS είναι, επιθυμητή η ελαχιστοποίηση της οξειδωσης διαλυτού COD για την ανακατεύθυνση του οργανικού άνθρακα στην περίσσεια. Από την άλλη πλευρά, όμως, η μεγιστοποίηση της απομάκρυνσης του σωματιδιακού COD μέσω της προσρόφησης στην ενεργό ιλύ, έχει συνδεθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης εξωκυτταρικών πολυμερών (EPS), η οποία με τη σειρά της συνδέεται με την οξειδωση διαλυτού COD και, επομένως, δεν είναι δόκιμο να μην οξειδώνεται καθόλου οργανικός άνθρακας (Jimenez et al., 2015).

2.3.4. Καθίζηση

Η καθίζηση των αιωρούμενων στερεών (όσων από αυτά έχουν την ικανότητα καθίζησης) οδηγεί σε απομάκρυνση οργανικού φορτίου με χρήση της βαρυτικής δύναμης και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες μείωσης του φορτίου, τόσο κατά την πρωτοβάθμια, όσο και τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Η πρωτοβάθμια καθίζηση μειώνει την οργανική φόρτιση της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Η δευτεροβάθμια καθίζηση είναι σημαντική σε συστήματα HRAS, αφού εκεί λαμβάνει χώρα η επιθυμητή ανάκτηση οργανικού άνθρακα.

Η καθίζηση της ενεργού ιλύος διαχωρίζεται σε: α) διακριτή καθίζηση, β) κροκιδοκαθίζηση, γ) εμποδιζόμενη καθίζηση, και δ) συμπύκνωση. Η διακριτή καθίζηση αφορά την καθίζηση με χαρακτηριστικά, όπως θα είχε ένα μεμονωμένο σωματίδιο. Η κροκιδοκαθίζηση αναφέρεται στην κροκίδωση μεταξύ των σωματιδίων, όπου τα χαρακτηριστικά διαφοροποιούνται από αυτά της διακριτής καθίζησης. Τα σωματίδια που καθιζάνουν πιο αργά, ενώνονται με άλλα προς σχηματισμό βαρύτερων σωματιδίων με διαφορετική ταχύτητα καθίζησης. Οι δυο αυτές μορφές καθίζησης συναντώνται στις ψηλότερες στάθμες της δεξαμενής καθίζησης. Η κροκίδωση είναι σημαντική στα συστήματα HRAS, λόγω του ότι απαιτείται γρήγορη καθίζηση ώστε να επανακυκλοφορεί η περίσσεια προς εκ νέου προσρόφηση και βιοκροκίδωση στον αντιδραστήρα (Rahman, 2017). Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις MLSS εκτοπίζεται το υγρό επειδή τα σωματίδια προσπαθούν να κινηθούν μεταξύ των όποιων μεταξύ τους κενών και, έτσι μειώνεται η ταχύτητα καθίζησης. Ισχυρές διασωματιδιακές δυνάμεις κρατούν τα σωματίδια σε συγκεκριμένη θέση και καθιζάνουν ως ενιαίο στρώμα. Στο κατώτερο τμήμα της δεξαμενής καθίζησης τα σωματίδια είναι, πια, σε φυσική επαφή μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα παχύ στρώμα, το οποίο συμπιέζεται περαιτέρω μόνο εξαιτίας του υπερκείμενου βάρους των επιπλέων σωματιδίων.

2.3.5. Προσρόφηση

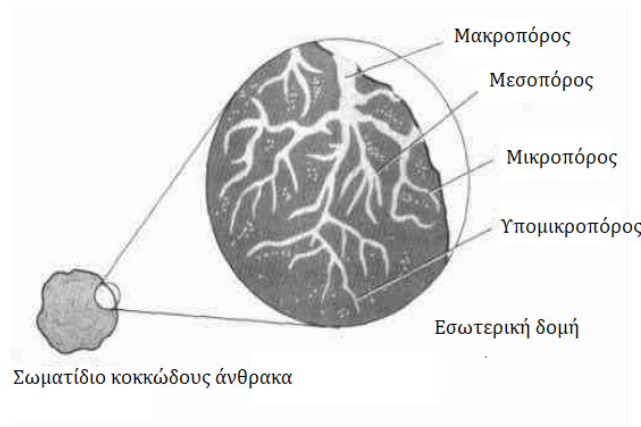
Γενικά

Σύμφωνα με τους Metcalf & Eddy (2003), προσρόφηση καλείται η διαδικασία συγκέντρωσης ουσιών, που βρίσκονται σε ένα διάλυμα, σε μια κατάλληλη διεπιφάνεια. Προσρόφημα καλείται η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή φάση στη διεπιφάνεια και προσροφητής η στερεή, υγρή, ή αέρια φάση στην οποία συγκεντρώνεται το προσρόφημα. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας περιλαμβάνει τέσσερα στάδια: τη μεταφορά της ουσίας μέσα στο υγρό (μακρομεταφορά), τη μεταφορά μέσω διάχυσης στην διεπιφάνεια υγρού/στερεού στην επιφάνεια του προσροφητή, τη μεταφορά στους πόρους και τη ρόφηση. Με τη μακρομεταφορά οδηγείται το προσρόφημα στο οριακό στρώμα που περιβάλλει τον προσροφητή, συνήθως μέσω μεταγωγής και διασποράς. Η μεταφορά στη διεπιφάνεια υγρού/στερεού αφορά τη διάχυση του προσροφήματος από το υγρό στην είσοδο των πόρων του προσροφητή. Η μεταφορά στους πόρους περιλαμβάνει τη μοριακή διάχυση μέσω του υγρού των πόρων, αλλά ή/και και την διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας των πόρων. Η μικρομεταφορά αφορά στη διάχυση του προσροφήματος διαμέσου του συστήματος μακροπόρων του στερεού προσροφητή (π.χ. ενεργός άνθρακας), στις θέσεις προσρόφησης των μικροπόρων. Η προσρόφηση

συμβαίνει και στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή, σε μακροπόρους και μεσοπόρους, όμως η επιφάνεια αυτή είναι εξαιρετικά μικρότερη από τη συνολική επιφάνεια των μικροπόρων και, γι' αυτό, θεωρείται αμελητέα (Σχήμα 2.3). Δυο σημαντικά χαρακτηριστικά του στερεού προσροφητή είναι η τεράστια αναλογία επιφάνειας προς τον όγκο A/V και η προτίμηση, λόγω χημικής έλξης, σε κάποια στοιχεία.

Επειδή η προσρόφηση περιλαμβάνει πολλά στάδια, όπως αναφέρθηκε, περιοριστικός παράγοντας είναι το πιο αργό στάδιο. Το ποιο θα είναι το πιο αργό εξαρτάται από το αν υπερτερεί η φυσική (π.χ. δυνάμεις Van der Waals) ή η χημική προσρόφηση (δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ προσροφήματος και επιφάνειας προσροφητή). Σε γενικές γραμμές, αν κυρίαρχη είναι φυσική προσρόφηση, περιοριστικός παράγοντας θα είναι κάποιο από τα στάδια μεταφοράς, μέσω διάχυσης, καθώς η φυσική προσρόφηση είναι μια γρήγορη διαδικασία. Αντίθετα, αν κυρίαρχη είναι η χημική προσρόφηση, τότε η προσρόφηση στις διαθέσιμες θέσεις είναι ο περιοριστικός παράγοντας. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης εξισώνεται με το ρυθμό εκρόφησης, τότε θεωρείται ότι επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ των δύο και, άρα, αυτή είναι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του προσροφητή (Metcalf & Eddy et al., 2003).

Η θεωρητική προσροφητική ικανότητα ενός προσροφητικού μέσου (π.χ. ενεργός άνθρακας), όσον αφορά συγκεκριμένο προσρόφημα, καθορίζεται από τις ισόθερμες καμπύλες.



Σχήμα 2.3 Θέσεις προσρόφησης στους διαφόρων μεγεθών πόρους κοκκώδους ενεργού άνθρακα (Metcalf & Eddy et al., 2003)

Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

Η ικανότητα πρόσληψης προσροφήματος από τον προσροφητή είναι συνάρτηση των χαρακτηριστικών και της συγκέντρωσης του προσροφήματος. Τα σημαντικά χαρακτηριστικά του προσροφήματος είναι: η διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, η πολικότητα και ο κορεσμός σε υδρογονάνθρακα. Γενικά, η προσροφούμενη ποσότητα εκφράζεται ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης σε σταθερή θερμοκρασία και, γι' αυτό, η τελική συνάρτηση χαρακτηρίζεται ως ισόθερμη προσρόφησης. Ο προσδιορισμός των ισόθερμων προσρόφησης γίνεται, με έκθεση συγκεκριμένης ποσότητας προσροφήματος υπό σταθερό όγκο υγρού (σταθερή συγκέντρωση προσροφήματος), σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα. Κατά κανόνα, χρησιμοποιούνται περισσότεροι από δέκα περιέκτες και ο ελάχιστος χρόνος για την επίτευξη ισορροπίας είναι επτά ημέρες, όταν χρησιμοποιείται ενεργός

άνθρακας σε σκόνη (PAC). Αποφεύγεται η χρήση κοκκώδους άνθρακα (GAC) για την ελαχιστοποίηση του απαιτούμενου χρόνου προσρόφησης (Metcalf & Eddy et al., 2003), Στο τέλος του πειράματος, μετρείται η συγκέντρωση του προσροφήματος, που έχει απομείνει στο υγρό και υπολογίζεται η ανηγμένη, ως προς τη μάζα του προσροφητή, προσροφούμενη ποσότητα:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Εξίσωση 2.1

όπου:

- q_e , ανηγμένη προσροφούμενη ποσότητα (mg προσροφήματος/g προσροφητή)
- C_o , αρχική συγκέντρωση προσροφήματος (mg/l)
- C_e , υπολοιπόμενη συγκέντρωση προσροφήματος στο υγρό (mg/l)
- V , όγκος υγρού στον αντιδραστήρα (l)
- m , μάζα προσροφητή (g)

Εξισώσεις, που χρησιμοποιούνται συχνά για να περιγράψουν πειραματικά δεδομένα, είναι αυτές που αναπτύχθηκαν από του Freundlich, Langmuir και τους Brunauer, Emmet & Teller (BET).

Ισόθερμη Freundlich

Από τις παραπάνω, η ισόθερμη του Freundlich χρησιμοποιείται συχνότερα για την περιγραφή χαρακτηριστικών προσρόφησης ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία νερού και λυμάτων (Metcalf & Eddy et al., 2003). Η εμπειρική σχέση του Freundlich (1912) περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

Εξίσωση 2.2

όπου:

- q_e , ανηγμένη προσροφούμενη ποσότητα (mg προσροφήματος/g προσροφητή)
- K_f , παράγοντας χωρητικότητας Freundlich
- (mg προσροφήματος/g ενεργού άνθρακα)(l water/mg προσροφήματος) $^{\frac{1}{n}}$
- C_e , υπολοιπόμενη συγκέντρωση προσροφήματος στο υγρό (mg/l)
- $1/n$, Παράμετρος έντασης Freundlich

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich μπορούν να υπολογιστούν, εκφράζοντας γραμμικά την Εξίσωση 2.2:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Εξίσωση 2.3

Ισόθερμη Langmuir

Η συγκεκριμένη ισόθερμη εκφράζεται από την Εξίσωση 2.4 και προέκυψε έπειτα από τις εξής υποθέσεις: α) ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή είναι συγκεκριμένος και β) η προσρόφηση είναι αμφίδρομη (εκρόφηση). Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίδιος με το ρυθμό εκρόφησης. Επιπλέον, ο ρυθμός προσρόφησης είναι ανάλογος της κινητήριας δύναμης, η οποία είναι η στιγμιαία διαφορά της προσροφημένης ποσότητας από την ποσότητα, που μπορεί να προσροφηθεί, για κάθε συγκέντρωση. Για τη συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή είναι μηδενική.

$$q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e}$$

Εξίσωση 2.4

όπου:

- q_e , ανηγμένη προσροφούμενη ποσότητα (mg προσροφήματος/g προσροφητή)
- a, b , εμπειρικές σταθερές
- C_e , υπολοιπόμενη συγκέντρωση προσροφήματος στο υγρό (mg/l)

Συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμη Langmuir δε σημαίνει απαραίτητα, ότι οι υποθέσεις ισχύουν για το υπό μελέτη σύστημα. Οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να καθοριστούν, αναδιατυπώνοντας την Εξίσωση 2.4 ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C_e$$

Εξίσωση 2.5

Προσρόφηση μειγμάτων

Στην περίπτωση των λυμάτων δε μπορεί να γίνεται αναφορά στην προσρόφηση κάποιου συστατικού, αφού πρόκειται για μείγμα οργανικών ουσιών. Σε ένα μείγμα πολλών συστατικών, συνήθως, περιορίζεται η προσροφητική ικανότητα για το κάθε ένα από αυτά, ενώ, αντίθετα, η συνολική προσροφητική ικανότητα του προσροφητή (ενεργού άνθρακα) μπορεί να αυξάνεται. Ο περιορισμός της προσροφητικής ικανότητας για την κάθε ουσία είναι αποτέλεσμα του «ανταγωνισμού» μεταξύ των ουσιών και εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων που πρόκειται να προσροφηθούν, την έλξη και τις σχετικές συγκεντρώσεις αυτών. Είναι σημαντικό, όμως, ότι οι ισόθερμες καμπύλες μπορούν να καθοριστούν για ετερογενή μείγματα, όταν η μελέτη γίνεται σε όρους συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC), διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC), χημικής απαίτησης οξυγόνου (COD), διαλυτά οργανικά αλογόνα (DOH), απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και φθορισμού (Metcalf & Eddy et al., 2003)

Σε συστήματα ενεργού ιλύος

Η ειδοποιός διαφορά μεταξύ των κλασσικών μοντέλων προσρόφησης και της προσρόφησης, όπως αυτή συμβαίνει σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης, εντοπίζεται στη διαφορετική φύση του προσροφητή. Στην πρώτη περίπτωση ο

προσοροφητής είναι ανόργανος (π.χ. ενεργός άνθρακας), ενώ στα συστήματα HRAS είναι η ίδια η βιομάζα. Η χρήση της βιομάζας ως προσροφητή είναι από μόνη της πιο συμφέρουσα, σε σχέση με τη χρήση φίλτρων άνθρακα (GAC) για την επεξεργασία, πέραν του ότι συμβάλει και στην ανάκτηση πολύτιμων αγαθών από τα λύματα (Lim et al., 2015). Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι όροι για την περιγραφή της διεργασίας όπως συμβαίνει σε ένα σύστημα ενεργού υλός, όπως για παράδειγμα βιοπροσρόφηση, βιοκροκίδωση, εμπλοκή, συσσώρευση, συσσωμάτωση (Modin et al., 2016). Διάφοροι ερευνητές, όπως π.χ. οι Modin et al. (2015), έχουν εξετάσει τη συμπεριφορά διαφορετικών τύπων υλός - πρωτοβάθμιας, αναερόβιας & αερόβιας δευτεροβάθμιας - ως προσροφητές.

Η διεργασία της προσρόφησης ονομάστηκε πρώτη φορά βιοπροσρόφηση σε σύστημα ενεργού υλός υψηλής φόρτισης HRAS με σκοπό να εκφράσει τη μεταφορά οργανικής ύλης από τα λύματα στην ενεργό ύλη και την παραμονή μέσα στις κροκίδες και βρέθηκε, ότι είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης COD σε αυτού του είδους τα συστήματα (Ullrich and Smith, 1951). Αυτό δικαιολογείται από αναφορές στη βιβλιογραφία για το ότι η προσρόφηση είναι μια διεργασία που λαμβάνει χώρα άμεσα ή πολύ γρήγορα και ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (Jimenez et al., 2005; Modin et al., 2015; Tan and Chua, 1997). Θεωρείται ως μια διεργασία, η οποία προηγείται της υδρόλυσης του κολλοειδούς κλάσματος από εξωκυτταρικά ένζυμα (Guellil et al., 2001). Οι Tsezos and Bell (1989) όρισαν τη βιοπροσρόφηση ως την πρόσληψη και συσσώρευση χημικών και σωματιδίων από τη μικροβιακή βιομάζα. Κατά τους Majone et al. (1999) στον όρο βιοπροσρόφηση περιέχονται όλοι οι μηχανισμοί απομάκρυνσης του οργανικού υποστρώματος (ρόφηση, συσσώρευση, εσωκυτταρική αποθήκευση, κυτταρική ανάπτυξη, αλλά και οξείδωση για την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων των παραπάνω μηχανισμών), εξαιτίας της δυσκολίας διάκρισης μεταξύ αυτών με απλά πειράματα βιοπροσρόφησης, όπου δε γίνεται μέτρηση των εσωκυτταρικών πολυμερών. Σε πιο πρόσφατες μελέτες, επικρατεί η γνώμη, πως ο μηχανισμός της προσρόφησης περιλαμβάνει την προσρόφηση του αργά βιοδιασπώμενου, κυρίως, COD (σωματιδιακού και κολλοειδούς κλάσματος της οργανικής ύλης) στην επιφάνεια των κυττάρων από εξωκυτταρικά πολυμερή (EPS) (Guellil et al., 2001; Jimenez et al., 2005) και χαρακτηρίστηκε ως φυσικοχημική διαδικασία από κάποιους ερευνητές, αφού, συνήθως αποδιδόταν σε ηλεκτροστατικές και υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις (Guellil et al., 2001), ενώ από άλλους (Xiao et al., 2011) ως συνδυασμός φυσικοχημικών και μεταβολικών (βιολογικών) διεργασιών. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ως ρόφηση (Modin et al., 2015) ή βιοπροσρόφηση παγίδευσης άνθρακα (CCB) (Lim et al., 2015). Στο πλαίσιο της ανάκτησης ενέργειας από τα λύματα, η βιοπροσρόφηση περιγράφεται ως φαινόμενο, κατά το οποίο η βιομάζα συγκεντρώνει τον οργανικό άνθρακα των λυμάτων με γρήγορο τρόπο (Lim et al., 2015). Οι ίδιοι ερευνητές περιλαμβάνουν στη βιοπροσρόφηση τους εξής τρεις μηχανισμούς: α) επιφανειακή ρόφηση - φυσικοχημική αλληλεπίδραση με τελική πρόσληψη άνθρακα, β) εσωκυτταρική αποθήκευση διαλυτού κλάσματος από το υγρό ή από το ήδη προσροφημένο μέρος, και γ) παγίδευση του σωματιδιακού κλάσματος στις κροκίδες της ενεργού υλός, πιθανώς αποδιδόμενη στην παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών. Ο Rahman (2017) χρησιμοποιεί τον όρο «βιοπροσρόφηση» για το συνδυασμό των μηχανισμών προσρόφησης (ή ρόφησης) και την εσωκυτταρική αποθήκευση.

2.4. Ποσοτικοποίηση της βιοπροσροφητικής ικανότητας – Μέθοδοι, Προηγούμενα αποτελέσματα και Παράγοντες

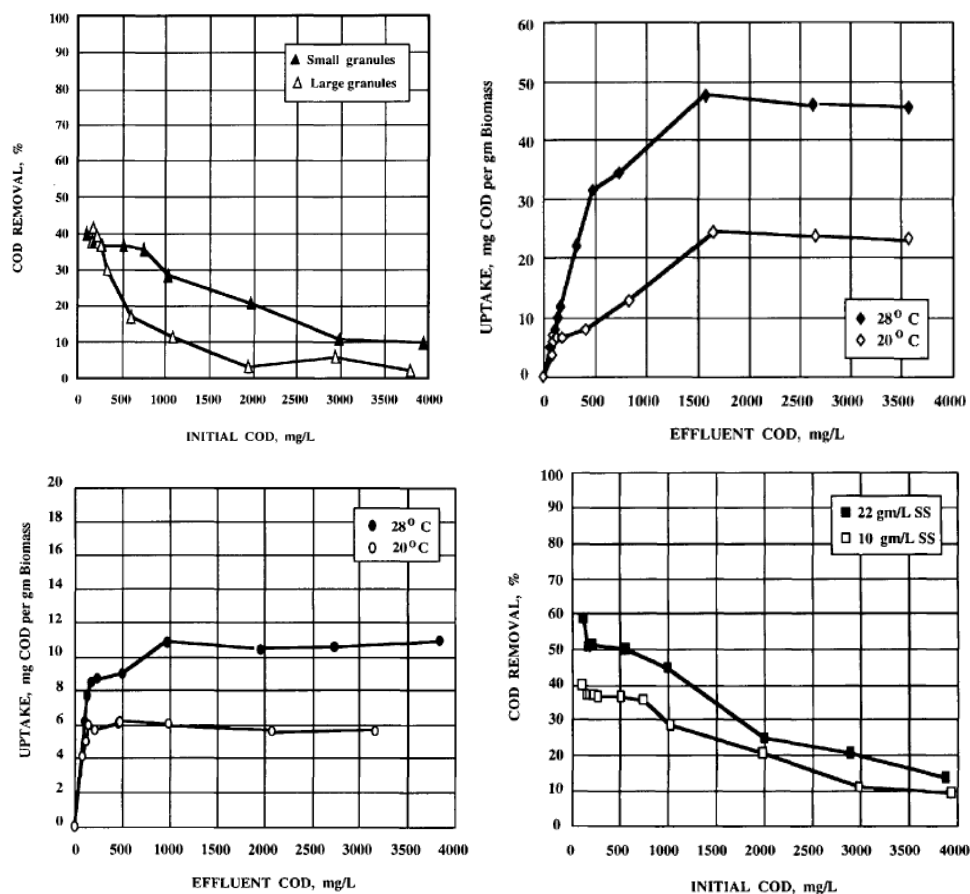
2.4.1. Κλασματοποίηση οργανικού άνθρακα στα λύματα

Για τις ανάγκες μελέτης των συγκεκριμένων συστημάτων το COD μελετάται ενιαία (Tan and Chua, 1997; Zhang et al., 2014), ενώ από άλλους ερευνητές θεωρείται ότι αποτελείται από τρία κλάσματα: το διαλυτό, που απομακρύνεται μέσω εσωκυτταρικής αποθήκευσης, σύνθεσης και οξείδωσης, και το κολλοειδές και σωματικό, που απομακρύνονται με προσρόφηση στις βιοκροκίδες του ανάμικτου υγρού (Guellil et al., 2001; Jimenez et al., 2005; La Motta et al., 2003). Οι Jimenez et al. (2005), κάνουν διάκριση σε δυο κολλοειδή κλάσματα: υψηλού και χαμηλού μοριακού βάρους. Κάποιοι ερευνητές κάνουν χρήση, κυρίως σε εργαστηριακά πειράματα, και όχι λειτουργία πιλοτικών εγκαταστάσεων χρήση συνθετικών λυμάτων με σκοπό τη μελέτη της διεργασίας εξαιτίας συγκεκριμένου κλάσματος, όπως για παράδειγμα χρήση γαλακτοματοποιημένων λιπιδίων ως διαλυτό COD, λιγότερο, όμως βιοδιασπάσιμο σε σχέση με άλλες ουσίες (Hrudey, 1981) ή χρήση μίγματος ουσιών για την τελική σύσταση των συνθετικών λυμάτων με διαφορετικά κλάσματα (Lim et al., 2015).

2.4.2. Πειραματικός προσδιορισμός βιοπροσροφητικής ικανότητας

Από τις πρώτες προσπάθειες ποσοτικοποίησης της προσροφητικής ικανότητας ήταν των Riffat and Dague (1995), οι οποίοι αναμειγνύοντας κοκκώδη βιομάζα (καλύτερα χαρακτηριστικά καθίζησης και πορώδης επιφάνεια διαθέσιμη για προσρόφηση), η παραγωγή της οποίας ευνοείται από αναερόβιο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (ASBR), και άπαχο γάλα (διαλυτό COD). Οι συνθήκες ανάπτυξης στον ASBR κατέστησε δυνατή την παραγωγή βιομάζας με πολύ χαμηλό διαλυτό COD (20 – 60 mg/l), κάτι που καθιστά τη συγκεκριμένη βιομάζα τέλειο προσροφητή, αφού η συνεισφορά στο διαλυτό COD του υποστρώματος είναι αμελητέα. Η προσροφητική ικανότητα υπολογιζόταν ως η διαφορά του υπερκείμενου COD στο υγρό, έπειτα από αναερόβια επαφή 2 min (χρόνοι έως και 30 min εξετάστηκαν) και καθίζηση 15 min, από το αρχικό COD (γάλα) που είχε προστεθεί. Χρησιμοποιήθηκαν δυο τύποι κοκκώδους βιομάζας, μικρότερου και μεγαλύτερου κόκκου. Η απομάκρυνση ήταν, γενικά, μεγαλύτερη στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε η βιομάζα με τους μικρότερους κόκκους ιδίως για μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις COD και υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό δεν είναι περίεργο αν υπολογίσει κανείς ότι για ίδια ποσότητα βιομάζας μικρότεροι κόκκοι σημαίνει περισσότεροι κόκκοι και, συνολικά, μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί βελτίωση, τόσο του ρυθμού προσρόφησης όσο και της συνολικής απόδοσης (Σχήμα 2.4). Αν ήταν επρόκειτο για φυσική προσρόφηση ο ρυθμός θα αυξανόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η συνολική πρόσληψη θα μειωνόταν. Άρα, είναι πιθανό η χημική προσρόφηση να είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός. Τέλος, φαίνεται να παίζει ρόλο και η συγκέντρωση της βιομάζας αφού αύξησή της οδηγεί σε αυξημένη βιοπροσρόφηση. Η χρήση συνθετικού διαλυτού COD δημιουργεί την ανάγκη για επιβεβαίωση των παραπάνω αποτελεσμάτων και για τα υπόλοιπα κλάσματα, που εμπεριέχονται στα αστικά λύματα. Δεδομένης της σύστασης των συνθετικών λυμάτων,

η προσροφητική ικανότητα αποδίδεται στην ικανότητα εσωτερικής αποθήκευσης της βιομάζας.



Σχήμα 2.4 Επίδραση του μεγέθους του κόκκου της βιομάζας στην απομάκρυνση COD στους 28°C (πάνω αριστερά). Ισόθερμες προσρόφησης για βιομάζα με μικρούς κόκκους σε δύο θερμοκρασίες (πάνω δεξιά). Ισόθερμες προσρόφησης για βιομάζα με μεγάλους κόκκους σε δύο θερμοκρασίες (κάτω αριστερά). Επίδραση της συγκέντρωσης της βιομάζας στη βιοπροσρόφηση για βιομάζα με μικρούς κόκκους στους 28°C (κάτω δεξιά). (Riffat and Dague, 1995)

Αργότερα, η ίδια τεχνική υιοθετήθηκε σε πειράματα με ενεργό ιλύ από συστήματα με μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στερεών θ_c (5 ημέρες). Στα πειράματα αυτά, ο μικρός χρόνος επαφής οδήγησε σε αποκλεισμό της επίδρασης της οξείδωσης, ενώ τα καλά χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας της ιλύος μεγαλύτερου χρόνου παραμονής στερεών στο να αγνοείται η ύπαρξη καθιζήσιμου σωματιδιακού κλάσματος (από τη βιομάζα) στο υπερκείμενο (και άρα η ύπαρξη οποιασδήποτε επίδρασης στην προσρόφηση) (Tan and Chua, 1997; Zhang et al., 2014).

Οι Tan and Chua (1997), πιο συγκεκριμένα, όρισαν την προσροφητική ικανότητα (CAC) μιας ιλύος σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$CAC = \frac{\text{Theoretical COD} - \text{Supernatant COD}}{\text{MLSS}}$$

Εξίσωση 2.6

όπου:

- Supernatant COD, COD στο υπερκείμενο μετα την επαφή και κάποιο χρόνο καθίζησης
- Theoretical COD,

$$\text{COD}_{t=0} = \frac{\text{COD}_i * V_i + \text{COD}_r * V_r}{V_i + V_r}$$

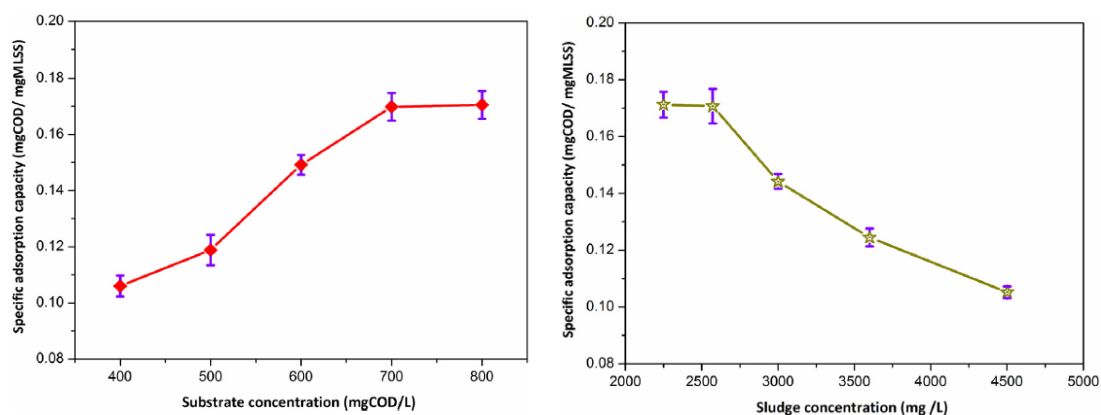
Εξίσωση 2.7

με:

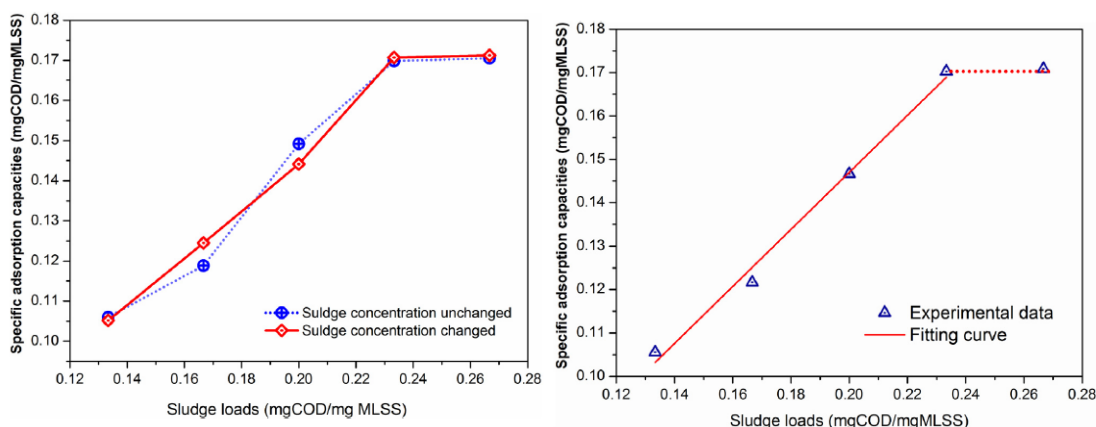
- COD_i , COD στο υπερκείμενο λυμάτων
- COD_r , COD υλύος που επανακυκλοφορεί
- V_i , παροχή λυμάτων
- V_r , παροχή ανακυκλοφορίας υλύος

Ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας, έγινε, πειραματικά, για σύντομη επαφή (1 min), αφού θεωρείται ότι η προσρόφηση γίνεται σχεδόν άμεσα, και χαμηλή οργανική φόρτιση για να διασφαλίζεται πλήρης προσρόφηση. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές υπολόγισαν την προσροφητική ικανότητα τόσο υλύος ανάντη της δεξαμενής αερισμού (φορτωμένη υλύς, λίγα κενά διαθέσιμα), όσο και κατάντη, όπου αναμενόμενα η προσροφητική ικανότητα βρέθηκε αυξημένη, λόγω του ότι η προσροφημένη ύλη έχει καταναλωθεί. Για υλύ από σύστημα που λειτουργούσε για $\theta = 7,5 \text{ h}$, $\theta_c = 5 \text{ d}$, η προσροφητική ικανότητα κυμάνθηκε στο εύρος $23,2 - 99,6 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{MLSS}}$, με το κάτω όριο να αναφέρεται στα κατάντη της δεξαμενής αερισμού.

Οι Zhang et al. (2014) χρησιμοποίησαν για τα πειράματά τους βιομάζα, η οποία προέρχονταν, αρχικά, από την αερόβια φάση οξειδωτικής τάφρου ΕΕΛ, την οποία διατηρούσαν, τροφοδοτώντας καθημερινά με νέα λύματα ($\text{COD} = 800 \pm 50 \text{ mg/l}$) σε αντιδραστήρα 20 L στο εργαστήριο. Τη στιγμή του πειράματος είχαν μεσολαβήσει 24 h από την τελευταία τροφοδοσία και η βιομάζα βρισκόταν σε ενδογενή αναπνοή. Κατά τα πειράματα προσρόφησης, η βιομάζα ($\text{MLSS} = 3000 \text{ mg/l}$) ερχόταν σε αερόβια επαφή διάρκειας 30 min, με φρέσκα λύματα. Για την επίδραση της συγκέντρωσης των λυμάτων γίναν πειράματα με αντιδραστήρες που περιείχαν σταθερά $\text{MLSS} = 3000 \text{ mg/l}$ και διαφορετική συγκέντρωση, ίσης ποσότητας, λυμάτων με $\text{COD} = 400 - 800 \text{ mg/l}$. Αντίστοιχα, για την επίδραση της συγκέντρωσης της βιομάζας, μετέβαλαν τη συγκέντρωση της βιομάζας $\text{MLSS} = 2250 - 4500 \text{ mg/l}$ με σταθερό $\text{COD}_{\text{λυμάτων}} = 600 \text{ mg/l}$. Η προσροφητική ικανότητα προκύπτει από σχέση αντίστοιχη με των Tan and Chua (1997) (Εξίσωση 2.6). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους (Σχήμα 2.5) δείχνουν αυξανόμενη απόδοση με την αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος, μέχρι μεγιστοποίηση αυτής για συγκεντρώσεις $\text{COD} > 700 \text{ mg/l}$. Αντίστοιχα, μείωση της συγκέντρωσης της βιομάζας οδηγεί σε αύξηση και μεγιστοποίηση της απόδοσης. Αυτό, σημαίνει, ότι τελικά η απόδοση εξαρτάται από το λόγο υποστρώματος προς βιομάζα (φόρτιση F/M) και οι ερευνητές προτείνουν γραμμική σχέση, η κλίση της οποίας διαφέρει για διαφορετικά χαρακτηριστικά του υγρού και της κατάστασης της βιομάζας. Σημειώνεται, ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων COD και βιομάζας ήταν τέτοιες ώστε να υπάρχει αντιστοιχία στην κοινή βάση της οργανική φόρτισης (Σχήμα 2.6).



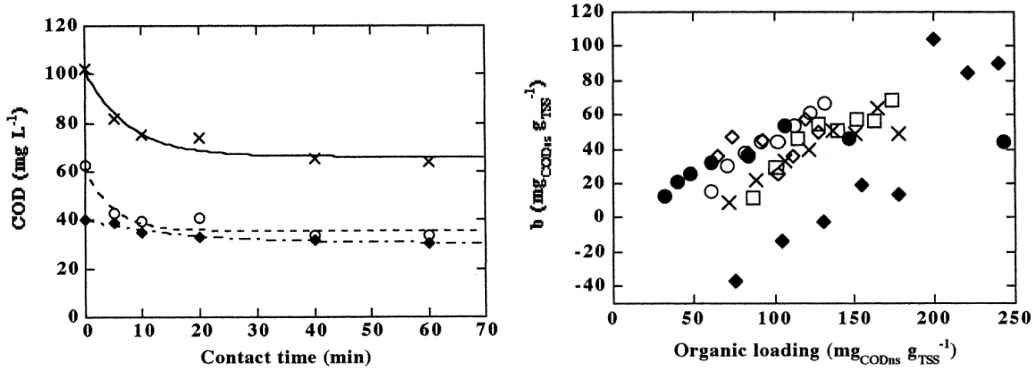
Σχήμα 2.5 Επίδραση της συγκέντρωσης COD των λυμάτων (αριστερά) και της συγκέντρωσης της βιομάζας MLSS (δεξιά) στην προσροφητική ικανότητα (Zhang et al., 2014)



Σχήμα 2.6 Προσροφητική ικανότητα συναρτήσει της φόρτισης για τις δυο σειρές πειραμάτων (μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης COD λυμάτων και μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης MLSS) (αριστερά). Προσροφητική ικανότητα συναρτήσει της φόρτισης και γραμμική συσχέτιση (δεξιά) (Zhang et al., 2014)

Οι Guellil et al. (2001) μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα συναρτήσει της οργανικής φόρτισης και του χρόνου επαφής. Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ανεπεξέργαστα αστικά λύματα και ιλύς από τη δεξαμενή αερισμού εγκατάστασης, την οποία παίρνουν τουλάχιστον 2 h πριν την έναρξη του πειράματος. Για τους σκοπούς του πειράματος πραγματοποιούσαν κλασματοποίηση της οργανικής ύλης σε σωματιδιακό, κολλοειδές και διαλυτό κλάσμα. Η επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του COD ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (Σχήμα 2.7) και φαίνεται, ότι στην κινητική πρώτης τάξης υπακούει η προσρόφηση του κολλοειδούς κλάσματος. Χαρακτηρίζουν το μηχανισμό κυρίως φυσικοχημικό, αφού μετρήσεις κατανάλωσης οξυγόνου έδειξαν πολύ χαμηλότερη κατανάλωση από τη θεωρητικά αναμενόμενη εάν το προσροφημένο διαλυτό καταναλωνόταν πλήρως. Σε όρους απόλυτης απομάκρυνσης η απόδοση λαμβάνει τιμές $-40 - 100 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$ για εύρος οργανικών φορτίσεων $F/M = 30 - 250 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$, η οποία αυξάνει γραμμικά για οργανικές φορτίσεις $F/M = 40 - 100 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$, όπου παρατηρείται ένα πλατό για απομακρύνσεις $40 - 70 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$. (Σχήμα 2.7). Εξαιρέση αποτελεί μια από τις εξεταζόμενες περιπτώσεις, όπου παρατηρήθηκε αποδέσμευση κολλοειδούς COD σε χαμηλές φορτίσεις και συνεχής

γραμμική αύξηση και για $F/M > 100 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$. Σε γενικές γραμμές, η απομάκρυνση όσον αφορά το κάθε κλάσμα βρέθηκε $45 \pm 9\%$ για το μη καθιζήσιμο COD συνολικά, $26 \pm 11\%$ για το κολλοειδές και $18 \pm 7\%$ για το διαλυτό.



Σχήμα 2.7 Κινητικές πρώτης τάξης για την μείωση του COD μέσω βιοπροσρόφησης για το μη καθιζήσιμο κλάσμα (<math><0.22 \mu\text{m}</math>) (x), το κολλοειδές (o) και το διαλυτό κλάσμα (•) (αριστερά). Απόδοσης προσρόφησης μη καθιζήσιμου COD συναρτήσσει της οργανικής φόρτισης (Guellil et al., 2001)

Όσον αφορά την κινητική προσρόφησης (Εξίσωση 2.8), οι Jimenez et al. (2005) για να αξιολογήσουν την επίδραση του υδραυλικού χρόνου παραμονής στην απομάκρυνση του COD μετέβαλαν τις παραμέτρους λειτουργίας του συνεχούς συστήματος με τρόπο τέτοιο, ώστε να επιτυγχάνουν $\theta = 5, 10, 20, 30, 45$ και 60 min και χρόνο παραμονή στερεών $\theta_c = 2 - 3 \text{ d.}$, ενώ πραγματοποίησαν batch πειράματα για την κινητική απομάκρυνσης του COD. Δείγματα ιλύος για διάφορες τιμές θ_c (2, 3, 5 και 10 d) του συστήματος έρχονταν σε επαφή με λύματα για χρόνο επαφής 0(5), 10, 20, 30, 40, 50, 60 min, υπό διαφορετικές ταχύτητες μίξης $G = 10, 20, 30, 50, 75, 100 \text{ s}^{-1}$.

$$C = \frac{C_o + ak\bar{t}X}{1 + k\bar{t}X}$$

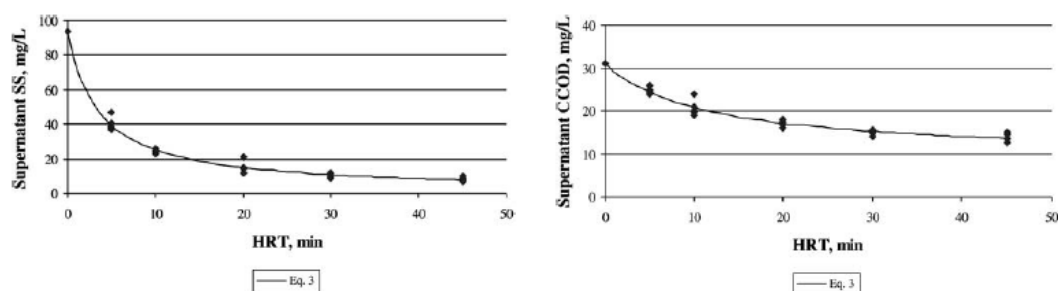
Εξίσωση 2.8

όπου:

- \bar{t} , υδραυλικός χρόνος παραμονής θ
- C_o , αρχική συγκέντρωση σωματιδίων στη δεξαμενή αερισμού
- C , συγκέντρωση σωματιδίων στο υπερκείμενο υγρό της δεξαμενή αερισμού μετά από 30 min καθίζησης

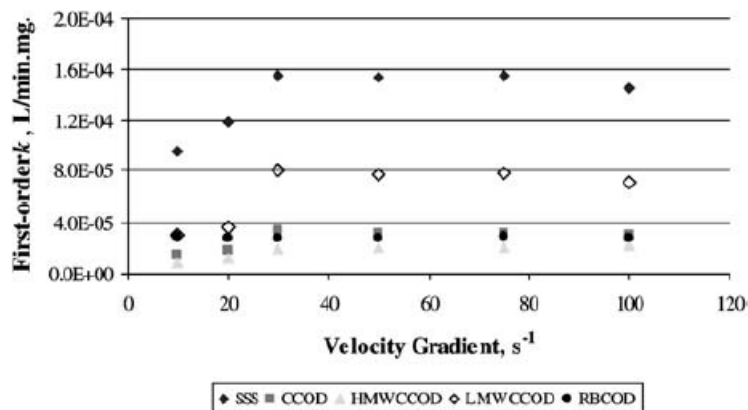
Από τα αποτελέσματα της λειτουργίας του συνεχούς συστήματος για διάφορους χρόνους θ (Σχήμα 2.8) φαίνεται ότι το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης περιγράφει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα, τόσο όσον αφορά τα αιωρούμενα στερεά (με σταθερές $\alpha_x = 8,5 \text{ mg/l}$ και $k_x = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ l/mg/min}$) στο υπερκείμενο, όσο και το κολλοειδές κλάσμα του COD (με σταθερές $\alpha_c = 9,32 \text{ mg/l}$ και $k_c = 4,89 \cdot 10^{-5} \text{ l/mg/min}$). Προκύπτει, ότι 30 min είναι αρκετά για την απομάκρυνση του 88% των αιωρούμενων στερεών, ενώ στον ίδιο χρόνο μόνο το 50% του κολλοειδούς έχει απομακρυνθεί, ενώ η

μέγιστη απομάκρυνση δεν ξεπερνά το 70%. Αυτό δείχνει, ότι η θεώρηση άμεσης ή πλήρους προσρόφησης του κολλοειδούς στις κροκίδες δεν είναι σωστή.



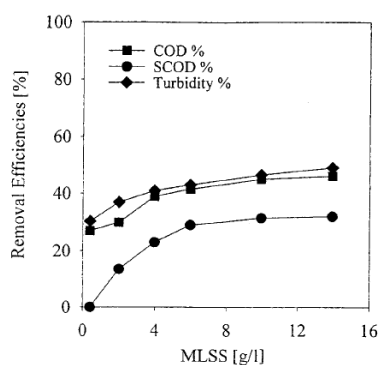
Σχήμα 2.8 Επίδραση μεταβολής του υδραυλικού χρόνου παραμονής του συνεχούς συστήματος στα αιωρούμενα στερεά του υπερκείμενου (αριστερά) και στο κολλοειδές κλάσμα του COD (δεξιά) (Jimenez et al., 2005)

Από τα πειράματα batch προέκυψε και πάλι πολύ σύγκλιση των αποτελεσμάτων με κινητική πρώτης τάξης, για διαφορετικές σταθερές για τους διάφορους συνδυασμούς θ_c, G ($R^2 > 0,9$ για αιωρούμενα στερεά SS, $> 0,89$ για κολλοειδές COD). Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται και η επίδραση της ταχύτητας μίξης. Αύξηση της ταχύτητας μίξης οδηγεί σε αύξηση της σταθεράς k που σημαίνει μεγαλύτερη απομάκρυνση για ίδιο χρόνο επαφής. Η αύξηση αυτή φαίνεται να μη συμβαίνει από κάποια τιμή και πάνω (πλατό) (Σχήμα 2.9). Η τιμή αυτή είναι και η βέλτιστη ταχύτητα μίξης. Από τα αποτελέσματα τους διαφαίνεται και το ότι η απομάκρυνση του σωματιδιακού COD γίνεται σε παραπάνω του ενός βήματα. Αρχικά, το σωματιδιακό COD πρέπει να έρθει σε επαφή και να προσδεθεί στις βιοκροκίδες. Στη συνέχεια, πρέπει να υδρολυθεί προς έτοιμο βιοδιασπάσιμο COD, πριν διαπεράσει το κύτταρο για να οξειδωθεί. Είναι λογικό, ότι εφόσον πληρωθούν οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης για το σωματιδιακό και κολλοειδές κλάσμα, τότε η υδρόλυση είναι που καθορίζει το ρυθμό ελευθέρωσης αυτών για εκ νέου κροκίδωση. Οι κινητικές που πρότειναν οι ερευνητές ανταποκρίνονται αποκλειστικά στην κροκίδωση και όχι στις υπόλοιπες βιολογικές διεργασίες. Γενικά, τα μεγαλύτερα αιωρούμενα σωματίδια κροκιδώνονται πιο γρήγορα. Αυτά, όπως και τα κολλοειδή είναι μέρος του αργά βιοδιασπάσιμου COD, η απομάκρυνση του οποίου δε συμβαίνει στιγμιαία, σε αντίθεση με την παραδοχή, που γίνεται στα μοντέλα. Το γεγονός ότι στο Σχήμα 2.9 ο ρυθμός για το χαμηλού μοριακού βάρους κολλοειδές είναι μεγαλύτερος από εκείνο για το υψηλού μοριακού βάρους αποδίδουν στο ότι ενδεχομένως αυτό το κλάσμα αναπαριστά τα EPS στο διάλυμα. Αν κάτι τέτοιο ισχύει, τότε φανερώνεται η αυξημένη ικανότητα κροκίδωσης αυτών με τα σωματίδια της βιομάζας και, πιθανώς, η μεγαλύτεροι ρυθμοί για το σωματιδιακό κλάσμα να οφείλονται στο ότι οι εξισώσεις είχαν εκφραστεί θεωρητικά σε όρους αριθμού σωματιδίων, ενώ τα δεδομένα συλλέγονται σε όρους μάζας SS ή COD και κάθε αιωρούμενο σωματίδιο είναι βαρύτερο από ένα κολλοειδές. Τελικά, αναφέρουν ότι η απομάκρυνση του σωματιδιακού COD και των αιωρούμενων στερεών εξαρτάται άμεσα από τη βιολογική κροκίδωση, ενώ προτείνουν την περαιτέρω διερεύνηση της κινητικής απομάκρυνσης αυτών, καθώς είναι ιδιαίτερης σημασίας, ειδικά σε συστήματα υψηλής φόρτισης.



Σχήμα 2.9 Σταθερά πρώτης τάξης k συναρτήσει της ταχύτητας μίξης για διαφορετικά κλάσματα COD, $\theta_c = 5 \text{ d}$ (Jimenez et al., 2005)

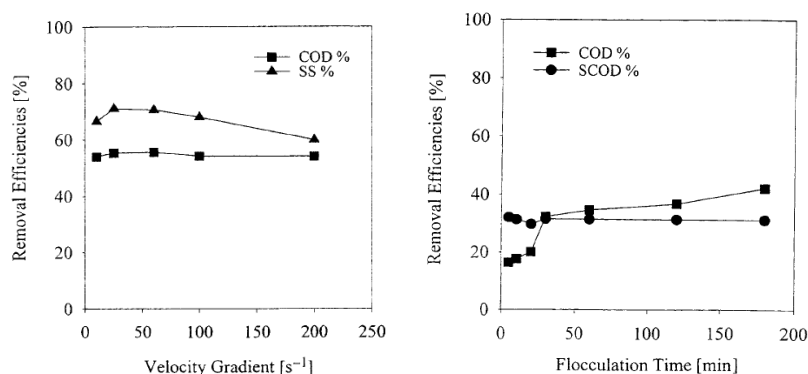
Σε πειράματα προσρόφησης με βιομάζα από διάταξη επεξεργασίας βιοκροκίδωσης - προσρόφησης (χωρίς αερισμό), καθίζησης και αερόβιας σταθεροποίησης (Zhao et al., 2000) και χρήση τυπικών αστικών λυμάτων, αποδόθηκε 18% της επιτυχανόμενης απομάκρυνσης στο μηχανισμό της προσρόφησης (για το διαλυτό κλάσμα), 20% στο μηχανισμό της κροκίδωσης (για κολλοειδή και μικρά σωματίδια), ενώ το υπόλοιπο αφορούσε τα μεγαλύτερα σωματίδια που μπορούσαν να απομακρυνθούν με καθίζηση. Από τα πειράματα, αλλά και τη λειτουργία του συστήματος προέκυψε καλύτερη απόδοση της βιομάζας κατά την επεξεργασία λυμάτων, που περιείχαν μεγαλύτερα κλάσματα σωματιδιακού και κολλοειδούς COD, αφού αυτά είναι τα κλάσματα των οποίων η απομάκρυνση ευνοείται από αυτές τις διεργασίες. Η συγκέντρωση των MLSS στη δεξαμενή επαφής, αντίστοιχα δεξαμενή βιοκροκίδωσης - προσρόφησης φαίνεται να παίζει ρόλο στην απόδοση όσον αφορά την απομάκρυνση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου COD (κυρίως του διαλυτού κλάσματος) και της θολότητας (Σχήμα 2.10).



Σχήμα 2.10 Επίδραση MLSS στην αποδοτικότητα απομάκρυνσης ολικού COD, διαλυτού COD και θολότητας (Zhao et al., 2000)

Οι συγκεκριμένοι ερευνητές δώσαν έμφαση στην επίδραση των συνθηκών μίξης (κροκίδωσης) κατά την επαφή των λυμάτων με τη βιομάζα (Σχήμα 2.11). Συμπέραναν, πως αύξηση της έντασης ανάμιξης ευνοεί το μηχανισμό της κροκίδωσης μέχρι ένα σημείο, από το οποίο και έπειτα η επίδραση της αποκροκίδωσης είναι σημαντικότερη, ενώ,

παράλληλα, η επίδραση στην απομάκρυνση του διαλυτού COD είναι μηδενική, αφού η απομάκρυνση αυτού του κλάσματος δεν εξαρτάται από αυτό το μηχανισμό. Μεταβολή στο χρόνο επαφής στη δεξαμενή βιοκροκίδωσης – προσρόφησης έδειξε σημαντική βελτίωση στην απόδοση απομάκρυνσης του ολικού COD, γεγονός που οφείλεται στο κολλοειδές και σωματιδιακό κλάσμα, αφού η απομάκρυνση του διαλυτού δε παρουσίασε κάποια μεταβολή.



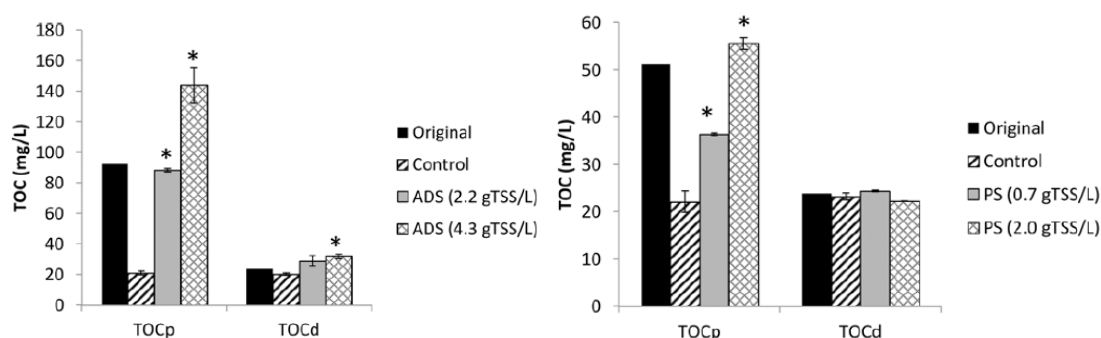
Σχήμα 2.11 Επίδραση έντασης μίξης στην αποδοτικότητα (αριστερά) και χρόνου επαφής (δεξιά) απομάκρυνσης ολικού και διαλυτού COD (Zhao et al., 2000)

Ένα επόμενο βήμα στην εφαρμογή της μεθόδου έγινε με τη χημική απενεργοποίηση της βιομάζας με την προσθήκη sodium azide, ώστε να διασφαλιστεί ότι δεν οξειδώνεται το διαλυτό COD των λυμάτων (Lim et al., 2015; Modin et al., 2015).

Οι Lim et al. (2015) χρησιμοποίησαν ιλύ που διατηρούσαν στο εργαστήριο υπό καθεστώς feast-famine με τη χρήση ενός τροποποιημένου SBR, με $\theta = 12$ h και μελέτησαν την επίδραση την οργανικής φόρτισης F/M, της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου DO και του χρόνου παραμονής στερεών θ_c . Υπενθυμίζεται, ότι οι συγκεκριμένοι ερευνητές χρησιμοποίησαν ένα μείγμα συνθετικών λυμάτων. Προηγούμενη εμπειρία των ερευνητών τους οδήγησε σε επαφή 15 min κατά τα batch πειράματα προσρόφησης. Η απενεργοποίηση της βιομάζας επιτεύχθηκε με χρήση sodium azide (NaN_3) σε δόση 0,2 g/g_{SS} για 3 h επαφής της ιλύος με το χημικό. Η βιοπροσρόφηση άνθρακα ανενεργής βιομάζας αποδόθηκε αποκλειστικά σε επιφανειακή προσρόφηση, ενώ η διαφορά στην απόδοση ενεργής με ανενεργή βιομάζα ορίστηκε ως η ικανότητα εσωκυτταρικής αποθήκευσης. Σημειώνεται, ότι στη συγκεκριμένη έρευνα έγινε παρακολούθηση της παραγωγής εξωκυτταρικών πολυμερών EPS. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές παρατήρησαν, ότι η συνολική βιοπροσροφητική ικανότητα, αποδίδεται κατά πλειοψηφία, στην εσωκυτταρική αποθήκευση, για βιομάζα προερχόμενη από σύστημα με μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών (έως και 30 d). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου παίζει ρόλο στα διαφορετικά χαρακτηριστικά της βιομάζας που προκύπτει, καθώς υψηλότερες συγκεντρώσεις οδηγούσαν σε βιομάζα με μικρότερο μέγεθος κροκίδων και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια για προσρόφηση. Με βάση τα αποτελέσματα, συμπεραίνουν, πως η παγίδευση μέσω EPS παίζει κυρίαρχο ρόλο, όταν στα λύματα είναι αυξημένο το σωματιδιακό κλάσμα (μείωση φόρτισης F/M ~0,15 g_{COD}/g_{SS} και μείωση διαλυμένου οξυγόνου DO = 0,5 – 1,0 mg/l), ενώ σημαντική είναι η εσωκυτταρική αποθήκευση όταν, κυρίαρχο κλάσμα στα λύματα είναι το διαλυτό.

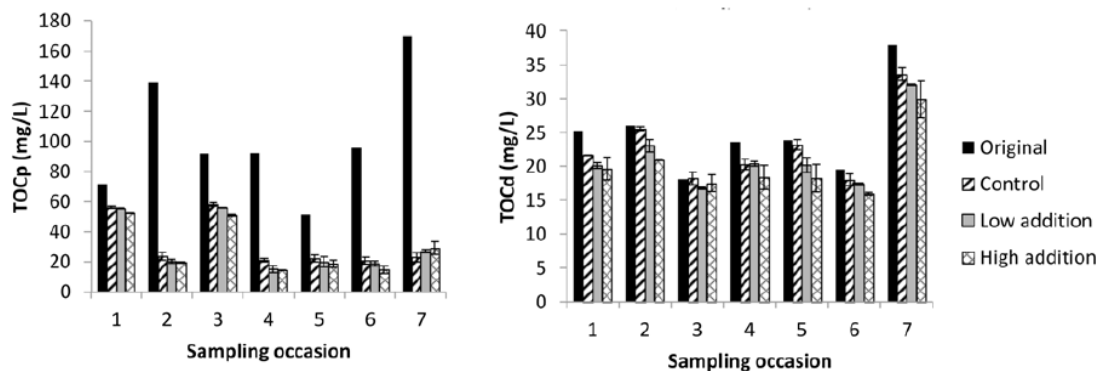
Οι Modin et al. (2015) για τα πειράματά τους χρησιμοποίησαν ενεργό ιλύ, πρωτοβάθμια ιλύ, ιλύ από μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτή και ιλύ που έχει υποστεί

σταθεροποίηση για 1, 3 και 6 d. Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν ανεπεξέργαστα λύματα από την ίδια εγκατάσταση. Για τα πειράματα ρόφησης, η επαφή της βιομάζας με τα λύματα γινόταν σε αναλογία όγκων 1:6, για χρόνο επαφής 5 min, κλίση ταχύτητας ανάμιξης $4,3 \text{ s}^{-1}$, και καθίζηση 30 min στο τέλος του πειράματος. Για την απόδοση απομάκρυνσης του σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος εξετάστηκαν τρεις περιπτώσεις: α) χρήση εκροής ως βιομάζα (control), β) χαμηλής συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων στερεών βιομάζα ($0,30 - 0,39 \text{ g}_{\text{TSS}}/\text{l}$), και γ) υψηλής συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων στερεών βιομάζα ($1,04 - 1,27 \text{ g}_{\text{TSS}}/\text{l}$) (τελικές συγκεντρώσεις βιομάζας στους αντιδραστήρες του πειράματος μετά την ανάμιξη). Πέραν, της ροφητικής ικανότητας εξετάστηκε και η κινητική της προσρόφησης για χρονικό εύρος επαφής 1 – 120 min, η οποία προσομοιώθηκε με κινητική πρώτης τάξης. Για την ποσοτικοποίηση της επίδρασης της μικροβιακής αναπνοής στην προσρόφηση των διαλυτών οργανικών ουσιών, έγιναν πειράματα με χρήση sodium azide (αναχαίτιση βιομάζας σε 3 h επαφής για δόση $0,2 \text{ g}_{\text{NaN}_3}/\text{g}_{\text{TSS}}$). Τα συγκεκριμένα πειράματα έγιναν κατ' αναλογία με τα πειράματα μελέτης της κινητικής της ρόφησης για χρονικό εύρος επαφής 1 – 60 min. Για κάθε πείραμα γινόταν χρήση τριών παράλληλων αντιδραστήρων: α) επαφή αναχαιτισμένης βιομάζας με λύματα, β) επαφής μη αναχαιτισμένης βιομάζας για τη σύγκριση, και γ) επαφή αναχαιτισμένης βιομάζας με δευτεροβάθμια εκροή για έλεγχο της πιθανής αποκροκίδωσης, που προκαλεί το συγκεκριμένο χημικό (Barbot et al., 2010; Hamon et al., 2014). Από τα πειράματα ρόφησης προέκυψε, για χρήση πρωτοβάθμιας ύλης και ύλος από το χωνευτή, καθαρή αποδέσμευση σωματιδιακού υλικού από τη βιομάζα (Σχήμα 2.12), ενώ δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή το διαλυτό. Η αποδέσμευση είναι της τάξης των $45,3 - 49,5 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ για τη βιομάζα από τον αναερόβιο χωνευτή, ενώ χαμηλότερη είναι για την πρωτοβάθμια ύλη $21,7 - 27,8 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{g}_{\text{VSS}}$.



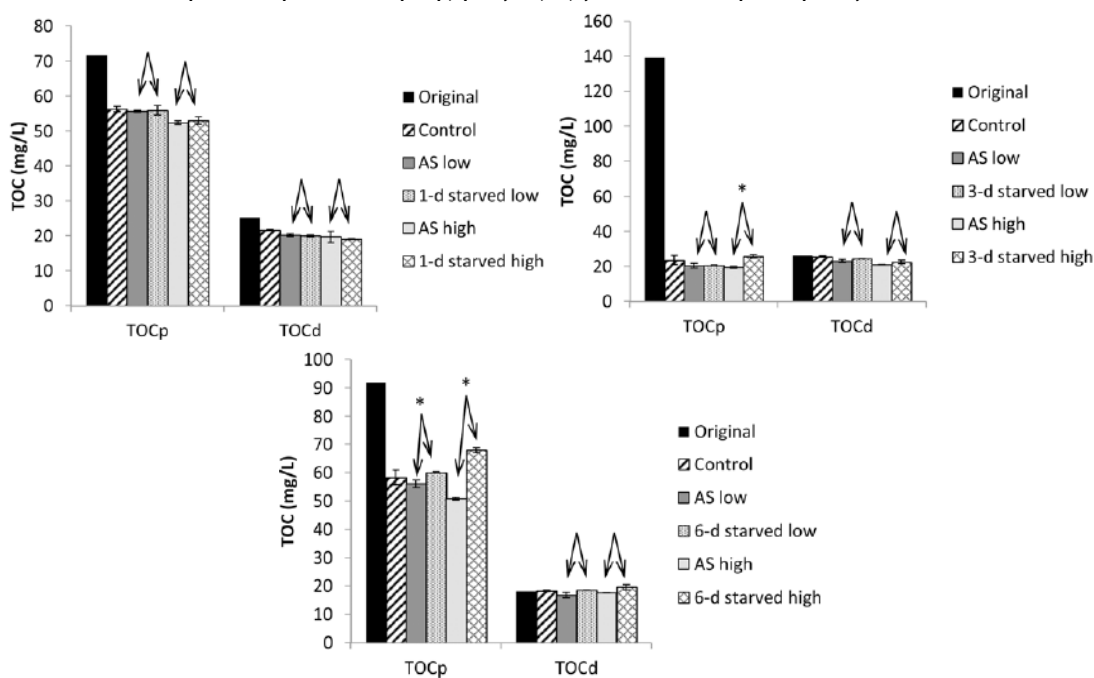
Σχήμα 2.12 Μεταβολή συγκέντρωσης TOC για πείραμα ρόφησης με χρήση βιομάζας από: αναερόβιο χωνευτή (αριστερά), και πρωτοβάθμια καθίζηση (δεξιά) (Modin et al., 2015)

Όσον αφορά τα πειράματα ρόφησης με χρήση ενεργού ύλους, παρατηρήθηκε μικρή αλλά θετική επίδραση τόσο για το σωματιδιακό όσο και για το διαλυτό κλάσμα (μικρή διαφορά μεταξύ control και low/high addition) (Σχήμα 2.13). Επιπλέον, προκύπτει διαφορετική απόδοση απομάκρυνσης μεταξύ των αποτελεσμάτων για συγκέντρωση βιομάζας $0,30 - 0,39 \text{ g}_{\text{TSS}}/\text{l}$ και $1,04 - 1,27 \text{ g}_{\text{TSS}}/\text{l}$ (επίδραση φόρτισης). Σημειώνεται ότι σημαντική είναι και η μεταβολή του σωματιδιακού κλάσματος των λυμάτων κάθε πειράματος. Η μέση ρόφηση είναι $6,5 \pm 10,8 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ για το σωματιδιακό κλάσμα και $5,0 \pm 4,7 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ για το διαλυτό.



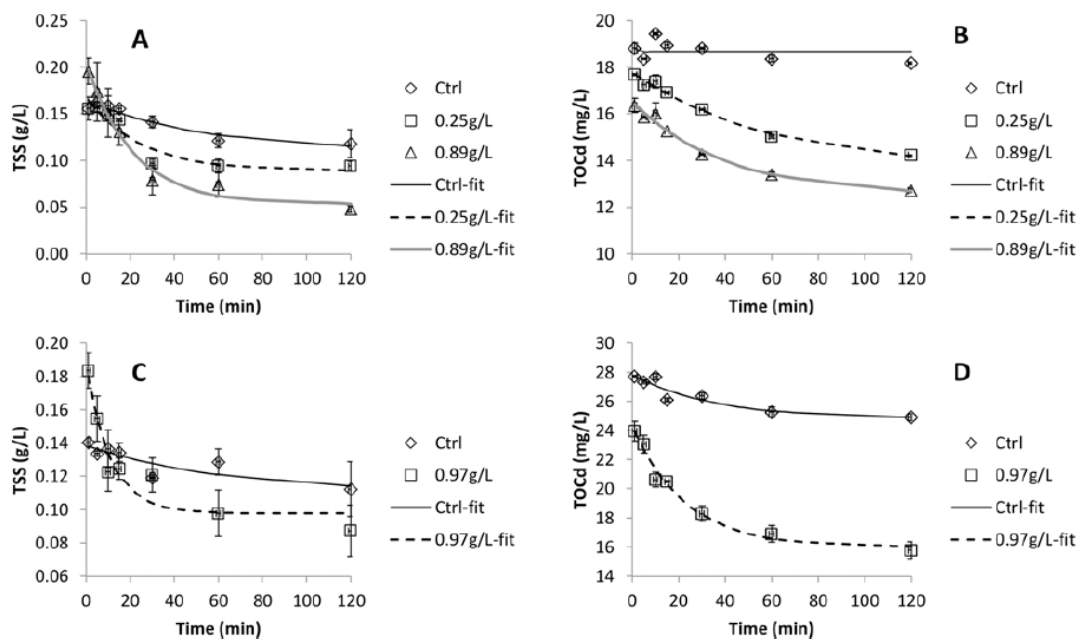
Σχήμα 2.13 Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού (αριστερά) και διαλυτού (δεξιά) TOC για πείραμα ρόφησης με χρήση ενεργού ιλύος (Modin et al., 2015)

Αποτελέσματα ρόφησης για χρόνο σταθεροποίησης 1, 3 και 6 d (Σχήμα 2.14), δε φανέρωσαν βελτίωση στην προσροφητική ικανότητα. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε από τους Modin et al. (2015) στο ότι η φρέσκια ενεργός ιλύ λαμβανόταν κατάντη της δεξαμενής αερισμού, όπου το ροφημένο οργανικό υλικό, είχε, μάλλον, καταναλωθεί και, άρα, δε μπορεί να παρατηρηθεί περαιτέρω αύξηση της προσροφητικής επιφάνειας. Για μεγαλύτερο χρόνο σταθεροποίησης (6 d) η συμπεριφορά είναι χειρότερη, γεγονός που αποδίδεται στην αποκροκίδωση της βιομάζας με απελευθέρωση σωματιδιακού υλικού.



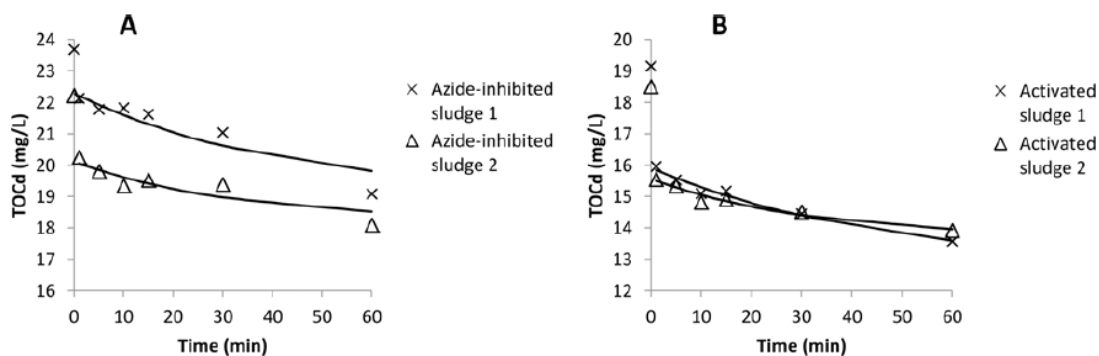
Σχήμα 2.14 Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού και διαλυτού TOC για πείραμα ρόφησης με χρήση ενεργού ιλύος σταθεροποιημένη για χρόνους 1, 3 και 6 d (Modin et al., 2015)

Μελέτη της κινητικής της ρόφησης, έδειξε (Σχήμα 2.15) στιγμιαία αύξηση στη συγκέντρωση των TSS με ταυτόχρονη μείωση του διαλυτού TOC. Την αύξηση των TSS ερμηνεύουν ως αποδέσμευση μικρών σωματιδίων από την ιλύ, ενώ τη μείωση του διαλυτού TOC ως στιγμιαία ρόφηση αυτού στη βιομάζα. Μετά τη στιγμιαία αντίδραση, η ρόφηση των TSS και του διαλυτού TOC υπακούει στην κινητική πρώτης τάξης.



Σχήμα 2.15 Απομάκρυνση TSS και διαλυτού TOC με προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην κινητική πρώτης τάξης (Modin et al., 2015)

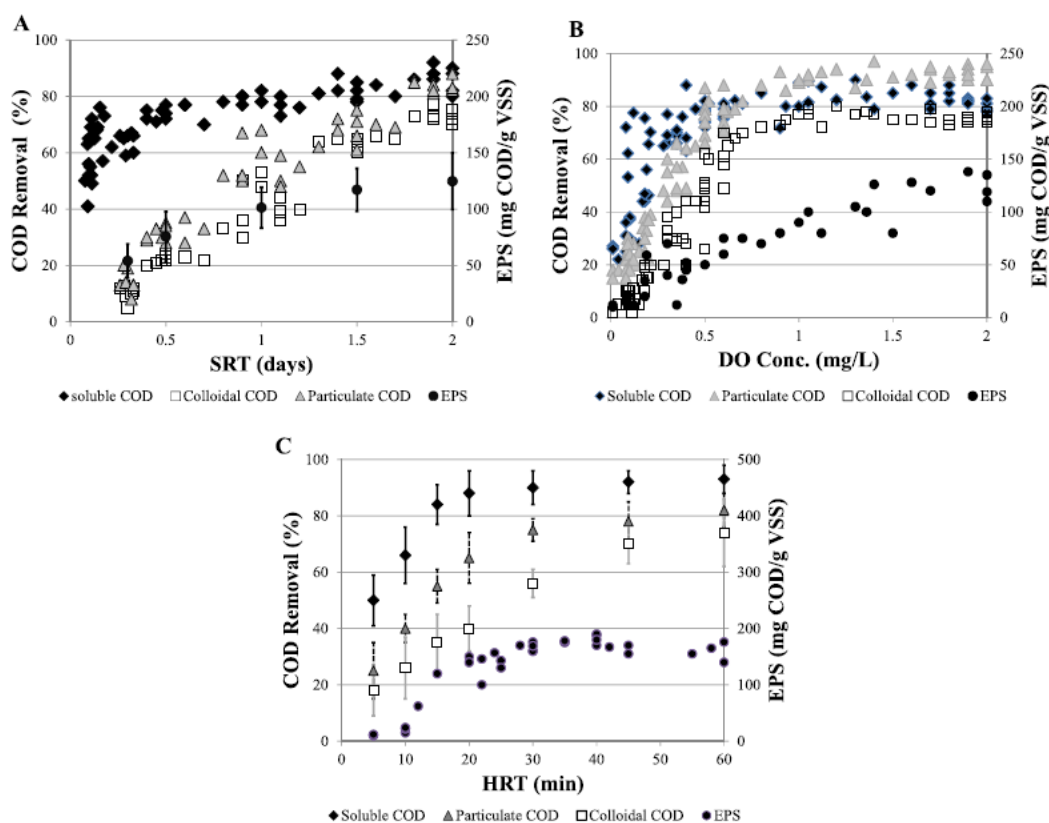
Η απενεργοποίηση της βιομάζας οδηγεί σε απελευθέρωση οργανικού υλικού από τη βιομάζα στο υγρό (αύξηση αρχικής συγκέντρωσης) μεταξύ των δυο δοκιμών. Στιγμαία ρόφηση παρατηρήθηκε και στις δυο περιπτώσεις με εκείνη στην απενεργοποιημένη βιομάζα να είναι χαμηλότερη. Ο ρυθμός ρόφησης ήταν αντίστοιχος και στις δυο περιπτώσεις. Κινητική μηδενικής τάξης περιγράφει εξίσου καλά τα αποτελέσματα και προκύπτουν ρυθμοί ρόφησης $24 - 36 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{g}_{\text{VSS}}/\text{d}$ για τη ζωντανή βιομάζα και $30-48 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{g}_{\text{VSS}}/\text{d}$ για τη χημικά απενεργοποιημένη.



Σχήμα 2.16 Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού TOC με (αριστερά) και χωρίς (δεξιά) χρήση sodium azide (οι καμπύλες απεικονίζουν την προσαρμογή κινητικής πρώτης τάξης)

Για αναλογία $\text{COD}/\text{TOC} = 2,67$, η προσοφητική ικανότητα της ενεργού ιλύος για το σωματιδιακό κλάσμα είναι $6,5 \pm 10,8 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{g}_{\text{VSS}} \equiv 18 \pm 29 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$. Οι ερευνητές αναφέρουν την ανάγκη για επιπλέον μελέτη του ποια κλάσματα μπορούν να ροφηθούν στην ενεργό ιλύ. Αποτελέσματα της μελέτης τους έδειξαν, ότι η ρόφηση ήταν σχεδόν στιγμιαία για οργανικά υλικά $20 \text{ kDa} < 0,45 \mu\text{m}$.

Αποτελέσματα πιλοτικής εγκατάστασης συστήματος ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης, που επεξεργάζεται αστικά λύματα έπειτα από εσχάρωση και εξάμμιση (Jimenez et al., 2015), έδειξαν απομάκρυνση 50 – 80 % του ολικού COD. Το σωματιδιακό κλάσμα ήταν το 60 % του συνόλου των λυμάτων, ενώ η έρευνα έδειξε ενίσχυση της απόδοσης απομάκρυνσης διαλυτού και κολλοειδούς COD, μέσω βιοκροκίδωσης, όταν η συγκέντρωση των EPS ήταν αυξημένη. Η επίδραση της μεταβολής των λειτουργικών παραμέτρων μπορεί να είναι αρκετά σημαντική στην αποτελεσματικότητα των συστημάτων HRAS (Jimenez et al., 2015).

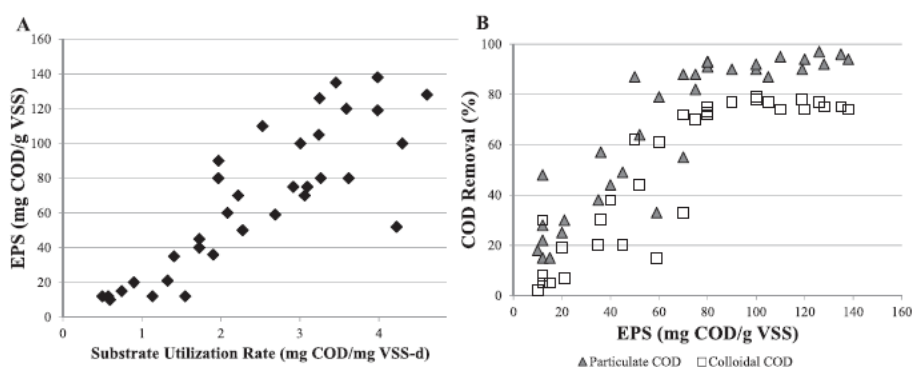


Σχήμα 2.17: Επίδραση Α) χρόνου παραμονής στερεών, Β) συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου DO, C) υδραυλικού χρόνου παραμονής στην απόδοση απομάκρυνσης COD συστήματος HRAS και την παραγωγή EPS (Jimenez et al., 2015)

Αρχικά, ο χρόνος παραμονής στερεών θ_c φαίνεται να παίζει ρόλο στην απομάκρυνση σωματιδιακού και κολλοειδούς κλάσματος COD, για τα οποία αύξηση του σε εύρος 0.5 – 2.0 d οδηγεί σε μεγιστοποίηση της απομάκρυνσης, ενώ αντίθετα η απομάκρυνση διαλυτού COD δε φαίνεται να εξαρτάται από αυτή την παράμετρο – τουλάχιστον για αυτό το εύρος τιμών (Σχήμα 2.17Α). Όσον αφορά τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου η επίδραση μείωσής της είναι σημαντικότερη στην απομάκρυνση σωματιδιακού και κολλοειδούς κλάσματος αφού μειώνεται για συγκεντρώσεις < 0.5 mg/l, ενώ η απομάκρυνση του διαλυτού επηρεάζεται για συγκεντρώσεις < 0.1 mg/l (Σχήμα 2.17Γ). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής θ φαίνεται να επιδρά στην απόδοση απομάκρυνσης όλων των κλασμάτων (κυρίως, όμως, του σωματιδιακού και του κολλοειδούς), αφού αύξηση του οδηγεί σε υψηλότερες απομακρύνσεις. Παρόλα αυτά, φαίνεται ότι 30 min είναι αρκετά για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους (Σχήμα 2.17Β). Η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει την απομάκρυνση COD, κάτι που, όμως, δε

σχετίζεται με το μηχανισμό προσρόφησης του σωματιδιακού και κολλοειδούς κλάσματος, αλλά την ενίσχυση της απόδοσης των οξειδωτικών μικροοργανισμών και, άρα, την απομάκρυνση διαλυτού COD.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των εξωκυτταρικών πολυμερών με ταυτόχρονη αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης σωματιδιακού και κολλοειδούς COD οδήγησε στην υπόθεση ότι υπάρχει σύνδεση μεταξύ της συγκέντρωσης των EPS και της απόδοσης (Jimenez et al., 2015). Στο Σχήμα 2.18B γίνεται μια συσχέτιση της απόδοσης με την συγκέντρωση των EPS, από όπου προέκυψε ότι η μεγιστοποίηση της απόδοσης (πλατό) επιτυγχάνεται για συγκέντρωση EPS μικρότερη της μέγιστης παραγόμενης. Συμπεραίνεται, από το Σχήμα 2.18A, ότι η αύξηση της παραγωγής των EPS συνδέεται με τον ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης του διαλυτού κλάματος, καθώς σε χαμηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης διαλυτού COD, πιθανώς το υπόστρωμα δεν επαρκεί για κυτταρική ανάπτυξη ή η εσωκυτταρική αποθήκευση υπερτερεί της οξείδωσης.



Σχήμα 2.18 Συσχέτιση Α) παραγωγής EPS με την ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης διαλυτού COD, Β) απομάκρυνσης σωματιδιακού και κολλοειδούς COD με τη συγκέντρωση των EPS (Jimenez et al., 2015)

Πιο πρόσφατα, η Αργυροπούλου (2019) εξέτασε την επίδραση της οργανικής φόρτισης F/M (0,1 – 3,0 g_{COD}/g_{VSS}), του χρόνου επαφής (5 – 35 min), της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου DO (πλήρως αερόβια & πλήρως αναερόβια) και του χρόνου σταθεροποίησης της ιλύος (1 & 24 h) στη βιοπροσοφνητική ικανότητα με εργαστηριακά πειράματα batch. Για τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν αστικά λύματα που λαμβάνονταν κατάντη του σταδίου προεπεξεργασίας του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ) και ενεργός ιλύς από τη δεξαμενή επαφής πιλοτικού συστήματος επαφής – σταθεροποίησης υψηλής φόρτισης (HiCS). Τα παραπάνω χρησιμοποιούνταν σχεδόν άμεσα (< 2 h) για τα πειράματα. Για τους σκοπούς του πειράματος, γινόταν χρήση του υπερκείμενου υγρού των λυμάτων (αποκλεισμός καθιζήσιμων στερεών), ενώ το κάθε κλάσμα εξεταζόταν ξεχωριστά – κλασματοποίηση COD λυμάτων σύμφωνα με Mamais et al. (1993). Η οργανική φόρτιση όρους μάζας ορίστηκε ως:

$$F/M = \frac{(COD_{Y\lambda} * V_{Y\lambda}) + (COD_{YI} * V_{YI})}{(VSS_{Y\lambda} * V_{Y\lambda}) + (VSS_{YI} * V_{YI})} \quad (g_{COD}/g_{VSS})$$

Εξίσωση 2.9

όπου:

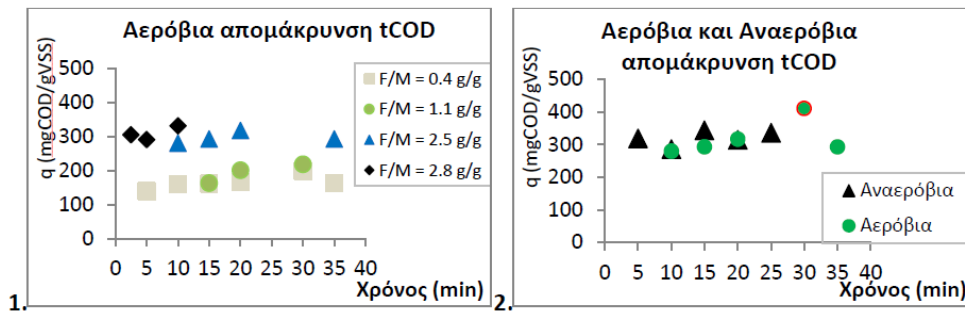
- $COD_{ΥΛ}$, Ολικό COD υπερκείμενου λυμάτων (mg/l)
- $COD_{ΥΙ}$, Ολικό COD υπερκείμενου ιλύος (mg/l)
- $VSS_{ΥΛ}$, VSS υπερκείμενου λυμάτων (mg/l)
- $VSS_{ΥΙ}$, VSS ιλύος (mg/l)
- V_i , οι όγκοι του κάθε υγρού που χρησιμοποιείται (l)

και η ειδική απομάκρυνση COD μετά την επαφή ως:

$$q = \frac{\text{Μάζα COD που απομακρύνεται}}{VSS_{ΥΛ} * V_{ΥΛ} + VSS_{ΥΙ} * V_{ΥΙ}} * 10^3 \text{ (mgCOD/gVSS)}$$

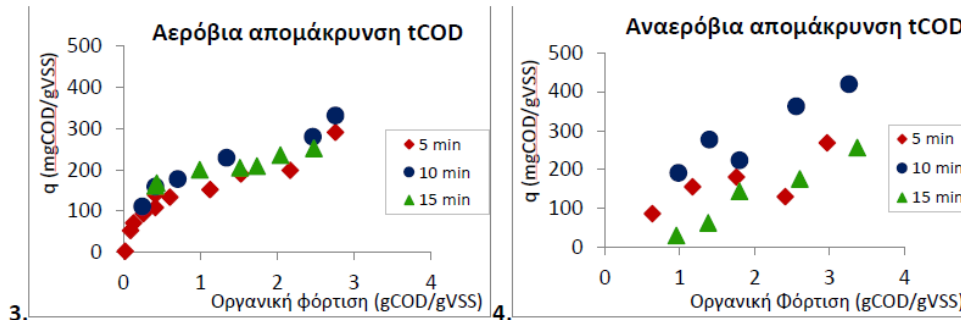
Εξίσωση 2.10

Η διασφάλιση των αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών έγινε με τη συνεχή παροχή αέρα και, αντίστοιχα, αζώτου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων, ο χρόνος επαφής φαίνεται να μην έχει σημαντική επίδραση για τις φορτίσεις που εξετάστηκαν, τόσο αερόβια, όσο και αναερόβια (Σχήμα 2.19).



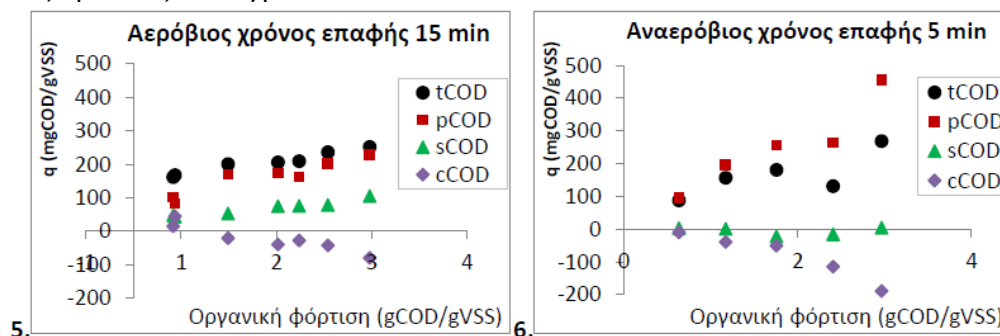
Σχήμα 2.19 1. Χρονική εξάρτηση της βιοπροσρόφησης για 4 φορτίσεις υπό αερόβιες συνθήκες. 2. Χρονική εξάρτηση της βιοπροσρόφησης για φόρτιση F/M=2,5 g/g υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (Αργυροπούλου, 2019)

Αξιοσημείωτη είναι η μεταβολή της απόδοσης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 2.20 στα αερόβια πειράματα παρατηρήθηκε μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση για το κάτω άκρο του εύρους που ελέγχθηκε ($F/M < 0,24 \text{ gCOD/gVSS}$), μια σταδιακή σταθεροποίηση για φορτίσεις $0,24 < F/M < 2,0 \text{ gCOD/gVSS}$), ενώ μια εκ νέου αύξηση είναι πιθανή για ακόμα υψηλότερες φορτίσεις.



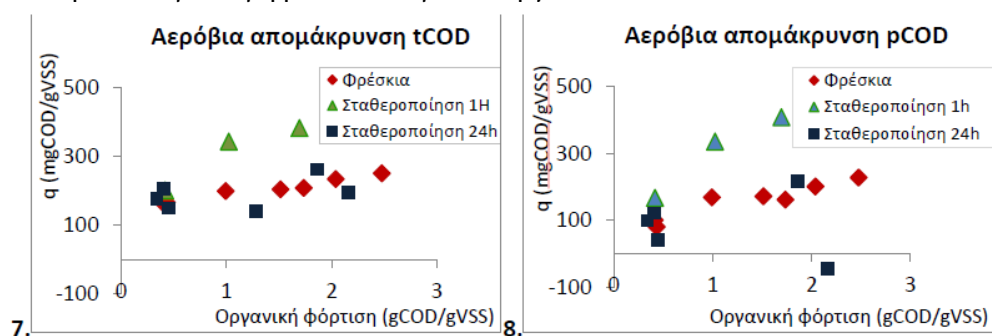
Σχήμα 2.20 Ειδική απομάκρυνση ολικού COD συναρτήσει της οργανικής φόρτισης υπό αερόβιες (3) και αναερόβιες (4) συνθήκες για διαφορετικούς χρόνους επαφής. (Αργυροπούλου, 2019)

Από ανάλυση του κάθε κλάσματος ξεχωριστά (Σχήμα 2.21), προέκυψε ότι το σωματιδιακό κλάσμα προσροφάται τόσο αερόβια όσο και αναερόβια, ενώ η απόδοση όσον αφορά τα υπόλοιπα κλάσματα μειώνεται έως και μηδενισμού ή/και απελευθέρωσης οργανικής ύλης στο υγρό. Ο μηδενισμός απομάκρυνσης του διαλυτού εξηγείται από την παρεμπόδιση της οξειδωσης, ενώ η συμπεριφορά του κολλοειδούς αποδόθηκε στην υδρόλυση του σωματιδιακού κλάσματος ή στην εκρόφιση κολλοειδούς από τις κροκίδες στο υγρό.



Σχήμα 2.21 Ειδική απομάκρυνση των διαφορετικών κλασμάτων COD υπό αερόβιες (5) και αναερόβιες (6) συνθήκες (Αργυροπούλου, 2019)

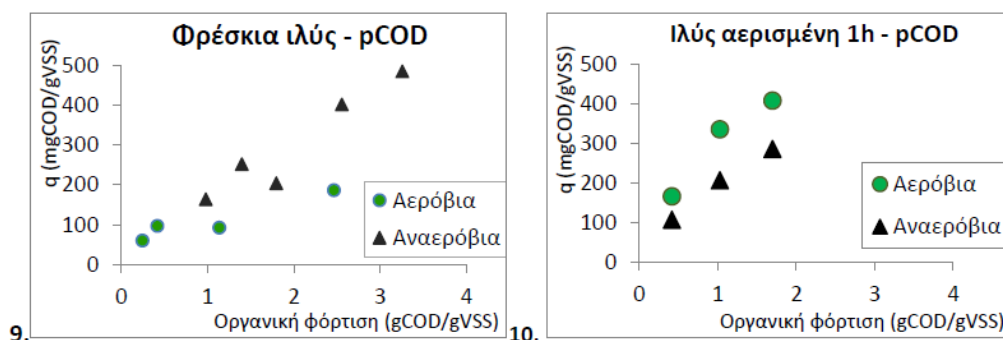
Η σταθεροποίηση της λύσης αερόβια για 1 h, είχε θετική επίδραση στην απομάκρυνση του ολικού COD και του σωματιδιακού κλάσματος, ενώ 24 h σταθεροποίησης είχαν ως αποτέλεσμα μικρότερη απομάκρυνση σε σχέση με τη φρέσκια μη αερισμένη λύση (Σχήμα 2.22). Τη βελτίωση στην απόδοση ερμηνεύουν ως αποτέλεσμα της απελευθέρωσης θέσεων για προσρόφηση και την πιθανή παραγωγή EPS από το αποθηκευμένο COD. Ειδικά για την παραγωγή EPS, ο Rahman (2017) αναφέρει ότι ενισχύεται από την εναλλαγή συνθηκών στη δεξαμενή σταθεροποίησης (famine) και τη δεξαμενή επαφής (feast). Κάθε βιομάζα, απαιτεί έναν ελάχιστο χρόνο σταθεροποίησης ώστε να προκληθούν συνθήκες πείνας και αυτός εξαρτάται από το χρόνο παραμονής στερεών της λύσης, αφού λύση μεγαλύτερου χρόνου παραμονής στερεών περιέχει μεγαλύτερα κλάσματα μη βιοδιασπώμενου οργανικού υλικού.



Σχήμα 2.22 Εξάρτηση της αερόβιας απομάκρυνσης του ολικού COD (7) και του σωματιδιακού κλάσματος (8) από το χρόνο σταθεροποίησης της λύσης, για χρόνο επαφής 15 min. (Αργυροπούλου, 2019)

Τονίζεται στην εργασία αυτή, ότι η βιοπροσρόφηση του σωματιδιακού κλάσματος παρουσιάζει διαφορετική απόδοση βάσει των συνθηκών DO, και, ειδικά για τη σταθεροποιημένη (1 h) λύση, η ειδική απομάκρυνση υπό αερόβιες συνθήκες είναι

μεγαλύτερη (Σχήμα 2.23). Προκύπτει, επομένως, ότι η προσρόφηση του σωματιδιακού κλάσματος δεν είναι καθαρά φυσικοχημική διεργασία και πιθανώς, να πρέπει να αναφερόμαστε στη βιοπροσρόφηση αυτού του κλάσματος και όχι απλά προσρόφηση.



Σχήμα 2.23 Σύγκριση βιοπροσρόφησης σωματιδιακού κλάσματος υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες με ιλύ από τη δεξαμενή επαφής (9) και σταθεροποιημένης για 1 h για χρόνο επαφής 15 min (Αργυροπούλου, 2019)

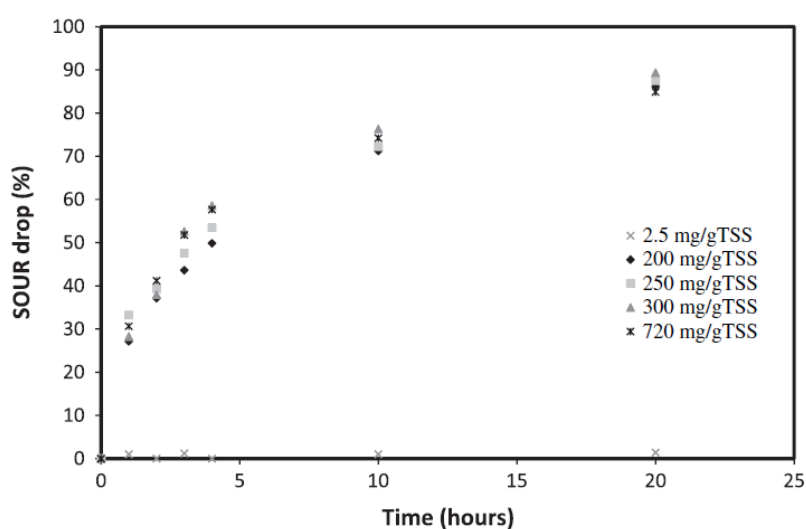
2.5. Προσαρμογή αποτελεσμάτων με γνωστά μοντέλα προσρόφησης

Δεν υπάρχει φανερή ταύτιση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης με τα κλασικά μοντέλα ισορροπίας Freundlich & Langmuir, αλλά ούτε και την εξίσωση προσρόφησης ενεργού ιλύος των Crombie-Quilty and McLoughlin (1983), που είναι μια παραλλαγή του μοντέλου Freundlich (Guellil et al., 2001; Αργυροπούλου, 2019). Η κακή προσαρμογή των αποτελεσμάτων στα μοντέλα αυτά αποδόθηκε: α) στο ότι θεωρούν το προσροφητικό υλικό αρχικά καθαρό και αγνοούν την αντίστροφη διαδικασία (μεταφορά υλικού από τις κροκίδες στην υδατική φάση), κάτι που φαίνεται να μην ισχύει στην ενεργό ιλύ (Guellil et al., 2001), και β) ότι η προσρόφηση λυμάτων δεν αποτελεί μονομοριακή προσρόφηση (Αργυροπούλου, 2019).

2.6. Χημική απενεργοποίηση βιομάζας

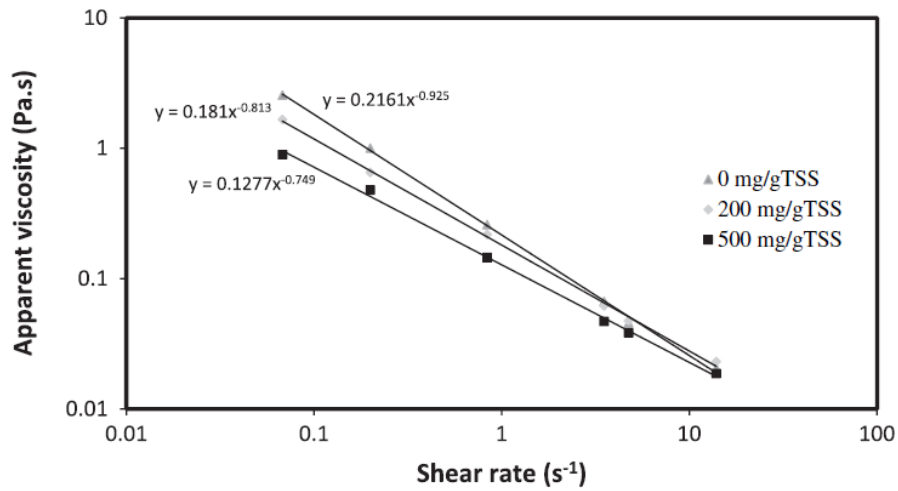
Πρωταρχικό ζητούμενο, κατά την απενεργοποίηση της βιομάζας, είναι η χημική σύσταση του ανάμικτου υγρού να παραμείνει αμετάβλητη. Ενδεχόμενη αποκροκίδωση μπορεί να δημιουργήσει νέες θέσεις προσρόφησης και, επομένως, να αλλοιώσει το αποτέλεσμα, όσον αφορά την προσροφητική ικανότητα της βιομάζας. Σε προηγούμενες εργασίες για μελέτη της προσρόφησης έχει χρησιμοποιηθεί – μεταξύ άλλων χημικών ενώσεων – sodium azide NaN_3 . Σύμφωνα με αυτές (Barbot et al., 2010; Clouzot et al., 2010) φαίνεται επίδραση του χημικού στο ιξώδες της ενεργού ιλύος και άρα μεταβολή της δομής της. Ακόμα, εντοπίζεται πιθανή αντίδραση του χημικού με συστατικά της απενεργοποιούμενης βιομάζας (Chefetz et al., 2006). Αντίθετα, σε μερικές εργασίες φαίνεται να μην προκαλείται λύση των κυττάρων και αποδόμηση της βιομάζας (Yi and Harper, 2007).

Εκτενής έλεγχος για την ικανότητα απενεργοποίησης και τις παρενέργειες της δράσης του sodium azide έχει πραγματοποιηθεί από (Hamon et al., 2014). Οι συγκεκριμένοι ερευνητές επέλεξαν την παρακολούθηση της συγκέντρωσης του COD και του NH_4^+ για τον έλεγχο αναχαίτισης των ετεροτροφικών και αυτοτροφικών μικροοργανισμών, αντίστοιχα. Δεδομένης της πιθανής επίδρασης στη δομή της ενεργού ύλης σκοπό αποτελεί η χρήση της ελάχιστης δυνατής δόσης που θα αποφέρει το επιθυμητό αποτέλεσμα, χωρίς σημαντική αλλαγή στη δομή της βιομάζας. Οι δόσεις του sodium azide που εξετάστηκαν ήταν δυο ακραίες τιμές 0,5 και 720 $\text{mg}_{\text{NaN}_3}/\text{g}_{\text{TSS}}$ και οι ενδιάμεσες τιμές 200, 250 και 300 $\text{mg}_{\text{NaN}_3}/\text{g}_{\text{TSS}}$. Με βάση τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας η βέλτιστη δόση είναι 200 $\text{mg}_{\text{NaN}_3}/\text{g}_{\text{TSS}}$ και αναφέρεται στην αδρανοποίηση της βιομάζας κατά 90% μετά από πάροδο 20 h (σε χρόνους έως και 5h μόνο το 50% της βιομάζας έχει απενεργοποιηθεί), χωρίς σημαντικές αλλαγές στη δομή της βιομάζας.



Σχήμα 2.24 Μείωση SOUR (%) για τις διάφορες συγκεντρώσεις NaN_3 με την πάροδο του χρόνου (Hamon et al., 2014)

Μεγαλύτερος χρόνος επαφής του χημικού με τη βιομάζα δε φαίνεται να επιφέρει πλήρη αδρανοποίηση, ενώ μεγαλύτερη δόση όχι μόνο δεν επιτυγχάνει περαιτέρω αδρανοποίηση, αλλά προκαλεί και σημαντική αποκροκίδωση της βιομάζας. Η συγκεκριμένη δόση, οδηγεί σε μείωση του D_{50} μόλις 6%. Πιθανή εξήγηση για τη μη πλήρη αδρανοποίηση αποτελεί η παρατήρηση αποδόμησης αμμωνιακού αζώτου NH_4^+ μετά την εφαρμογή του NaN_3 που υποδηλώνει αδυναμία αναχαίτισης των αυτοτροφικών μικροοργανισμών.



Σχήμα 2.25 Επίδραση αύξησης της συγκέντρωσης NaN_3 στο ιξώδες της ενεργού ιλύος (Hamon et al., 2014)

Τα αποτελέσματα δεν χαρακτηρίζονται από επαναληψιμότητα και γι' αυτό υπέθεσαν, ότι επιπλέον παράμετροι της ενεργού ιλύος, όπως η αρχική της δραστηριότητα και δομή, επηρεάζουν την τελική αναχαίτιση και το χρόνο που απαιτείται για να επιτευχθεί.

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1.Συνθετικά λύματα

3.1.1.Ουσίες προς διερεύνηση – Έλεγχος διαλυτότητας

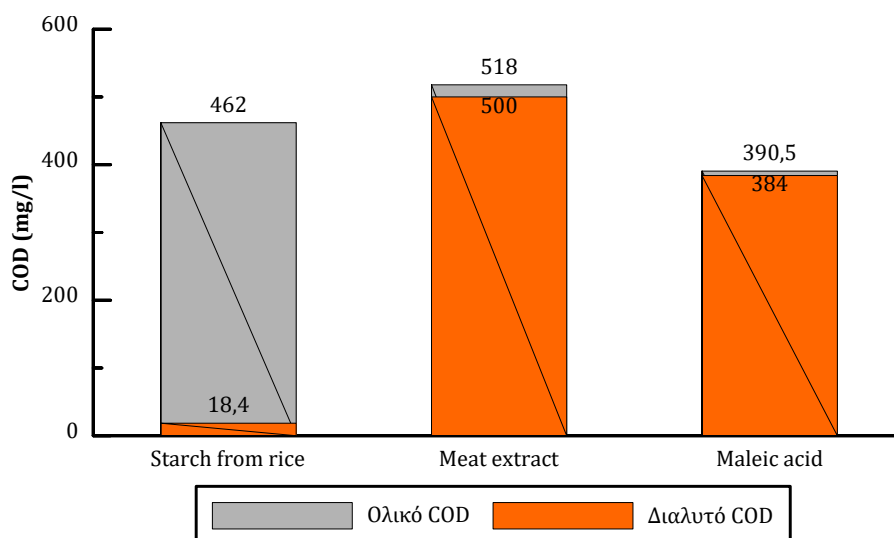
Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων και με βάση την επικρατούσα βιβλιογραφικά άποψη ότι το κλάσμα του COD των λυμάτων που προσροφάται είναι, κυρίως, το σωματιδιακό, επιλέγεται η χρήση συνθετικών λυμάτων, ώστε να αποκλειστεί η επίδραση των υπόλοιπων κλασμάτων στα αποτελέσματα. Με βάση αναφορές προηγούμενων μελετών (Prieto et al., 2019), γίνεται διερεύνηση τριών διαφορετικών οργανικών ουσιών. Οι ουσίες αυτές είναι: meat extract (Sigma-Aldrich), starch from rice (Sigma-Aldrich) και maleic acid (Sigma-Aldrich). Ο έλεγχος καταλληλότητας των ουσιών για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας γίνεται διερευνώντας τη διαλυτότητα των ουσιών, ώστε να διερευνηθεί η ύπαρξη ή μη σωματιδιακού κλάσματος COD. Με την υποψία ότι κάποια από τις ουσίες μπορεί να διαλύεται στο νερό παρασκευάζεται διάλυμα συγκέντρωσης 0,5 g/l για καθεμία.

3.1.2.Παρασκευή διαλύματος

Για την παρασκευή κάθε διαλύματος ζυγίζεται 0,5 g της κάθε ουσίας σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη του 1 l και ακολουθεί πλήρωσή της με απιονισμένο νερό μέχρι τον επιθυμητό όγκο. Το διάλυμα αναμιγνύεται σε μαγνητικό αναδευτήρα για 5 min.

3.1.3.Μέτρηση ολικού και διαλυτού COD

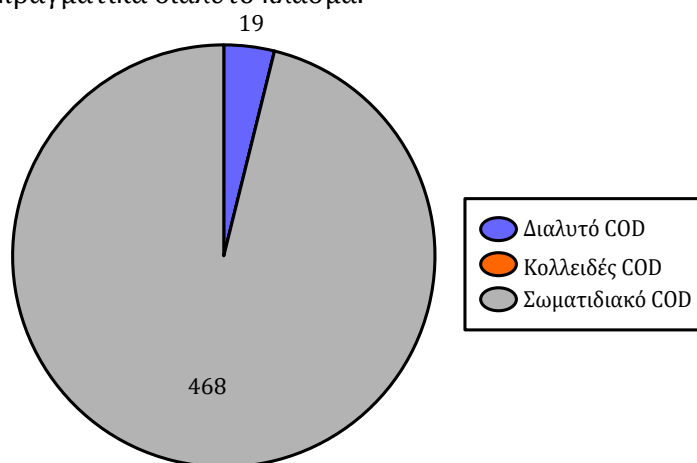
Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου COD πραγματοποιείται βάσει της μεθόδου 5220 D του Standard Methods (Rice et al., 2012), υπό ανάδευση, για την μέτρηση του ολικού και, έπειτα, από το διήθημα μεμβράνης 0.45 μm (Whatman ME 25/21 ST) για το διαλυτό κλάσμα. Η μέτρηση γίνεται με φιαλίδια HACH LCK314 (15-150 mg/l), HACH LCK114 (150-1000 mg/l) και φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800. Από τα αποτελέσματα του ελέγχου (Σχήμα 3.1) φαίνεται πως μόνο το άμυλο ρυζιού παραμένει αδιάλυτο στο νερό. Οι άλλες δυο ουσίες αποκλείονται από περαιτέρω έλεγχο.



Σχήμα 3.1 Έλεγχος διαλυτότητας συνθετικών λυμάτων

3.1.4.Χαρακτηρισμός κλασμάτων COD αμύλου

Το άμυλο ελέγχεται, πραγματοποιώντας λεπτομερή κλασματοποίηση (Mamais et al., 1993) από όπου λαμβάνεται από διήθηση 1,2 μm το άθροισμα κολλοειδούς και διαλυτού κλάσματος, ενώ έπειτα από προσθήκη $ZnSO_4$ και κροκίδωση των κολλοειδών λαμβάνεται το πραγματικά διαλυτό κλάσμα.



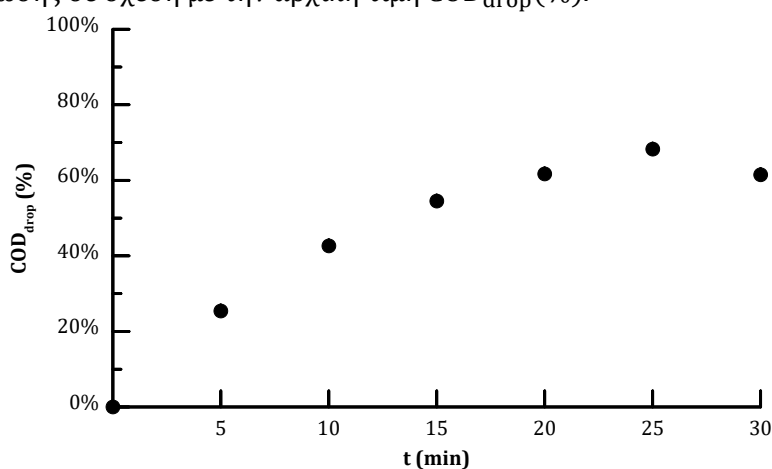
Σχήμα 3.2 Κλασματοποίηση COD διαλύματος αμύλου

Η κλασματοποίηση του αμύλου, όπως προκύπτει (Σχήμα 3.2), φανερώνει ότι αποτελείται από σωματίδια μεγαλύτερα των 1,2 μm, πληροφορία που συμφωνεί με τη βιβλιογραφία, στην οποία αναφέρεται για το άμυλο ρυζιού σωματίδια της τάξης των 5 μm (Jane et al., 1992). Σημειώνεται ότι γίνεται επανέλεγχος του διαλύματος για την περίπτωση υδρόλυσης μετά από 1 και 4 d από την παρασκευή του, όπου δεν παρατηρείται μεταβολή του διαλυτού κλάσματος.

3.1.5. Έλεγχος καθιζησιμότητας αμύλου

Πείραμα προσρόφησης που εκτελείται προς δοκιμή του πειραματικού πρωτοκόλλου οδηγεί σε αποτελέσματα που υποδεικνύουν ότι η απομάκρυνση COD δεν οφείλεται μόνο στην προσρόφηση, αλλά το σημαντικότερο ποσοστό τής απομάκρυνσης είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της καθίζησης των σωματιδίων του αμύλου. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιείται πείραμα καθιζησιμότητας του αμύλου.

Κατά το πείραμα, διάλυμα αμύλου συγκέντρωσης 0,5 g/l και τελικού όγκου 1 l τοποθετείται σε κυλινδρικό δοχείο. Από συγκριμένη στάθμη του δοχείου (3-4 cm από την επιφάνεια του υγρού) λαμβάνεται τιμή COD σε χρόνο μηδέν υπό ανάδευση και στη συνέχεια η ανάδευση σταματά. Από την ίδια στάθμη, τιμές COD λαμβάνονται ανά 5 min έως την πάροδο 30 min (χρόνου που θεωρείται επαρκής για την καθίζηση της βιομάζας σε πειράματα προσρόφησης). Τα αποτελέσματα (Σχήμα 3.3) παρουσιάζονται ως ποσοστό μείωσης σε σχέση με την αρχική τιμή COD_{drop} (%).



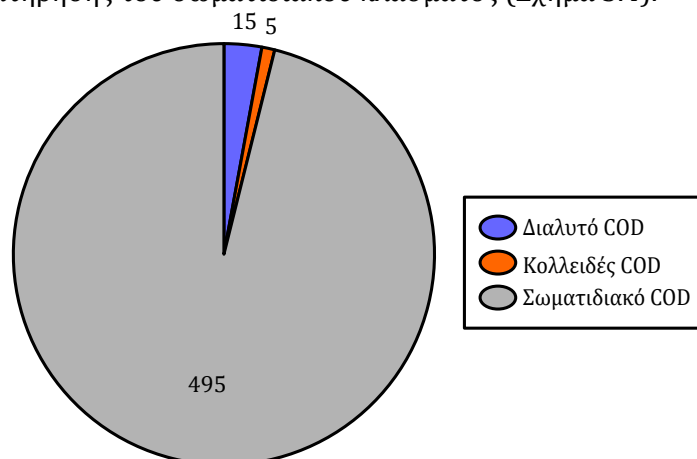
Σχήμα 3.3 Μεταβολή COD διαλύματος λόγω καθίζησης σωματιδίων

Το άμυλο καθιζάνει σε τέτοιο βαθμό και με τέτοιο ρυθμό, ώστε να μην είναι επιτρεπτό να γίνει πείραμα προσρόφησης με αυτό, αφού ένα μέρος της απομάκρυνσης που θα μετριάταν, θα οφειλόταν στην απομάκρυνση, λόγω καθίζησης του αμύλου. Αυτό δεν είναι αποδεκτό, με βάση την ανάγκη προσομοίωσης του συνολικού σωματιδιακού κλάσματος των λυμάτων. Για να μπορεί να μελετηθεί η προσρόφηση θα έπρεπε να μπορεί να αποκλειστεί η επίδραση της καθίζησης (μηδενική καθίζηση αμύλου) ή να είναι τόσο μικρή που αφαιρώντας την (με χρήση ενός αντιδραστήρα ελέγχου της καθίζησης κάθε φορά) να προκύπτει το αποτέλεσμα της προσρόφησης.

3.1.6. Βελτίωση χαρακτηριστικών καθίζησης αμύλου

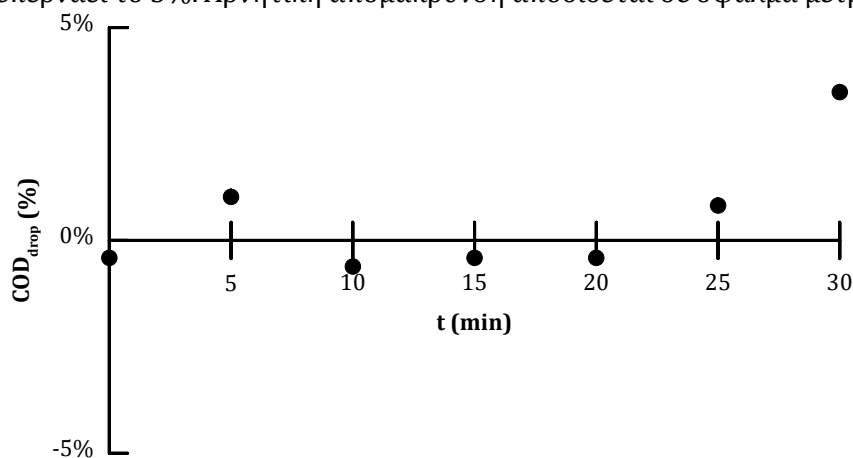
Για την βελτίωση των χαρακτηριστικών της καθίζησης των σωματιδίων επιλέγεται να γίνει «τεμαχισμός» των σωματιδίων του αμύλου (ομογενοποίηση) με τη χρήση εργαστηριακού μίξερ. Επιθυμητό τελικό αποτέλεσμα είναι τα σωματίδια του άμυλου στο διάλυμα να θεωρούνται μη καθιζήσιμα, τουλάχιστον για το χρόνο που απαιτείται ώστε να γίνει διαχωρισμός διαλύματος αμύλου και ιλύος. Αυτό επιτυγχάνεται εισάγοντας «παρτίδες» των 250 ml διαλύματος αμύλου 0,5 g/l στο μίξερ και χρήση μέσης

ταχύτητας περιστροφής των λεπίδων για χρόνο 150 s. Από επανάληψη του σετ πειραμάτων ομογενοποίησης – καθιζήσιμότητας βρίσκεται, ότι ο παραπάνω συνδυασμός ποσότητας, ταχύτητας και χρόνου είναι ο βέλτιστος όσον αφορά το ζητούμενο. Επιπρόσθετα, πραγματοποιείται κλασματοποίηση του COD του ομογενοποιημένου διαλύματος προς έλεγχο διατήρησης του σωματιδιακού κλάσματος (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4 Κλασματοποίηση COD ομογενοποιημένου διαλύματος αμόλυου

Αντίστοιχα με το Σχήμα 3.3, παρουσιάζεται η καθιζήσιμότητα του ομογενοποιημένου διαλύματος (Σχήμα 3.5), όπου φαίνεται ότι η απώλεια λόγω καθίζησης σε 30 min δεν ξεπερνάει το 5%. Αρνητική απομάκρυνση αποδίδεται σε σφάλμα μέτρησης.



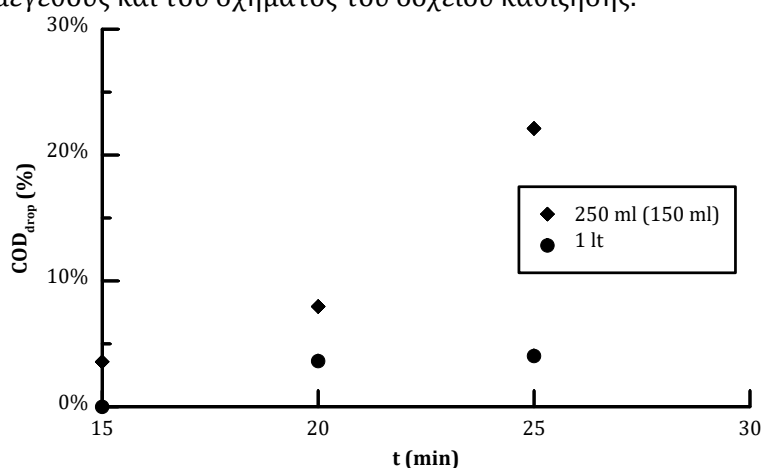
Σχήμα 3.5 Μεταβολή COD ομογενοποιημένου διαλύματος λόγω καθίζησης σωματιδίων

Η μέγιστη πτώση παρατηρείται μόνο για χρόνο μεγαλύτερο από 25 min, ενώ σε μικρότερους χρόνους μπορεί να θεωρηθεί ότι η μόνη καθίζηση που θα συμβεί σε ένα πείραμα προσρόφησης είναι της ιλύος.

3.1.7. Έλεγχος καθιζαισιμότητας αμύλου σε σκεύη διαφορετικής χωρητικότητας

Ο τελευταίος έλεγχος που πραγματοποιείται για το άμυλο αφορά τον τύπο του δοχείου, στο οποίο πραγματοποιείται η καθίζηση. Αυτό γίνεται καθώς τα αρχικά πειράματα καθιζαισιμότητας πραγματοποιούνται σε δοχεία του 1 l, όπου και παρασκευάζεται το διάλυμα του αμύλου, ενώ τα πειράματα προσρόφησης γίνονται σε μικρότερη κλίμακα (κωνικά ποτήρια ζέσεως). Οι όγκοι αμύλου που χρησιμοποιούνται είναι στο εύρος 70 – 500 ml. Επομένως, επιλέγεται να γίνει σύγκριση της απομάκρυνσης λόγω καθίζησης σε δοχείο 1 l με εκείνη ποσότητας 150 ml στο σκεύος του πειράματος προσρόφησης χωρητικότητας 250 ml. Η καθιζαισιμότητα ελέγχεται σε χρόνους 15, 20 & 25 min.

Για την πραγματοποίηση του ελέγχου αυτού, παρασκευάζονται δυο ομογενοποιημένα διαλύματα αμύλου 0,5 g/l. Το ένα καθιζάνει στο δοχείο παρασκευής (όπως και το αρχικό πείραμα καθιζαισιμότητας, ενώ από το άλλο ποσότητα 450 ml μεταφέρεται σε δοχεία όπως αναφέρεται παραπάνω (3x 150 ml). Από το μεγάλο δοχείο αφαιρέθηκε τρεις φορές ποσότητα 25 ml σε ουροσυλλέκτη. Η αφαίρεση συνολικά 75 ml από τελικό όγκο 150 ml δεν ήταν δυνατή και για αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα δοχείο για κάθε χρονική στιγμή. Όπως και στα προηγούμενα πειράματα, παρουσιάζεται η καθιζαισιμότητα ως απώλεια COD σε αυτές τις χρονικές στιγμές (Σχήμα 3.6), απ' όπου φαίνεται πιθανή επιρροή του μεγέθους και του σχήματος του δοχείου καθίζησης.



Σχήμα 3.6 Μεταβολή COD ομογενοποιημένου διαλύματος λόγω καθίζησης σωματιδίων σε δυο τύπους δοχείων

Τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι, ειδικά σε μικρή κλίμακα, στην επιφάνεια του υπερκείμενου υγρού η καθίζηση είναι σημαντική. Αυτό οδηγεί στην προσοχή δυο λεπτομερειών κατά τα πειράματα προσρόφησης που ακολούθησαν. Απαιτείται, πρώτον, χρήση ένας επιπλέον αντιδραστήρα που περιέχει μόνο διάλυμα αμύλου (control) για αφαίρεση της επίδρασης της καθίζησης και, δεύτερον, λήψη υπερκείμενου υγρού προς μέτρηση από το ίδιο (αναλογικά με τη στάθμη του υγρού) βάθος και, όσο δυνατόν, βαθύτερα από την επιφάνεια.

3.2. Προσοφθητική ικανότητα συναρτήσει της οργανικής φόρτισης

3.2.1. Βασικά μεγέθη

Με βάση τα συμπεράσματα που αναφέρονται στο προηγούμενο κεφάλαιο η μελέτη της βιοπροσρόφησης γίνεται με επαφή συνθετικών λυμάτων (ομογενοποιημένο διάλυμα αμύλου από ρύζι συγκέντρωση 0,5 g/l (COD = ±500 mg/l) με βιομάζα προερχόμενη από τη δεξαμενή επαφής συστήματος επαφής - σταθεροποίησης υψηλής φόρτισης HiCS ([VSS] = 2180 – 2380 mg/l, [COD_{υπερ.ιλ}] = 140 – 265 mg/l). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής της ύλης στη δεξαμενή σταθεροποίησης θ_{st} είναι 1 hr. Ο υπολογισμός των απαιτούμενων όγκων (η αναλογία αυτών) γίνεται μετά από μέτρηση της ακριβούς τιμής COD του διαλύματος αμύλου και του υπερκείμενου υγρού από τη δεξαμενή επαφής και της συγκέντρωσης των οργανικών στερεών (VSS) της βιομάζας, με βάση της σχέση που προτείνεται από την (Αργυροπούλου, 2019)

$$F/M = \frac{[COD]_{\alpha\mu\lambda\omicron\upsilon\lambda} * V_{\alpha\mu\lambda\omicron\upsilon\lambda} + [COD]_{\upsilon\pi\epsilon\rho.\iota\lambda\omicron\upsilon\varsigma} * V_{\iota\lambda\omicron\upsilon\varsigma}}{[VSS]_{\iota\lambda\omicron\upsilon\varsigma} * V_{\iota\lambda\omicron\upsilon\varsigma}} \quad (g_{COD}/g_{VSS})$$

Εξίσωση 3.1

όπου:

- [COD]_{αμύλου}, το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο του διαλύματος (όχι υπερκείμενο, θεωρείται μη καθιζήσιμα στους χρόνους που αφορούν το πείραμα) (mg/l)
- [COD]_{υπερ.ιλύος}, το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο του υπερκείμενου του ανάμικτου υγρού (έπειτα από 30 min καθίζησης της βιομάζας). Μόνο το σωματιδιακό κλάσμα, αφού η φόρτιση αφορά σωματιδιακό COD (80% της μετρούμενης τιμής) (mg/l)
- [VSS]_{ιλύος}, τα οργανικά στερεά του ανάμικτου υγρού (mg/l)
- V, οι όγκοι του κάθε υγρού που χρησιμοποιείται (l)

Η μέτρηση της απομάκρυνσης COD ορίζεται ως η διαφορά του τελικού COD του υπερκείμενου υγρού του αντιδραστήρα από την αρχική τιμή που διαμορφώνεται από το COD του διαλύματος αμύλου και το υπερκείμενο του ανάμικτου υγρού σε όρους μάζας (Εξίσωση 3.2).

$$\Delta COD = COD_{\epsilon\iota\sigma.} - COD_{\epsilon\xi.} = COD_{\alpha\mu\lambda\omicron\upsilon\lambda} + COD_{\upsilon\pi\epsilon\rho.\iota\lambda\omicron\upsilon\varsigma} - COD_{\epsilon\xi.} \quad (g_{COD})$$

Εξίσωση 3.2

όπου:

- $COD_{\epsilon\iota\sigma.} = [COD]_{\alpha\mu\lambda\omicron\upsilon\lambda} * V_{\alpha\mu\lambda\omicron\upsilon\lambda} + [COD]_{\upsilon\pi\epsilon\rho.\iota\lambda\omicron\upsilon\varsigma} * V_{\iota\lambda\omicron\upsilon\varsigma}$ (mg_{COD})

Εξίσωση 3.3

- $[COD]_{\text{υπερ.ιλύος}}$, το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο του υπερκείμενου του ανάμικτου υγρού (έπειτα από 30 min καθίζησης της βιομάζας) (mg/l)
- $COD_{\text{εξ}} = [COD]_{\text{τελικό}} * (V_{\text{αμύλου}} + V_{\text{ιλύος}})$ (mg_{COD})
- $[COD]_{\text{ολικό}}$, το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο του υπερκείμενου υγρού μετά την επαφή (έπειτα από 20 min καθίζησης της βιομάζας) (mg/l)

Η απομάκρυνση του COD εκφράζεται, τελικά, ανηγμένη ως προς την βιομάζα που είναι ο προσροφητής (Εξίσωση 3.4).

$$\Delta COD = \frac{\Delta COD \text{ (Εξίσωση 3.2)}}{[VSS]_{\text{ιλύος}} * V_{\text{ιλύος}}} \text{ (mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}})$$

Εξίσωση 3.4

3.2.2. Πειραματική διαδικασία

Η μελέτη της βιοπροσρόφησης πραγματοποιήθηκε για εύρος οργανικών φορτίσεων $F/M = 0,25 - 4,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ (Εξίσωση 3.1). Από επανάληψη των πειραμάτων επιλέγεται ο τελικός όγκος αντιδραστήρα κατά τα πειράματα να είναι 150 ml για φορτίσεις $F/M = 0,25, 0,5 \ \& \ 1,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$, 250 ml για φόρτιση $F/M = 2,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ και 500 ml για φορτίσεις $F/M = 3,0 \ \& \ 4,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$. Σε μεγάλες φορτίσεις η απομάκρυνση COD σε όρους μάζας είναι, αναμενόμενα, μικρή και επιλέχθηκε μεγαλύτερος τελικός όγκος αντιδραστήρα, ώστε η απόλυτη διαφορά να είναι μεγαλύτερη και να μην επηρεάζεται από σφάλμα κατά τη μέτρηση του COD. Τέλος, υπογραμμίζεται πώς η ιλύς δεν υπόκειται, αρχικά, περαιτέρω σταθεροποίηση στο εργαστήριο.

Αερόβια επαφή

Κατά τα αερόβια πειράματα η επαφή διάρκειας 10 min έγινε υπό ήπια ανάδευση και μέτριας έντασης αερισμό (παροχή αέρα με αεριστή σταθερής παροχής και διακλάδωση με ρυθμιστή παροχής), προς αποφυγήν αποκροκίδωσης στη βιομάζα. Ο χρόνος επαφής επιλέχθηκε με βάση τα αποτελέσματα της διερεύνησης της επίδρασης του χρόνου επαφής από την Αργυροπούλου (2019). Έλεγχος της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου DO με οξυγονόμετρο έδειξε ότι η ρύθμιση του DO σε υψηλά επίπεδα επιτυχανόταν χωρίς μεγάλη ένταση αερισμού, ειδικά για υψηλές φορτίσεις, όπου η συνολική βιομάζα ήταν σχετικά λίγη.

Αναερόβια επαφή

Για την αναερόβια επαφή χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο $N_2 \uparrow$ κατά τα 10 min της επαφής της βιομάζας με το διάλυμα αμύλου και πάλι υπό ήπια ανάδευση. Κατά το πρώτο αναερόβιο πείραμα διαπιστώνεται απόδοση της βιομάζας αντίστοιχη με εκείνη κατά την αερόβια επαφή. Από αυτό γίνεται αντιληπτό ότι οι αναερόβιες συνθήκες επαφής δεν ήταν πλήρως εξασφαλισμένες.

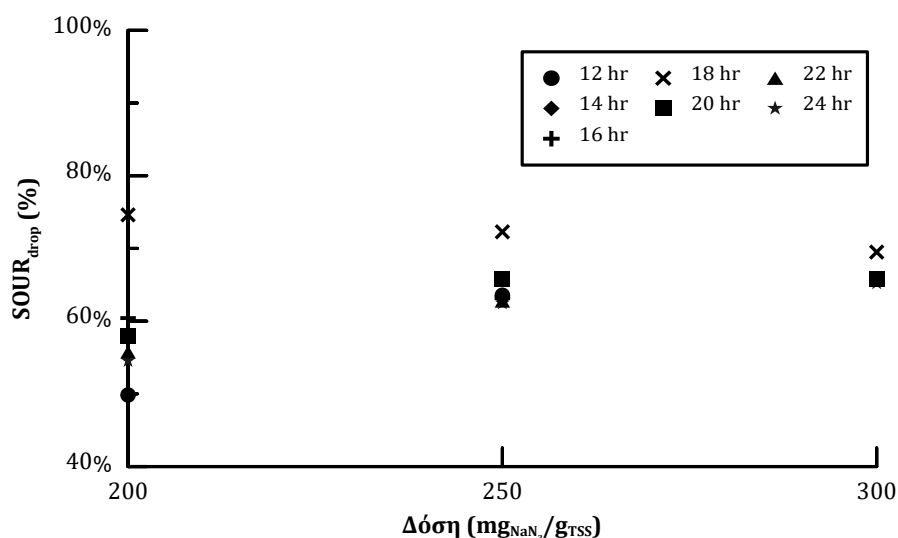
Για το σκοπό αυτό μετρήθηκε η μεταβολή της συγκέντρωσης του DO στο διάλυμα αμύλου με την πάροδο του χρόνου, κατά τον οποίο αέριο άζωτο $N_2 \uparrow$ εισάγεται στο διάλυμα, πριν την επαφή με τη βιομάζα. Από το συγκεκριμένο έλεγχο διαπιστώθηκε ότι 10 min δεν είναι αρκετά για τη διασφάλιση συγκέντρωσης $DO < 0,5 \text{ mg/l}$ και, επομένως,

το πρώτο αναερόβιο πείραμα είχε πραγματοποιηθεί υπό αερόβιες, πρακτικά, συνθήκες. Μια δεύτερη παρατήρηση είναι ότι για μείωση της συγκέντρωσης του DO κάτω από το 1,0 mg/l και, πιο σημαντικά, κάτω από 0,5 mg/l απαιτείται αύξηση της παροχής του N_2 ↑.

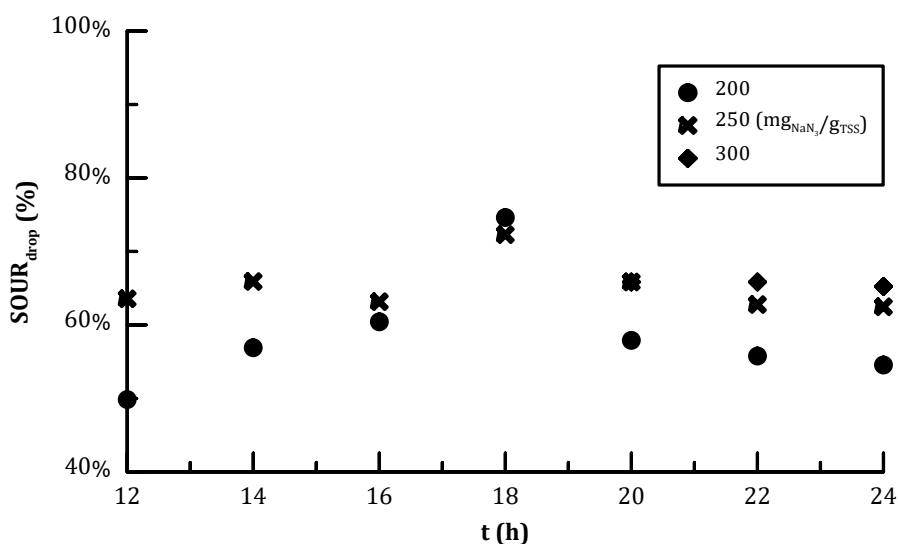
Έτσι, η επανάληψη του αναερόβιου πειράματος έγινε, αφού πρώτα διασφαλίστηκε συγκέντρωση DO στο διάλυμα αμύλου < 0,5 mg/l. Η συγκέντρωση DO στην ιλύ πριν το πείραμα είναι - αναμενόμενα - < 0,5 mg/l, λόγω της παρουσίας βιομάζας που το καταναλώνει.

Χημική απενεργοποίηση βιομάζας

Για την απενεργοποίηση της βιομάζας έγινε χρήση sodium azide NaN_3 (Sigma - Aldrich), αξιοποιώντας τα συμπεράσματα της έρευνας των Hamon et al. (2014). Πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα απενεργοποίησης της βιομάζας με το συγκεκριμένο χημικό στο βέλτιστο εύρος δόσεων που αναφέρεται βιβλιογραφικά, το οποίο δεν προκαλεί σοβαρή αποδόμηση στη βιομάζα. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε διάλυμα NaN_3 20 g/l. Οι δόσεις που ελέγχθηκαν κατά τις τρεις (3) επαναλήψεις του πειράματος ήταν 200, 250, 300 mg_{NaN_3}/g_{TSS} σε βιομάζα από τη δεξαμενή επαφής συστήματος επαφής σταθεροποίησης. Για τον υπολογισμό της αδρανοποίησης έγινε μέτρηση του ειδικού ρυθμού αποξυγόνωσης SOUR, αρχικά, αμέσως πριν και μετά την ανάμιξη της βιομάζας με το χημικό και στη συνέχεια σε ένα εύρος από 12 - 24 h επαφής της βιομάζας με το χημικό. Τα πειράματα απενεργοποίησης της βιομάζας προηγήθηκαν αυτών της βιοπροσρόφησης, ώστε να διαπιστωθεί αν επιτυγχάνεται ο βαθμός απενεργοποίησης που αναφέρεται βιβλιογραφικά. Η επιλογή του βέλτιστου χρόνου επαφής της βιομάζας έγινε με βάση τα αποτελέσματα από το Σχήμα 3.7. Από την απεικόνιση αυτή είναι σαφές ότι ο βέλτιστος χρόνος είναι 18 h, δεδομένου ότι σε αυτό το χρόνο η αναχαίτιση είναι μεγαλύτερη και για τις τρεις δόσεις. Το Σχήμα 3.8 εξυπηρετεί την επιλογή της βέλτιστης δόσης. Φαίνεται, ότι, παρότι στις 18 h η αναχαίτιση με 200 ή 250 mg_{NaN_3}/g_{TSS} είναι παρόμοια, ενώ σε όλους τους υπόλοιπους χρόνους η αναχαίτιση είναι σημαντικότερη με τη μεγαλύτερη από τις δυο δόσεις. Γι' αυτό και αυτή είναι η δόση που επιλέγεται ως η βέλτιστη και, άρα η αντίστοιχη βιομάζα χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα προσρόφησης. Η αναχαίτιση που επιτεύχθηκε δεν ήταν αντίστοιχη με αυτή των βιβλιογραφικών αναφορών και, επίσης, ο βέλτιστος χρόνος διέφερε. Η συμπεριφορά της βιομάζας κατά την επαφή με το NaN_3 φαίνεται να εξαρτάται από την αρχική δομή και δραστηριότητά της. Το πείραμα προσρόφησης έγινε με τη δόση που επέφερε τη μέγιστη τιμή απενεργοποίησης. Από την ασυμφωνία με τα αποτελέσματα των Hamon et al. (2014), προκύπτει, ότι τα συμπεράσματά τους, όντως, δε μπορούν να γενικευθούν (έλλειψη επαναληψιμότητας), και άρα δε μπορεί να αναφέρεται κάποια δόση ως βέλτιστη για κάθε βιομάζα.



Σχήμα 3.7 Αναχαίτιση βιομάζας συναρτήσει της δόσης του NaNO_3 (12-24 h)



Σχήμα 3.8 Αναχαίτιση βιομάζας συναρτήσει του χρόνου επαφής με το NaNO_3 (200, 250 & 300 $\text{mg}_{\text{NaNO}_3}/\text{g}_{\text{TSS}}$)

Καθίζηση

Μετά την επαφή ακολουθούσε μια φάση καθίζησης διάρκειας 20 min, μετά την πάροδο της οποίας λαμβανόταν η μέτρηση για τη συγκέντρωση $[\text{COD}]_{\text{τελικό}}$ του υπερκειμένου υγρού, δίνοντας προσοχή σε ότι αφορά την καθιζησιμότητα του αμύλου.

Οργανική φόρτιση συστημάτων υψηλής οργανικής φόρτισης HiCAS & HiCS

Η τροφοδοσία ενός συστήματος γίνεται με συνεχή παροχή λυμάτων στη διάρκεια της μέρας. Για να είναι συγκρίσιμη η στιγμιαία οργανική φόρτιση ενός αντιδραστήρα batch σε πείραμα προσρόφησης με εκείνη ενός αντιδραστήρα συνεχούς ροής μιας εγκατάστασης πρέπει να γίνει αδιαστατοποίηση της δεύτερης ως προς το χρόνο. Στο συνεχές σύστημα η παροχή των λυμάτων και οι συγκεντρώσεις COD των ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων λυμάτων εμφανίζουν διακυμάνσεις, σε αντίθεση

με τους όγκους που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο. Όμως, αξιοποιώντας τα δεδομένα της εγκατάστασης, χρησιμοποιούνται οι μέσες τιμές και, έτσι, η μάζα του COD των λυμάτων τροφοδοσίας είναι:

$$M_{\text{εισόδου}} = (Q * C_{\text{εισ.}} + r * Q * C_{\text{εξ.}}) \text{ (g}_{\text{COD}}/\text{d})$$

Εξίσωση 3.5

όπου:

- Q, παροχή λυμάτων στη διάρκεια της ημέρας (l/d)
- $C_{\text{εισ.}}$, μέση συγκέντρωση COD εισερχομένων λυμάτων (g/l)
- $C_{\text{εξ.}}$, μέση συγκέντρωση COD εξερχόμενων λυμάτων (g/l)
- r, συντελεστής επανακυκλοφορίας

Η συνολική βιομάζα στο βιοαντιδραστήρα είναι:

$$M_{\text{αντιδραστήρα}} = V * X \text{ (g}_{\text{VSS}}),$$

Εξίσωση 3.6

όπου:

- V, όγκος δεξαμενής (l)
- X, συγκέντρωση οικών αιωρούμενων στερεών TSS (g/l)

Στο συνεχές σύστημα η συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα παρουσιάζει, επίσης, μικρές διακυμάνσεις.

Για να είναι συγκρίσιμη η οργανική φόρτιση ενός συνεχούς συστήματος με εκείνη ενός batch αντιδραστήρα είναι αναγκαία η απαλοιφή της έννοιας του χρόνου. Θεωρώντας, πως οι συγκεντρώσεις COD των λυμάτων στην είσοδο και έξοδο της εγκατάστασης, η παροχή εισόδου και η συγκέντρωση της βιομάζας είναι σταθερές στο χρονικό εύρος του υδραυλικού χρόνου παραμονής θ ενός HRAS συστήματος, η αδιαστατοποίηση καθίσταται δυνατή, πολλαπλασιάζοντας της μέση οργανική φόρτιση του συνεχούς με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής θ του συστήματος. Έτσι, προκύπτει η στιγμιαία οργανική φόρτιση:

$$F/M = \frac{(Q * C_{\text{εισ.}} + r * Q * C_{\text{εξ.}}) * \theta}{V * X} \text{ (g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}})$$

Εξίσωση 3.7

Με στοιχεία από το λειτουργό της πιλοτικής εγκατάστασης υπολογίζονται σύμφωνα με την Εξίσωση 3.7 τυπικές τιμές οργανικής φόρτισης για συμβατικά συστήματα υψηλής φόρτισης HiCAS και συστήματα υψηλής φόρτισης επαφής - σταθεροποίησης HiCS. Λαμβάνεται μέση τιμή οργανικών στερεών σε δεξαμενή 15 l ίση με 2,5 g/l. Ο συντελεστής επανακυκλοφορίας ήταν $r = 1,5$. Για εύρος παροχών εισόδου $Q = 180 - 720$ l/d και υδραυλικών χρόνων επαφής $\theta = 0,5 - 2$ h, μια τυπική οργανική φόρτιση είναι $F/M = 0,35$ g_{COD}/g_{VSS}.

Προσοφητική ικανότητα σε χαμηλές οργανικές φορτίσεις

Στο παραπάνω αρχικό εύρος φορτίσεων επιλέχθηκε να ελεγχθούν τρεις συνθήκες επαφής. Πέρα των αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών εξετάστηκε η επαφή σωματιδιακού οργανικού υλικού με χημικά απενεργοποιημένη βιομάζα. Στη συγκεκριμένη ομάδα πειραμάτων δόθηκε έμφαση σε ένα χαμηλό στενότερο εύρος. Το πειραματικό πρωτόκολλο δεν διαφέρει σε σχέση με εκείνο της προηγούμενης ενότητας, παρά στις εξεταζόμενες φορτίσεις. Με βάση την ανάγκη να διερευνηθούν εκτενέστερα οι φορτίσεις που συνήθως συναντώνται σε συστήματα υψηλής φόρτισης, όπως αναλύθηκε, οι φορτίσεις που επιλέχθηκε να προσομοιωθούν εργαστηριακά είναι $F/M = 0,1, 0,25 \text{ \& } 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$. Κάθε φόρτιση ελέγχεται σε διπλούς αντιδραστήρες, ώστε η απομάκρυνση να προκύψει ως μέση τιμή της απόδοσης δυο πανομοιότυπων αντιδραστήρων.

3.3. Προσοφητική ικανότητα συναρτήσει του χρόνου σταθεροποίησης της ιλύος

3.3.1. Προηγούμενα αποτελέσματα

Με βάση τα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία και, κυρίως, της Αργυροπούλου (2019), όπου φαίνεται 1 h σταθεροποίησης στο εργαστήριο να επιφέρει σημαντική αύξηση της απόδοσης της προσρόφησης (ενώ 24 h χειροτέρευση της), επιλέχθηκε να γίνουν πειράματα προσρόφησης για μεταβλητό χρόνο σταθεροποίησης με χρήση, και πάλι, αποκλειστικά σωματιδιακού κλάσματος (άμυλο). Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι η πληρέστερη κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης και πιθανή επιλογή του βέλτιστου χρόνου σταθεροποίησης για συστήματα υψηλής φόρτισης επαφής - σταθεροποίησης HiCS.

3.3.2. Πειραματική διαδικασία

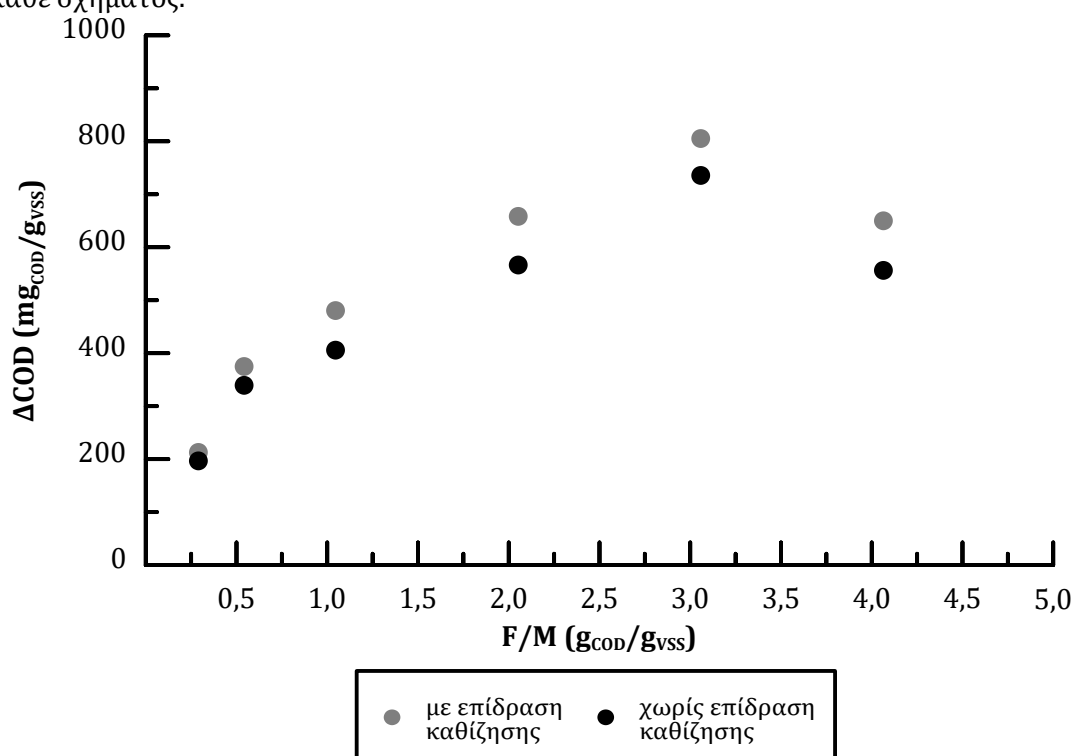
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για χρόνους σταθεροποίησης της ιλύος $\theta_{st} = 0, 0,5, 1, 2, 5, 10 \text{ \& } 24 \text{ h}$. Οι τιμές χρόνους είναι πιο πυκνές γύρω από τη 1 h γιατί, βιβλιογραφικά, $\theta_{st} = 1 \text{ h}$ φαίνεται να είναι σημαντική και, επομένως ο βέλτιστος χρόνος, πιθανώς, είναι γύρω από αυτή την τιμή και, επιπρόσθετα, οι δεξαμενές σταθεροποίησης συστημάτων HiCS σχεδιάζονται για $\theta_{st} = 15 - 2 \text{ h}$, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε δε διαφέρει σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα, ενώ εξετάζεται μόνο αερόβια επαφή για εύρος οργανικών φορτίσεων $F/M = 0,1, 0,25 \text{ \& } 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Προσοφνητική ικανότητα συναρτήσεις της οργανικής φόρτισης

4.1.1. Αερόβιες συνθήκες

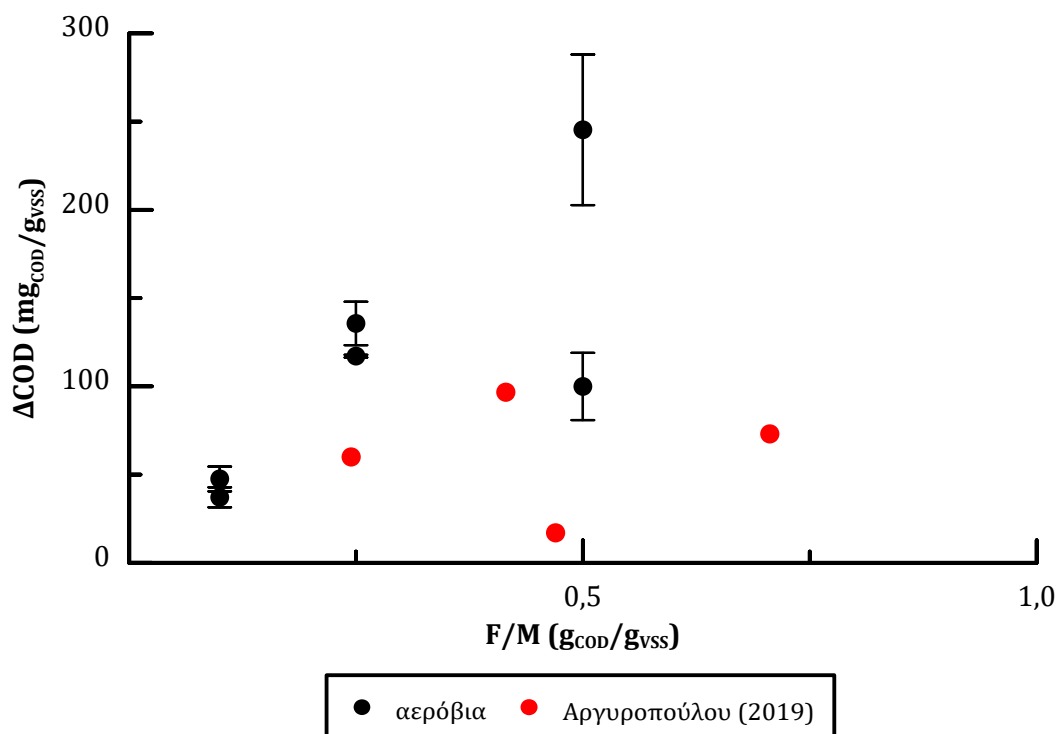
Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του σωματιδιακού COD, όπως μετρήθηκε και έπειτα από αφαίρεση της επίδρασης της καθίζησης (control αντιδραστήρας χωρίς βιομάζα) για την περίπτωση μεγάλου εύρους οργανικών φορτίσεων $F/M = 0,25 - 4,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$. Στα επόμενα σχήματα παραλείπεται η παρουσίαση της απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει την επίδραση της καθίζησης προς αποφυγή υπερφόρτωσης των σχημάτων με πληροφορία που ξεφεύγει του στόχου του κάθε σχήματος.



Σχήμα 4.1 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για $F/M = 0,25 - 4,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ (αερόβιες συνθήκες).

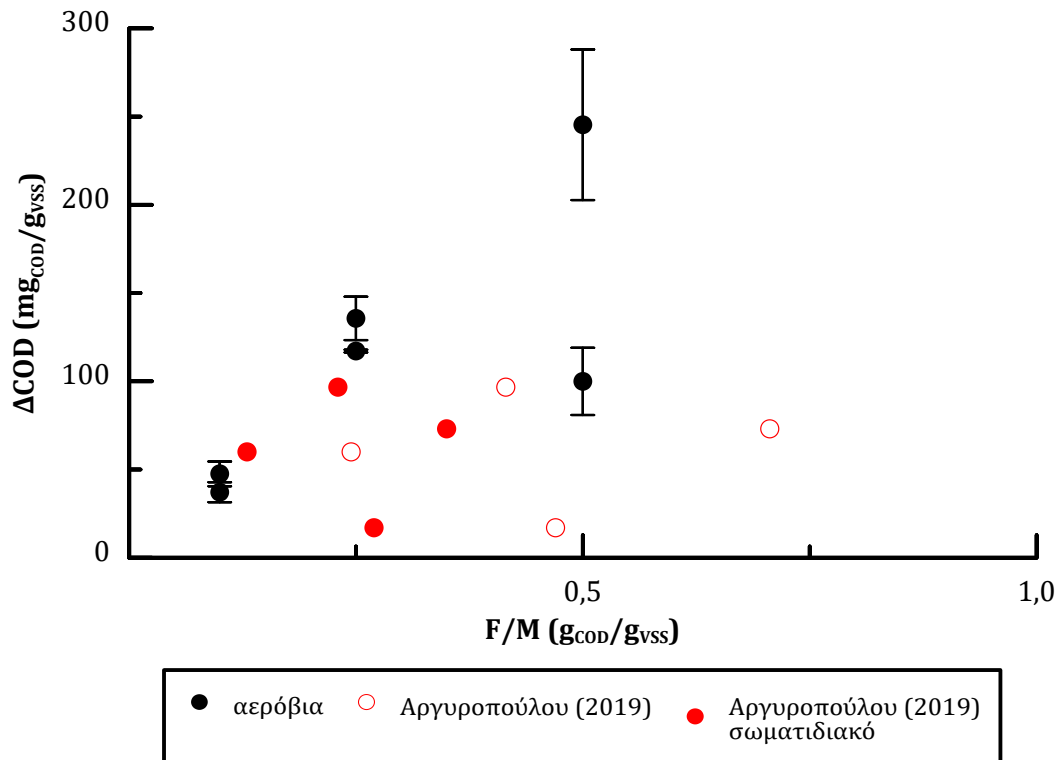
Στην περιοχή φορτίσεων $F/M < 2,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ η κλίση είναι σχεδόν σταθερή και, απότομη άρα η απόδοση αυξάνεται πρακτικά γραμμικά, ενώ για μεγαλύτερες φορτίσεις η κλίση φαίνεται να μηδενίζει με εξαίρεση τη φόρτιση $F/M = 3,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ (πιθανό σφάλμα στη μέτρηση), υποδηλώνοντας πιθανό κορεσμό της προσροφητικής ικανότητας.

Για χαμηλό εύρος φορτίσεων $F/M = 0,1 - 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις δυο επαναλήψεις του πειράματος, ενώ μαζί παρατίθενται οι τιμές απομάκρυνσης του σωματιδιακού κλάσματος των λυμάτων, όπως μετρήθηκαν από Αργυροπούλου (2019), για σύγκριση των αποτελεσμάτων (Σχήμα 4.2).



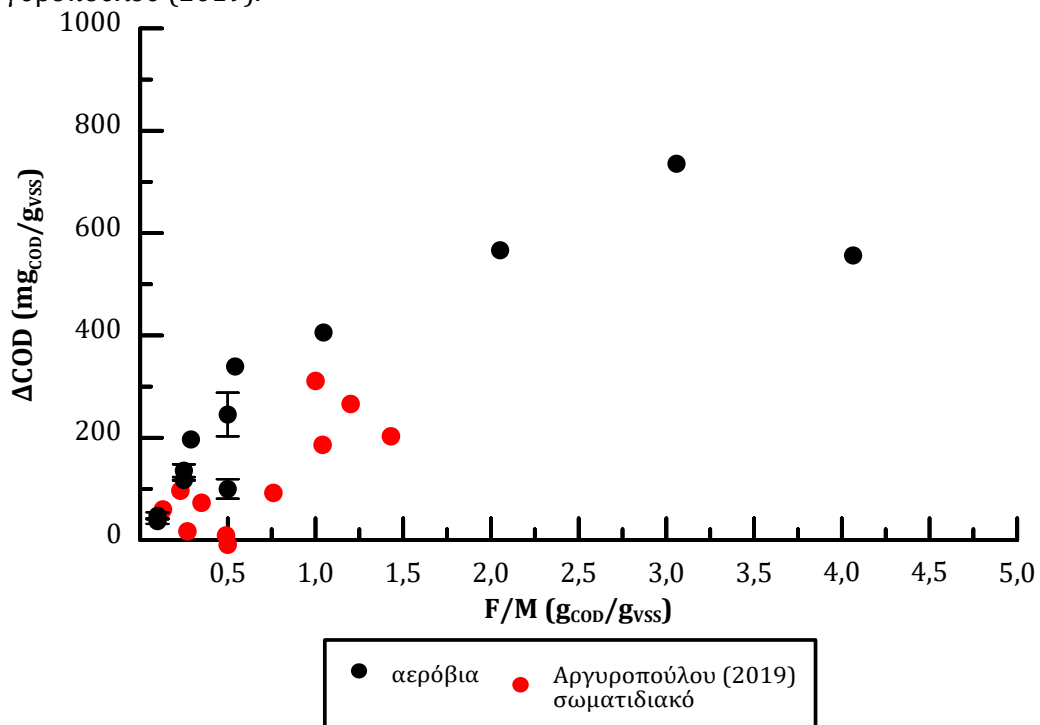
Σχήμα 4.2 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για $F/M = 0,1 - 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$. (αερόβιες συνθήκες)

Επιβεβαιώνεται η γραμμική εξάρτηση της βιοπροσροφούμενης ποσότητας από την οργανική φόρτιση του συστήματος σε αυτό το εύρος, που, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι το αναμενόμενο σε εγκαταστάσεις υψηλής οργανικής φόρτισης. Σε σχέση με τα αποτελέσματα της Αργυροπούλου (2019) η απόδοση είναι αυξημένη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η οργανική φόρτιση στη συγκεκριμένη εργασία είναι εξ' ολοκλήρου εκφρασμένη σε όρους σωματιδιακού κλάσματος COD. Πράγματι, η οργανική φόρτιση (σε όρους pCOD) της Αργυροπούλου (2019) - αν αφαιρεθεί, δηλαδή, το διαλυτό και κolloειδές κλάσμα από την Εξίσωση 2.9 - είναι πολύ χαμηλότερη, όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 4.3). Μετά τη διόρθωση των σημείων φαίνεται πολύ καλύτερη σύγκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων των δυο εργασιών, ειδικά για $F/M = 0,1 - 0,25 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$.



Σχήμα 4.3 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για $F/M = 0,1 - 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$ (αερόβιες συνθήκες, διόρθωση οργανικής φόρτισης Αργυροπούλου (2019))

Τα αποτελέσματα των αερόβιων πειραμάτων συνοψίζονται στο Σχήμα 4.4, όπου, για μεγαλύτερη σαφήνεια, παρουσιάζονται μόνο οι διορθωμένες φορτίσεις της Αργυροπούλου (2019).

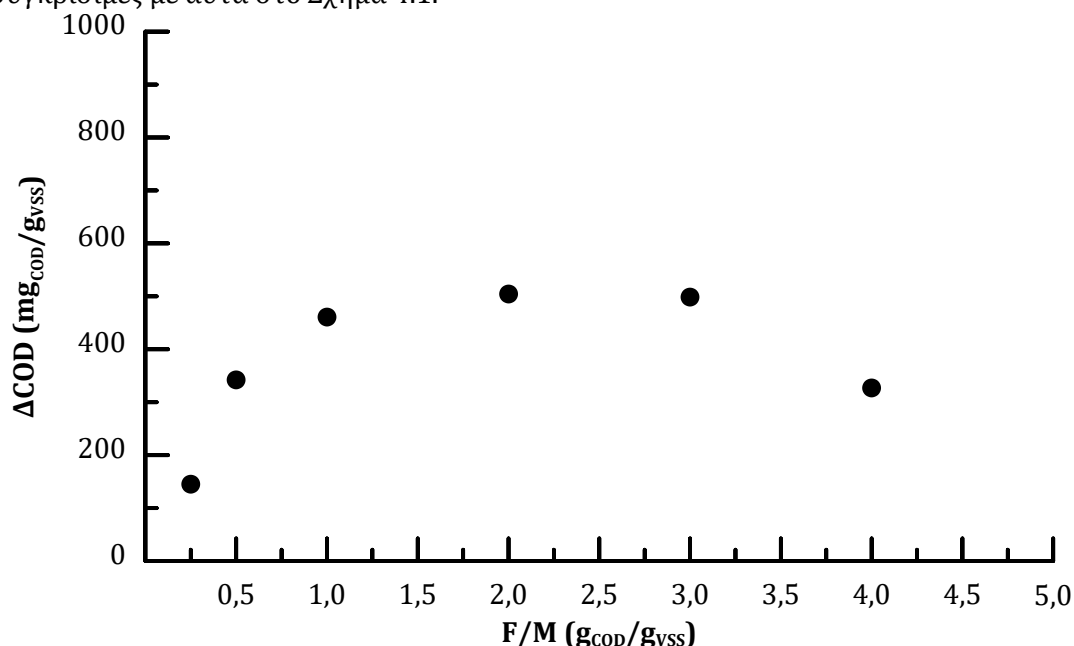


Σχήμα 4.4 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για $F/M = 0,1 - 4,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ (αερόβιες συνθήκες, διόρθωση οργανικής φόρτισης (Αργυροπούλου, 2019))

Διακυμάνσεις στην τιμή της απομάκρυνσης για ίδια φόρτιση προκύπτουν από σφάλματα μετρήσεων, αλλά και τη διακύμανση της ικανότητας προσρόφησης της βιομάζας ανάλογα με το τι έχει ήδη προσροφήσει στην δεξαμενή επαφής του HiCAS, από όπου γίνεται η δειγματοληψία. Η γενική εικόνα είναι ότι η προσροφητική ικανότητα είναι μεγαλύτερη από εκείνη, που προέκυψε από τα πειράματα της Αργυροπούλου (2019), κυρίως όσον αφορά σε φορτίσεις $F/M > 0,25 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$

4.1.2.Αναερόβιες συνθήκες

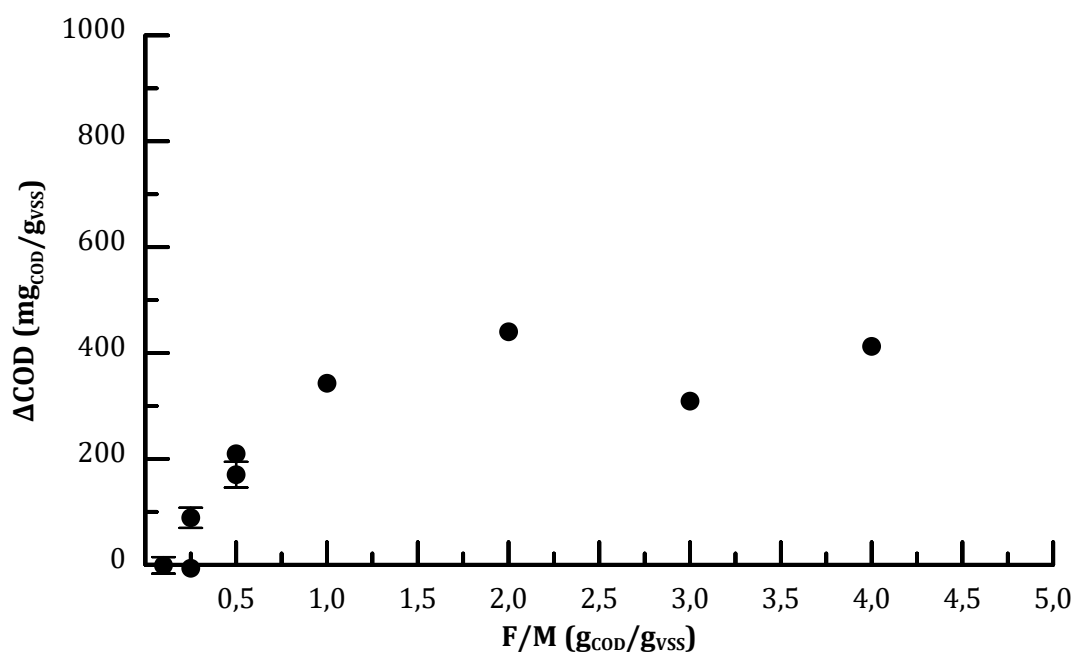
Όπως αναφέρεται στο προηγούμενο κεφάλαιο και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5, η ελλιπής εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών οδηγεί σε τιμές απομακρύνσεων συγκρίσιμες με αυτά στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.5 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσεις της οργανικής φόρτισης για $F/M = 0,25 - 4,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ (ελλιπώς αναερόβιες συνθήκες)

Η μορφή της καμπύλης φαίνεται να συνάδει με την πρώτη από τις δυο θεωρήσεις που διατυπώνονται για το αερόβιο πείραμα. Μάλιστα, για χαμηλές φορτίσεις $F/M < 0,1 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$, οι τιμές της απομάκρυνσης είναι σχεδόν ίδιες με το αερόβιο πείραμα, ενώ το πλατό, που υποδηλώνει μέγιστη προσροφητική ικανότητα είναι πιο σαφές. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι τα παραπάνω αποτελέσματα αποτελούν μια επιβεβαίωση αυτών του αερόβιου πειράματος (με επιφύλαξη για τη φόρτιση $F/M = 3,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ (Σχήμα 4.1), όπου η απομάκρυνση στο αερόβιο παρουσιάζει αύξηση).

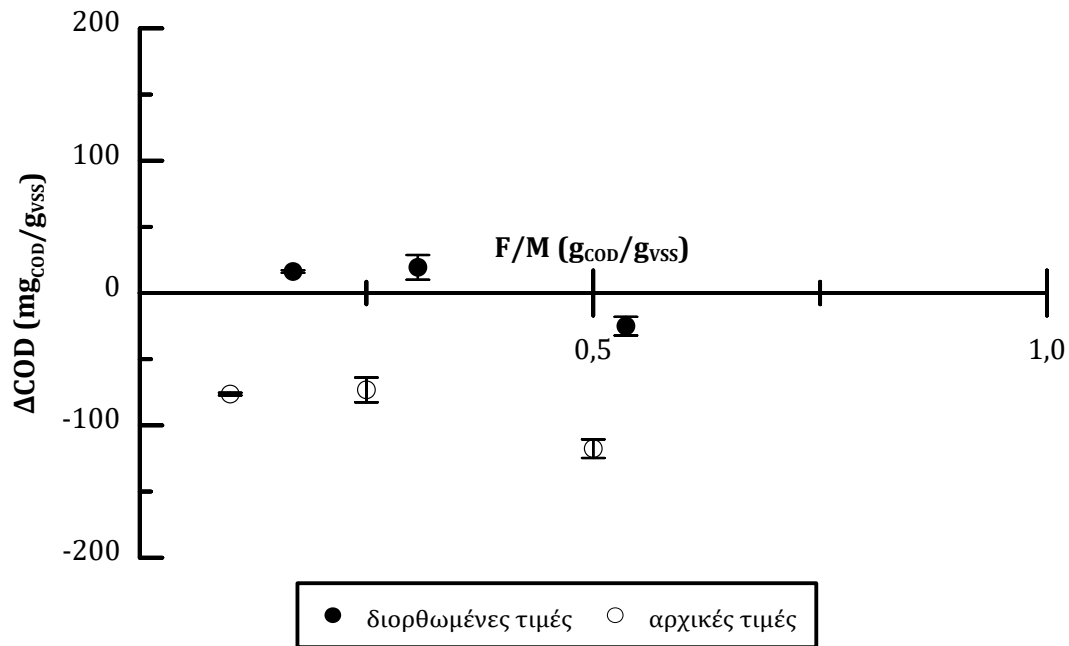
Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η απομάκρυνση λόγω προσρόφησης έπειτα από εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών, όπως περιγράφεται στο 3.2.2. (Αναερόβια επαφή) και για τα δυο αναερόβια πειράματα που εκτελέστηκαν ($F/M = 0,25 - 4,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ & $F/M = 0,1 - 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$). Η προσρόφηση είναι μικρότερη συγκριτικά με τα αερόβια πειράματα, όμως σίγουρα δεν μηδενίζεται η ικανότητα προσρόφησης απουσία οξυγόνου, με εξαίρεση φορτίσεις $F/M < 0,1 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$, όπου η απόδοση είναι πολύ κοντά στο μηδέν.



Σχήμα 4.6 Απομάκρυνση σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης για $F/M = 0, 1 - 4, 0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{vss}}$ (αναερόβιες συνθήκες)

4.1.3. Χημικά απενεργοποιημένη βιομάζα

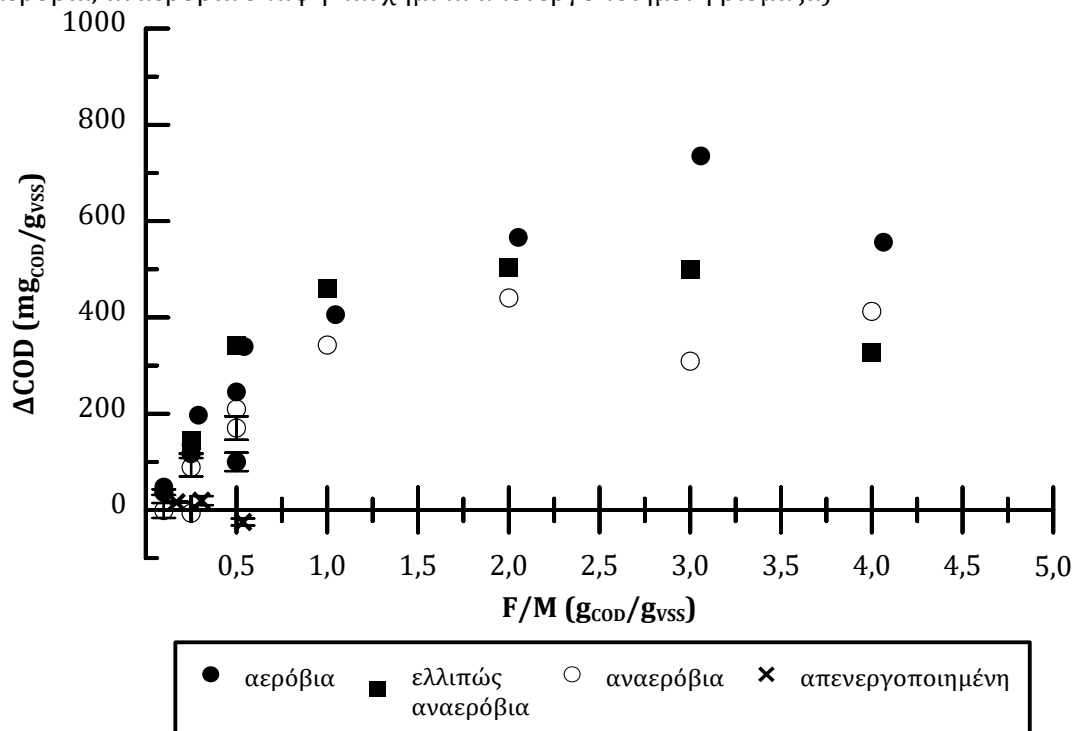
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα στο Σχήμα 3.7 το πείραμα προσρόφησης πραγματοποιήθηκε για τη βιομάζα που είχε έρθει σε επαφή 18 h με δόση $250 \text{ mg}_{\text{NaN}_3}/\text{g}_{\text{TSS}}$ (Σχήμα 3.8). Διαπιστώθηκε, ότι η αποδέσμευση του COD, που οφείλεται στη δράση του χημικού είναι πολύ μεγάλη σε σχέση με την προσροφητική ικανότητα, επομένως δε μπορεί να βγει κάποιο συμπέρασμα γι' αυτήν. Για το σκοπό αυτό έγινε επαναμέτρηση του COD του υπερκειμένου του ανάμικτου υγρού έπειτα από την επαφή με το χημικό για 20 h και πριν το πείραμα προσρόφησης και βρέθηκε ότι η πραγματική τιμή ήταν 403 mg/l (έναντι 140 mg/l πριν την επαφή). Έτσι, έγινε διόρθωση των σημείων, αφού πριν το πείραμα προσρόφησης το αρχικό COD ήταν πολύ ψηλότερο από αυτό που αρχικά είχε εκτιμηθεί. Πέραν της διορθωμένης τιμής απομάκρυνσης τα σημεία μετακινούνται δεξιότερα, αφού οι πραγματικές φορτίσεις ήταν μεγαλύτερες από αυτές που υπολογίστηκαν αρχικά (βλ. Εξίσωση 3.1). Από το τελικό αποτέλεσμα (Σχήμα 4.7) συμπεραίνεται ότι η απενεργοποιημένη βιομάζα πρακτικά χάνει εξ ολοκλήρου την, αρχικά υψηλή, ικανότητα της να προσροφήσει σωματιδιακό COD. Η αύξηση του COD στο υπερκείμενο υγρό υποδηλώνει αποδόμηση της βιομάζας μετά τη χρήση του χημικού. Επομένως, η απώλεια της προσροφητικής ικανότητας μπορεί να οφείλεται στο ότι το πείραμα προσρόφησης πραγματοποιείται με κατά ένα βαθμό αποδομημένη βιομάζα.



Σχήμα 4.7 Προσροφητική ικανότητα απενεργοποιημένης βιομάζας (διορθωμένες τιμές)

4.1.4. Σύγκριση αποτελεσμάτων

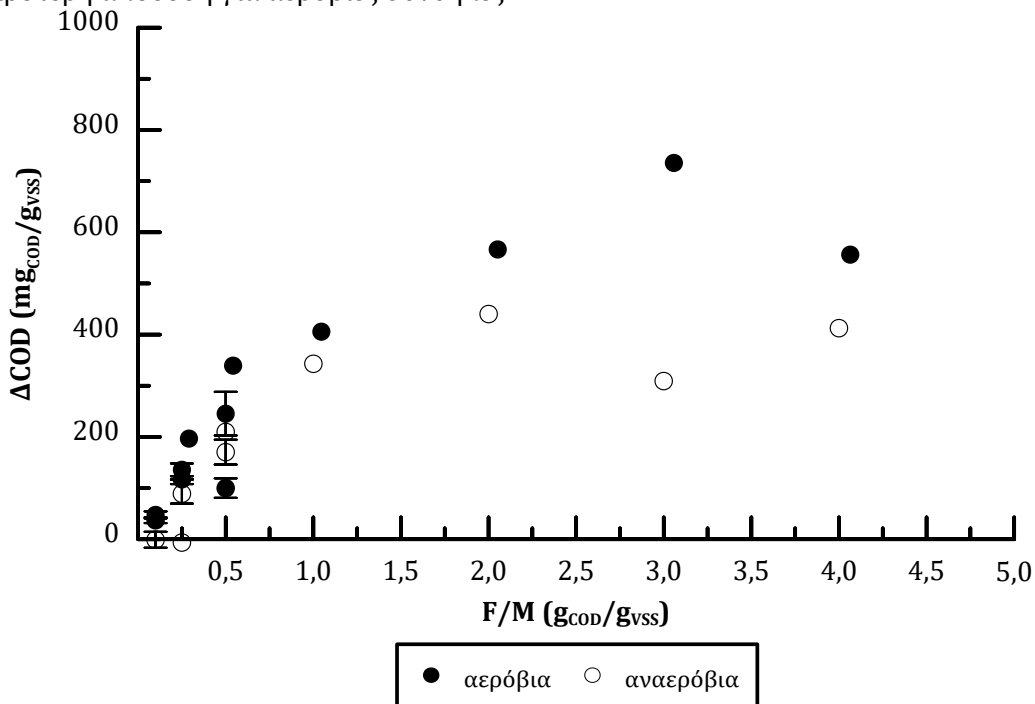
Για αναλυτικότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων συναρτήσεως των συνθηκών παράγεται ένα συγκεντρωτικό γράφημα (Σχήμα 4.8). Σε αυτό αναπαρίστανται τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν (για αερόβια, αναερόβια επαφή και χημικά απενεργοποιημένη βιομάζα).



Σχήμα 4.8 Απόδοση απομάκρυνσης σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσεως της οργανικής φόρτισης F/M (συγκεντρωτικό -όλα τα πειράματα)

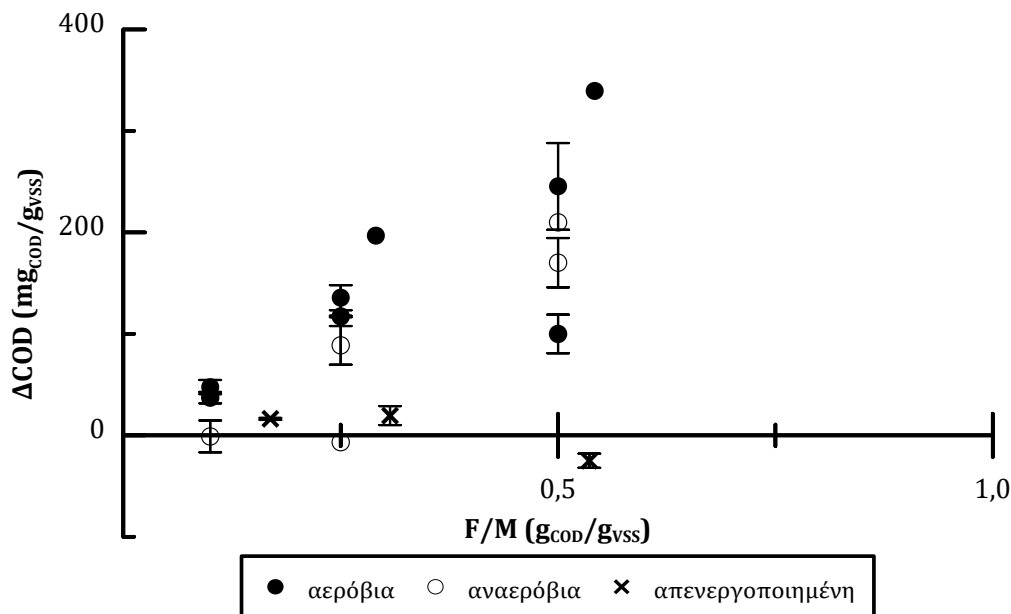
Η μορφή των όλων των καμπυλών φαίνεται να ακολουθεί συγκεκριμένο μοτίβο, δηλαδή απότομη γραμμική αύξηση στις μικρότερες φορτίσεις και μείωση της κλίσης έως και σχεδόν μηδενισμού της στο άνω άκρο του εύρους οργανικών φορτίσεων. Το παραπάνω σχήμα δίνει μια εκτίμηση της μείωσης της απόδοσης του συστήματος με βάση τις συνθήκες που επικρατούν.

Μια αναπαράσταση της απόδοσης, παραλείποντας τις ελλιπώς αναερόβιες συνθήκες (Σχήμα 4.9) δίνει καλύτερη εικόνα για τη διαφορά των δυο συνθηκών σε όρους απόλυτης απομάκρυνσης. Η απόδοση υπό αερόβιες συνθήκες είναι βελτιωμένη σε σχέση με τις αναερόβιες 39% κατά μέσο όρο, με εξαίρεση την απομάκρυνση για φόρτιση $F/M = 0,25 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ που για αναερόβιες συνθήκες προέκυψε πρακτικά μηδενική. Αυτό φαίνεται να μην ισχύει καθώς η επανάληψη αυτής της φόρτισης στο πείραμα με τις χαμηλές φορτίσεις φάνηκε να είναι σημαντικά μεγαλύτερη (Σχήμα 4.6). Εξαίρεση αποτελεί ένα ακόμα σημείο, όπου για φόρτιση $F/M = 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ φαίνεται χειρότερη απόδοση για αερόβιες συνθήκες.



Σχήμα 4.9 Συγκριτική απόδοση αερόβιας και αναερόβιας επαφής στην προσρόφηση σωματιδιακού COD

Επίσης, αν γίνει μεγέθυνση του Σχήμα 4.8 στο εύρος φορτίσεων που εμφανίζει μεγαλύτερο πρακτικό ενδιαφέρον (Σχήμα 4.10), φαίνεται ότι κατά την αερόβια επαφή είναι δυνατή η απομάκρυνση σχεδόν του συνόλου της σωματιδιακής οργανικής ύλης μέσω προσρόφησης. Η απόδοση της συγκεκριμένης διεργασίας μειώνεται αισθητά, απουσία οξυγόνου, ενώ φαίνεται πως χημικά απενεργοποιημένη βιομάζα δε δύναται να προσροφήσει σχεδόν καθόλου οργανικό υλικό παρά την εξασφάλιση αερόβιων συνθηκών.

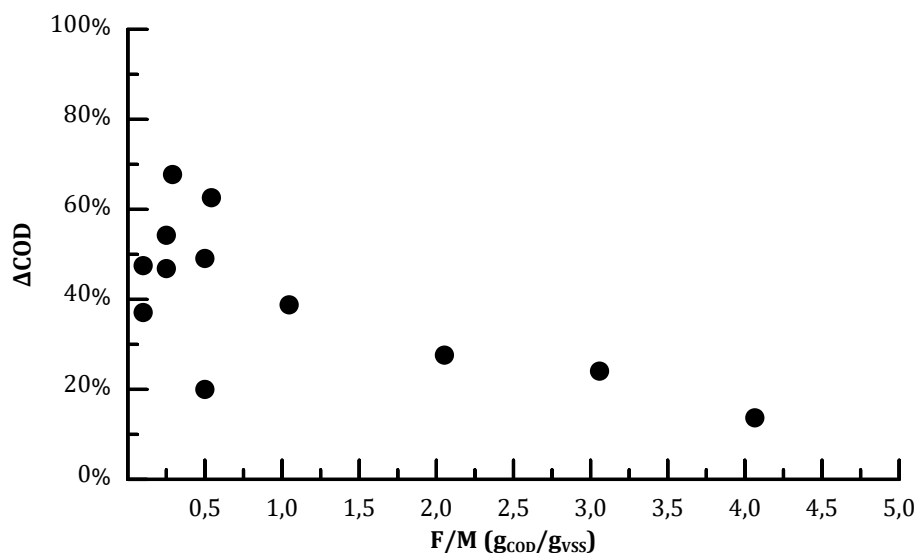


Σχήμα 4.10 Απόδοση απομάκρυνσης σωματιδιακού COD λόγω προσρόφησης συναρτήσει της οργανικής φόρτισης F/M (έμφαση σε χαμηλές φορτίσεις)

Από το Σχήμα 4.10, προκύπτει, ότι στο χαμηλό άκρο των φορτίσεων που ελέγχθηκαν ($F/M < 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$), η ανηγμένη προσρόφηση του σωματιδιακού COD είναι σχεδόν πλήρης. Αυτό φαίνεται και από το Σχήμα 4.11. Σε αυτό γίνεται αναγωγή της βιοπροσοφητικής ικανότητας ως προς την αρχική οργανική φόρτιση όλων των αποτελεσμάτων των αερόβιων πειραμάτων, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta\text{COD} = \frac{\Delta\text{COD (g/g)}}{F/M \text{ (g/g)}} * 100 \%$$

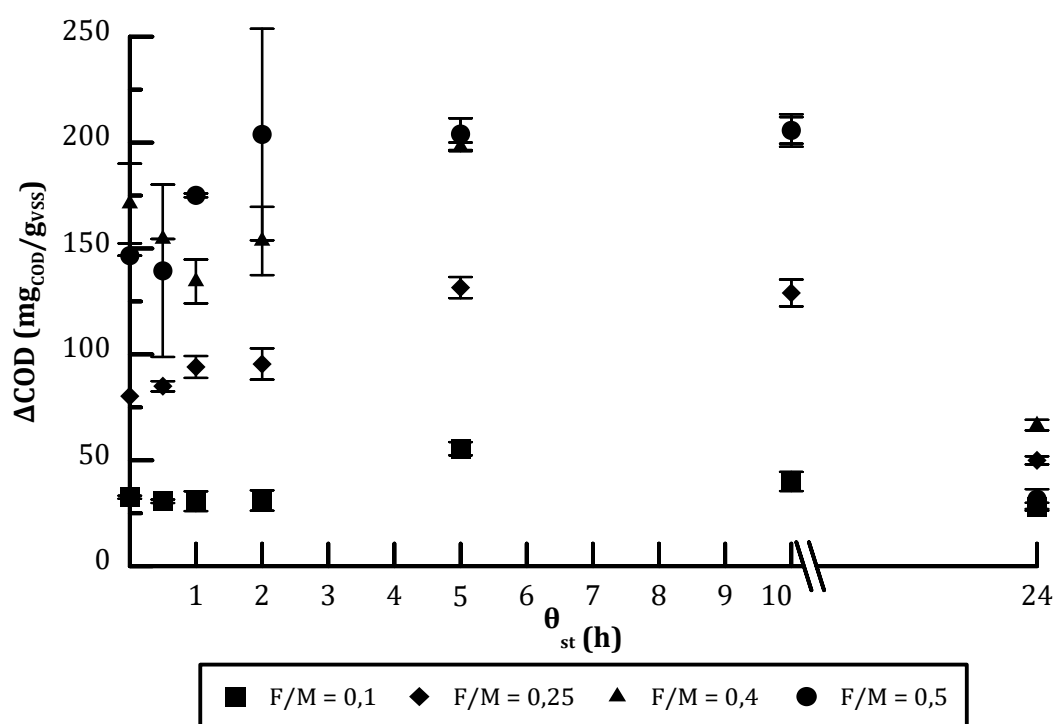
Εξίσωση 4.1



Σχήμα 4.11 Ανηγμένη απόδοση προσρόφησης υπό αερόβιες συνθήκες συναρτήσει της οργανικής φόρτισης

Σημειώνεται, όμως, ότι η πλήρης προσρόφηση δεν είναι εφικτή με βάση το μηχανισμό της προσρόφησης και τη συγκέντρωση ισορροπίας που παραμένει στο υγρό. Για μεγαλύτερες φορτίσεις το ποσοστό αυτό συνεχώς μειώνεται κάτι που υποδηλώνει κορεσμό της προσροφητικής ικανότητας της βιομάζας.

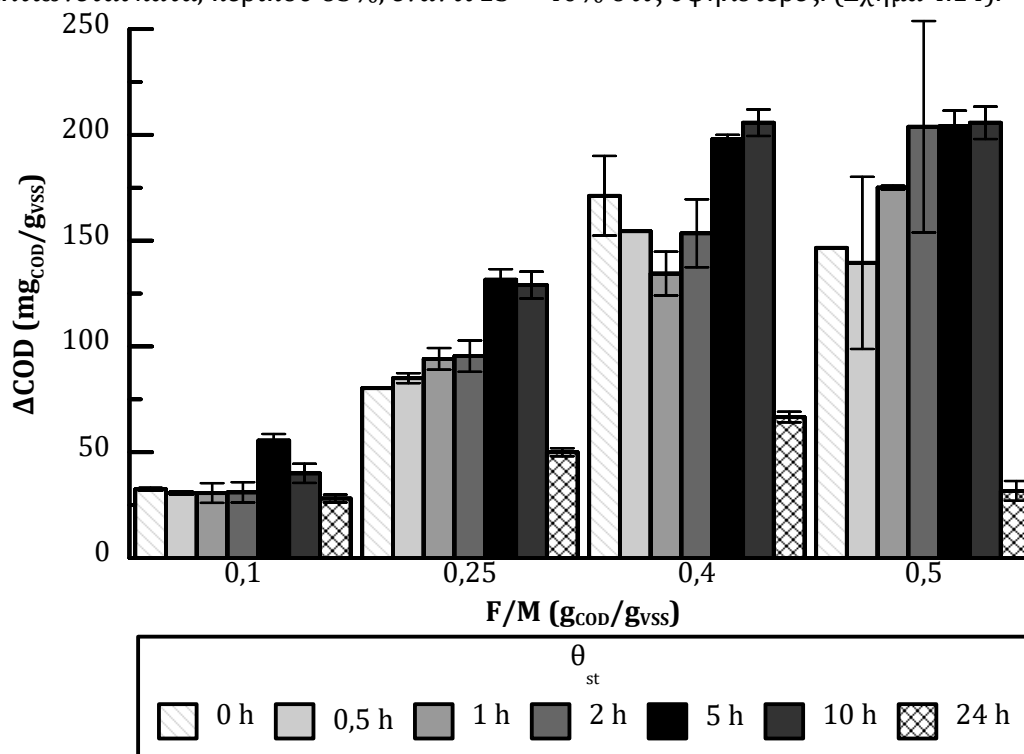
4.2. Προσροφητική ικανότητα συναρτήσει του χρόνου σταθεροποίησης της ιλύος



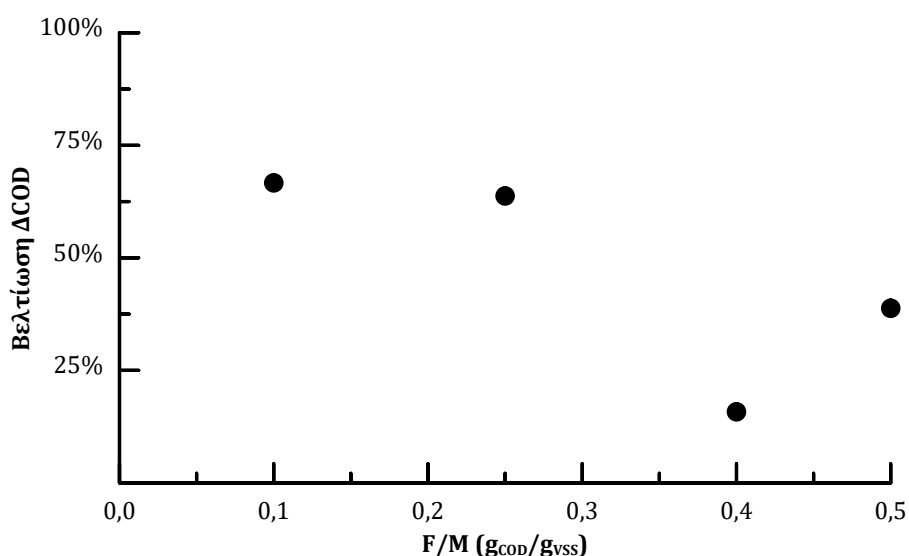
Σχήμα 4.12 Απόδοση απομάκρυνσης σωματιδιακού COD συναρτήσει του χρόνου σταθεροποίησης για $F/M = 0,1 - 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$

Προκύπτει, ότι η απόδοση αυξάνεται γραμμικά μέχρι τις 5 h σταθεροποίησης, κυρίως για φορτίσεις $F/M > 0,1 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$. Επιπρόσθετος αερισμός της ιλύος δε φαίνεται να αυξάνει την απόδοση, ενώ για 24 h επιβεβαιώνονται οι βιβλιογραφικές αναφορές για χειροτέρευση της απόδοσης, λόγω του ότι έχει ξεκινήσει η αποδόμηση της βιομάζας. Η μέγιστη απόδοση για τη μεγαλύτερη φόρτιση $F/M = 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ προκύπτει πολύ νωρίτερα, στις 2 h. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 4.13, όπου τονίζονται οι αποδόσεις για $\theta_{st} = 0,5$ & 24 h, που κρίνονται ως σημαντικοί χρόνοι με βάση το Σχήμα 4.12. Η μέγιστη απόδοση προκύπτει στις 5 h και, άρα, αυτός είναι ο βέλτιστος χρόνος σταθεροποίησης. Ο βέλτιστος χρόνος σταθεροποίησης είναι πιθανό να εξαρτάται και από το τι έχει δεσμεύσει η βιομάζα στη δεξαμενή επαφής του συστήματος. Συνεπώς, διαφορετικοί βέλτιστοι χρόνοι σταθεροποίησης είναι ίσως αναμενόμενοι με βάση τον τύπο του συστήματος και τα χαρακτηριστικά των εισερχομένων λυμάτων. Σημαντική είναι ακόμα, η ποσοτικοποίηση

της βελτίωσης της απόδοσης. Έτσι, γνωρίζοντας τη μεταβολή της απόδοσης με το χρόνο αερισμού θα είναι δυνατή κατά το σχεδιασμό η οικονομική βελτιστοποίηση της κατασκευής της δεξαμενής σταθεροποίησης στα HiCS και λειτουργίας του συστήματος αερισμού. Για το σκοπό αυτό, παρουσιάζονται οι τιμές απομάκρυνσης για μη σταθεροποιημένη ιλύ και ιλύ με $\theta_{st} = 5$ h. Συμπεραίνεται, πως η σταθεροποίηση είναι σημαντικότερη σε πιο χαμηλές φορτίσεις, αφού η συμπεριφορά της βιομάζας βελτιώνεται κατά, περίπου 65%, έναντι 15 – 40% στις υψηλότερες. (Σχήμα 4.14).



Σχήμα 4.13 Απόδοση απομάκρυνσης σωματιδιακού COD συναρτήσει της οργανικής φόρτισης ($F/M = 0,1 - 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$) για $\theta_{st} = 0,5 - 24 \text{ h}$



Σχήμα 4.14 Βελτίωση απόδοσης απομάκρυνσης σωματιδιακού COD συναρτήσεις της οργανικής φόρτισης $F/M = 0,1 - 0,5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$, για το βέλτιστο χρόνο σταθεροποίησης $\theta_{st} = 5 \text{ h}$

4.3.Συζήτηση αποτελεσμάτων με βάση τη βιβλιογραφία

Χρόνος επαφής

Υπενθυμίζεται πως ο χρόνος αερόβιας ή αναερόβιας επαφής δεν εξετάστηκε στην παρούσα εργασία, υιοθετώντας το συμπέρασμα της Αργυροπούλου (2019), ότι η βιοπροσροφητική ικανότητα είναι ανεξάρτητη του χρόνου επαφής στο εύρος 5-35 min. Επομένως, δεν έγινε εξέταση της κινητικής της προσρόφησης του σωματιδιακού υλικού και φάνηκε από τα πειράματα ότι χρόνος επαφής της τάξης των 10 min είναι αρκετός για να προσροφηθεί το σωματιδιακό κλάσμα του COD.

Αερόβια επαφή – Οργανική Φόρτιση

Για την επίδραση της φόρτισης, υπάρχει συμφωνία με τα αποτελέσματα των (Guellil et al., 2001; Modin et al., 2015), που αναφέρουν βελτίωση της απόδοσης με αύξηση της φόρτισης, όσο αφορά χαμηλές φορτίσεις.

Σχετικά με τη βιοπροσροφητική ικανότητα της βιομάζας, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι άμεσα συγκρίσιμα με της Αργυροπούλου (2019), λόγω του ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρήση βιομάζας από το ίδιο σύστημα (διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες). Όπως φάνηκε από το Σχήμα 4.4, η απόδοση της βιομάζας είναι αντίστοιχη για φορτίσεις $F/M < 0,25 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$, όμως για μεγαλύτερες η βιοπροσροφητική ικανότητα υπολογίστηκε μέχρι και διπλάσια ($400 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ έναντι $200 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$). Οι Jimenez et al. (2015), για χρόνο $\theta = 10 \text{ min}$, εκτιμούν μέση απομάκρυνση σωματιδιακού COD της τάξης του 40 % για φορτίσεις

$$F/M = 1,0 - 4,0 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{mg}_{\text{VSS}}/\text{d}$$

$$\xleftrightarrow{\theta=10 \text{ min}} F/M = 0,17 - 0,67 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{mg}_{\text{VSS}} \text{ (Εξίσωση 3.7)}$$

$$\xleftrightarrow{\frac{p_{\text{COD}}}{\text{COD}}=60\%} F/M = 0,1 - 0,4 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{mg}_{\text{VSS}}$$

Αυτή η τιμή φαίνεται να είναι το κάτω άκρο του εύρους των αποτελεσμάτων της συγκεκριμένης εργασίας, σύμφωνα με το Σχήμα 4.11 (40 – 65%).

Αναερόβια επαφή

Από τα πειράματα προέκυψε, ότι η προσρόφηση του σωματιδιακού κλάσματος εξακολουθεί να συμβαίνει υπό συνθήκες παντελούς έλλειψης οξυγόνου και, επομένως, ο μηχανισμός, έχει μια φυσικοχημική διάσταση. Παρόλα αυτά, η απόδοση κατά τα αναερόβια πειράματα ήταν μειωμένη και αυτό, υποδεικνύει, ότι, ενδεχομένως, ο μηχανισμός συμπεριλαμβάνει και μια βιολογική συνιστώσα, η οποία αναστέλλεται κατά την αναερόβια επαφή. Η ίδια παρατήρηση γίνεται από την Αργυροπούλου (2019), στα αποτελέσματα της οποίας η προσροφητική ικανότητα του σωματιδιακού κλάσματος κατά την αναερόβια επαφή είναι μειωμένη, ειδικά για τη σταθεροποιημένη ιλύ (με τη μέγιστη δυνατή επιφάνεια προσρόφησης). Παρόμοιο είναι το συμπέρασμα των Jimenez et al. (2015), όπου η απόδοση μειώνεται δραματικά, για $\text{DO} < 0,5 \text{ mg/l}$, χωρίς, όμως να μηδενίζεται, η προσροφητική ικανότητα.

Χημικά απενεργοποιημένη ιλύς

Η ικανότητα προσρόφησης χημικά απενεργοποιημένης βιομάζας της συγκεκριμένης εργασίας προέκυψε, πρακτικά, μηδενική, κάτι που έρχεται σε διαφωνία με τις βιβλιογραφικές αναφορές. Αυτό, μπορεί να οφείλεται στην πιθανή αποδόμηση της

βιομάζας και, άρα, την επίδραση του χημικού, όχι μόνο στη βιολογική συνιστώσα της προσρόφησης, αλλά και στις φυσικοχημικές ιδιότητες της βιομάζας. Αυτό, διότι, ναι μεν, η βιβλιογραφικά αναφερόμενη μεταβολή της δομής είναι μικρή (Hamon et al., 2014) για τη δόση που χρησιμοποιήθηκε, αλλά δεν υπάρχει επαρκής γνώση για το πώς σχετίζεται η οποιουδήποτε βαθμού μεταβολή της δομής στην προσροφητική ικανότητα. Ένας ακόμα λόγος για τον οποίο υπάρχει διαφωνία των αποτελεσμάτων με τις αναφορές π.χ. των (Modin et al., 2015) είναι το ότι στην παρούσα εργασία έγινε αντιστοίχιση του χρόνου δράσης του χημικού στο βαθμό αδρανοποίησης, που επιτυγχάνεται. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές αναφέρουν χρόνο αδρανοποίησης 3 h, χωρίς να αναφέρουν το βαθμό αδρανοποίησης, που επιτυγχάνεται. Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων για την αδρανοποίηση (Σχήμα 3.8) χρόνοι μικρότεροι από 12 h δεν επαρκούν για την πραγματική αδρανοποίηση της βιομάζας.

Σταθεροποίηση Ιλύος

Η χειροτέρευση της απόδοσης της βιομάζας κατά τον αερισμό για 24 h, συνάδει με τις αναφορές των Modin et al. (2015), που αναφέρουν που δεν υπάρχει καμία βελτίωση της συμπεριφοράς για σταθεροποίηση 24 h, ενώ είναι πιθανό η απόδοση να είναι χειρότερη, κάτι που διαφαίνεται και από τη χειροτέρευση της απόδοσης για περαιτέρω σταθεροποίηση που δοκιμάστηκε από αυτούς (η βιομάζα που είχαν χρησιμοποιήσει ήταν από τα κατάντη του βιοαντιδραστήρα και, άρα, ήδη κατά ένα μέρος σταθεροποιημένη). Οι Tan and Chua (1997) παρατήρησαν ότι με ιλύ από τα κατάντη της δεξαμενής αερισμού (κατανάλωση οργανικού υλικού) η προσροφητική ικανότητα ήταν διπλάσια – έως και τριπλάσια – εκείνης με ιλύ από τα ανάντη (θέση ανάμιξης εισερχομένων λυμάτων με τη βιομάζα). Αυτό δε φαίνεται να ισχύει στην περίπτωση της παρούσας εργασίας, αφού η σταθεροποιημένη βιομάζα παρουσιάζει μια μέγιστη βελτίωση της τάξης του 60 ÷ 65%. Τα αποτελέσματα αυτά είναι πιο κοντά και σε εκείνα της (Αργυροπούλου, 2019), που για φορτίσεις $F/M \approx 0,50 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ αναφέρει βελτίωση περί το 75% στην προσρόφηση του σωματιδιακού κλάσματος. Οι Zhang et al. (2014), εξετάζοντας εύρος οργανικών φορτίσεων $F/M = 0,13 - 0,27 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{mg}_{\text{TSS}}$, παρατήρησαν απομάκρυνση 100 – 170 $\text{mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$ με χρήση σταθεροποιημένης ιλύος για 24 h. Το εύρος αυτό είναι συγκρίσιμο με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, ανάγοντας τις φορτίσεις

$$F/M = 0,25 \text{ \& } 0,4 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$$

$$\frac{\text{TSS}}{\text{VSS}} \Leftrightarrow F/M = 0,2 \text{ \& } 0,33 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$$

και, κατ' επακόλουθο την βιοπροσοφητική ικανότητα από το Σχήμα 4.13 (για τον ίδιο χρόνο σταθεροποίησης)

$$\Delta\text{COD} = 50 - 70 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$$

$$\frac{\text{TSS}}{\text{VSS}} \Leftrightarrow \Delta\text{COD} = 40 - 59 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$$

Η προσρόφηση αφορά το συνολικό COD των λυμάτων που χρησιμοποίησαν οι εν λόγω ερευνητές, αφού δεν έγινε μελέτη των επιμέρους κλασμάτων, ούτε κλασματοποίηση του COD για να γίνει αναγωγή. Θεωρείται, ότι η διαφορά στην απόδοση είναι αποτελέσματα της επίδρασης των υπολοίπων κλασμάτων, που αναμενόμενα (δεν περιγράφεται) θα εμπειρέχονταν στα λύματα που χρησιμοποίησαν.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1. Συμπεράσματα

Η διαφορά τις συγκεκριμένης εργασίας σε σχέση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία έγκειται στη μελέτη του σωματιδιακού κλάσματος, εξειδικευμένα, με χρήση συνθετικών λυμάτων (άμυλο ρυζιού – σωματιδιακό COD), που εξυπηρέτησε τη διερεύνηση του μηχανισμού της βιοπροσρόφησης, αποκλειστικά οφειλόμενης στο σωματιδιακό κλάσμα του COD. Τα συμπεράσματα της εργασίας συνοψίζονται ως εξής:

- Η χρήση συνθετικών λυμάτων (σωματιδιακό COD) δε δημιουργεί πρόβλημα, καθότι σύγκριση των αποτελεσμάτων με μελέτες, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν αστικά λύματα, έδειξε σχετικά καλή σύγκλιση.
- Η βιοπροσρόφηση του σωματιδιακού κλάσματος είναι άμεση και, έτσι, δεν απαιτείται κινητική για την περιγραφή της διαδικασίας. Παρόλα αυτά, χρόνος επαφής της τάξης των 10 min απαιτείται ως ελάχιστος. Το συμπέρασμα αυτό δεν προέκυψε από τη συγκεκριμένη μελέτη, αλλά υιοθετήθηκε ως παραδοχή με βάση προηγούμενα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία.
- Μεγαλύτερη επίδραση στο μηχανισμό της βιοπροσρόφησης φαίνεται να έχει η οργανική φόρτιση και, πιο συγκεκριμένα, αναμένεται γραμμική αύξηση της βιοπροσροφητικής ικανότητας για ένα εύρος χαμηλότερων οργανικών φορτίσεων F/M. Η μέγιστη βιοπροσροφητική ικανότητα μη σταθεροποιημένης ιλύος προκύπτει, για τη βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε, για αερόβια επαφή και $F/M = 2,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ και είναι $\Delta\text{COD} = 600 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$. Για μεγαλύτερες οργανικές φορτίσεις ($F/M = 2,0 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$) παρατηρείται σταθεροποίηση στην απομάκρυνση, που υποδηλώνει τον κορεσμό της βιοπροσροφητικής ικανότητας της βιομάζας. Επιπλέον, στο σύνηθες εύρος οργανικών φορτίσεων, που απαντώνται σε συστήματα HRAS, η βιοπροσροφητική ικανότητα μεταβάλλεται γραμμικά (λόγω των χαμηλών φορτίσεων σε σχέση με το σύνολο όσων εξετάστηκαν).
- Η μέγιστη απομάκρυνση, λόγω προσρόφησης, αφού η δράση όλων των υπόλοιπων μηχανισμών έχει αποκλειστεί, είναι της τάξης του 65 % του εισερχόμενου σωματιδιακού COD.
- Ο χρόνος σταθεροποίησης της ενεργού ιλύος πριν την επαφή με τα λύματα (άμυλο εδώ) φαίνεται να είναι επίσης, εξίσου σημαντικός, καθότι σταθεροποίηση της ιλύος, συμβάλλει στη βελτίωση της βιοπροσροφητικής ικανότητας, πιθανότατα μέσω της μεγιστοποίησης της προσροφητικής επιφάνειας. Η μέγιστη βελτίωση ήταν 65 % για χαμηλότερες φορτίσεις, ενώ όσο η φόρτιση αυξανόταν το όφελος μειωνόταν. Αυτό δεν αναιρεί το όφελος της σταθεροποίησης στις μεγαλύτερες φορτίσεις, αφού κατ' απόλυτη τιμή η βελτίωση της απομάκρυνσης και, άρα το ανακτώμενο οργανικό υλικό, είναι αντίστοιχη.
- Διαφωνία στα αποτελέσματα σε σχέση με εκείνα της βιβλιογραφίας, υποδεικνύει ότι πιθανώς, ο βέλτιστος χρόνος σταθεροποίησης ποικίλει

ανάλογα με τη σύσταση των λυμάτων και την πρότερη δραστηριότητα της ενεργού ύλης. Σε γενικές γραμμές προέκυψε μια βέλτιστη τιμή του χρόνου σταθεροποίησης ίση με 5 h, στην οποία αναφέρεται και η βελτίωση στην απομάκρυνση του προηγούμενου συμπεράσματος. Περαιτέρω σταθεροποίηση δεν επιφέρει κάποια βελτίωση (π.χ. μέχρι τις 10 h), ενώ με την πάροδο 24 h η σταθεροποίηση επιφέρει αντίθετα αποτελέσματα.

Όσον αφορά στη φύση του μηχανισμού της βιοπροσρόφησης, τα αποτελέσματα της εργασίας παρουσιάζουν ενδιαφέρον σχετικά με τα εξής:

- Εξασφαλίζοντας ίδιες συνθήκες μίξης έντασης και παροχής της αντλίας, που τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα με αέρα για τη διατήρηση των αερόβιων συνθηκών ή με άζωτο για την εξασφάλιση των αναερόβιων, προέκυψε, πως η βιοπροσροφητική ικανότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση του DO, αφού υπό αναερόβιες συνθήκες είναι χαμηλότερη (κατά 39%). Το σωματιδιακό κλάσμα εξακολουθεί να προσροφάται και, επομένως, είναι φανερό η σημαντική φυσικοχημική συνιστώσα του μηχανισμού, που περιγράφεται και βιβλιογραφικά, όμως είναι φανερό η βιολογική διάσταση του θέματος, αφού η διακοπή της αναπνοής επηρεάζει την απόδοση. Μπορεί, επομένως, να αναφέρεται ως βιοπροσρόφηση και όχι απλά προσρόφηση.
- Έναν επόμενο βήμα στην εξέταση της βιολογικής συνιστώσας του μηχανισμού έγινε με την απενεργοποίηση της βιομάζας με τη χρήση sodium azide, κατά την οποία, η βιομάζα φάνηκε ανίκανη να προσροφήσει το οτιδήποτε. Η εγκυρότητα αυτής της παρατήρησης αμφισβητείται από ενδεχόμενη σημαντική αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της βιομάζας, λόγω αλλαγής στη δομή από τη δράση του χημικού.

5.2.Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με βάση τις παρατηρήσεις της παρούσας εργασίας, αναφέρονται κάποια σημεία, που χρήζουν περαιτέρω έρευνας του συγκεκριμένου μηχανισμού:

- Μελέτη της βιοπροσρόφησης του κολλοειδούς κλάσματος με χρήση συνθετικών λυμάτων.
- Παρατήρηση της αλλαγής της δομής της βιομάζας στο μικροσκόπιο ανάλογα με τη δόση του sodium azide και το χρόνο επαφής με αυτό και συσχέτιση της δομής με την βιοπροσροφητική ικανότητα.
- Επιβεβαίωση της τιμής του βέλτιστου χρόνου σταθεροποίησης και της επίδρασης αυτής στη βιοπροσροφητική ικανότητα του σωματιδιακού κλάσματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alexander, W. V., Ekama, G.A., Marais, G. v. R., 1980. The activated sludge process part 2. Application of the general kinetic model to the contact stabilization process. *Water Res.* 14, 1737–1747.
- Barbot, E., Seyssiecq, I., Roche, N., Marrot, B., 2010. Inhibition of activated sludge respiration by sodium azide addition: Effect on rheology and oxygen transfer. *Chem. Eng. J.* 163, 230–235.
- Boehnke, B., Schulze-Rettmer, R., Zuckut, S.W., 1998. Cost-effective reduction of high-strength wastewater by adsorption-based activated sludge technology. *Water Eng. Manag.* 145, 31–34.
- Boehnke, D.B., Diering, D.B., 1997. Cost-effective wastewater treatment process for removal of... *Water Eng. Manag.* 144, 30–34.
- Chase, E.S., Eddy, H.P., 1944. High Rate Activated Sludge Treatment of Sewage. *Sewage Work. J.* 16, 878–885.
- Chefetz, B., Stimler, K., Shechter, M., Drori, Y., 2006. Interactions of sodium azide with triazine herbicides: Effect on sorption to soils. *Chemosphere* 65, 352–357.
- Clouzot, L., Doumenq, P., Roche, N., Marrot, B., 2010. Kinetic parameters for 17 α -ethinylestradiol removal by nitrifying activated sludge developed in a membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 101, 6425–6431.
- Crombie-Quilty, M.B., McLoughlin, A.J., 1983. The adsorption of bovine serum albumin by activated sludge. *Water Res.* 17, 39–45.
- Dague, R.R., Elbert, G.F., Rockwell, M.D., 1972. Contact Stabilization in Small Package Plants. *J. (Water Pollut. Control Fed.* 44, 255–264.
- Goodman, B., 1972. The case for higher rate waste water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 6, 794–798.
- Greeley, S.A., Dixon, R.M., 1943. High Rate Biological Sewage Treatment. *Sewage Work. J.* 15, 1062–1087.
- Guellil, A., Thomas, F., Block, J.-C., Bersillon, J.-L., Ginestet, P., 2001. Transfer of organic matter between wastewater and activated sludge flocs. *Water Res.* 35, 143–150.
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., Loosdrecht, M. van, 1999. Activated sludge model No. 3. *Water Sci. Technol.* 39, 183–193.
- Hamon, P., Villain, M., Marrot, B., 2014. Determination of sorption properties of micropollutants: What is the most suitable activated sludge inhibition technique to preserve the biomass structure? *Chem. Eng. J.* 242, 260–268.
- Henze, M., Grady Jr, L., Gujer, W., Marais, G., Matsuo, T., 1987. Activated Sludge Model No

1. Wat Sci Technol 29.

- Hrudey, S.E., 1981. Activated sludge response to emulsified lipid loading. *Water Res.* 15, 361–373.
- Jane, J., Shen, L., Wang, L., Maningat, C.C., 1992. Preparation and Properties of Small-Particle Corn Starch. *Cereal Chem.* 69, 280–283.
- Jimenez, J., Miller, M., Bott, C., Murthy, S., De Clippeleir, H., Wett, B., 2015. High-rate activated sludge system for carbon management--Evaluation of crucial process mechanisms and design parameters. *Water Res.* 87, 476—482.
- Jimenez, J.A., La Motta, E.J., Parker, D.S., 2005. Kinetics of Removal of Particulate Chemical Oxygen Demand in the Activated-Sludge Process. *Water Environ. Res.* 77, 437–446.
- Kraus, L.S., 1955. Dual Aeration as a Rugged Activated Sludge Process. *Sewage Ind. Waste.* 27, 1347–1355.
- La Motta, E., Jiménez, J., Parker, D., McManis, K., 2003. Removal of particulate COD by bioflocculation in the activated sludge process. *Prog. Water Resour.* 9, 349–358.
- Lim, C.-P., Zhang, S., Zhou, Y., Ng, W.J., 2015. Enhanced carbon capture biosorption through process manipulation. *Biochem. Eng. J.* 93, 128–136.
- Majone, M., Dircks, K., Beim, J.J., 1999. Aerobic storage under dynamic conditions in activated sludge processes. The state of the art. *Water Sci. Technol.* 39, 61–73.
- Mamais, D., Jenkins, D., Prrr, P., 1993. A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Res.* 27, 195–197.
- Metcalf & Eddy, I., Burton, F.L., Tchobanoglous, G., Tsuchihashi, R., Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery.* McGraw-Hill Education.
- Modin, O., Persson, F., Wilén, B.-M., Hermansson, M., 2016. Nonoxidative removal of organics in the activated sludge process. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46, 635–672.
- Modin, O., Saheb Alam, S., Persson, F., Wilén, B.-M., 2015. Sorption and Release of Organics by Primary, Anaerobic, and Aerobic Activated Sludge Mixed with Raw Municipal Wastewater. *PLoS One* 10, e0119371.
- Morgenroth, E., Kommedal, R., Harremoës, P., 2002. Processes and modeling of hydrolysis of particulate organic matter in aerobic wastewater treatment – a review. *Water Sci. Technol.* 45, 25–40.
- Nogaj, T.M., 2015. Mathematical modeling of carbon removal in the A-stage activated sludge system 212.
- Prieto, A.L., Criddle, C.S., Yeh, D.H., 2019. Complex organic particulate artificial sewage

- (COPAS) as surrogate wastewater in anaerobic assays. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5, 1661–1671.
- Rahman, A., 2017. High-Rate Activated Sludge Systems: A Promising Technology to Harvest Organic Carbon from Municipal Wastewater.
- Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D., Clesceri, L.S., 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washingt. APHA, AWWA, WPCR 1496.
- Riffat, R., Dague, R.R., 1995. Laboratory studies on the anaerobic biosorption process. *Water Environ. Res.* 67, 1104–1110.
- Setter, L.R., Edwards, G.P., 1944. Modified Sewage Aeration: Part II. *Sewage Work. J.* 16, 278–286.
- Tan, K.N., Chua, H., 1997. COD adsorption capacity of the activated sludge — Its determination and application in the activated sludge process. *Environ. Monit. Assess.* 44, 211–217.
- Tsezos, M., Bell, J.P., 1989. Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. *Water Res.* 23, 561–568.
- Ullrich, A.H., Smith, M.W., 1951. The Biosorption Process of Sewage and Waste Treatment. *Sewage Ind. Waste.* 23, 1248–1253.
- Xiao, L., Liu, W., Pradhan, S., Boopathy, K., Wikramanayake, R., Jordan, E., Hu, J.Y., 2011. Biosorption of organics by live and inactivated aerobic bacteria. In: IWA Leading Edge Technology Conference.
- Yi, T., Harper, W., 2007. The effect of biomass characteristics on the partitioning and sorption hysteresis of 17 α -ethinylestradiol. *Water Res.* 41, 1543–1553.
- Zhang, X., Li, X., Zhang, Q., Peng, Q., Zhang, W., Gao, F., 2014. New insight into the biological treatment by activated sludge: The role of adsorption process. *Bioresour. Technol.* 153, 160–164.
- Zhao, W., Ting, Y.P., Chen, J.P., Xing, C.H., Shi, S.Q., 2000. Advanced primary treatment of waste water using a bio-flocculation-adsorption sedimentation process. *Acta Biotechnol.* 20, 53–64.
- Αργυροπούλου, Δ., 2019. Μηχανισμός προσρόφησης οργανικού υλικού σε συστήματα ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης. National Technical University of Athens.