



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Πολιτικών Μηχανικών

Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας

**Αναερόβια συστήματα επεξεργασίας αστικών λυμάτων
με χρήση μεμβρανών: Πειραματική διερεύνηση
παραγωγής υδρογόνου**

Παπαδοπούλου Μαρία-Άννα

Επιβλέπων καθηγητής: Δανιήλ Μαμάης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Πολιτικών Μηχανικών

Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας

**Αναερόβια συστήματα επεξεργασίας αστικών λυμάτων με χρήση
μεμβρανών: Πειραματική διερεύνηση παραγωγής υδρογόνου**

Παπαδοπούλου Μαρία-Άννα

Αριθμός μητρώου: 01115031

Επιβλέπων Καθηγητής: Δανιήλ Μαμάης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η εκπόνηση και παρουσίαση της παρούσας διπλωματικής εργασίας σηματοδοτούν το τέλος του κύκλου σπουδών μου στη Σχολή Πολιτικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, αλλά και την απαρχή ενός νέου κεφαλαίου στη ζωή μου. Σε όλη την διάρκεια εκπόνησης, τόσο της διπλωματικής εργασίας μου όσο και των σπουδών μου, υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με την βοήθεια και την υποστήριξή τους με οδήγησαν στην ολοκλήρωση αυτών και θα ήθελα να τους αναφέρω ξεχωριστά, εκφράζοντας την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Δανιήλ Μαμάη για την ανάθεση και την επίβλεψη της εργασίας μου, η οποία αφορούσε ένα θέμα που ταίριαζε στα ενδιαφέροντά μου. Οι γνώσεις, η καθοδήγηση και οι πολύτιμες συμβουλές του ήταν ιδιαίτερα σημαντικές για την εκπόνηση της εργασίας μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα, Αργυρώ Πλεύρη, για όλη την βοήθεια που μου προσέφερε, τις γνώσεις της και την εξαιρετική συνεργασία μας. Χωρίς αυτά δεν θα ήταν δυνατή η πραγματοποίηση των εργαστηριακών μετρήσεων και της συνολικής εργασίας μου.

Ευχαριστίες οφείλω συνολικά και σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας, εργαζόμενους, υποψήφιους διδάκτορες και φοιτητές, για την εξαιρετική συνεργασία μας καθ'όλη την διάρκεια πραγματοποίησης της διπλωματικής μου εργασίας και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στην οικογένεια και τους φίλους μου, που με στήριξαν και ενθάρρυναν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και την κατανόηση και υπομονή που έδειξαν. Χωρίς αυτούς δεν θα μπορούσα να ανταπεξέλθω και να διεκπεραιώσω αποτελεσματικά τις σπουδές μου.

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

Περίληψη

Η αναερόβια επεξεργασία λυμάτων είναι μια συνεχώς αναπτυσσόμενη μέθοδος που ερευνάται ολοένα και περισσότερο. Τα οφέλη που παρέχει, σε ό,τι έχει να κάνει με την ανάκτηση ενέργειας και την φιλικότητά της στο περιβάλλον, την καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική και μια μελλοντικά βιώσιμη λύση. Σε συνδυασμό με την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων, η χρήση μεμβρανών διήθησης βελτιώνει την ποιότητα του εκρέοντος υγρού, ενώ απομακρύνεται σημαντική ποσότητα στερεών από αυτό. Σημαντικό πλεονέκτημα, ωστόσο, είναι και η παραγωγή βιοαερίου μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας, ενώ σε πειραματικό στάδιο βρίσκεται η παραγωγή υδρογόνου. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο με μηδενικό αντίκτυπο στο περιβάλλον, καθώς κατά την καύση του παράγεται μόνο νερό. Για τον λόγο αυτό, η έρευνα γύρω από την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας γίνεται όλο και μεγαλύτερη.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, είναι η διερεύνηση της επίδρασης τεσσάρων πρόσθετων, τριών μορφών σιδήρου και ενός αναστολέα μεθανογένεσης, σε ένα σύστημα αντιδραστήρων AnMBR και η αξιολόγησή τους σε ό,τι έχει να κάνει με την παραγωγή υδρογόνου και την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Έτσι, δημιουργήθηκε σύστημα που συμπεριελάμβανε επτά αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας.

Το σύστημα αποτελούνταν από επτά αντιδραστήρες με τα εξής χαρακτηριστικά: έναν αντιδραστήρα ελέγχου (1), δύο αντιδραστήρες που περιείχαν θειικό σίδηρο (FeSO_4) σε συγκεντρώσεις 8 και 15 mg/L (2 και 3), δύο αντιδραστήρες με στοιχειακό σίδηρο (Fe^0) σε συγκεντρώσεις 1,5 και 15 g/L (4 και 5), έναν αντιδραστήρα με αναχαιτιστικό παραγωγής μεθανίου 2-Bromoethanesulfonate με δόση 10 mM (6) και έναν με τριχλωριούχο σίδηρο (FeCl_3), με συγκέντρωση 20 mg/L (7). Όλοι οι αντιδραστήρες βρίσκονταν υπό ανάδευση, με εξαίρεση τον αντιδραστήρα που περιείχε Fe^0 σε συγκέντρωση 15 g/L, και ο χρόνος παραμονής στερεών ήταν ίδιος και ίσος με 40 ημέρες.

Η λειτουργία του συστήματος χωρίστηκε σε τρεις περιόδους λειτουργίας, εκ των οποίων μία περίοδο εκκίνησης και δύο βασικές, οι οποίες διαχωρίστηκαν με βάση την οργανική τους φόρτιση. Η τροφοδοσία του συστήματος γινόταν με προεπεξεργασμένα λύματα και γλυκόζη καθ'όλη την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση της οργανικής φόρτισης του συστήματος η απομάκρυνση του διαλυτού COD μειώθηκε ελάχιστα, ενώ μειώθηκε η αντίστοιχη παραγωγή βιοαερίου, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας. Ο αντιδραστήρας που εμφάνισε την χαμηλότερη απόδοση, όσον αφορά την απομάκρυνση του διαλυτού COD, και για τις δύο βασικές περιόδους, είναι αυτός που περιείχε 2-Bromoethanesulfonate, ο οποίος κυμάνθηκε μεταξύ 55-58%. Για τον ίδιο λόγο, η συγκέντρωση του διαλυτού COD στον ίδιο αντιδραστήρα ήταν η υψηλότερη τιμή και για τις δύο περιόδους.

Παράλληλα, το pH για τις δύο βασικές περιόδους κυμάνθηκε εντός του επιθυμητού εύρους που ήταν 6,8-8, με τις περισσότερες τιμές να είναι κοντά στο κατώτερο όριο. Η πτώση του pH, κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας, προκλήθηκε μέσω της συσσώρευσης VFAs στο σύστημα, με την μέγιστη τιμή να εμφανίζεται στον αντιδραστήρα με το αναχαιτιστικό παραγωγής μεθανίου και την ελάχιστη στον αντιδραστήρα ελέγχου. Εξαιτίας της αυξημένης οργανικής φόρτισης κατά την τρίτη περίοδο, εμφανίστηκε υπερανάπτυξη των μικροοργανισμών, προκαλώντας την αύξηση της στερεών.

Οι αντιδραστήρες που περιείχαν ZVI παρουσίασαν αυξημένη συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου, κυρίως την τρίτη περίοδο λειτουργίας, γεγονός που υποδεικνύει την αποτελεσματική αναγωγή του και την πιθανή παραγωγή υδρογόνου. Αντίστοιχα, ο αντιδραστήρας που είχε ως πρόσθετο τον τριχλωριούχο σίδηρο εμφάνισε, και για τις δύο βασικές περιόδους λειτουργίας, όμοια συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου. Αυτό σημαίνει πως η μεταβολή της οργανικής φόρτισης δεν επηρέασε την αναγωγή του και την συσσώρευσή του στην βιομάζα.

Από την εκτέλεση των πειραμάτων προέκυψε πως όλοι οι αντιδραστήρες δεν παρουσίασαν σημαντική μεταβολή όσον αφορά την απόδοσή τους, μεταξύ των δύο βασικών περιόδων λειτουργίας, δηλαδή δεν υπήρξε ξεκάθαρη επιρροή από την εκάστοτε οργανική φόρτιση. Τέλος, υδρογόνο ανιχνεύθηκε κατά την δεύτερη περίοδο στους αντιδραστήρες 5 και 7, χωρίς ωστόσο να είναι σταθερή η παραγωγή του, και για αυτό προτείνεται περαιτέρω διερεύνηση όσον αφορά τον ZVI.

Anaerobic membrane bioreactor for wastewater treatment; Experimental investigation of hydrogen production

Abstract

Anaerobic wastewater treatment is an ever-evolving method that is being investigated more and more nowadays. It provides a lot of benefits in terms of energy recovery and eco-friendliness, something that makes it highly attractive and a sustainable solution for the future. In combination with anaerobic treatment, the usage of membrane bioreactor improves effluent quality, while it removes a significant amount of solids. However, an important advantage is biogas production through anaerobic digestion, while hydrogen production is still in an experimental stage. Hydrogen can be used as a fuel with zero impact in the environment, since the only product from its burning is water. Therefore, research on hydrogen production via anaerobic treatment has grown significantly over the last decades.

The main scope of this study, which was conducted at the Laboratory of Sanitary Engineering at the National Technical University of Athens, was the investigation of four different additives, three types of iron and one methanogenic inhibitor, in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) system and evaluation of their behavior as far as the hydrogen production is concerned and the removal rate of organic load. Thus, a laboratory system operated and studied, consisting of seven semi-batch anaerobic reactors.

The anaerobic reactors had the following operational parameters; a control reactor (1), two reactors with 8 and 15 mg/L Iron (II) Sulfate (FeSO_4) (2 and 3), two reactors with 1,5 and 15 g/L Zerovalent Iron (ZVI) (4 and 5), one reactor with 2-Bromoethanesulfonate (BES) in 10 mM (6) and one reactor with 20 mg/L Iron (III) Chloride (FeCl_3) (7). Each of them was being stirred, except the one with concentration of ZVI equal to 15 g/L. All reactors operated with a Solids' Retention Time (SRT) of 40 days.

System operation was divided in three different time periods. The first one was start-up period and the following two were periods of stable conditions, which differed in terms of organic loading rate. The system was fed with pre-treated wastewater and glucose throughout the whole experimental period. More specifically, when the organic load rate was increased, soluble COD (Chemical Oxygen Demand) removal had a slight decrease, while biogas production had a significant fall due to lower temperature. The lowest diluted COD removal, for both second and third time period, had 2-Bromoethanesulfonate reactor, and it was fluctuated from 55% to 58%. As a result, soluble COD concentration in this reactor was the highest.

Furthermore, pH for both main periods was sustained between 6.8 and 8, with many of measurements being mostly in the lower range. pH reduction was caused due to VFAs (Volatile Fatty Acids) accumulation in the system, while the highest value appeared in the reactor which received 2-Bromoethanesulfonate, a methane inhibitor. Control reactor had the minimum concentration of VFAs (in mg COD/L). High organic load rate, at the third time period, caused overgrowth of microorganisms and bacteria, as a result a rise in TSS (Total Suspended Solids) and VSS (Volatile Suspended Solids) concentration occurred.

Zerivalent Iron reactors had high concentration of Fe^{2+} , especially during the third period of operation, which indicates its efficient oxidation (Fe^0 to Fe^{2+}) and the possibility of hydrogen to be produced. Moreover, FeCl_3 in 7th reactor, for both of stable conditions periods, presented the same concentration of Fe^{2+} . It can be inferred that change in organic load rate did not affect this parameter and its behavior in Fe^{3+} reduction to Fe^{2+} .

The results of the experimental procedure showed that change in organic load rate, between the two main periods, did not affect system performance, as far as the dissolved COD removal is concerned. Finally, hydrogen was detected, during the second period in the 5th and 7th reactor. However, its production was not stable, and therefore a further examination is proposed for Zerivalent Iron.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1 Κόστη λειτουργίας SAnMBR ανά στοιχείο (Lin et al., 2011, τροποποιημένο)	18
Πίνακας 2.2 Λειτουργικά κόστη SAnMBR ανά διαδικασία (Lin et al., 2011, τροποποιημένο)....	19
Πίνακας 2.3 Παραγωγή υδρογόνου με βάση το είδος του αντιδραστήρα (Kardan & Kargi, 2006) (τροποποιημένο).....	27
Πίνακας 2.4 Παραγωγή υδρογόνου με βάση την πηγή ενέργειας-απλά σάκχαρα (Kardan & Kargi, 2006) (τροποποιημένο).....	28
Πίνακας 2.5 Παραγωγή υδρογόνου με βάση την πηγή ενέργειας-βιομηχανικά απόβλητα (Kardan & Kargi, 2006) (τροποποιημένο)	29
Πίνακας 2.6 Συγκριτικά αποτελέσματα λόγου παραγωγής υδρογόνου με βάση το προστιθέμενο χημικό.....	40
Πίνακας 2.7 Περιβαλλοντικές συνθήκες για την παραγωγή υδρογόνου με βάση το προστιθέμενο χημικό.....	41
Πίνακας 3.1 Λειτουργικά στοιχεία πιλοτικού AnMBR	43
Πίνακας 3.2 Χαρακτηριστικά λειτουργίας αντιδραστήρων και επιμερισμός περιόδων λειτουργίας	44
Πίνακας 3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων.....	49

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1 Κόστος λειτουργίας συστήματος SAnMBR (Lin et al., 2011, τροποποιημένο) ...	19
Διάγραμμα 2.2 Λειτουργικά κόστη SAnMBR (Lin et al., 2011, τροποποιημένο).....	20
Διάγραμμα 4.1 Μέση τιμή pH κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας.....	65
Διάγραμμα 4.2 Μέση θερμοκρασία κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	66
Διάγραμμα 4.3 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD και διαλυτού COD κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	67
Διάγραμμα 4.4 Μέση συγκέντρωση TSS, VSS κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας (α).....	68
Διάγραμμα 4.5 Μέση συγκέντρωση TSS κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας (β)	68
Διάγραμμα 4.6 Μέσος λόγος VSS/TSS κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	69
Διάγραμμα 4.7 Μέση οργανική φόρτιση κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	70
Διάγραμμα 4.8 Μέση τιμή standard παραγωγής βιοαερίου κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	71
Διάγραμμα 4.9 Μέση απομάκρυνση διαλυτού COD κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	72
Διάγραμμα 4.10 Μέση τιμή pH κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας	73
Διάγραμμα 4.11 Μέση θερμοκρασία κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	74
Διάγραμμα 4.12 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD, διαλυτού COD και VFAs (σε όρους COD) κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (α)	74
Διάγραμμα 4.13 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD, διαλυτού COD και VFAs (σε όρους COD) κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (β)	75
Διάγραμμα 4.14 Μέση τιμή σύνθεσης VFAs κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας (α)	76
Διάγραμμα 4.15 Μέση τιμή σύνθεσης VFAs κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας (β)	77
Διάγραμμα 4.16 Μέση περιεκτικότητα (%) των VFAs κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας...	77
Διάγραμμα 4.17 Μέση συγκέντρωση TSS, VSS κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (α)	78
Διάγραμμα 4.18 Μέση συγκέντρωση TSS, VSS κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (β)	79
Διάγραμμα 4.19 Μέσος λόγος VSS/TSS κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	80
Διάγραμμα 4.20 Μέση οργανική φόρτιση κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	81
Διάγραμμα 4.21 Μέση συγκέντρωση θειούχων κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας	81
Διάγραμμα 4.22 Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (α)	82
Διάγραμμα 4.23 Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (β)	83
Διάγραμμα 4.24 Μέση τιμή standard παραγωγής βιοαερίου κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας	84
Διάγραμμα 4.25 Μέση απομάκρυνση διαλυτού COD κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	85
Διάγραμμα 4.26 Μέση τιμή pH κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας.....	86

Διάγραμμα 4.27 Μέση θερμοκρασία κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας	87
Διάγραμμα 4.28 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD, διαλυτού COD και VFAs (σε όρους COD) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (α).....	87
Διάγραμμα 4.29 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD, διαλυτού COD και VFAs (σε όρους COD) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (β).....	88
Διάγραμμα 4.30 Μέση σύνθεση VFAs κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (α)	89
Διάγραμμα 4.31 Μέση σύνθεση VFAs κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (β)	89
Διάγραμμα 4.32 Μέση περιεκτικότητα (%) των VFAs κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας	90
Διάγραμμα 4.33 Μέση συγκέντρωση TSS, VSS κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας	91
Διάγραμμα 4.34 Μέσος λόγος VSS/TSS κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας	91
Διάγραμμα 4.35 Μέση οργανική φόρτιση κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας	92
Διάγραμμα 4.36 Μέση συγκέντρωση θειούχων κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας.....	93
Διάγραμμα 4.37 Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (α) 94	
Διάγραμμα 4.38 Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (β) 94	
Διάγραμμα 4.39 Μέση αλκαλικότητα κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας.....	95
Διάγραμμα 4.40 Μέση τιμή standard παραγωγής βιοαερίου κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας 96	
Διάγραμμα 4.41 Μέση απομάκρυνση διαλυτού COD κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας	97
Διάγραμμα 4.42 Συγκριτικά αποτελέσματα pH στην Β και Γ περίοδο.....	98
Διάγραμμα 4.43 Συγκριτικά αποτελέσματα Θερμοκρασίας στην Β και Γ περίοδο	99
Διάγραμμα 4.44 Συγκριτικά αποτελέσματα διαλυτού COD στην Β και Γ περίοδο.....	99
Διάγραμμα 4.45 Συγκριτικά αποτελέσματα VFAs (σε όρους COD) στην Β και Γ περίοδο (α)..	100
Διάγραμμα 4.46 Συγκριτικά αποτελέσματα VFAs (σε όρους COD) στην Β και Γ περίοδο (β)..	100
Διάγραμμα 4.47 Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας VFAs σε οξικό οξύ στην Β και Γ περίοδο	101
Διάγραμμα 4.48 Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας VFAs σε προπιονικό οξύ στην Β και Γ περίοδο	101
Διάγραμμα 4.49 Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας VFAs σε ισοβουτυρικό οξύ στην Β και Γ περίοδο.....	102
Διάγραμμα 4.50 Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας VFAs σε βουτυρικό οξύ στην Β και Γ περίοδο	102
Διάγραμμα 4.51 Συγκριτικά αποτελέσματα TSS στη Β και Γ περίοδο (α).....	103
Διάγραμμα 4.52 Συγκριτικά αποτελέσματα TSS στη Β και Γ περίοδο (β).....	103
Διάγραμμα 4.53 Συγκριτικά αποτελέσματα VSS στη Β και Γ περίοδο (α)	104
Διάγραμμα 4.54 Συγκριτικά αποτελέσματα VSS στη Β και Γ περίοδο (β)	104
Διάγραμμα 4.55 Συγκριτικά αποτελέσματα λόγου VSS/TSS στη Β και Γ περίοδο	105

Διάγραμμα 4.56 Συγκριτικά αποτελέσματα οργανικής φόρτισης στη Β και Γ περίοδο	106
Διάγραμμα 4.57 Συγκριτικά αποτελέσματα θειούχων στη Β και Γ περίοδο.....	106
Διάγραμμα 4.58 Συγκριτικά αποτελέσματα διαλυτού σιδήρου Fe^{2+} στη Β και Γ περίοδο (α)	107
Διάγραμμα 4.59 Συγκριτικά αποτελέσματα διαλυτού σιδήρου Fe^{2+} στη Β και Γ περίοδο (β)	108
Διάγραμμα 4.60 Συγκριτικά αποτελέσματα standard παραγωγής βιοαερίου στη Β και Γ περίοδο	109
Διάγραμμα 4.61 Συγκριτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης διαλυτού COD στη Β και Γ περίοδο	110

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1 Διαχωρισμός φάσεων της αναερόβιας διεργασίας (Adekunle & Okolie, 2015) (τροποποιημένο).....	4
Εικόνα 2.2 Τα βασικά στάδια της αναερόβιας διεργασίας (Chen, et al., 2016).....	5
Εικόνα 2.3 Κατηγορίες AnMBR με βάση την θέση της μεμβράνης στο σύστημα α) εξωτερικές μεμβράνες διασταυρούμενης ροής, β) εμβαπτιζόμενες μεμβράνες εντός του αντιδραστήρα, γ) εξωτερικές εμβαπτιζόμενες μεμβράνες (Robles, et al., 2018) (τροποποιημένο).	14
Εικόνα 2.4 Στάδια και μηχανισμοί έκφραξης μεμβρανών (Lin et al., 2013).....	16
Εικόνα 2.5 Σχηματική απεικόνιση παραγωγής βιοαερίου (Hu et al., 2020).....	21
Εικόνα 2.6 Απεικόνιση βασικών διεργασιών για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της βιοφωτόλυσης (Aslam et al., 2018).....	22
Εικόνα 2.7 Απεικόνιση βασικών διεργασιών για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της φωτοσυνθετικής ζύμωσης (Aslam et al., 2018).	23
Εικόνα 2.8 Απεικόνιση βασικών διεργασιών για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της σκοτεινής ζύμωσης (Aslam et al., 2018).....	24
Εικόνα 2.9 Πρόσθετα για τη βελτίωση της παραγωγής υδρογόνου μέσω σκοτεινής ζύμωσης (Yang & Wang, 2018, τροποποιημένο).....	34
Εικόνα 2.10 Βασικές φάσεις αναερόβιας διεργασίας (Khan, et al., 2016)	35
Εικόνα 2.11 Μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου μέσω νανοσωματιδίων ZVI (Yang & Wang, 2018).....	37
Εικόνα 3.1 Απεικόνιση του πιλοτικού αντιδραστήρα AnMBR α) ηλεκτρομηχανολογικός εξοπλισμός και αντιδραστήρας, β) αντιδραστήρας AnMBR με εξωτερική δεξαμενή, για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας.....	42
Εικόνα 3.2 Εργαστηριακή διάταξη συστήματος κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας	44
Εικόνα 3.3 Εργαστηριακή διάταξη κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας.....	45
Εικόνα 3.4 Φορητό pHμετρο.....	50
Εικόνα 3.5 Χωνευτής φιαλιδίων COD.....	52
Εικόνα 3.6 Κυψελίδα μέτρησης θειούχων α) αμέσως μετά την ανάδευση με τα αντιδραστήρια Sulfide Reagent 1 και 2, β) ύστερα από 5 λεπτά σε ηρεμία.....	54
Εικόνα 3.7 Αντιδραστήρια μέτρησης διαλυτού δισθενούς σιδήρου	55
Εικόνα 3.8 Φούρνος των 100°C για την μέτρηση των TSS	56
Εικόνα 3.9 Φούρνος των 550°C για την μέτρηση των VSS.....	57
Εικόνα 3.10 Μέτρηση αλκαλικότητας.....	58
Εικόνα 3.11 Δεξαμενή μέτρησης παραγόμενου βιοαερίου με αντεστραμμένους ογκομετρικούς κυλίνδρους.....	60

Πίνακας Βασικών Συμβολισμών

COD	Chemical Oxygen Demand – Χημικός Απαιτούμενο Οξυγόνο
TSS	Total Suspended Solids – Ολικά Αιωρούμενα Στερεά
VSS	Volatile Suspended Solids – Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά
BES	2-Bromoethanesulfonate
ΕΕΛ	Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων
$K_2Cr_2O_7$	Διχρωμικό Κάλιο
TS	Total Solids – Ολικά Στερεά
Fe	Σίδηρος
CH_4	Μεθάνιο
CO_2	Διοξείδιο του Άνθρακα
OHPA	Obligate Hydrogen Producing Acetogens – Αυστηρώς Υδρογονοπαραγωγά Ακετογόνα
SRB	Sulphate Reducing Bacteria – Μικροοργανισμοί Αναγωγής Θεικών
AnMBR	Anaerobic Membrane BioReactor – Αναερόβιος Βιοαντιδραστήρας με μεμβράνες
$NaHCO_3$	Όξινο Ανθρακικό Νάτριο
ZVI	Zerovalent Iron – Στοιχειακός σίδηρος
$FeCl_3$	Iron (III) Chloride – Τριχλωριούχος Σίδηρος
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Ένυδρος θεικός σίδηρος
$FeSO_4$	Iron (II) Sulfate – Θεικός Σίδηρος
H_2SO_4	Θεικό Οξύ
VFAs	Volatile Fatty Acids – Πτητικά Λιπαρά Οξέα
SO_4^{2-}	Θεικά ιόντα
$Y_{obs}^{CH_4}$	συντελεστής παραγωγής μεθανίου
$Y_{BM}^{CH_4}$	διορθωμένος συντελεστής παραγωγής μεθανίου
ϵ	ποσοστό απομάκρυνσης διαλυτού COD
SRT	Solid's Retention Time – Χρόνος παραμονής στερεών
HRT	Hydraulic Retention Time – Υδραυλικός χρόνος παραμονής
$CaCO_3$	Ανθρακικό ασβέστιο
PAC	Powdered Activated Carbon – Σκόνη ενεργού άνθρακα
GAC	Granular Activated Carbon – Κοκκώδης ενεργός άνθρακας

ORP	Oxidation-reduction potential – Δυναμικό Οξειδοαναγωγής
SMP	Soluble Microbial Products – Διαλυτά Μικροβιακά Προϊόντα
EPS	Extracellular Polymeric Substances – Εξωκυτταρικές Πολυμερείς Ουσίες
TMP	Transmembrane pressure – Διαμεμβρανική πίεση
ATP	Adenosine Triphosphate – Τριφωσφορική αδενοσίνη

Πίνακας περιεχομένων

1	Εισαγωγή	1
1.1	Γενικά.....	1
1.2	Σκοπός εργασίας	2
1.3	Αντικείμενο εργασίας	2
1.4	Διάρθρωση εργασίας.....	2
2	Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	4
2.1	Αναερόβια επεξεργασία λυμάτων.....	4
2.1.1	Εισαγωγή.....	4
2.1.2	Περιγραφή διαδικασίας	4
2.1.3	Μικροβιολογικά στοιχεία αναερόβιας επεξεργασίας.....	6
2.1.4	Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων	7
2.1.5	Είδη αναερόβιων αντιδραστήρων	8
2.2	Αναερόβιοι αντιδραστήρες με χρήση μεμβρανών (AnMBR).....	9
2.2.1	Εισαγωγή.....	9
2.2.2	Περιγραφή διαδικασίας	10
2.2.3	Παράμετροι λειτουργίας αντιδραστήρων.....	11
2.2.4	Πλεονεκτήματα AnMBR.....	12
2.2.5	Μειονεκτήματα AnMBR.....	13
2.2.6	Τεχνολογία μεμβρανών	13
2.2.7	Υλικά κατασκευής μεμβρανών	14
2.2.8	Έμφραξη μεμβρανών	15
2.2.9	Βελτιστοποίηση λειτουργίας μεμβρανών.....	17
2.2.10	Οικονομικά στοιχεία AnMBR.....	18
2.3	Παραγωγή βιοαερίου	20
2.4	Παραγωγή υδρογόνου.....	21
2.4.1	Μηχανισμοί παραγωγής υδρογόνου.....	22
2.4.2	Σκοτεινή ζύμωση.....	23
2.4.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή υδρογόνου	25
2.4.4	Μέθοδοι βελτίωσης παραγωγής υδρογόνου.....	30
2.4.5	Σύγκριση μεθανίου και υδρογόνου ως καύσιμο.....	34
2.5	Περιγραφή πρόσθετων για την παραγωγή υδρογόνου.....	35
2.5.1	Θεικός σίδηρος FeSO_4	35
2.5.2	Στοιχειακός σίδηρος Fe^0 – ZVI	36
2.5.3	2-Bromoethanesulfonate (BES) – Αναστολέας μεθανογένεσης	37

2.5.4	Τριγλωριούχος σίδηρος FeCl_3	39
2.5.5	Σύγκριση πρόσθετων.....	40
3	Πειραματική διαδικασία	42
3.1	Περιγραφή πιλοτικής μονάδας.....	42
3.2	Περιγραφή εργαστηριακού συστήματος.....	43
3.2.1	Εκκίνηση συστήματος (Α' περίοδος).....	44
3.2.2	Βασική περίοδος λειτουργίας (Β' περίοδος).....	45
3.2.3	Βασική περίοδος λειτουργίας (Γ' περίοδος)	46
3.2.4	Υπολογισμοί κατάλληλων δόσεων χημικών στους αντιδραστήρες	47
3.3	Πρόγραμμα αναλύσεων	49
3.4	Περιγραφή μεθόδων και αναλυτικών μετρήσεων.....	50
3.4.1	pH και Θερμοκρασία.....	50
3.4.2	Διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	50
3.4.3	Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs).....	52
3.4.4	Θειούχα.....	53
3.4.5	Διαλυτός Σίδηρος	54
3.4.6	Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS).....	55
3.4.7	Αλκαλικότητα.....	57
3.4.8	Βιοαέριο	59
3.4.9	Βοηθητικές μετρήσεις	60
3.5	Μεθοδολογία αφαίρεσης υπερκειμένου.....	61
3.6	Ισοζύγιο COD και απόδοση του συστήματος.....	62
4	Αποτελέσματα-Συζήτηση	65
4.1	Εκκίνηση συστήματος.....	65
4.1.1	pH και θερμοκρασία.....	65
4.1.2	Διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	67
4.1.3	Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS).....	68
4.1.4	Οργανική φόρτιση	70
4.1.5	Βιοαέριο	71
4.1.6	Απόδοση συστήματος.....	72
4.2	Δεύτερη περίοδος λειτουργίας.....	73
4.2.1	pH και θερμοκρασία.....	73
4.2.2	Διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	74
4.2.3	Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs).....	76

4.2.4	Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS).....	78
4.2.5	Οργανική Φόρτιση	81
4.2.6	Θειούχα.....	81
4.2.7	Διαλυτός Σίδηρος	82
4.2.8	Βιοαέριο	84
4.2.9	Απόδοση συστήματος.....	85
4.2.10	Μέτρηση αερίων.....	85
4.3	Τρίτη περίοδος λειτουργίας	86
4.3.1	pH και θερμοκρασία.....	86
4.3.2	Διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	87
4.3.3	Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs).....	89
4.3.4	Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS).....	91
4.3.5	Οργανική Φόρτιση	92
4.3.6	Θειούχα.....	93
4.3.7	Διαλυτός Σίδηρος	94
4.3.8	Αλκαλικότητα.....	95
4.3.9	Βιοαέριο	96
4.3.10	Απόδοση συστήματος.....	97
4.3.11	Μέτρηση αερίων.....	97
4.4	Συγκριτικά αποτελέσματα.....	98
4.4.1	pH και θερμοκρασία.....	98
4.4.2	Διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	99
4.4.3	Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs).....	100
4.4.4	Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά.....	103
4.4.5	Οργανική φόρτιση	106
4.4.6	Θειούχα.....	106
4.4.7	Διαλυτός σίδηρος	107
4.4.8	Βιοαέριο	109
4.4.9	Απόδοση συστήματος.....	110
5	Συμπεράσματα – Προτάσεις	111
5.1	Συμπεράσματα	111
5.2	Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	113
	Βιβλιογραφία.....	115
	Παράρτημα.....	121

Ισοζύγιο COD και παραγωγή μεθανίου	121
Υπολογισμός συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)	122
Μέτρηση αερίων και αντίχνευση υδρογόνου	123

1 Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Η αναερόβια επεξεργασία είναι μια φυσική διεργασία που λαμβάνει χώρα με την απουσία οξυγόνου και πραγματοποιείται μέσω της διάσπασης του οργανικού φορτίου. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται ευρέως με το πέρασμα των χρόνων, χάρη στην δυνατότητα παραγωγής ενέργειας με την χρήση αποβλήτων. Αντίστοιχα, η μείωση των βλαβερών αερίων που συμβάλλουν στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι ένας σημαντικός λόγος ανάπτυξης της αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων.

Από τα μέσα του 1800, η αναερόβια διεργασία ξεκίνησε να αναπτύσσεται σταδιακά, με τις πρώτες σηπτικές δεξαμενές μικρής κλίμακας να κατασκευάζονται στα τέλη της ίδιας περιόδου. Τα ικανοποιητικά αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτές οδήγησαν στην σταδιακή μελέτη της παραπάνω διαδικασίας, με σκοπό την εξυπηρέτηση περισσότερου πληθυσμού και ανάκτηση μεγαλύτερης ποσότητας βιοαερίου.

Στις αναπτυσσόμενες χώρες, όπου η ενέργεια ήταν ανεπαρκής και μειωμένη, η αναερόβια επεξεργασία λυμάτων έπαιξε σημαντικό ρόλο, σε σχέση με τις ανεπτυγμένες. Για αυτό το λόγο, επικεντρώθηκαν στην παραγωγή βιοαερίου, χρησιμοποιώντας αστικά και γεωργικά απόβλητα. Όσον αφορά την Ευρώπη και τις ΗΠΑ, η παραγωγή βιοαερίου και η αναερόβια χώνευση ξεκίνησαν να είναι ευρέως διαδεδομένες κυρίως τον 20^ο αιώνα, δίνοντας όμως μια σημαντική ώθηση για την περαιτέρω ανάπτυξη των συστημάτων, φτάνοντας στο σημείο που βρισκόμαστε σήμερα.

Σήμερα, στην Ελλάδα, οι περισσότερες ΕΕΛ λειτουργούν με την μέθοδο του παρατεταμένου αερισμού της ενεργού ιλύος, με τα συστήματα που διαθέτουν αναερόβια χώνευση της ιλύος να είναι λίγα. Οι αερόβιοι αντιδραστήρες έχουν αυξημένο ενεργειακό κόστος σε σύγκριση με τους αναερόβιους, ενώ η χρήση μεμβρανών στα αναερόβια συστήματα έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη ποιότητα εκροής (μηδενικό φορτίο βακτηρίων, μικρότερη παραγωγή περίσσειας ιλύος και μικρότερο περιβαλλοντικό ίχνος). Παράλληλα, η λειτουργία των αναερόβιων αντιδραστήρων μπορεί να είναι αποτελεσματική και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μειώνοντας ακόμα περισσότερο το κόστος λειτουργίας. Τέλος, σημαντικό πλεονέκτημα των αναερόβιων αντιδραστήρων με την χρήση μεμβρανών είναι ο διαχωρισμός του υδραυλικού χρόνου παραμονής και του χρόνου παραμονής στερεών.

Εδώ και μερικά χρόνια γίνονται προσπάθειες παραγωγής, όχι μόνο βιοαερίου, αλλά και υδρογόνου μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας. Το υδρογόνο, κατά την καύση του, έχει ως μοναδικό προϊόν το νερό, κάτι που το καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικό ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Με βάση όλα τα παραπάνω, είναι φανερό πως οι αναερόβιοι αντιδραστήρες με μεμβράνες (AnMBR) είναι μια μέθοδος που αξίζει περαιτέρω μελέτης και ανάπτυξης. Η μέχρι τώρα λειτουργία τους έχει αποδείξει πως είναι τόσο ενεργειακά όσο και περιβαλλοντικά προτιμότεροι, σε σύγκριση με άλλες μορφές ενέργειας. Ειδικότερα, στην περίπτωση που επιτευχθεί συνεχής και υψηλή παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας, τα οφέλη θα είναι πολλά παραπάνω.

1.2 Σκοπός εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι διερεύνηση της επίδρασης τριών μορφών σιδήρου και ενός αναστολέα μεθανογένεσης, σε διαφορετικές δόσεις, σε ό,τι έχει να κάνει με την παραγωγή του υδρογόνου και την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, μέσω αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων με μεμβράνες. Παράλληλα, μελετήθηκε η επιρροή των πρόσθετων στα χαρακτηριστικά λειτουργίας του εκάστοτε αντιδραστήρα και η μεταβολή των χαρακτηριστικών τους καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Για να επιτευχθεί αυτό, τέθηκαν σε λειτουργία επτά διαφορετικοί αντιδραστήρες, εκ των οποίων ο ένας ήταν ο αντιδραστήρας ελέγχου και υπόλοιποι περιείχαν ένα από τα επιλεγμένα πρόσθετα ενίσχυσης της παραγωγής υδρογόνου.

1.3 Αντικείμενο εργασίας

Για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας λειτούργησε σύστημα επτά αντιδραστήρων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι αντιδραστήρες δέχονταν διαφορετικό πρόσθετο και σε διαφορετικές δόσεις, ενώ η τροφοδοσία ήταν όμοια για όλους. Ο αρχικός εμβολιασμός έγινε με βιομάζα που λήφθηκε από αντιδραστήρα AnMBR και η τροφοδοσία γινόταν με προεπεξεργασμένα λύματα και γλυκόζη. Ο χρόνος παραμονής στερεών για όλους τους αντιδραστήρες ήταν ίσος με 40 μέρες.

Οι αντιδραστήρες που λειτούργησαν είχαν τα εξής χαρακτηριστικά: ένας αντιδραστήρας ελέγχου, δύο αντιδραστήρες με θειικό σίδηρο, με συγκεντρώσεις 8 mg/L και 15 mg/L, δύο αντιδραστήρες με στοιχειακό σίδηρο, με συγκεντρώσεις 1,5 g/L και 15 g/L, έναν με 2-Bromoethanesulfonate σε ποσότητα 0,01 mM και έναν με τριχλωριούχο σίδηρο, με συγκέντρωση 20 mg/L. Το πειραματικό μέρος διαχωρίστηκε σε τρεις περιόδους μελέτης, αυτή της εκκίνησης του συστήματος και δύο βασικές, με διαφορετική οργανική φόρτιση.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν το παραγόμενο βιοαέριο και την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, με βάση την οποία ελέγχθηκε και η απόδοση του συστήματος. Παράλληλα, η σωστή λειτουργία του συστήματος επιβεβαιώθηκε με την μέτρηση του pH, της θερμοκρασίας, του διαλυτού COD και VFAs στην έξοδο και της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων.

Η σύγκριση των τελικών αποτελεσμάτων έγινε με βάση την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από το σύστημα και την παραγωγή υδρογόνου μεταξύ των δύο βασικών περιόδων λειτουργίας.

1.4 Διάρθρωση εργασίας

Στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται η εισαγωγή στο θέμα μελέτης και ο σκοπός διεξαγωγής αυτής.

Στο Κεφάλαιο 2 πραγματοποιείται η βιβλιογραφική ανασκόπηση του θέματος που μελετήθηκε. Πιο συγκεκριμένα, αναλύονται οι βασικές διεργασίες που επιτελούνται κατά την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων, οι μικροοργανισμοί που τις επιτελούν και οι παράμετροι που επηρεάζουν αυτές τις διεργασίες. Παράλληλα, αναφέρθηκαν τα οφέλη των αντιδραστήρων AnMBR και ο τρόπος λειτουργίας τους, ενώ έγινε αναλυτική περιγραφή των παραγόμενων προϊόντων που

προκύπτουν, δηλαδή του βιοαερίου και του υδρογόνου. Τέλος, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση, στην επιλογή των πρόσθετων των αντιδραστήρων του πειράματος και των αντίστοιχων μηχανισμών λειτουργίας.

Στο Κεφάλαιο 3 εμφανίζονται οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για την πραγματοποίηση του πειράματος, καθώς και η αναλυτική περιγραφή, τόσο του πιλοτικού αντιδραστήρα, όσο και του εργαστηριακού συστήματος.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα εργαστηριακά αποτελέσματα όλων των περιόδων λειτουργίας και σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο βασικών περιόδων λειτουργίας.

Στο Κεφάλαιο 5 αποδίδονται τα τελικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία.

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται προτάσεις για μελλοντικές έρευνες σε ό,τι έχει να κάνει με την παραγωγή του υδρογόνου μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων.

Τέλος, παρατίθενται οι βιβλιογραφικές αναφορές και το παράρτημα, στο οποίο εμφανίζονται αναλυτικά οι μέθοδοι και οι υπολογισμοί που εφαρμόστηκαν.

2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Αναερόβια επεξεργασία λυμάτων

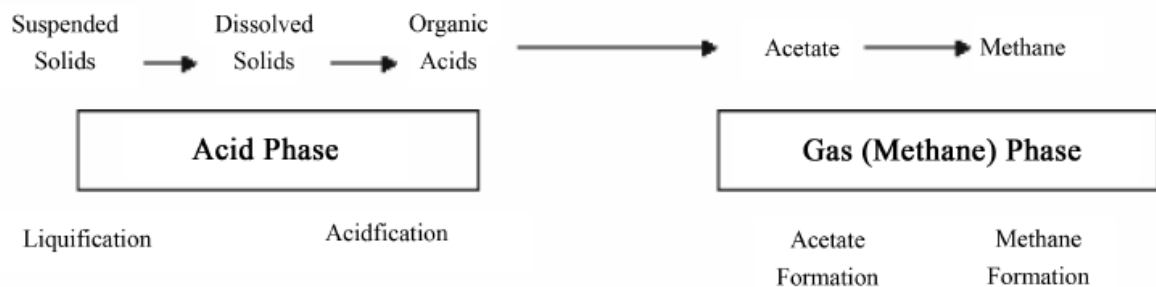
2.1.1 Εισαγωγή

Η αναερόβια επεξεργασία περιλαμβάνει την αποδόμηση και σταθεροποίηση της οργανικής ύλης, με την παρουσία αναερόβιων συνθηκών, έχοντας ως τελικό προϊόν το βιοαέριο, ένα μίγμα διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου. Ως αναερόβιες συνθήκες, ορίζονται εκείνες που πραγματοποιούνται με την απουσία αποδεκτών ηλεκτρονίων, όπως είναι το οξυγόνο και τα νιτρικά.

Τελικός στόχος της αναερόβιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από τα εισερχόμενα λύματα και η παραγωγή καυσίμου, και πιο συγκεκριμένα βιοαερίου, μέσα από αυτή.

2.1.2 Περιγραφή διαδικασίας

Η αναερόβια επεξεργασία λυμάτων θεωρείται ως μία πολύπλοκη διεργασία, καθώς πραγματοποιούνται πολλές βιοχημικές αντιδράσεις εντός του αντιδραστήρα. Αυτές μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες, αυτή της οξικής φάσης και αυτής της παραγωγής αερίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1 Διαχωρισμός φάσεων της αναερόβιας διεργασίας (Adekunle & Okolie, 2015) (τροποποιημένο)

Πιο αναλυτικά οι παραπάνω φάσεις μπορούν να επιμεριστούν σε δύο φάσεις, ώστε να γίνει η παραγωγή του μεθανίου. Αναφορικά, οι φάσεις αυτές είναι οι παρακάτω:

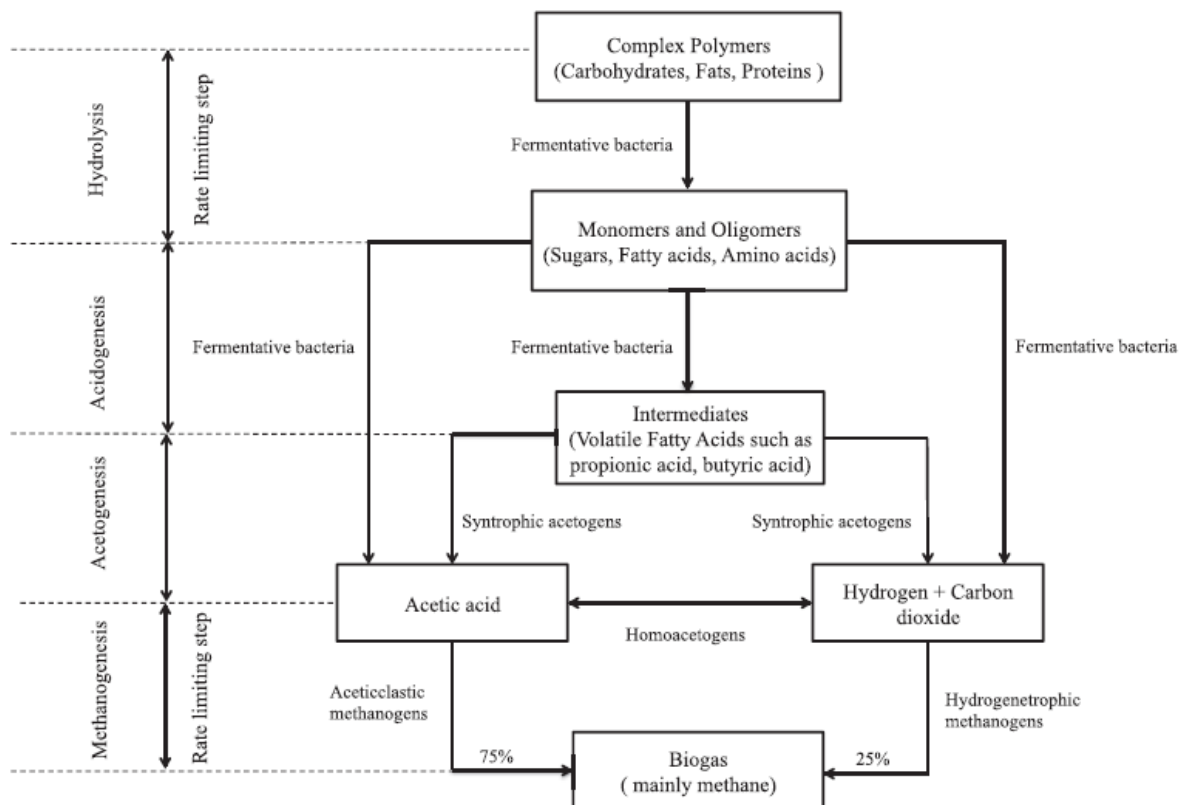
- υδρόλυση
- οξεογένεση
- ακετογένεση
- μεθανογένεση

Αρχικά, η πρώτη διεργασία που επιτελείται είναι η υδρόλυση, κατά την οποία στοιχεία υψηλού μοριακού βάρους, όπως είναι οι πολυσακχαρίτες, τα λιπίδια, οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα διασπώνται και μετατρέπονται σε μονοσακχαρίτες, αμινοξέα και άλλα, απλά οργανικά στοιχεία. Αυτά αποτελούν πηγή ενέργειας των μικροοργανισμών που επιτελούν αυτή τη διεργασία, οι οποίοι είναι αυστηρά αναερόβιοι (*Clostridia*, *Streptococci*).

Στην συνέχεια, πραγματοποιείται η οξεογένεση, όπου τα προϊόντα της υδρόλυσης καταναλώνονται από τα προαιρετικά και αυστηρά αναερόβια βακτήρια, και διασπώνται περαιτέρω σε μικρές αλυσίδες οργανικών οξέων, όπως είναι το βουτυρικό οξύ, το προπιονικό οξύ, το οξικό οξύ, οι αλκοόλες, το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Σημαντικός παράγοντας σε αυτή τη φάση είναι η συγκέντρωση του H_2 , καθώς επηρεάζει τον τύπο των τελικών προϊόντων, κατά την φάση της ζύμωσης.

Τα προϊόντα που προέκυψαν από την φάση της οξεογένεσης καταναλώνονται ως υποστρώματα από άλλους μικροοργανισμούς, που ενεργούν στην τρίτη φάση, αυτή της ακετογένεσης. Αυτά που δεν μπορούν να μετατραπούν κατευθείαν σε μεθάνιο από τα μεθανογόνα βακτήρια, μετατρέπονται σε μεθανογενή υποστρώματα, πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και αλκοόλες, και οξειδώνονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Σημαντικό ρόλο, σε αυτή τη φάση, παίζει η ομαλή συμβίωση των μικροοργανισμών που επιτελούν την αναερόβια οξείδωση και των μεθανογόνων, η οποία εξαρτάται από την μερική πίεση του υδρογόνου. Κατά την αναερόβια οξείδωση, τα πρωτόνια λειτουργούν ως οι τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων και επιφέρουν την παραγωγή H_2 (Adekunle & Okolie, 2015).

Η τελευταία φάση είναι αυτή της μεθανογένεσης, κατά την οποία παράγονται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από αυστηρώς αναερόβιους μικροοργανισμούς. Η βιοχημική αντίδραση της μεθανογένεσης είναι η πιο αργή διεργασία όλης της αναερόβιας διεργασίας, ενώ μέσω αυτής παράγεται το βιοαέριο.



Εικόνα 2.2 Τα βασικά στάδια της αναερόβιας διεργασίας (Chen, et al., 2016).

2.1.3 Μικροβιολογικά στοιχεία αναερόβιας επεξεργασίας

Οι μικροοργανισμοί που λαμβάνουν μέρος στην αναερόβια επεξεργασία λυμάτων διαφέρουν, ανάλογα την φυσιολογία τους, τις ανάγκες τους σε θρεπτικά και την λειτουργία τους. Αυτοί διαχωρίζονται στους οξεοπαραγωγούς και μεθανοπαραγωγούς, οι οποίοι πρέπει να βρίσκονται μεταξύ τους σε ισορροπία, ώστε να λαμβάνει χώρα επιτυχώς η παραγωγή του μεθανίου (Adekunle & Okolie, 2015).

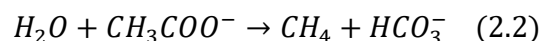
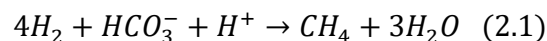
Αναλυτικότερα, οι βασικές ομάδες μικροοργανισμών που λαμβάνουν μέρος κατά την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων είναι οι παρακάτω:

- Βακτήρια υδρόλυσης και ζύμωσης
- Υποχρεωτικά υδρογονοπαραγωγά βακτήρια
- Ομοακετογόνα βακτήρια
- Ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια
- Υδρογονοφιλικά μεθανογόνα βακτήρια
- Βακτήρια που συνθέτουν λιπαρά οξέα

Η χώνευση των οργανικών επιτυγχάνεται μέσω των ζυμωτικών βακτηρίων, των οποίων τα ένζυμα συμβάλλουν στην υδρόλυση των αρχικών πολυσακχαριτών σε απλούστερα σάκχαρα. Η περαιτέρω ζύμωση των μονομερών από τα υδρολυτικά βακτήρια, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξικού οξέος, μεθανόλης, H_2 , CO_2 , και φορμικού οξέος (οξεογένεση). Στη συνέχεια, τα προϊόντα της οξεογένεσης οξειδώνονται σε οξικό, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, πραγματοποιώντας την διαδικασία της ακετογένεσης. Σε αυτή λαμβάνουν μέρος οι μικροοργανισμοί OHPA (obligate hydrogen producing acetogens), οι οποίοι αναπτύσσονται σε συνεργασία με τους μεθανογόνους που καταναλώνουν υδρογόνο, τους SRBs και τους ομοακετογόνους, ώστε να γίνει η μεταφορά του υδρογόνου και να ανακτηθεί ενέργεια από την ακετογένεση. Στο τελικό στάδιο, αυτό της μεθανογένεσης, οι μικροοργανισμοί που λαμβάνουν μέρος είναι αυστηρά αναερόβια Archaea, τα οποία χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες:

- Στους υδρογονόφιλους ή υδρογονοτροφικούς μικροοργανισμούς που παράγουν μεθάνιο από την κατανάλωση του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα.
- Στους ακετοκλαστικούς ή ακετοτροφικούς μεθανογόνους, που παράγουν μεθάνιο από την αποκαρβοξυλίωση του οξικού οξέος. Αυτοί βρίσκονται σε ποσοστό 70% των συνολικών μεθανογόνων στην διεργασία της αναερόβιας διεργασίας.

Οι χημικές αντιδράσεις που περιγράφουν την διεργασία των μεθανογόνων μικροοργανισμών παρουσιάζονται παρακάτω (O' Flaherty et al., 2006):



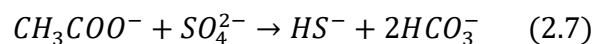
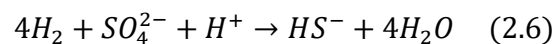
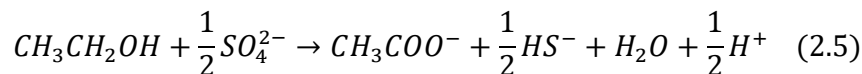
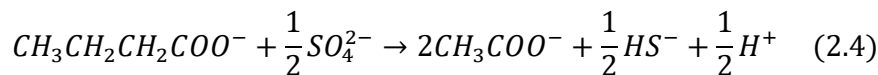
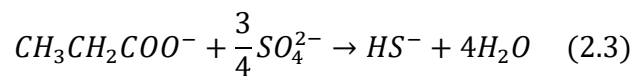
Μια ακόμα κατηγορία μικροοργανισμών που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία είναι οι αναγωγείς θεικών (SRBs). Είναι αυστηρά αναερόβια βακτήρια που έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιήσουν το εισερχόμενο SO_4^{2-} ως αποδέκτη ηλεκτρονίων για την οξείδωση του μοριακού υδρογόνου.

Το πρόβλημα που επιφέρει η ύπαρξη του συγκεκριμένου τύπου μικροοργανισμών είναι πως σε λύματα με υψηλή συγκέντρωση θεικών χρησιμοποιούν τα υπάρχοντα υποστρώματα και

αλληλεπιδρούν με άλλα βακτήρια, παράγοντας H₂S το οποίο είναι τοξικό αέριο, αναχαιτίζοντας την παραγωγή μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους O' Flaherty και Colleran (2000), η δράση των SRBs εμφανίζει τα παρακάτω:

- Μείωση του λόγου παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια διεργασία. Ένα μέρος του εισερχόμενου COD καταναλώνεται από τους SRBs, που αντιστοιχεί περίπου στα 2 kg COD/kg SO₄-S.
- Η παραγωγή H₂S αναχαιτίζει την δράση άλλων μικροοργανισμών, που εμπλέκονται στην διαδικασία της αναερόβιας επεξεργασίας.
- Παραγωγή οσμών, διάβρωση σωληνώσεων και αντλιών, και ανάγκη για επεξεργασία και καθαρισμό του βιοαερίου, έτσι ώστε τα χαρακτηριστικά του να ανταποκρίνονται στη νομοθεσία.

Η δράση τους περιγράφεται σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις (2.3-2.7):



Παράλληλα, στη διαδικασία της αναερόβιας επεξεργασίας, μπορούν να βρεθούν βακτήρια που λειτουργούν ως συνθέτες λιπαρών οξέων. Ανήκουν κυρίως στο γένος Clostridia και παράγουν λιπαρά οξέα από οξικό οξύ ή/και αιθανόλη, στην περίπτωση που η συγκέντρωση του H₂ είναι υψηλή, αντιστρέφοντας την αντίδραση των συντροφικών βακτηριδίων (O' Flaherty et al., 2006).

2.1.4 Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων

Η αναερόβια επεξεργασία εξαρτάται από πολλές παραμέτρους ώστε να γίνει με επιτυχία, καθώς πολλοί μικροοργανισμοί λαμβάνουν μέρος σε αυτή και έχουν διαφορετικές απαιτήσεις. Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σε αυτή είναι οι εξής (Adekunle & Okolie, 2015):

- pH: οι επιθυμητές τιμές είναι μεταξύ 6,7-7,5, δηλαδή σε ουδέτερο pH, ώστε να αναπτυχθούν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί και να υπάρξει παραγωγή βιοαερίου.
- Θερμοκρασία: η αναερόβια επεξεργασία μπορεί να επιτευχθεί σε δύο διαφορετικά εύρη θερμοκρασιών, το μεσοφιλικό (30-40°C) και το θερμοφιλικό (50-60°C). Για την παραγωγή των οξέων, οι μεσοφιλικές συνθήκες είναι προτιμότερες, σε αντίθεση με την ανάπτυξη των μεθανογόνων, που γίνεται επιτυχώς κάτω από θερμοφιλικές συνθήκες.
- Συνθήκες ανάδευσης: σημαντικό ρόλο παίζει η ανάδευση, αφού σε γρήγορη ανάδευση διαταράσσονται οι μικροοργανισμοί, ενώ σε αργή παράγεται αφρός εντός του αντιδραστήρα. Έτσι, απαιτείται μέτρια ανάδευση για την σωστή λειτουργία του.

- Υπόστρωμα: εντός του αντιδραστήρα πρέπει να υπάρχει ισορροπία μεταξύ του οργανικού φορτίου και των θρεπτικών συστατικών. Παράλληλα, πρέπει να γίνεται σταδιακή χώνευση του υποστρώματος, γιατί υποστρώματα που αποικοδομούνται γρήγορα και εύκολα μπορεί να επιφέρουν αύξηση των οξέων εντός του αντιδραστήρα.
- Λόγος C/N: ο λόγος αυτός πρέπει να βρίσκεται μεταξύ 16:1 και 25:1, γιατί αλλιώς επηρεάζεται αρνητικά η παραγωγή του βιοαερίου.
- Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT): οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν μικρό ρυθμό ανάπτυξης. Ενδεικτικά αναφέρεται πως απαιτούνται 5-16 ημέρες ώστε να αναπαραχθούν. Συνεπώς, απαιτείται HRT τουλάχιστον 10-15 ημέρες.
- Συγκέντρωση στερεών: η συγκέντρωση των στερεών εντός του αντιδραστήρα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 7-9%.

2.1.5 Είδη αναερόβιων αντιδραστήρων

Η επιλογή του κατάλληλου τύπου αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας εξαρτάται από την επιθυμητή αποδοτικότητα του συστήματος και από τα χαρακτηριστικά των εισερχόμενων λυμάτων. Παράλληλα, λαμβάνονται υπόψη ορισμένα τεχνοοικονομικά χαρακτηριστικά, όπως το μέγεθος και τα υλικά κατασκευής. Έτσι, κάθε σύστημα θα πρέπει να εξασφαλίζει τα κάτωθι χαρακτηριστικά (Lettinga, 1995):

- Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα κατά την λειτουργία του.
- Επαρκής χρόνος παραμονής της βιομάζας με τα προς χώνευση απόβλητα.
- Ικανότητα προσαρμογής της βιομάζας σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων.
- Ευνοϊκές συνθήκες για το σύνολο των μικροοργανισμών στις επιβαλλόμενες λειτουργικές συνθήκες.

Τα βασικότερα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας, με βάση τον αντιδραστήρα, παρουσιάζονται παρακάτω.

2.1.5.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας αλληλουχίας (ASBR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας αλληλουχίας (Anaerobic Sequencing Batch Reactor-ASBR) αποτελείται από μία δεξαμενή, στην οποία επιτελείται τόσο η επεξεργασία των λυμάτων όσο και η ζύμωση. Ο συγκεκριμένος τύπος αντιδραστήρα είναι μια καλή επιλογή για εφαρμογές χαμηλής ροής και, συγκριτικά με τα συστήματα συνεχούς λειτουργίας, παρουσιάζει καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας. Παράλληλα, ο αντιδραστήρας ASBR μπορεί να σχεδιαστεί ώστε να λειτουργήσει σε ένα ευρύ φάσμα όγκων εισροής, σε αντίθεση με τους αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας που απαιτούν μία σταθερή εισροή. Τα πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου τύπου είναι τα εξής:

- Απλός και ευέλικτος στην λειτουργία του.
- Μικρές απαιτήσεις σε ό,τι έχει να κάνει με τον μηχανολογικό εξοπλισμό και συνεπώς μικρό κόστος.
- Υψηλός βαθμός παραγωγής βιοαερίου.

Παρόλα αυτά, η περιεχόμενη ιλύς περιέχει βιολογικό αέριο το οποίο οδηγεί στην αστάθεια του συστήματος. Παράλληλα, ο αντιδραστήρας ASBR απαιτεί κάποια μέθοδο ανάμιξης έτσι ώστε να βελτιωθεί η μεταφορά του υποστρώματος στους μικροοργανισμούς.

2.1.5.2 Αντιδραστήρας συνεχούς μίξης (CSTR)

Ο αντιδραστήρας συνεχούς μίξης (Continuous Stirred Tank Reactor-CSTR) χρησιμοποιείται ευρέως για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις στερεών, και ειδικότερα για οργανικά απόβλητα και απόβλητα ζώων. Οι μικροοργανισμοί εντός του συστήματος, αιωρούνται και βρίσκονται υπό συνεχή ή διακοπόμενη ανάμιξη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλή επαφή μεταξύ υποστρώματος και ιλύος, αλλά ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα που επιφέρει αυτό είναι η αυξημένη κατανάλωση ενέργειας.

Ο CSTR μπορεί να είναι είτε μίας φάσης, είτε δύο φάσεων, με τον πρώτο να είναι λιγότερο αποδοτικός από τον δεύτερο. Ο αντιδραστήρας δύο φάσεων είναι απλός στην λειτουργία του και στον σχεδιασμό του, ενώ ταυτόχρονα το κόστος του είναι χαμηλότερο από τον απλό CSTR. Όμως, παρουσιάζει κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Το βασικότερο από αυτά είναι η έκπλυση (wash-out) των μικροοργανισμών. Παράλληλα, εξαιτίας της συνεχούς μίξης, προκαλείται όξυνση του υγρού και αύξηση των παραγόμενων VFAs.

2.1.5.3 Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής (UASB)

Στην μέθοδο αυτή, η κύρια κατασκευή αποτελείται από έναν αντιδραστήρα που περιέχει ένα παχύ στρώμα ιλύος στον πυθμένα του, το οποίο εξασφαλίζει την καλή επαφή μεταξύ των λυμάτων και της βιομάζας. Σημαντικό πλεονέκτημα του UASB (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket) είναι ο μειωμένος όγκος, ο οποίος συμβάλλει στην αύξηση της ταχύτητας ροής και της παραγωγής βιοαερίου. Επιπροσθέτως, ο UASB μπορεί να επεξεργαστεί λύματα με υψηλότερη συγκέντρωση COD και να είναι αποτελεσματικός για χαμηλά HRTs. Παρόλα αυτά, η απόδοση του εξαρτάται σημαντικά από την ποιότητα της βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, κάποια λύματα μπορεί να δημιουργήσουν γρήγορα κοκκώδη ιλύ, ενώ άλλα θέλουν περισσότερο χρόνο, ή δεν δημιουργούν καθόλου. Σημαντικό μειονέκτημα και σε αυτή την περίπτωση είναι το wash-out των μικροοργανισμών κατά την περίοδο εκκίνησης.

2.1.5.4 Διευρυμένη κλίση κοκκώδους ιλύος (EGSB)

Ο αντιδραστήρας EGSB (Expanded Granular Sludge Blanket) είναι μια τροποποιημένη μορφή του UASB. Σε αντίθεση με αυτόν, ο EGSB προσφέρει καλύτερη μεταφορά της μάζας εντός του αντιδραστήρα, χάρη στην αυξημένη ταχύτητα ροής, και συνεπώς καλύτερη ανάμιξη του υποστρώματος με την ιλύ. Επίσης, λειτουργεί αποδοτικά σε οξινισμένα λύματα, με θερμοκρασία ακόμα και 10°C. Τέλος, μπορεί να επεξεργαστεί λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις λιπιδίων και τοξικών στοιχείων. Παρόλα αυτά, δεν μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως τα στερεά και μπορεί, και σε αυτή την περίπτωση, να προκληθεί wash-out ενός μέρους της βιομάζας.

2.2 Αναερόβιοι αντιδραστήρες με χρήση μεμβρανών (AnMBR)

2.2.1 Εισαγωγή

Η ανάγκη μείωσης των ρύπων στα αστικά απόβλητα, αλλά και ταυτόχρονης ανάκτησης ενέργειας μέσω της επεξεργασίας τους, οδήγησε σταδιακά στην λειτουργία αντιδραστήρων αναερόβιας επεξεργασίας. Παρόλα αυτά, η αποδοτικότητα των απλών αναερόβιων αντιδραστήρων είναι

περιορισμένη εξαιτίας των μεγάλων απαιτούμενων όγκων τους και της αδυναμίας ικανοποιητικού διαχωρισμού των αιωρούμενων στερεών από τα επεξεργασμένα λύματα. Για αυτό το λόγο δημιουργήθηκαν οι αντιδραστήρες που συνδυάζουν την αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων με την διήθηση τους με μεμβράνες. Σε αυτά τα συστήματα διαχωρίζεται η βιομάζα από τα επεξεργασμένα λύματα και ταυτόχρονα η συγκέντρωση της πρώτης διατηρείται σε ένα επιθυμητό επίπεδο.

Αν και η έννοια του AnMBR αναπτύχθηκε το 1980, οι εφαρμογές αναερόβιων αντιδραστήρων με την χρήση μεμβρανών είναι περιορισμένες και αφορούν κυρίως την έμφραξη των μεμβρανών και την ενεργειακή τους κατανάλωση (Chang, 2013).

2.2.2 Περιγραφή διαδικασίας

Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες με μεμβράνες αποτελούνται από τον βασικό αντιδραστήρα και τις μεμβράνες μικροδιύλισης ή υπερδιύλισης. Οι μεμβράνες αυτές κατακρατούν τα αιωρούμενα στερεά και βιομάζα, ενώ μπορούν να επιτύχουν πλήρη ανεξαρτησία μεταξύ του υδραυλικού χρόνου παραμονής και του χρόνου παραμονής στερεών, ανεξάρτητα από τα χαρακτηριστικά των εισερχόμενων λυμάτων.

Αρχικά, εισάγεται συγκεκριμένη ποσότητα λυμάτων στον αντιδραστήρα, πλούσια σε οργανικό φορτίο, που τροφοδοτεί τους μικροοργανισμούς εντός αυτού. Το εκρέον υγρό μεταφέρεται στην μονάδα διύλισης με μεμβράνες, οι οποίες λειτουργούν με ροή του υγρού διαμέσου αυτών (cross-flow mode) ενώ παράλληλα, μια αντλία προσδίδει την απαραίτητη ταχύτητα και διαμεμβρανική πίεση στο υγρό ώστε να αποφευχθεί η έμφραξη των πόρων κατά την διύλιση. Το υγρό που έχει διαπεράσει την μεμβράνη είναι το επεξεργασμένο, ενώ ένα μέρος των κατακρατούμενων στερεών επιστρέφει στον αντιδραστήρα με ανακυκλοφορία. Για να επιτευχθεί μείωση της έμφραξης των μεμβρανών μπορεί να χρησιμοποιηθεί υψηλός λόγος ανακυκλοφορίας. Το μειονέκτημα όμως αυτής της μεθόδου είναι ότι απαιτείται υψηλή κατανάλωση ενέργειας, ενώ μειώνεται η δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών.

Στην περίπτωση που οι μεμβράνες είναι εμβαπτιζόμενες εντός του αντιδραστήρα, δεν υπάρχει ανακυκλοφορία. Η διαμεμβρανική πίεση ελέγχεται με βάση την υδροστατική κεφαλή της στάθμης υγρού, πάνω από την μεμβράνη, ή αν είναι ανεπαρκής, με βοηθητική αντλία αναρρόφησης. Ο έλεγχος της έμφραξης γίνεται με την συνεχή παροχή φυσαλίδων βιοαερίου, όπου καθαρίζουν την επιφάνεια αυτής (Lew et al., 2009).

Σύμφωνα με τον Chang (2014), έχει αποδειχθεί πως οι σύγχρονοι αντιδραστήρες AnMBR μπορούν να πετύχουν 90% ή και παραπάνω απομάκρυνση του COD από το σύστημα, ενώ η παραγωγή μεθανίου κυμαίνεται μεταξύ 0,25-0,35 m³ CH₄/kg COD που απομακρύνθηκε. Ενδεικτικά, οι οργανικές φορτίσεις που δέχονταν ήταν 5-30 g COD/L/ημέρα, η συγκέντρωση στερεών στο ανάμικτο υγρό ήταν 15-30 g/L ή παραπάνω, ο HRT ήταν μεταξύ 1 έως και 25 ημέρες και η ροή διήθησης διαμέσου των μεμβρανών ήταν 5-10 LMH (L/m²h).

2.2.3 Παράμετροι λειτουργίας αντιδραστήρων

Για την σωστή λειτουργία ενός αντιδραστήρα AnMBR απαιτείται έλεγχος των παρακάτω παραμέτρων:

2.2.3.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του αντιδραστήρα και στην δράση των μικροοργανισμών. Γενικά, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας επιφέρει μείωση του βαθμού απομάκρυνσης του COD. Παράλληλα, επηρεάζει σημαντικά την διαλυτότητα του βιοαερίου, την διαλυτότητα των οργανικών και ανόργανων ενώσεων και τα χαρακτηριστικά των βιολογικών στερεών, εξαιτίας της διαφοράς του ιξώδους του νερού. Σύμφωνα με τους Gimenez et al. (2012), οι οποίοι μελέτησαν ένα σύστημα SAnMBR (Submerged AnMBR), η απόδοση ανάκτησης μεθανίου στους 20°C ήταν ελαφρώς μικρότερη από ότι στους 33°C, και πιο συγκεκριμένα ήταν ίση με 53,6% και 57,4%, αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στην μείωση της απόδοσης του συστήματος και της αύξησης της διαλυτότητας των αερίων.

2.2.3.2 Οργανική φόρτιση

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα, ενός αναερόβιου αντιδραστήρα με μεμβράνες, είναι η δυνατότητα λειτουργίας του σε διαφορετικές τιμές οργανικού φορτίου. Σε εφαρμογές συστημάτων AnMBR έχουν δοκιμαστεί τιμές μεταξύ 0,3 έως 12,5 kg COD/m³ ημέρα για αστικά απόβλητα. Οι Wen et al. (1999) μελέτησαν ένα σύστημα αναερόβιων μεμβρανών, με τιμές οργανικού φορτίου που κυμαίνονταν από 0,5 έως 12,5 kg COD/m³ ημέρα, και απέδειξαν πως το εκρέον υγρό ήταν εξαιρετικής ποιότητας, ενώ η απομάκρυνση του συνολικού COD ήταν ίση με 97%.

2.2.3.3 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους σε ό,τι έχει να κάνει με το κόστος κατασκευής και λειτουργίας του αντιδραστήρα, καθώς όσο μικρότερος είναι, τόσο μικρότερος είναι και ο όγκος του αντιδραστήρα. Η επιρροή του HRT σε αναερόβιους MBR έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Ενδεικτικά, οι Chu et al. (2004) μελέτησαν έναν αντιδραστήρα EGSB και κατέληξαν πως η απομάκρυνση του COD, αυξάνοντας τον HRT από 3,5 ώρες σε 5,7 ώρες, ήταν 76% και 81%, αντίστοιχα, για θερμοκρασία 11°C. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία ήταν υψηλότερη των 15°C, η απόδοση του συστήματος, όσον αφορά την απομάκρυνση του COD, ήταν ανεξάρτητη του HRT. Παράλληλα, σε μελέτη των An et al. (2009), σε αντιδραστήρα UASB, αποδείχθηκε πως η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής από 10 ώρες σε 5,5 ώρες επέφερε αύξηση της απομάκρυνσης του συνολικού οργανικού φορτίου. Αυτό αποδόθηκε στην καλύτερη κατανομή των λυμάτων εντός του αντιδραστήρα και της καλύτερης επαφής της βιομάζας και του υποστρώματος, με υψηλότερη ταχύτητα ανόδου.

Με βάση αυτά τα αποτελέσματα προκύπτει ότι για κάθε περίπτωση υπάρχει ένας ιδανικός HRT που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του συστήματος, τα χαρακτηριστικά των λυμάτων και τις ιδιότητες της ιλύος.

2.2.3.4 Ιδιότητες βιομάζας

Οι ιδιότητες βιομάζας, ο ρυθμός ανάπτυξης της και οι απαιτήσεις της σε θρεπτικά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και τον τύπο αυτού. Σύμφωνα με έρευνες, οι αναερόβιοι αντιδραστήρες μεμβρανών έχουν συνδεθεί με την απώλεια βιομάζας, ιδιαίτερα τον αποικοδομητών προπιονικού. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην καταστροφή των κυττάρων κάτω από υψηλές διατμητικές δυνάμεις ή την μεγάλη απόσταση των υδρογονοπαραγωγών και υδρογονοτροφικών βακτηρίων. Άλλες έρευνες έχουν εστιάσει στη διαφορά των μικροοργανισμών, όσον αφορά τη σύνθεση και τη δραστηριότητα τους, για μικροοργανισμούς που φράζουν τη μεμβράνη και για αυτούς που βρίσκονται (αιωρούνται) εντός του αντιδραστήρα. Ενδεικτικό παράδειγμα είναι των Hong και Sung (2009), οι οποίοι μελέτησαν δύο αντιδραστήρες AnMBR και κατέληξαν πως η μεθανογόνος δραστηριότητα των μικροοργανισμών που ήταν προσκολλημένοι ήταν πολύ μικρότερη από αυτή των αιωρούμενων. Μάλιστα, η μεμβράνη με την προσκολλημένη βιομάζα αποτέλεσε φυσικό εμπόδιο για τον διαχωρισμό των TSS και του COD από το επεξεργασμένο νερό. Παρόλα αυτά, δεν έπαιξε σημαντικό ρόλο ως βιοφιλμ για την βιολογική απομάκρυνση οργανικού φορτίου, σε σύγκριση με την αιωρούμενη βιομάζα.

2.2.3.5 Πρόσθετα

Η προσθήκη πρόσθετων χημικών, όπως είναι η σκόνη ενεργού άνθρακα (PAC) ή οι ζεόλιθοι, γίνεται με σκοπό την μείωση της έμφραξης των μεμβρανών και βελτίωση της ροής εντός αυτής, ενώ επηρεάζουν την βιολογική επεξεργασία. Οι Hu και Stuckey (2007) μελέτησαν τόσο την προσθήκη PAC, όσο και GAC σε αντιδραστήρες AnMBR, με τον πρώτο να επιφέρει αύξηση του βαθμού απομάκρυνσης COD. Αντίθετα, στην περίπτωση του GAC είχε αμελητέα επιρροή στο σύστημα. Τα παραπάνω αποτελέσματα αποδόθηκαν στο γεγονός ότι η σκόνη ενεργού άνθρακα έχει μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μάζα και καλύτερη απορρόφηση των κolloειδών σωματιδίων και οργανικών υψηλού μοριακού βάρους. Τέλος, η προσθήκη PAC μείωσε την έμφραξη των μεμβρανών του αντιδραστήρα.

2.2.4 Πλεονεκτήματα AnMBR

Η λειτουργία ενός αναερόβιου αντιδραστήρα με μεμβράνες παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω (Robles, et al., 2018):

- Διατηρεί πλήρως τους αναερόβιους μικροοργανισμούς, καθώς διαχωρίζει τον χρόνο παραμονής των στερεών (SRT) με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT). Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν την δυνατότητα να αναπτυχθούν πλήρως και να αποφευχθεί το wash-out, ή αλλιώς έκπλυση αυτών.
- Επιτρέπει την λειτουργία του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακόμα και την χειμερινή περίοδο, αυξάνοντας τον SRT. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα, καθώς έχει μειωμένο κόστος συγκριτικά με άλλους τύπους αντιδραστήρων τόσο οικονομικά, όσο και περιβαλλοντικά.
- Ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι μικρός, κάτι που σημαίνει μείωση της απορριπτόμενης βιομάζας. Ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής στερεών συμβάλλει στη σταθεροποίηση της βιομάζας.

- Το παραγόμενο υγρό στην εκροή είναι αρκετά καθαρό, χάρη στην διύλιση μέσω των μεμβρανών, ανεξάρτητα από την ποιότητα της εισροής. Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση βακτηρίων, αλγών, ακόμα και παθογόνων μικροοργανισμών.
- Παράγεται CH₄, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, ενώ μειώνει την εκπομπή βλαβερών αερίων στο περιβάλλον, χάρη στην μειωμένη κατανάλωση ενέργειας συγκριτικά με την αερόβια επεξεργασία. Παράλληλα, μπορούν να παραχθούν H₂ και πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), με το πρώτο να είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο.
- Το εισερχόμενο οργανικό φορτίο καταναλώνεται σε μεγάλο βαθμό από τους μικροοργανισμούς, παράγοντας βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την λειτουργία του αντιδραστήρα.
- Η χρήση AnMBR δεν απομακρύνει θρεπτικά συστατικά, επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίηση της εκροής για άρδευση.

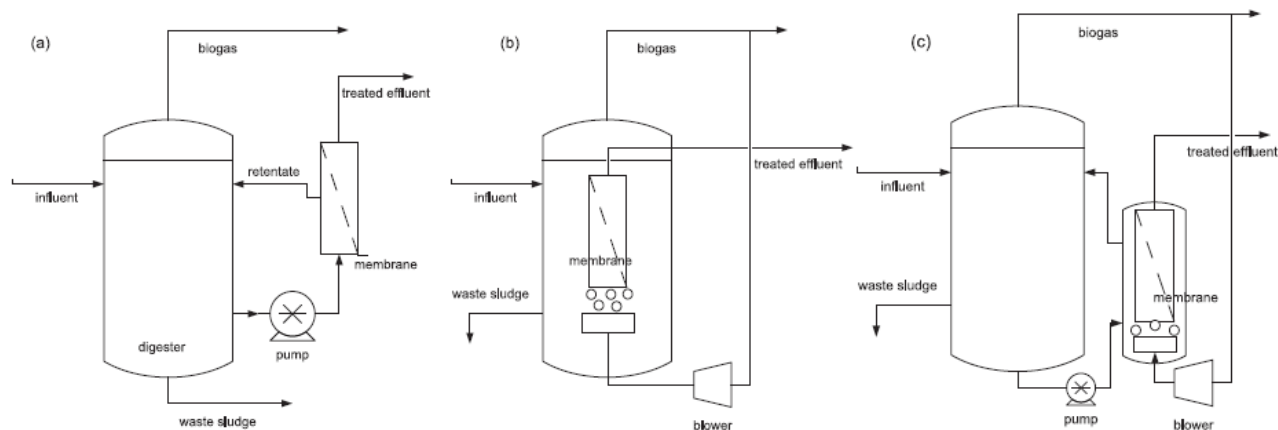
2.2.5 Μειονεκτήματα AnMBR

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει ένας αναερόβιος αντιδραστήρας με μεμβράνες είναι τα εξής (Robles, et al., 2018):

- Η συγκέντρωση του διαλυμένου μεθανίου στην έξοδο αυξάνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία λειτουργίας, και για αυτό το λόγο είναι αναγκαία η συλλογή του, ώστε να μην απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα.
- Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που εμφανίζει ένας AnMBR είναι η έμφραξη των μεμβρανών, έχοντας ως αποτέλεσμα την μείωση της παραγωγικότητας της και αύξηση του κόστους λειτουργίας για τον χημικό ή μηχανικό καθαρισμό της. Αναλυτικότερα παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 2.2.8.
- Ανάλογα με τον αποδέκτη της εκροής, μπορεί να χρειάζεται προεπεξεργασία για την αφαίρεση των θρεπτικών. Αναφορικά, μερικές μέθοδοι επεξεργασίας για την απομάκρυνση τους είναι η μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης, η ιοντοανταλλαγή και η καλλιέργεια μικροαλγών.

2.2.6 Τεχνολογία μεμβρανών

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στους αντιδραστήρες AnMBR είναι είτε μεμβράνες μικροδιύλισης είτε υπερδιύλισης και έχουν την δυνατότητα να κατακρατούν αιωρούμενα στερεά που περιέχουν τα εισρέοντα λύματα. Μπορούν να τοποθετηθούν είτε εσωτερικά στον αντιδραστήρα, είτε εξωτερικά αυτού, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.3 (Chang, 2013).



Εικόνα 2.3 Κατηγορίες AnMBR με βάση την θέση της μεμβράνης στο σύστημα α) εξωτερικές μεμβράνες διασταυρούμενης ροής, β) εμβαπτιζόμενες μεμβράνες εντός του αντιδραστήρα, γ) εξωτερικές εμβαπτιζόμενες μεμβράνες (Robles, et al., 2018) (τροποποιημένο).

Στην περίπτωση των εξωτερικών μεμβρανών, οι μεμβράνες δεν είναι σε επαφή με τους βιολογικούς αντιδραστήρες και λειτουργούν ανεξάρτητα από αυτούς. Το ανάμικτο υγρό τροφοδοτείται υπό πίεση από τον αναερόβιο αντιδραστήρα προς τη μονάδα μεμβρανών, όπου και επιτελείται η διεργασία της διήθησης. Το διήθημα απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα, ενώ ένα μεγάλο μέρος του συμπυκνώματος επανακυκλοφορείται στον αντιδραστήρα. Το υπόλοιπο αφαιρείται ως περίσσεια ιλύς από το σύστημα. Παράλληλα, η ροή είναι εφαιπτομενική στην επιφάνεια των μεμβρανών (γνωστή και ως cross-flow) και η ταχύτητα της πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,5-1 m/s, ώστε να εξασφαλίζεται τυρβώδης ροής και να μειώνεται η συσσώρευση σωματιδίων (Μαλαμής, 2009).

Στο εμβαπτιζόμενο σύστημα η διήθηση πραγματοποιείται στον ίδιο χώρο που επιτελούνται οι βιολογικές διεργασίες, καθώς οι μεμβράνες τοποθετούνται εντός του αντιδραστήρα. Η διεργασία πραγματοποιείται με την εφαρμογή χαμηλής αρνητικής πίεσης στο διήθημα, ενώ δεν παράγεται συμπύκνωμα.

Τέλος, στο εξωτερικά εμβαπτιζόμενο σύστημα μεμβρανών, οι μεμβράνες τοποθετούνται σε ανεξάρτητη δεξαμενή, όπου και πραγματοποιείται η διήθηση. Το ανάμικτο υγρό τροφοδοτείται από τον αντιδραστήρα προς την δεξαμενή, και ύστερα από την επεξεργασία του, αφαιρείται η περίσσεια ιλύς.

2.2.7 Υλικά κατασκευής μεμβρανών

Τα υλικά κατασκευής των μεμβρανών μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις βασικές κατηγορίες (Abuabdou et al., 2020):

- Πολυμερή
- Κεραμικά
- Μεταλλικά

Οι μεμβράνες κατασκευασμένες από πολυμερή έχουν το πλεονέκτημα ότι έχουν μικρότερο κόστος, συγκριτικά με τις κεραμικές και τις μεταλλικές, και για αυτό προτιμούνται, κατά βάση, στα συστήματα AnMBR. Κάποια από τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι η οξική

κυτταρίνη, το φθορίδιο πολυβινυλίου (PVDF), η πολυαιθεροσουλφόνη (PES), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) ή η πολυσουλφόνη (PSF). Παρόλα αυτά, παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένου της χαμηλότερης διαπερατότητας και μειωμένης αντίστασης έναντι χημικού καθαρισμού, συγκριτικά με τις κεραμικές και τις μεταλλικές (Μαλαμής, 2009).

Οι κεραμικές μεμβράνες παρασκευάζονται από σύνθετα οξείδια ζirkονίου και τιτανίου. Θεωρούνται καταλληλότερες στην λειτουργία ενός AnMBR, έναντι των μεμβρανών από πολυμερή, καθώς έχουν εξαιρετική χημική, θερμική και υδραυλική αντίσταση, αυξημένη αντίσταση σε ό,τι έχει να κάνει την διάβρωση και την τριβή, και αποτελεσματικότερο καθαρισμό. Παρόλα αυτά, δεν προτιμούνται στα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας, εξαιτίας της περιορισμένης γεωμετρίας τους, αλλά και το υψηλού κόστους τους (Abuabdou et al., 2020).

Αντίστοιχα, οι μεταλλικές μεμβράνες παρέχουν καλύτερη υδραυλική απόδοση και κατακράτηση των ρύπων, έχουν υψηλή αντοχή και αντίσταση στην οξείδωση. Παράλληλα, αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, συγκριτικά με τις πολυμερείς, όμως, όπως και στην περίπτωση των κεραμικών, έχουν υψηλό κόστος. Για αυτό το λόγο δεν προτιμώνται τις περισσότερες φορές (GalmésArtigues, 2013).

Στα συστήματα AnMBR προτιμώνται συνήθως οργανικές πολυμερές μεμβράνες, εξαιτίας του χαμηλότερου κόστους τους και της ευρείας διαθεσιμότητας τους, συγκριτικά με τις κεραμικές. Εξαιτίας των βασικών ιδιοτήτων τους, οι οργανικές μεμβράνες μπορούν να κατασκευαστούν ως επίπεδα φύλλα και κοίλες ίνες, ενώ η διαμόρφωση των κεραμικών μεμβρανών είναι κυρίως σωληνοειδής (Hu et al., 2020).

2.2.8 Έμφραξη μεμβρανών

Η έμφραξη των μεμβρανών είναι από τα σημαντικότερα προβλήματα που εμφανίζονται σε ένα σύστημα AnMBR. Αποτέλεσμα αυτής είναι η αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) και η μείωση της διαπερατότητάς τους. Έτσι, απαιτείται ο καθαρισμός αυτών ή η αντικατάστασή τους, εκ των οποίων, και οι δύο λύσεις αυξάνουν το ενεργειακό και λειτουργικό κόστος.

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην σταδιακή συσσώρευση αιωρούμενων και διαλυτών στερεών, κυρίως με την μορφή λιπιδίων και ελαίων, στην επιφάνεια των μεμβρανών. Οι μηχανισμοί που ευνοούν στην έμφραξη των μεμβρανών είναι οι εξής (Hu et al., 2020):

- Εναπόθεση κροκίδων από στερεά στην επιφάνεια της μεμβράνης.
- Προσρόφηση διαλυτών ουσιών εντός της μεμβράνης.
- Επιφανειακή δημιουργία στρώματος στερεών (cake layer).
- Η διατμητική τάση που υπάρχει μεταξύ της επιφάνειας της μεμβράνης, των διαλυτών εξωκυτταρικών πολυμερών (SMP) και των δεσμευμένων εξωκυτταρικών πολυμερών (EPS).

Το φαινόμενο έμφραξης της μεμβράνης εξαρτάται συνήθως από τον τύπο της μεμβράνης, την προσκολλημένη βιομάζα και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Σε ό,τι έχει να κάνει με το είδος της μεμβράνης, τα χαρακτηριστικά που παίζουν σημαντικό ρόλο είναι το υλικό κατασκευής, η διαμόρφωση της, ο υδρόφιλος ή υδρόφοβος χαρακτήρας της, το πορώδες και το μέγεθος των πόρων της. Παράλληλα, τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, όπως είναι η

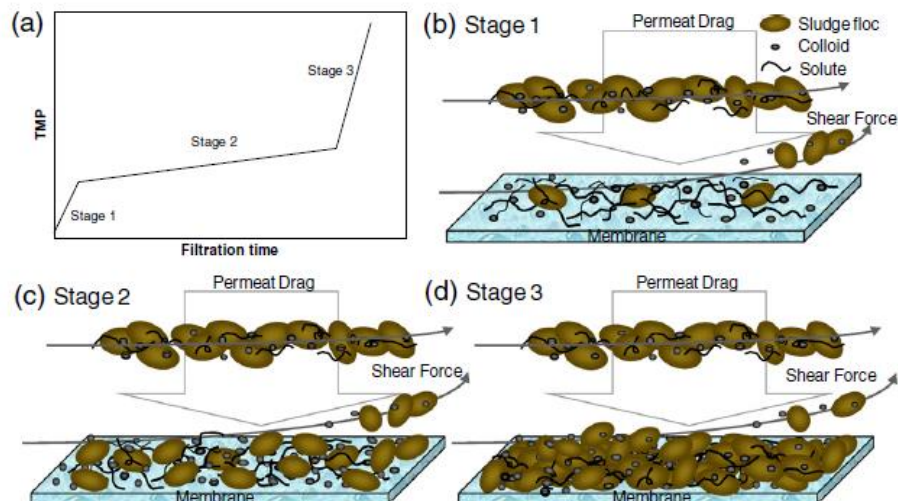
συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, η μορφή των κροκίδων και η κατανομή των διαλυτών ουσιών επηρεάζουν άμεσα την έμφραξη τους. Τέλος, οι συνθήκες λειτουργίας επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά είναι η ταχύτητα διήθησης, ο HRT, ο SRT, ο αερισμός και η διαμεμβρανική πίεση.

Ο τύπος έμφραξης των μεμβρανών μπορεί να διακριτοποιηθεί με βάση τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των ουσιών που προσκολλώνται σε αυτή.
- Ανάλογα με το σημείο έμφραξης της μεμβράνης.
- Ανάλογα με την δυνατότητα καθαρισμού της μεμβράνης ή την διαπερατότητά της, ύστερα από τον καθαρισμό της.

Για την έμφραξη των μεμβρανών πρέπει να πραγματοποιηθούν τρία στάδια:

- 1^ο στάδιο: αρχική βραχυχρόνια έμφραξη με απότομη αύξηση της TMP.
- 2^ο στάδιο: μακροχρόνια έμφραξη με σταδιακή αύξηση της TMP.
- 3^ο στάδιο: απότομη αύξηση της TMP, το λεγόμενο “TMP jump”.



Εικόνα 2.4 Στάδια και μηχανισμοί έμφραξης μεμβρανών (Lin et al., 2013)

Πιο συγκεκριμένα, κατά το πρώτο στάδιο, τα κολλοειδή και διαλυτά στερεά κατακρατούνται στην επιφάνεια της μεμβράνης μέσω της «διατμητικής τους ροής». Το μέγεθος αυτών των στερεών, συνήθως, είναι μικρότερο από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, έχοντας ως αποτέλεσμα την διείσδυση τους εσωτερικά σε αυτούς και την απότομη αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης.

Στο δεύτερο στάδιο, κατακρατούνται περαιτέρω στερεά, σχηματίζοντας μια στρώση πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης, το λεγόμενο “cake layer”. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση της ποσότητας των κατακρατούμενων στερεών, φράσσοντας την μεμβράνη και αυξάνοντας την διαμεμβρανική πίεση (Lin et al., 2013).

Τέλος, η ροή μειώνεται σημαντικά σε περιοχές της μεμβράνης που έχουν υποστεί μεγάλη έμφραξη. Έτσι, η ροή μεταφέρεται σε λιγότερο φραγμένες επιφάνειες, αυξάνοντας την τοπική

ροή και ξεπερνώντας την κρίσιμη τιμή. Αυτό το φαινόμενο προκαλεί ραγδαία αύξηση του ρυθμού έμφραξης σε μικρό χρονικό διάστημα (Μαλαμής, 2009).

2.2.9 Βελτιστοποίηση λειτουργίας μεμβρανών

Ένας τρόπος για να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία των μεμβρανών είναι η προεπεξεργασία των εισερχόμενων λυμάτων. Τα χαρακτηριστικά των λυμάτων παίζουν σημαντικό ρόλο στην έμφραξη των μεμβρανών, καθώς πολλά απόβλητα περιέχουν ρύπους μεγάλου όγκου, φράσσοντας τους πόρους της μεμβράνης. Έχει καταγραφεί πως το στρώμα ρύπων που δημιουργείται πάνω στη μεμβράνη (cake layer) ήταν πλούσιο σε στοιχεία όπως Mg, Al, Ca, Si και Fe, τα οποία προέρχονται από την ανόργανη εισερχόμενη ύλη. Παράλληλα, το pH των λυμάτων σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να αποτελέσει αναχαιτιστικό παράγοντα, αφού μπορεί να μειώσει την διάρκεια ζωής της και να επηρεάσει αρνητικά την διαπερατότητά της. Έτσι, είναι σημαντικό να αφαιρούνται ρύποι που επιταχύνουν την έμφραξη των μεμβρανών, μέσω φίλτρανσης στην προεπεξεργασία, αλλά και ρύθμιση του pH. Ενδεικτικά, οι Kim et al. (2007) χρησιμοποίησαν μονάδα διαλύτη/ζεόλιθου (dialyzer/zeolite), απομακρύνοντας ένα σημαντικό μέρος του εισερχόμενου NH_4^+ και μειώνοντας την κατακράτηση στερεών σε κεραμικές μεμβράνες.

Παράλληλα, η αύξηση της έντασης του αέρα που διασκορπίζεται για τον καθαρισμό της μεμβράνης και της ταχύτητας ροής σε αντιδραστήρα SAnMBR επιτυγχάνουν ευνοϊκότερες συνθήκες λειτουργίας των μεμβρανών. Παρόλα αυτά, η αύξηση αυτή μπορεί να οδηγήσει στην διατάραξη της δημιουργίας κροκίδων ή στην διάσπασή τους σε μικρότερα σωματίδια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση EPS που επιδρούν αρνητικά στην έμφραξη των μεμβρανών. Για τον προσδιορισμό των ιδανικών συνθηκών λειτουργίας, απαιτείται η διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας.

Μία ακόμα λύση, είναι η προσθήκη χημικών, όπως είναι τα προσροφητικά και τα πηκτικά. Αυτά μπορούν να προσροφήσουν τα SMP, να δημιουργήσουν κροκίδες μεγαλύτερου όγκου, είτε και τα δύο παραπάνω. Ένα από τα πρόσθετα που έχουν μελετηθεί είναι η σκόνη ενεργού άνθρακα (PAC), η οποία είναι και η πιο διαδεδομένη. Μάλιστα, από τις πρώτες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν (Park et al., 1999), διαπιστώθηκε πως ο ενεργός άνθρακας, σε συγκέντρωση μέχρι και 5 g/L, μείωσε την έμφραξη και το φαινόμενο του cake layer. Αυτό οφείλεται στην προσρόφιση των διαλυτών και κolloειδών ουσιών, αλλά και στην δημιουργία μεγαλύτερων κροκίδων. Όμως είναι σημαντικό να τονισθεί πως σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να γίνει και εκείνος ρυπαντής.

Άλλα πρόσθετα που έχουν μελετηθεί είναι ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης, ο βερμικουλίτης και το *Moringa oleifera*, τα οποία μετρίασαν την έμφραξη των μεμβρανών. Παρόλα αυτά, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην χρήση των πρόσθετων ώστε να μην πραγματοποιηθεί κάποια χημική αντίδραση με τα συστατικά των λυμάτων και υπάρξει παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων (Lin et al., 2013).

Τέλος, είναι φανερό πως σε όποια περίπτωση, ο καθαρισμός των μεμβρανών δεν μπορεί να αποφευχθεί. Αναλυτικότερα, οι τρόποι καθαρισμού είναι οι εξής:

- Φυσικός καθαρισμός της μεμβράνης, δηλαδή έκπλυση αυτής, με την αναστροφή της ροής του εκρέοντος υγρού, ή ξεκούραση των μεμβρανών ανά κύκλο λειτουργίας.

- Χημικός καθαρισμός της μεμβράνης με NaClO, HCl, νιτρικό οξύ, κιτρικό οξύ και υδροξείδιο του νατρίου NaOH. Η επιλογή του εκάστοτε χημικού εξαρτάται άμεσα από το είδος του ρυπαντή της μεμβράνης. Πιο συγκεκριμένα, οι ενώσεις που περιέχουν νάτριο επιλέγονται για την αφαίρεση οργανικών ρύπων και μικροοργανισμών, οι όξινοι παράγοντες είναι αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση ανόργανων στοιχείων, ενώ το κιτρικό οξύ αφαιρεί ικανοποιητικά τα μέταλλα, λόγω της δέσμευσης των μεταλλικών ιόντων. Ωστόσο, τα παραπάνω χημικά μπορεί να είναι διαβρωτικά και καυστικά για τις μεμβράνες, και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται φιλικά καθαριστικά (ένζυμα) που απομακρύνουν τους ρύπους των μεμβρανών από πολυμερή (Lin et al., 2013)

2.2.10 Οικονομικά στοιχεία AnMBR

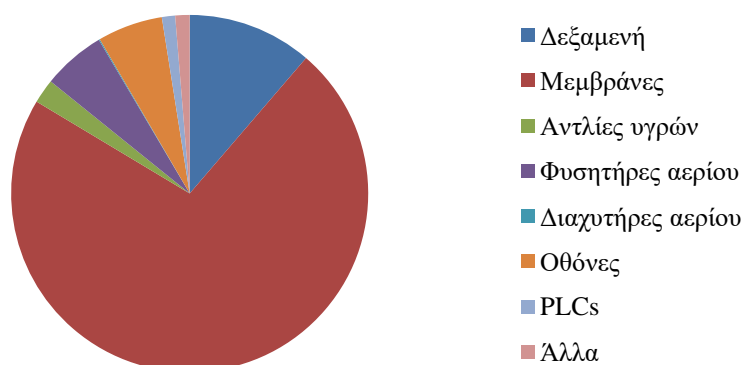
Οι αντιδραστήρες AnMBR είναι μια οικονομικά βιώσιμη λύση για την επεξεργασία αποβλήτων χάρη στην παραγωγή βιοαερίου, της μικρής παραγωγής ιλύος σε αναερόβιες συνθήκες και της μηδενικής ζήτησης σε οξυγόνο.

Σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι Lin et al. (2011), κατέληξαν πως το υψηλότερο κόστος σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων με χρήση SAnMBR (Submerged AnMBR) επιφέρουν οι μεμβράνες, ενώ ακολουθεί η κατασκευή του αντιδραστήρα. Τα υπόλοιπα στοιχεία αποτελούν ένα μικρότερο μέρος του συνολικού κόστους (Διάγραμμα 2.1, Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1 Κόστη λειτουργίας SAnMBR ανά στοιχείο (Lin et al., 2011, τροποποιημένο)

Στοιχείο	Ποσοστό (%)
Δεξαμενή	11,3
Μεμβράνες	72,3
Αντλίες υγρών	2,2
Φυσητήρες αερίου	5,7
Διαχυτήρες αερίου	0,1
Οθόνες	5,9
PLCs	1,2
Άλλα	1,3

Κόστος λειτουργίας συστήματος SAnMBR



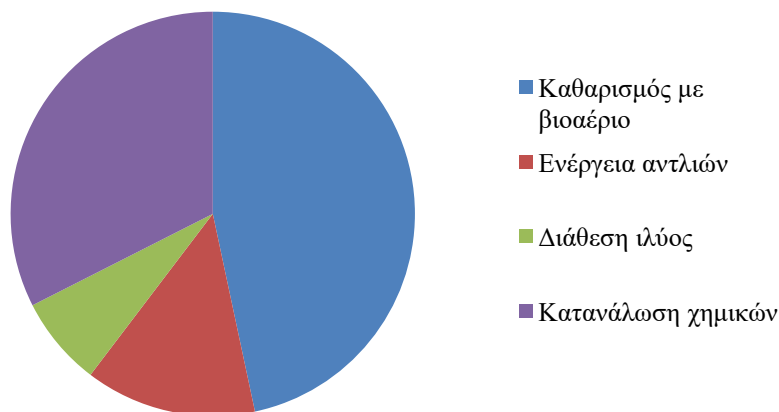
Διάγραμμα 2.1 Κόστος λειτουργίας συστήματος SAnMBR (Lin et al., 2011, τροποποιημένο)

Το λειτουργικό κόστος συμπεριλαμβάνει τον καθαρισμό των μεμβρανών με επανακυκλοφορία βιοαερίου, την άντληση της ιλύος, την διάθεση της και τα χρησιμοποιούμενα χημικά, ανεξάρτητα με το αν το σύστημα είναι αναερόβιο ή αερόβιο. Στην περίπτωση αερόβιου συστήματος το κόστος ήταν τρεις φορές μεγαλύτερο από ένα αναερόβιο, κάτι που υποδεικνύει το όφελος του δεύτερου. Η διαφορά αυτή έγκειται στο γεγονός ότι στο SAnMBR η ποσότητα της παραγόμενης ιλύος είναι πολύ μικρότερη από το αερόβιο σύστημα. Παράλληλα, η έλλειψη αερισμού στον αναερόβιο αντιδραστήρα επιφέρει μειωμένο κόστος λειτουργίας.

Πίνακας 2.2 Λειτουργικά κόστη SAnMBR ανά διαδικασία (Lin et al., 2011, τροποποιημένο)

Διαδικασία	Ποσοστό (%)
Καθαρισμός με βιοαέριο	46,7
Ενέργεια αντλιών	13,7
Διάθεση ιλύος	7,2
Κατανάλωση χημικών	32,5

Λειτουργικά κόστη SAnMBR



Διάγραμμα 2.2 Λειτουργικά κόστη SAnMBR (Lin et al., 2011, τροποποιημένο)

Είναι φανερό πως ένα σύστημα SAnMBR είναι μια συμφέρουσα οικονομικά και ενεργειακά λύση για την επεξεργασία λυμάτων συγκριτικά με άλλες, αντίστοιχες μεθόδους.

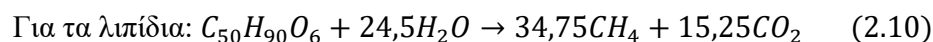
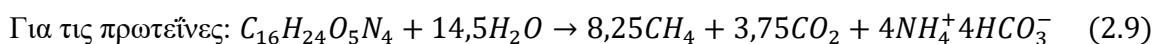
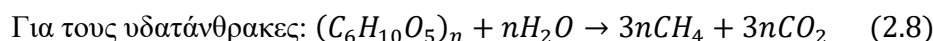
2.3 Παραγωγή βιοαερίου

Ως βιοαέριο ορίζεται ένα μείγμα αερίων, το οποίο παράγεται μέσω της διαδικασίας της αναερόβιας επεξεργασίας, χάρη στην διάσπαση της οργανικής ύλης που εμπεριέχεται στα λύματα. Η διαδικασία πραγματοποιείται με την απουσία υδρογόνου, παράγοντας ένα βιοκαύσιμο, ικανό να ανταγωνιστεί τις υπόλοιπες ορυκτές πηγές ενέργειας.

Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (81-83%), διοξείδιο του άνθρακα (5-10%), άζωτο (7-12%) και υδρόθειο (0,1-0,3%). Η περιεκτικότητα του σε καθένα από αυτά μπορεί να διαφέρει από σύστημα σε σύστημα, ανάλογα την ποιότητα της εισροής, της θερμοκρασίας λειτουργίας, του σχεδιασμού του αντιδραστήρα και τις συνθήκες ανάμιξης (Hu et al., 2020).

Με βάση τη στοιχειομετρία της αναερόβιας διεργασίας, των διάφορων οργανικών που εμφανίζονται (Εξισώσεις 2.8, 2.9 και 2.10), η θεωρητική παραγωγή μεθανίου στην περίπτωση χρήσης πρωτεϊνών, υδατανθράκων και λιπιδίων είναι 50%, 69% και 70%, αντίστοιχα (Hu et al., 2020).

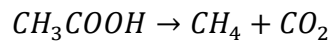
Πιο αναλυτικά για κάθε κατηγορία ισχύουν τα εξής:



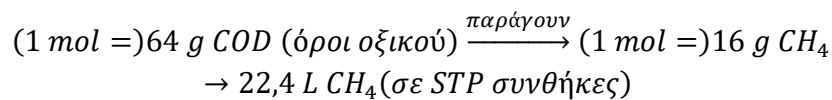
Σε ό,τι έχει να κάνει με τη θεωρητική τιμή παραγωγής του βιοαερίου, για ένα εμπορικό σύστημα AnMBR πλήρους κλίμακας, είναι ίση με 0,5-0,7 L βιοαερίου/g COD που καταναλώνεται, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το μεθάνιο κυμαίνεται μεταξύ 0,25-0,35 L CH₄/g COD και επηρεάζεται από τις λειτουργικές συνθήκες, όπως για παράδειγμα την θερμοκρασία, το εισερχόμενο οργανικό

φορτίο και τα θειικά. Η μέγιστη θεωρητική τιμή που έχει εμφανιστεί κατά βάση σε αντιδραστήρα AnMBR πιλοτικής κλίμακας είναι για θερμοκρασίες μεταξύ 25-30°C. Έχει αποδειχθεί ότι η πτώση θερμοκρασίας κάτω από τους 20°C έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της παραγωγής μεθανίου και αύξηση του διαλυτού μεθανίου.

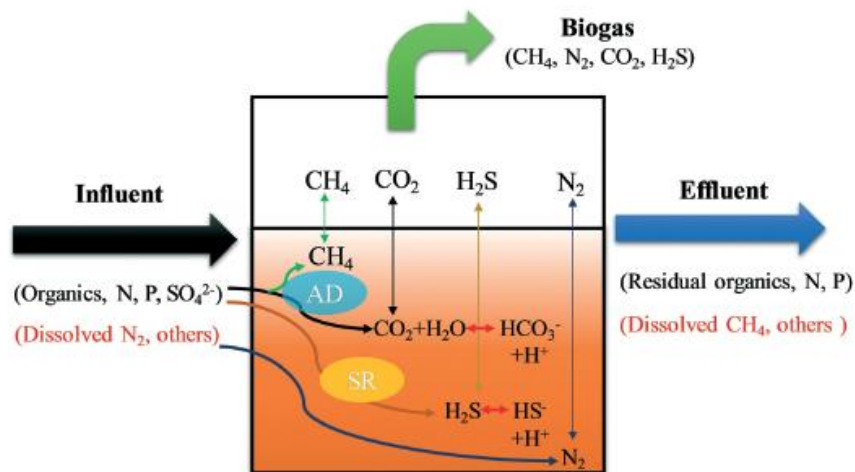
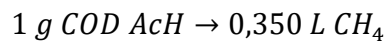
Αναλυτικότερα, η θεωρητική τιμή παραγωγής μεθανίου παρουσιάζεται παρακάτω (Τριανταφυλλοπούλου, 2020):



Επομένως:



Τελικά:



Εικόνα 2.5 Σχηματική απεικόνιση παραγωγής βιοαερίου (Hu et al., 2020)

2.4 Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο αποτελεί μια καθαρή πηγή ενέργειας και φιλική προς το περιβάλλον, καθώς κατά την καύση του παράγεται μόνο νερό και έχει μηδενικές εκπομπές άνθρακα. Θεωρείται ως ανανεώσιμη μορφή ενέργειας και καύσιμο του μέλλοντος, χάρη σε όλα τα πλεονεκτήματα που διαθέτει (Cheng et al., 2011). Η απόδοση του είναι ίση με 142 MJ/kg, διπλάσια από την αντίστοιχη τιμή του μεθανίου (55 MJ/kg) (Khan, et al., 2016), κάτι που το καθιστά πολλά υποσχόμενο για το μέλλον. Προς το παρόν όμως, η παραγωγή του γίνεται, σχεδόν εξ ολοκλήρου, από τα ορυκτά καύσιμα (Lee et al., 2009) και για αυτό δεν είναι ευρεία η χρήση του.

Η παραγωγή του μπορεί να γίνει από την βιομάζα, ενώ σαν υποστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν οργανικά προϊόντα, όπως είναι τα λύματα και τα απόβλητα οργανικών ουσιών. Σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η χρήση λυμάτων, τα οποία παράγονται καθημερινώς σε μεγάλες ποσότητες. Αναφορικά, 1,3 δισεκατομμύρια τόνοι αποβλήτων παράγονται ετησίως (Kiran et al., 2014).

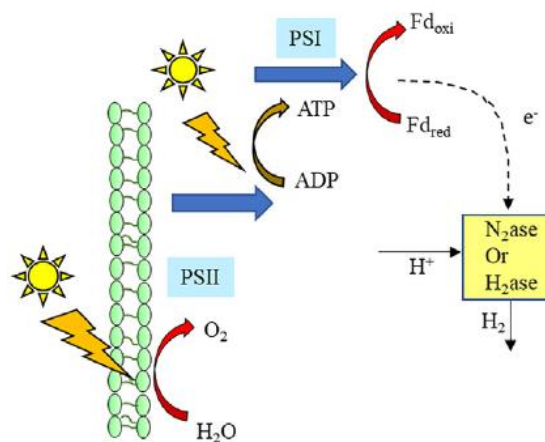
Παρόλη την καινοτόμα φύση του και την εξοικονόμηση ενέργειας που προσφέρει, η μέθοδος αυτή δεν έχει μελετηθεί πλήρως, παρά μόνον σε πιλοτική κλίμακα. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της αυξημένης τιμής της γλυκόζης και της σακχαρόζης, αλλά και της εμφάνισης των μεθανογόνων μικροοργανισμών, οι οποίοι καταναλώνουν υδρογόνο και μπορούν να επιφέρουν μηδενική συσσώρευση αυτού (zero hydrogen accumulation) όταν τα τροφοδοτούμενα υποστρώματα είναι λύματα (Cheng et al., 2011).

2.4.1 Μηχανισμοί παραγωγής υδρογόνου

Η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί μέσω δύο βασικών μεθόδων:

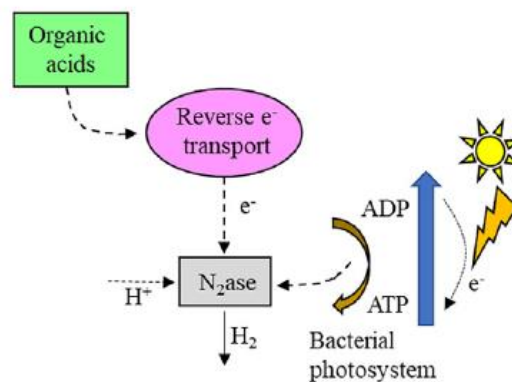
- Φωτο-εξαρτώμενες διαδικασίες, και πιο συγκεκριμένα μέσω της φωτοσυνθετικής ζύμωσης (Photofermentation) και της βιοφωτόλυσης (biophotolysis).
- Διαδικασία σκοτεινής ζύμωσης (Dark fermentation).

Κατά την διεργασία της βιοφωτόλυσης, παράγεται υδρογόνο μέσω της φωτοσυνθετικής ικανότητας των μικροοργανισμών, όπως είναι τα πράσινα άλγη ή τα κυανοβακτηρίδια, χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το νερό. Αυτά χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να παράξουν O_2 και φερρεδοξίνη, που είναι φορέας ηλεκτρονίων στους χλωροπλάστες. Έτσι, τα ηλεκτρόνια, μεταφέρονται σε υδρογενάσες ή σε ένζυμα νιτρογενάσες. Οι μικροοργανισμοί απελευθερώνουν τα περίσσεια ηλεκτρόνια, χρησιμοποιώντας τις υδρογενάσες, υπό αναερόβιες συνθήκες ή με περίσσεια ενέργεια, μετατρέποντας τα ιόντα υδρογόνου και αέριο υδρογόνο. Παρόλα αυτά, η χαμηλή απόδοση, η ευαίσθητη σε υδρογόνο υδρογενάση και η απαίτηση ανθεκτικών αντιδραστήρων δεν καθιστούν αυτό τον τρόπο ιδιαίτερα ελκυστικό (Aslam et al., 2018).



Εικόνα 2.6 Απεικόνιση βασικών διεργασιών για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της βιοφωτόλυσης (Aslam et al., 2018).

Αντίστοιχα, μέσω της φωτοσυνθετικής ζύμωσης, είναι δυνατόν να παραχθεί υδρογόνο από non sulfur purple photosynthetic bacterium. Αυτά αιχμαλωτίζουν ηλιακή ενέργεια και την χρησιμοποιούν για να παράξουν adenosine triphosphate (ATP) και υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια, μέσω της αντίστροφης ροής των ηλεκτρονίων, μειώνοντας την φερρεδοξίνη. Μέσω του ATP και της μειωμένης-ανηγμένης φερρεδοξίνης, γίνεται η μείωση των πρωτονίων σε υδρογόνο μέσω της νιτρογενάσης. Σε αντίθεση με τα άλγη και τα κυανοβακτηρίδια, τα φωτοσυνθετικά μωβ βακτήρια δεν μπορούν να αντλήσουν ηλεκτρόνια από το νερό και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούν οργανική ύλη, συνήθως οργανικά οξέα ως δότες ηλεκτρονίων, κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, είναι μια διεργασία υψηλής απαίτησης σε ενέργεια, χαμηλής απόδοσης και απαιτεί ακριβούς φωτοαντιδραστήρες (Aslam et al., 2018).

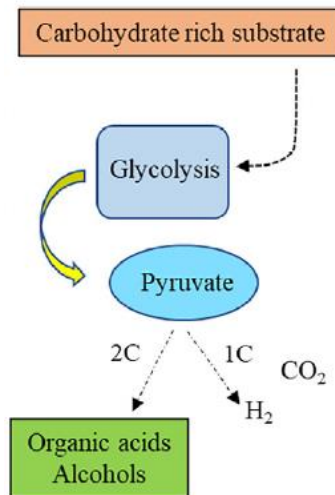


Εικόνα 2.7 Απεικόνιση βασικών διεργασιών για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της φωτοσυνθετικής ζύμωσης (Aslam et al., 2018).

Από όλες τις μεθόδους παραγωγής υδρογόνου, η σκοτεινή ζύμωση δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα σύμφωνα με την μέχρι τώρα βιβλιογραφία και για αυτό επιλέγεται να μελετηθεί. Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας περιγράφεται παρακάτω.

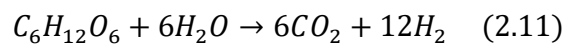
2.4.2 Σκοτεινή ζύμωση

Η σκοτεινή ζύμωση είναι μια πολύπλοκη, βιολογική διεργασία κατά την οποία παράγεται υδρογόνο με την χρήση οργανικής ύλης. Πιο συγκεκριμένα, πρωτόνια υδρογόνου (H^+), μπορούν να συμπεριφερθούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων και να μετατρέψουν σε ουδέτερα τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την οργανική οξείδωση, παράγοντας τελικά υδρογόνο. Ως υποστρώματα για την πραγματοποίηση της σκοτεινής ζύμωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές πηγές οργανικού φορτίου, όπως είναι η γλυκόζη, η σουκρόζη ή πιο σύνθετες πηγές, όπως είναι τα λύματα (De Gioannis et al., 2013).



Εικόνα 2.8 Απεικόνιση βασικών διεργασιών για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της σκοτεινής ζύμωσης (Aslam et al., 2018).

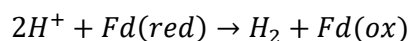
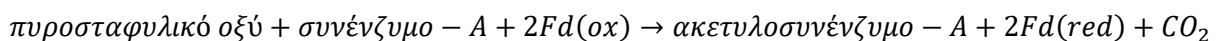
Στην περίπτωση που το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα είναι η γλυκόζη, η θεωρητική σχέση που περιγράφει την διαδικασία της σκοτεινής ζύμωσης δίνεται από την σχέση 2.11:



Θεωρητικά δηλαδή 12 mol H_2 μπορούν να παραχθούν από 1 mol γλυκόζης που καταναλώνεται. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της παραγωγής βιομάζας, που είναι ο κύριος σκοπός των μικροοργανισμών, ο πραγματικός λόγος είναι πολύ χαμηλότερος (De Gioannis et al., 2013).

Η παραγωγή υδρογόνου ξεκινάει με την διάσπαση των σακχάρων, που προέρχονται από υδατάνθρακες, σε πυροσταφυλικό οξύ, παράγοντας την ανηγμένη μορφή των NADH (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) μέσω της γλυκόλυσης. Ύστερα, υπάρχουν τρεις πιθανές οδοί για την παραγωγή υδρογόνου και περιγράφονται παρακάτω:

- Το ενδιάμεσο πυροσταφυλικό οξύ μετατρέπεται σε ακετυλοσυνένζυμο A και μυρμηκικό οξύ, ενώ στην συνέχεια το μυρμηκικό μετατρέπεται σε υδρογόνο και CO_2 , με την κατάλυση μυρμηκικού και της λύσεως υδρογόνου. Σε αυτή την περίπτωση, συνήθως λειτουργούν προαιρετικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί.
- Στην δεύτερη περίπτωση, το ενδιάμεσο πυροσταφυλικό οξύ μετατρέπεται σε ακετυλοσυνένζυμο A και CO_2 , παράγοντας μειωμένη φερρεδοξίνη. Αυτή μεταφέρει ηλεκτρόνια στην υδρογενάση, παράγοντας τελικά υδρογόνο. Υπεύθυνοι για αυτή την διεργασία είναι αυστηρά αναερόβιοι μικροοργανισμοί. Αυτή η διαδικασία παρουσιάζεται παρακάτω:



- Οι NADH που έχουν παραχθεί κατά την γλυκόλυση μπορούν να οξειδωθούν ώστε να παράξουν υδρογόνο, καθώς καταλύεται από εξαρτώμενες NADH υδρογενάσες. Και σε αυτή την διαδικασία οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι είναι αυστηρά αναερόβιοι.

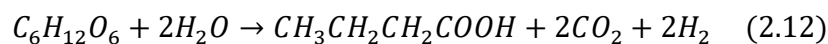
Στη συνέχεια, το ακετυλοσυνένζυμο Α που παράχθηκε από την αποσύνθεση του πυροσταφυλικού οξέος συχνά μετατρέπεται σε κάποιο διαλυτό μεταβολικό προϊόν, όπως είναι το οξικό οξύ, το βουτυρικό οξύ, η αιθανόλη και το προπιονικό οξύ, με το τελευταίο να μην συμβάλλει στην παραγωγή υδρογόνου (De Giannis et al., 2013).

Η λειτουργία των προαιρετικά αναερόβιων βακτηριδίων αποδίδει 2 mol H₂/mol γλυκόζης, σε αντίθεση με τα αυστηρώς αναερόβια που αποδίδουν 4 mol H₂/mol γλυκόζης. Παρόλα αυτά, τα πρώτα είναι λιγότερο ευαίσθητα στην παρουσία οξυγόνου και κάποιες φορές μπορούν να ανακτήσουν υδρογόνο. Για αυτό το λόγο, προτιμάται η υπαρξη τους σε αναερόβια συστήματα με σκοπό την επίτευξη σκοτεινής ζύμωσης (Das & Veziroglu, 2008).

Στην περίπτωση που παραχθεί οξικό οξύ μέσω της διαδικασίας της σκοτεινής ζύμωσης, ο μέγιστος λόγος παραγωγής υδρογόνου μειώνεται στα 4 mol H₂/mol γλυκόζης, όπως περιγράφεται στην Εξίσωση 2.11:



ενώ, αντίστοιχα, αν παραχθεί βουτυρικό οξύ μειώνεται στα 2 mol H₂/mol γλυκόζης (εξίσωση 2.12)



Οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της σκοτεινής ζύμωσης είναι κατά βάση αναερόβιοι, και πιο συγκεκριμένα του γένους *Clostridium* sp., *Enterobacter* sp. και *Bacillus* sp. Παράλληλα, πολλά είναι τα ένζυμα που εμπλέκονται στην παραγωγή υδρογόνου και έχουν ως σκοπό να επιταχύνουν το ρυθμό των βιοχημικών αντιδράσεων, όπως είναι η υδρογενάση, η αφυδρογονάση και η πυροσταφυλική οξειδοοδουκτάση φερρεδοξίνης. Ο κύριος σκοπός των μικροοργανισμών και των ενζύμων είναι να ενισχύσουν την ανάπτυξη της βιομάζας, και την βελτίωση της μεταβολικής τους ικανότητας, ενώ τα ένζυμα συμβάλλουν στην ταχύτερη, υψηλότερη και σταθερότερη παραγωγή υδρογόνου μέσω της καταλυτικής τους δραστηριότητας (Yang & Wang, 2018).

2.4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή υδρογόνου

Οι παράγοντες που επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την παραγωγή του υδρογόνου μέσω της διαδικασίας της σκοτεινής ζύμωσης είναι οι παρακάτω:

2.4.3.1 Θρεπτικά συστατικά

Η διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων όπως είναι το άζωτο, τα φωσφορικά και άλλα ανόργανα ιχνοστοιχεία παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή υδρογόνου, μέσω αντιδραστήρων AnMBR, αλλά και μέσω οποιουδήποτε άλλου τύπου βιοαντιδραστήρα. Για αυτό το λόγο, σε λύματα με αυξημένο οργανικό φορτίο απαιτείται η προσθήκη αυτών, σε κατάλληλες συγκεντρώσεις.

Ο σίδηρος, ως ανόργανο άλας, μπορεί να καταστείλει ή να ενισχύσει την παραγωγή του υδρογόνου σε έναν AnMBR. Σε μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να μην συνεισφέρει στην αντίστροφη αντίδραση μεταξύ ενός δότη ηλεκτρονίων (όπως είναι η φερρεδοξίνη) και του υδρογόνου, καθώς μεσολαβεί μεταξύ της υδρογενάσης και της NADH-φερρεδοξίνη αναγωγής,

αλλά ταυτόχρονα δεν πρέπει να ξεπερνά ορισμένες τιμές για τις οποίες προκαλείται τοξικότητα εντός του αντιδραστήρα.

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε, η αύξηση της συγκέντρωσης του FeSO_4 από 2,7 σε 10,9 mg/L επέφερε αύξηση του παραγόμενου υδρογόνου κατά 159% (Lee, et al, 2009). Παράλληλα, οι Lin και Lay (2005) μελέτησαν την επιρροή ιχνοστοιχείων που περιείχαν K, Fe, Na, Mg, Zn, Co, NH_4^+ , Mn, Ni, Cu, Ca και Mo και κατέληξαν πως με την προσθήκη 1000 mg/L NaCl, 0,5 mg/L ZnCl_2 , 120 mg/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 3 mg/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ έχουν ως αποτέλεσμα την βέλτιστη τιμή παραγωγής βιοαερίου (Aslam et al., 2018).

2.4.3.2 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι μια σημαντική παράμετρος για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της σκοτεινής ζύμωσης. Τα υδρογονοπαραγωγά βακτήρια προτιμούν μικρούς HRT, χάρη στους οποίους επιτυγχάνεται η έκπλυση (wash-out) της βιομάζας των μη-υδρογονοπαραγωγών μικροοργανισμών, και ταυτόχρονη ανάπτυξη των πρώτων. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το επιθυμητό εύρος τιμών για τον HRT είναι μεταξύ 0,5-12 ώρες (Sivagurunathan, et al., 2016).

2.4.3.3 Χρόνος παραμονής στερεών (SRT)

Σε ό,τι έχει να κάνει με τον χρόνο παραμονής των στερεών, τα EPS είναι περισσότερα στην περίπτωση μεγάλων τιμών αυτού. Η συσσώρευση αυτών των προϊόντων επιφέρει αναχαίτιση της παραγωγής υδρογόνου. Σύμφωνα με τους Lee et al. (2010), για SRT ίσο με 90 ημέρες δεν υπήρξαν τα επιθυμητά αποτελέσματα, σε αντίθεση με άλλες έρευνες που υποδεικνύουν ότι δεν είχαν αναχαίτιση της παραγωγής για SRT ίσο με 450 ημέρες.

Από τα παραπάνω φαίνεται πως δεν υπάρχει συγκεκριμένη τιμή για τον ιδανικό χρόνο παραμονής στερεών και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλες οι λειτουργικές παράμετροι ενός συστήματος (Aslam et al., 2018).

2.4.3.4 Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Όσον αφορά τον τύπο του αντιδραστήρα, η βιβλιογραφία υποδεικνύει ότι οι αντιδραστήρες AnMBR μπορούν ανταποκριθούν ισάξια με τους CSTR για την παραγωγή υδρογόνου. Σύμφωνα με τους Lee et al. (2007), οι CSTR εμφάνισαν ελαφρώς καλύτερη απόδοση σε σύγκριση με τους AnMBR, οι οποίοι μπορούν εν δυνάμει να επιτυγχάνουν υψηλές ογκομετρικές τιμές υδρογόνου. Παρόλα αυτά, σε σταθερές συνθήκες η απόδοση των AnMBR είναι καλύτερη, ενώ πρόσφατα οι Noblecourt et al. (2017) έδειξαν πως η μέση και η μέγιστη παραγωγικότητα ήταν 0,75 και 2,46 L H_2 /L h στον AnMBR, τα οποία ήταν κατά 44 και 51% υψηλότερα από το αντίστοιχο σύστημα χωρίς μεμβράνες.

Τέλος, οι Karpan και Kargi (2006), παρουσίασαν σε πίνακα τον λόγο παραγωγής υδρογόνου προς την αντίστοιχη κατανάλωση υποστρώματος, με βάση το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε, τη συγκέντρωση αυτού, τους μικροοργανισμούς και το είδος του αντιδραστήρα. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3 ένα μέρος αυτών.

Πίνακας 2.3 Παραγωγή υδρογόνου με βάση το είδος του αντιδραστήρα (Kardan & Kargi, 2006)
(τροποποιημένο)

Μικροοργανισμοί	Πηγή οργ. φορτίου	Συγκέντρωση υποστρώματος	Αντιδραστήρας	HRT (h)	παραγωγή H ₂
Clostridia sp.	Γλυκόζη	20 g COD/L	CSTR	6	1,7 mol/mol γλυκόζης
Μεικτή καλλιέργεια	Σουκρόζη	20 g COD/L	UASB	8	1,5 mol/mol σουκρόζης
Μεικτή καλλιέργεια	Γλυκόζη	7 g/L	CSTR	6	2,1 mol/mol γλυκόζης
Μεικτή καλλιέργεια	Σουκρόζη	20 g COD/L	CSTR	2	1,48 mol/mol σουκρόζης

2.4.3.5 Συγκέντρωση και τύποι υποστρώματος

Το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην διαδικασία παραγωγής υδρογόνου σε ένα σύστημα. Υπάρχουν πολλοί διαθέσιμοι τύποι υποστρωμάτων, όπως είναι τα απλά σάκχαρα, αλλά και πιο σύνθετες μορφές, όπως είναι η βιομάζα, ενώ και οι συγκεντρώσεις αυτών παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα του συστήματος.

Απλά σάκχαρα

Η γλυκόζη είναι ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υποστρώματα για την παραγωγή υδρογόνου, καθώς εμφανίζεται σε μεγάλο μέρος των βιομηχανικών και γεωργικών αποβλήτων.

Θεωρητικά η βιομετατροπή 1 mol γλυκόζης μπορεί να αποδώσει 12 mol H₂, ενώ σύμφωνα με την στοιχειομετρία 1 mol γλυκόζης σε όρους οξικού δίνει λόγο 4 mol H₂/mol γλυκόζης, ενώ 2 mol H₂/mol γλυκόζης δημιουργούνται όταν το βουτυρικό είναι το τελικό προϊόν.

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, ο υψηλότερος βαθμός απόδοσης που παρουσιάστηκε είναι 2,0-2,4 mol H₂/mol γλυκόζης. Παρόλα αυτά, από άλλα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε πως για βιοδιάσπαση του 95% της προστιθέμενης γλυκόζης η παραγωγή του υδρογόνου ήταν μικρότερη από 1,7 mol H₂/mol γλυκόζης (Lin & Chang, 2004). Αυτό πιθανώς οφείλεται στην ταυτόχρονη παραγωγή βουτυρικού οξέος.

Ακόμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η σουκρόζη σαν υπόστρωμα, η οποία παρουσιάζει την ανώτατη τιμή, σύμφωνα με τα μέχρι τώρα δεδομένα, και είναι ίση με 4,52 mol H₂/mol σουκρόζης. Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σαν αντιδραστήρα CSTR και υδραυλικό χρόνο παραμονής 8 h.

Τέλος, η λακτόζη ως πρόσθετο είχε απόδοση 3 mol H₂/mol λακτόζης, παρόλο που η θεωρητική τιμή ήταν ίση με 8 mol H₂/mol λακτόζης.

Πίνακας 2.4 Παραγωγή υδρογόνου με βάση την πηγή ενέργειας-απλά σάκχαρα (Kardan & Kargi, 2006) (τροποποιημένο)

Μικροοργανισμοί	Πηγή οργ. φορτίου	Συγκέντρωση υποστρώματος	παραγωγή H ₂
Sludge compost	Γλυκόζη	10 g/L	2,1 mol/mol γλυκόζης
E. cloacae ΠΤ-ΒΤ 08	Σουκρόζη	10 g/L	6 mol/mol σουκρόζης
Μεικτή καλλιέργεια	Γλυκόζη	1 g COD/L	0,9 mol/mol γλυκόζης
Μεικτή καλλιέργεια	Σουκρόζη	1 g COD/L	1,8 mol/mol σουκρόζης

Απόβλητα που περιέχουν άμυλο

Τα απόβλητα που περιέχουν σε μεγάλο βαθμό άμυλο, αποτελούν σημαντική πηγή οργανικού φορτίου για την παραγωγή υδρογόνου. Σύμφωνα με την στοιχειομετρία, η μέγιστη τιμή υδρογόνου που παράχθηκε από ένα γραμμάριο αμύλου, με το οξικό να είναι παραπροϊόν, ήταν 553 mL. Η τιμή αυτή όμως πιθανόν να είναι μικρότερη λόγω της χρήσης του υποστρώματος για την κυτταρική σύνθεση (Kardan & Kargi, 2006).

Απόβλητα που περιέχουν κυτταρίνη

Ένα μεγάλο μέρος των γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων, που σχετίζονται με τρόφιμα, περιέχουν κυτταρίνη. Ο Lay (2001) παρατήρησε ότι σε μεσοφιλικές συνθήκες με χωνεμένη ιλύ, η αύξηση της συγκέντρωσης της κυτταρίνης είχε ως αποτέλεσμα την μείωση του παραγόμενου H₂, με την μέγιστη τιμή να είναι ίση με 2,18 mol H₂/mol κυτταρίνης και συγκέντρωση υποστρώματος 12,5 g/L (Kardan & Kargi, 2006).

Βιομηχανικά απόβλητα τροφίμων και λύματα

Ο συγκεκριμένος τύπος αποβλήτων συμπεριλαμβάνει όλα τα παραπάνω σάκχαρα, κάτι που τον καθιστά ιδιαίτερα καλό για την παραγωγή υδρογόνου. Το αρνητικό, όμως, σε αυτά είναι ότι κάθε συστατικό απαιτεί διαφορετικές βιολογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες για να ευδοκιμήσει η παραγωγή υδρογόνου. Ενδεικτικά παρουσιάζονται μερικές τιμές στον Πίνακα 2.5:

Πίνακας 2.5 Παραγωγή υδρογόνου με βάση την πηγή ενέργειας-βιομηχανικά απόβλητα (Kapdan & Kargi, 2006) (τροποποιημένο)

Μικροοργανισμοί	Πηγή οργ. φορτίου	Συγκέντρωση υποστρώματος	παραγωγή H ₂
Μεικτή καλλιέργεια	Βιομηχανία πατάτας	21 g COD/L	2,8 L/L λυμάτων
Μεικτή καλλιέργεια	Μήλα	9 g COD/L	0,9 L/L λυμάτων
Μεικτή καλλιέργεια	Οικιακά απόβλητα	-	0,01 L/L λυμάτων
Μεικτή καλλιέργεια	Απόβλητα από ζύμωση ρυζιού	36 g COD/L	2,14 mol/mol εξόζης

Βιομάζα

Η ιλύς από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων περιέχουν μεγάλη ποσότητα πολυσακχαριτών και πρωτεϊνών. Στην περίπτωση που η ιλύς χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, οι βαθμοί απόδοσης για την παραγωγή υδρογόνου είναι 1,2 mg H₂/g COD και 0,6 mol/kg COD_{εισερχόμενου}, ενώ η επεξεργασία της ιλύος βελτίωσε τον λόγο αυτό σε 0,9 mmol/g ξηρής ιλύος.

2.4.3.6 Θερμοκρασία

Οι υδρογονοπαραγωγοί μπορούν να λειτουργήσουν ικανοποιητικά σε περιβαλλοντικές συνθήκες, όμως, σύμφωνα με τους Lee et al. (2006) η αύξηση της θερμοκρασίας σε τιμή εντός του μεσοφιλικού θερμοκρασιακού εύρους, βελτιώνει την δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου, ενώ περαιτέρω αύξηση μπορεί να την αναχαιτίσει. Πιο συγκεκριμένα, οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την παραγωγή υδρογόνου μέσω της σκοτεινής ζύμωσης έχουν γίνει υπό μεσοφιλικές (20-40°C) και θερμοφιλικές (50-60°C) συνθήκες, ενώ η βέλτιστη τιμή του λόγου παραγωγής υδρογόνου προέκυψε για θερμοκρασία ίση με 25°C (Show et al., 2011).

2.4.3.7 pH

Ο έλεγχος και η διατήρηση του pH παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της σκοτεινής ζύμωσης, εξαιτίας της επιρροής που έχει στους υδρογονοπαραγωγούς μικροοργανισμούς και της μεταβολικής τους οδού. Σε έρευνες που πραγματοποιήθηκαν (Oh et al., 2004; Zhang et al., 2008) σε συστήματα batch και συνεχούς λειτουργίας, το pH ήταν ελαφρά όξινο (<7). Σύμφωνα με τους Azbar et al. (2009), ο βέλτιστος λόγος παραγωγής υδρογόνου προέκυψε για pH ίσο με 5,5. Σε άλλες περιπτώσεις, όπου η αναερόβια επεξεργασία πραγματοποιούνταν υπό θερμοφιλικές συνθήκες, το pH έφτανε ακόμα και το 4,5 (Kapdan & Kargi, 2006).

Το επιθυμητό εύρος τιμών λειτουργίας του συστήματος για την παραγωγή υδρογόνου μέσω σκοτεινής ζύμωσης είναι το 5,5-6,0. Σημαντικό ρόλο όμως παίζει ο έλεγχος αυτού, καθώς κατά την παραγωγή υδρογόνου παράγονται πτητικά λιπαρά οξέα που επιφέρουν μείωση του pH.

2.4.3.8 Μερική πίεση υδρογόνου

Η μερική πίεση που προκαλείται από το διαλυμένο υδρογόνο που βρίσκεται στην υγρή φάση είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες για την παραγωγή του. Μέσω της αύξησης της, η μεταβολική δραστηριότητα και ροή των μικροοργανισμών αλλάζει, ενώ ταυτόχρονα η υψηλή παραγωγή γαλακτικού και άλλων διαλυτών (όπως είναι η αιθανόλη, η ακετόνη, η βουτανόλη) περιορίζουν την παραγωγή υδρογόνου. Για την αντιμετώπιση αυτού γίνονται μελέτες, με μία από αυτές να έχουν πραγματοποιήσει οι Mizuno et al. (2000), με βάση την οποία αποδείχθηκε ότι με την τροφοδοσία του συστήματος με άζωτο ο λόγος παραγωγής υδρογόνου αυξήθηκε κατά 65%. Πιο συγκεκριμένα, ο λόγος αυξήθηκε από 0,85 σε 1,43 mol/mol εξόζης όταν στον αντιδραστήρα διοχετευόταν άζωτο. Αντίστοιχα, οι Hussy et al. (2003) παρατήρησαν πως με τροφοδοσία του αντιδραστήρα με άζωτο η παραγωγή υδρογόνου αυξήθηκε από 1,3 σε 1,9 mol/mol εξόζης (Show et al., 2011).

2.4.3.9 Οργανική φόρτιση

Η αυξημένη οργανική φόρτιση μπορεί να βελτιώσει την παραγωγή του υδρογόνου, με την προϋπόθεση όμως η συγκέντρωση να μην φτάνει σε σημείο να είναι ανασταλτική για τους μικροοργανισμούς. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει κατάλληλη τιμή, αφού εξαρτάται από το υπόστρωμα και από τους μικροοργανισμούς του αντιδραστήρα. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως σε μελέτη πιλοτικού προγράμματος από τους Cheng et al. (2012) αποδείχτηκε ότι η αύξηση της οργανικής φόρτισης από 6,7 σε 13,4 kg COD/m³ d και η μείωση του HRT από 36 σε 24 h, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση παραγωγής μεθανίου και ενίσχυση της παραγωγής H₂ (Sivagurunathan, et al., 2016).

2.4.4 Μέθοδοι βελτίωσης παραγωγής υδρογόνου

Είναι φανερό πως η παραγωγή υδρογόνου μέσω σκοτεινής ζύμωσης είναι μία οικονομικά και ενεργειακά συμφέρουσα λύση. Ωστόσο, είναι σημαντικό να πραγματοποιηθούν έρευνες και μελέτες που να στοχεύουν στην βελτίωση αυτής της μεθόδου, για να αυξηθεί η παραγωγή υδρογόνου σε βαθμό που να θεωρηθεί βιώσιμο και αποτελεσματικό σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις.

Για την βελτίωση αυτής έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που αφορούν την εφαρμογή πρόσθετων χημικών κατά την διαδικασία της σκοτεινής ζύμωσης. Αναφορικά, τα πρόσθετα που έχουν μελετηθεί είναι τα παρακάτω (Yang & Wang, 2018):

- Μεταλλικά πρόσθετα (μεταλλικά μονομερή, ιόντα και οξείδια)
- Σταθεροποίηση της βιομάζας μέσω χρήσης πρόσθετων
- Χρήση L-cysteine
- Θρεπτικές ουσίες

Τα πρόσθετα που έχουν μελετηθεί κυρίως είναι τα μεταλλικά ιόντα και οξείδια και η σταθεροποίηση της βιομάζας.

Σε ό,τι έχει να κάνει με τα μεταλλικά πρόσθετα, αυτά χωρίζονται σε 3 βασικές κατηγορίες, και είναι τα πιο συνηθισμένα στη χρήση τους, καθώς διαθέτουν αρκετά πλεονεκτήματα. Αναλυτικά:

- Παρέχουν θρεπτικά συστατικά για τη μικροβιακή ανάπτυξη.
- Ευνοούν την παραγωγή ενζύμων κατά τη σκοτεινή ζύμωση.
- Επιταχύνουν την ενδοκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων.

2.4.4.1 Μεταλλικά μονομερή

Μερικά μεταλλικά μονομερή έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα για την ενίσχυση της παραγωγής υδρογόνου μέσω της σκοτεινής ζύμωσης. Ενδεικτικά κάποια από αυτά είναι ο χρυσός, το ασήμι, ο χαλκός, ο σίδηρος, το νικέλιο και το παλλάδιο. Σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, με πρόσθετα κάποιο από τα παραπάνω, ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η γλυκόζη και τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ήταν batch.

Το αποτελεσματικότερο από τα μεταλλικά μονομερή φάνηκε να είναι ο στοιχειακός σίδηρος (ZVI), καθώς δημιουργούσε ιδανικές συνθήκες παραγωγής υδρογόνου, μειώνοντας το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Oxidative-Reductive Potential ORP). Παράλληλα, σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποίησαν οι Zhang et al. (2015) κατέληξαν πως η χρήση του ZVI είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή μικροοργανισμών του γένους *Clostridium* sp., τα οποία συμβάλλουν στην παραγωγή υδρογόνου.

Η βέλτιστη δόση του ZVI δεν έχει προσδιορισθεί με ακρίβεια, καθώς αυτή εξαρτάται από το υπόστρωμα, τις συνθήκες λειτουργίας και τα χαρακτηριστικά του ανάμικτου υγρού εντός του αντιδραστήρα. Παρόλα αυτά, ενδεικτικές τιμές για τις οποίες παρουσιάστηκαν ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι μεταξύ 0,4-16 g/L.

2.4.4.2 Μεταλλικά ιόντα

Ιόντα σιδήρου

Ο σίδηρος είναι από τα πιο συνηθισμένα πρόσθετα για την πραγματοποίηση της σκοτεινής ζύμωσης, λόγω της ενίσχυσης της δραστηριότητας των υδρογονοπαραγωγών βακτηριδίων, καθώς αποτελεί σημαντικό στοιχείο στην παραγωγή της υδρογενάσης και της φερρεδοξίνης. Πιο συγκεκριμένα, ο σίδηρος στις υδρογενάσεις χρησιμοποιείται για τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων του υδρογόνου και των εξωτερικών φορέων ηλεκτρονίων (για παράδειγμα NADH). Παράλληλα, η πρωτεΐνη σιδήρου-θείου στην φερρεδοξίνη μπορεί να λειτουργήσει ως φορέας ηλεκτρονίων κατά την οξείδωση του πυροσταφυλικού οξέος σε ακετυλοσυνένζυμο-A και CO₂, αλλά και για τη μείωση των πρωτονίων σε μοριακό υδρογόνο.

Σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, χρησιμοποιήθηκαν άλατα σιδήρου όπως, FeSO₄ και FeCl₂ με υποστρώματα απλά σάκχαρα (γλυκόζη, σουκρόζη και άμυλο) ή λύματα (συνθετικά λύματα και αστικά). Οι συνθήκες που επικρατούσαν ήταν μεσοφιλικές και τα πειράματα ήταν batch. Για παράδειγμα, οι Zhao et al. (2017), μελέτησαν τα αποτελέσματα της προσθήκης δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺) για την παραγωγή υδρογόνου με την χρήση γλυκόζης και κατέληξαν πως ο μέγιστος λόγος παραγωγής υδρογόνου ήταν ίσος με 1,97 mol H₂/mol γλυκόζης που καταναλώθηκε, για συγκέντρωση ίση με 20,1 mg/L Fe²⁺. Παρόλα αυτά, παίζει σημαντικό ρόλο η επιλογή κατάλληλης δόσης, αφού αυξημένη ποσότητα σιδήρου μπορεί να προκαλέσει τοξικές συνθήκες και αναχαίτιση της παραγωγής υδρογόνου. Σύμφωνα με τους Yang και Wang (2018), ενδεικτικές δόσεις είναι από 9,2 έως 589,5 mg/L Fe²⁺.

Άλλα μεταλλικά ιόντα

Εκτός από τα ιόντα σιδήρου, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα πρόσθετα, όπως τα ιόντα νικελίου, μαγνησίου, ασβεστίου και νατρίου. Αναφορικά, έχουν προκύψει τα παρακάτω αποτελέσματα:

- Οι Gou et al. (2015) κατέληξαν πως η χρήση Ni^{2+} για την παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση σουκρόζης ως υπόστρωμα, είχε την αύξηση του λόγου παραγωγής υδρογόνου κατά 107,1% σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα χωρίς Ni^{2+} . Ο μέγιστος λόγος που επιτεύχθηκε ήταν ίσος με 2,05 mol H_2 /mol σουκρόζης που καταναλώθηκε, για συγκέντρωση 0,6 mg/L Ni^{2+} , ενώ το εύρος δόσεων που προτείνεται από την βιβλιογραφία είναι 0,1-25 mg/L Ni^{2+} .
- Η προσθήκη ιόντων μαγνησίου οδήγησε σε καλύτερη ανάπτυξη της βιομάζας στην περίπτωση παραγωγής υδρογόνου με σκοτεινή ζύμωση, καθώς σε μελέτη των Zhao et al. (2012), με συγκέντρωση 11,8 mg/L Mg^{2+} , η παραγωγή του υδρογόνου ήταν ίση με 1,51 mol H_2 / mol γλυκόζης, δηλαδή 79,8% μεγαλύτερη από το σύστημα ελέγχου. Οι δόσεις που προτείνονται κυμαίνονται μεταξύ 11,8 και 70,9 mg/L Mg^{2+} .
- Στην περίπτωση των ιόντων ασβεστίου, οι Lee et al. (2004), κατέληξαν πως με 27,2 mg/L Ca^{2+} προέκυψε η βέλτιστη παραγωγή υδρογόνου, η οποία ήταν ίση με 2,19 mol H_2 /mol σουκρόζης, σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας. Παρόλα αυτά, οι Alshiyab et al (2017), με τα αποτελέσματα της μελέτης τους, κατέληξαν πως με την προσθήκη ασβεστίου σε δόσεις μεταξύ 47,4-237 mg/L Ca^{2+} , αναχαιτίστηκε η παραγωγή υδρογόνου, από τους μικροοργανισμούς *Clostridium acetobutylicum*. Έτσι, συμπεραίνεται πως η χρήση Ca^{2+} στους συγκεκριμένους μικροοργανισμούς δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα, αλλά σε άλλους τύπους υποστρωμάτων μπορεί να λειτουργήσει ως βελτιωτικό, όπως για παράδειγμα στην αναερόβια λάσπη. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι προτεινόμενες δόσεις είναι 27,2-150 mg/L Ca^{2+} για την παραγωγή υδρογόνου με σκοτεινή ζύμωση.
- Όσον αφορά την προσθήκη Na^+ , φαίνεται να δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για τους υδρογονοπαραγωγούς μικροοργανισμούς. Οι Hao et al (2006), συμπέραναν πως η παραγωγή υδρογόνου με υπόστρωμα σουκρόζης αυξήθηκε από 10 mL σε 40 mL με την προσθήκη Na^+ , συγκέντρωσης 2000 mg/L, καθώς ευνοούσε την παραγωγή οξικού οξέος, έναντι προπιονικού και βουτυρικού. Όμως, η αυξημένη δόση Na^+ μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της οσμωτικής πίεσης, αναχαιτίζοντας την παραγωγή H_2 . Οι δόσεις που θεωρούνται ικανοποιητικές για την πραγματοποίηση της σκοτεινής ζύμωσης είναι από 1000-2000 mg/L Na^+ .

2.4.4.3 Μεταλλικά οξείδια

Όπως και στην περίπτωση των μεταλλικών ιόντων, τα μεταλλικά οξείδια, σε μέγεθος νανοσωματιδίων, χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της σκοτεινής ζύμωσης. Μερικά από αυτά είναι το Fe_2O_3 , το Fe_3O_4 , το NiO και το TiO_2 , τα μελετώμενα υποστρώματα είναι απλά σάκχαρα (γλυκόζη, σουκρόζη) ή λύματα (απόβλητα από άμυλο και ζελατινώδη απόβλητα), ενώ η πλειοψηφία των μελετών πραγματοποιήθηκε σε batch πειράματα και μεσοφιλικές συνθήκες λειτουργίας. Τα μεταλλικά οξείδια συμβάλλουν στην μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στη φερρεδοξίνη και την υδρογενάση, και συνεπώς στην τελική παραγωγή του υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, οι Mohanraj et al. (2014) μελέτησαν την επιρροή των νανοσωματιδίων Fe_2O_3 σε πείραμα με υπόστρωμα την γλυκόζη. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο μέγιστος λόγος παραγωγής υδρογόνου, ο οποίος ήταν ίσος με 2,33 mol H_2 /mol γλυκόζης που καταναλώθηκε, προέκυψε για

συγκέντρωση 175 mg/L Fe₂O₃. Ο λόγος αυτός ήταν κατά 33,9% μεγαλύτερος συγκριτικά με τον αντιδραστήρα ελέγχου (1,74 mol H₂/mol γλυκόζης).

2.4.4.4 Πρόσθετα για σταθεροποίηση της βιομάζας

Σε χαμηλούς χρόνους παραμονής στερεών, ένα σύνηθες πρόβλημα είναι η έκπλυση (wash-out) της βιομάζας, ειδικά όταν η εισερχόμενη συγκέντρωση COD είναι χαμηλή. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται πολλά πρόσθετα, ώστε να σταθεροποιήσουν τη βιομάζα και να βελτιώσουν την απόδοση της, όσον αφορά την παραγωγή υδρογόνου.

Ως πρόσθετο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο ενεργός άνθρακας, καθώς χάρη στα καλά μηχανικά του χαρακτηριστικά και τη χαμηλή τοξικότητα του, οδηγεί στη σταθεροποίηση της βιομάζας. Την επίδραση του μελέτησαν οι Jamali et al (2016) και κατέληξαν πως, για συγκέντρωση 200 g/L ενεργού άνθρακα, ο λόγος του παραγόμενου υδρογόνου ήταν ίσος με 1,77 mol H₂/mol σακχάρων που καταναλώθηκαν, που στην προκειμένη ήταν ένα μίγμα γλυκόζης και ξυλόζης. Ο λόγος αυτός ήταν 105,8% υψηλότερος από το αντίστοιχο σύστημα χωρίς ενεργό άνθρακα.

Ως καλύτερο πρόσθετο μπορεί να θεωρηθεί ο άνθρακας σε νανοσωματίδια, λόγω του καλύτερου πορώδους του και της μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας, σε σύγκριση με τον συμβατικό ενεργό άνθρακα.

2.4.4.5 L-cysteine

Η αποδοτικότητα της σκοτεινής ζύμωσης εξαρτάται άμεσα από τη δραστηριότητα της υδρογενάσης και της NAD⁺/NADH, εκ των οποίων και τα δύο μειώνουν το ORP. Η L-cysteine μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μειωτικός παράγοντας του ORP λόγω της παρουσίας της ομάδαςθειόλης. Παίζει σημαντικό ρόλο στην βελτίωση της παραγωγής των υδρογονοπαραγωγών βακτηρίων και δημιουργεί καλύτερες συνθήκες ανάπτυξής τους. Έχει ευνοϊκή χρήση τόσο με την παρουσία υποστρώματος σακχάρων (γλυκόζης, σουκρόζης) όσο και με οργανικά λύματα (λύματα μελάσσας, άμυλο αραβοσίτου).

Οι Guo et al (2013) μελέτησαν τις συνέπειες που επέφερε η παρουσία L-cysteine, στη σκοτεινή ζύμωση με υπόστρωμα γλυκόζης. Πιο συγκεκριμένα, παρατήρησαν πως ο μέγιστος λόγος (1,93 mol H₂/mol γλυκόζης) και ο μέγιστος βαθμός παραγωγής H₂ (2,09 L/L d) εμφανίστηκε για συγκέντρωση 500 mg/L L-cysteine, οι οποίοι ήταν 20,6% και 23,7% μεγαλύτεροι από τις αντίστοιχες τιμές του αντιδραστήρα χωρίς αυτή. Παράλληλα, με την ίδια συγκέντρωση L-cysteine αυξήθηκε ο βαθμός απόδοσης του υποστρώματος από 74% σε 80,8%.

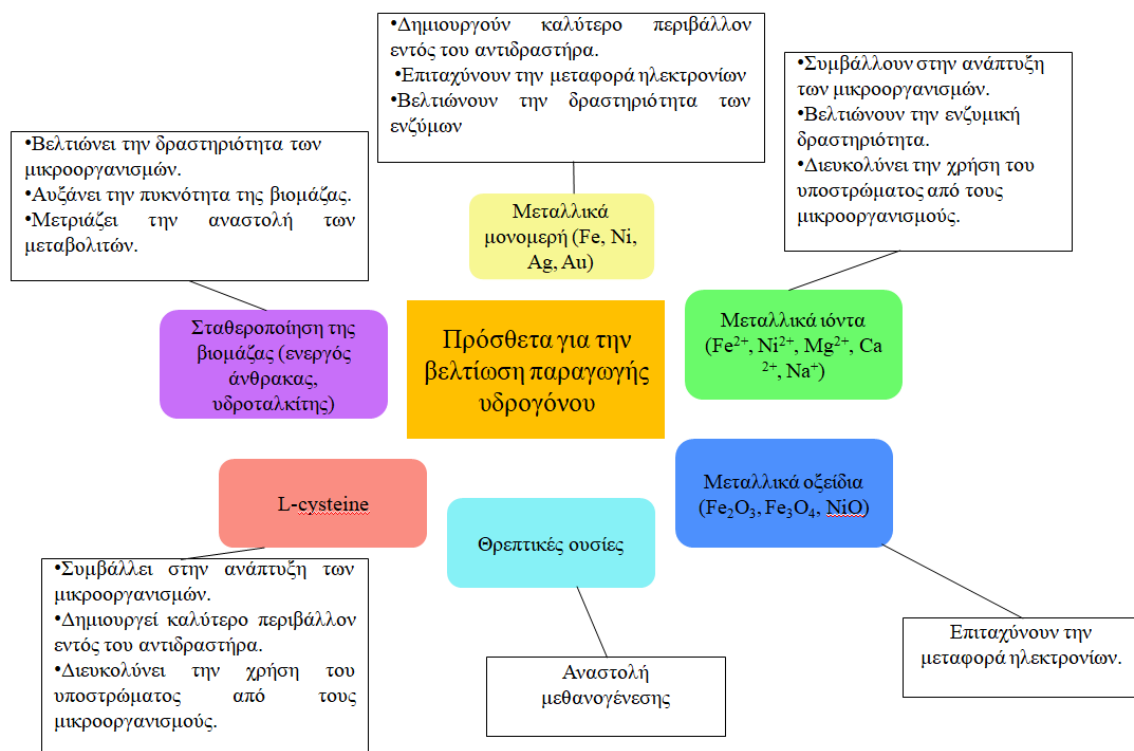
Η βέλτιστη δόση, σύμφωνα με τη μέχρι τώρα βιβλιογραφία είναι μεταξύ 12,1-500 mg/L, και εξαρτάται από το υπόστρωμα, τα χαρακτηριστικά της βιομάζας και τις επικρατούσες συνθήκες.

2.4.4.6 Θρεπτικές ουσίες

Οι θρεπτικές ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναστολή της μεθανογένεσης με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου. Οι χημικοί αναστολείς μεθανογόνων μπορούν να χωριστούν στους «συγκεκριμένους» και στους μη συγκεκριμένους. Η πρώτη κατηγορία περιορίζει την

δράση συγκεκριμένων ενζύμων που υπάρχουν στους μεθανογόνους, ενώ αυτοί που ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία επηρεάζουν την δραστηριότητα, τόσο των μεθανογόνων όσο και των μη-μεθανογόνων μικροοργανισμών.

Μερικοί από τους μεθανογόνους αναστολείς είναι οι 2-bromoethanesulfonate (BES), 2-chloroethanesulfonate (CES), 2-mercaptoethanesulfonate (MES) και λουμαζίνη (lumazine) και μπορούν να αναχαιτίσουν πλήρως την αντίδραση μεταφοράς μεθυλίου στο τελικό στάδιο, κατά την παραγωγή μεθανίου, χρησιμοποιώντας H_2 και CO_2 . Αν και μπορούν να αναστείλουν όλες τις ομάδες των μεθανογόνων, αυτές οι ουσίες συνήθως λαμβάνονται υπόψη ως στοχευμένοι μεθανογόνοι αναστολείς (Liu et al., 2011).



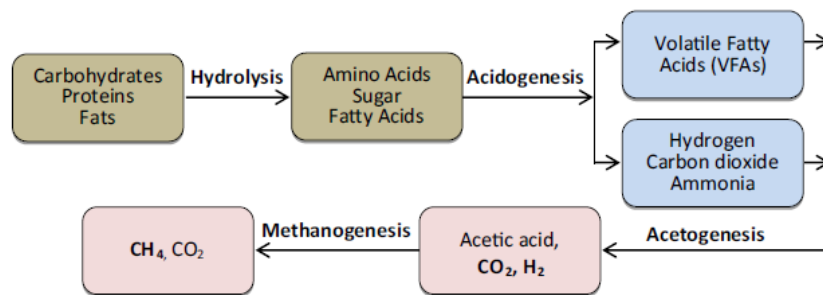
Εικόνα 2.9 Πρόσθετα για τη βελτίωση της παραγωγής υδρογόνου μέσω σκοτεινής ζύμωσης (Yang & Wang, 2018, τροποποιημένο)

2.4.5 Σύγκριση μεθανίου και υδρογόνου ως καύσιμο

Η αναερόβια διεργασία συμπεριλαμβάνει τέσσερις βασικές φάσεις: την υδρόλυση, την οξεογένεση, την ακετογένεση και την μεθανογένεση.

Κατά την υδρόλυση, οργανική ύλη και ενώσεις με υψηλότερο μοριακό βάρος, όπως για παράδειγμα η υδαάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια διασπώνται σε μικρότερα παράγωγα, δηλαδή σε αμινοξέα, σάκχαρα και λιπαρά οξέα. Στο στάδιο αυτό οι μικροοργανισμοί που δραστηριοποιούνται είναι τα clostridia, facultative bacteria και bacteroides. Τα προϊόντα, που παράχθηκαν στο πρώτο στάδιο, μέσω της οξεογένεσης, μετατρέπονται σε VFAs και αλκοόλες. Στην συνέχεια, αυτά μετατρέπονται σε οξικά οξέα, CO_2 και H_2 . Σε αυτή τη φάση είναι που γίνονται προσπάθειες να απομονωθεί το υδρογόνο και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Τέλος,

λαμβάνει χώρα η διαδικασία της μεθανογένεσης, η οποία είναι και η πιο αργή συγκριτικά με τις υπόλοιπες, όπου γίνεται η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου (Khan, et al., 2016).



Εικόνα 2.10 Βασικές φάσεις αναερόβιας διεργασίας (Khan, et al., 2016)

Όσον αφορά το μεθάνιο η ενεργειακή του απόδοση είναι σχεδόν η μισή από αυτή του υδρογόνου, και είναι ίση με 55 MJ/kg, ενώ η καύση του απελευθερώνει βλαβερά αέρια που ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Παράλληλα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως καύσιμο, ύστερα από την παραγωγή του, με ή και χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Η διαδικασία παραγωγής μεθανίου απαιτεί λιγότερη κατανάλωση ενέργειας και καταναλώνονται όλα τα βιοαποικοδομήσιμα οργανικά υλικά, ώστε να επιτευχθεί υψηλός βαθμός απόδοσης. Το βέλτιστο pH λειτουργίας του συστήματος κυμαίνεται μεταξύ 6,5 και 8,2, η οποία τιμή είναι και η πιο συνηθισμένη για τα αστικά λύματα.

Αντίστοιχα, η ενεργειακή απόδοση του υδρογόνου είναι 142 MJ/kg και η καύση του έχει ως μόνο προϊόν το νερό. Παράγεται πριν το στάδιο της μεθανογένεσης, ενώ η παραγωγή του από αστικά λύματα θεωρείται βιώσιμη λύση για το μέλλον. Το αρνητικό που διαθέτει είναι ότι ο λόγος παραγωγής του είναι ακόμα χαμηλός και χρειάζεται περαιτέρω έρευνα. Επιπλέον, σύμφωνα με τα μέχρι τώρα δεδομένα, είναι δύσκολη η αποθήκευση του εξαιτίας της διαβρωτικής ικανότητας του σε συνήθη κατασκευαστικά υλικά. Τέλος, οι βέλτιστες τιμές pH για την επιτυχή παραγωγή του μέσω AnMBR είναι από 5,5-6, δηλαδή σε όξινες συνθήκες (Khan, et al., 2016).

2.5 Περιγραφή πρόσθετων για την παραγωγή υδρογόνου

Κατά την λειτουργία ενός συστήματος AnMBR επιλέγεται η προσθήκη κατάλληλων χημικών, τα οποία έχουν μελετηθεί και αποδειχθεί πως αυξάνουν την παραγωγή του υδρογόνου. Αναλυτικότερα, τα πρόσθετα που μελετώνται είναι τα παρακάτω.

2.5.1 Θεικός σίδηρος FeSO₄

Η προσθήκη δισθενούς σιδήρου θεωρείται από τις αποτελεσματικότερες μορφές πρόσθετων για την επίτευξη παραγωγής υδρογόνου. Ως πρόσθετο μπορεί να εισαχθεί στον αντιδραστήρα με διαφορετικές μορφές, με μία χαρακτηριστική να είναι αυτή του θεικού σιδήρου. Ο δισθενής σίδηρος είναι απαραίτητο στοιχείο για τη δημιουργία της υδρογενάσης και της φερρεδοξίνης, και ταυτόχρονα συμβάλλει στην ανάπτυξη των υδρογονοπαραγωγών βακτηριδίων.

Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποίησαν οι Hwang et al. (2009), προέκυψε πως με την προσθήκη δισθενούς σιδήρου βελτιώθηκε η παραγωγή του υδρογόνου σε αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η έρευνα πραγματοποιήθηκε για συγκεντρώσεις FeSO₄ από 0 έως 11600 mg/L Fe και 0 έως 20000 mg/L SO₄²⁻, με βέλτιστο pH

λειτουργίας το 5,5 και HRT ίσο με 6 h. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως το βουτυρικό οξύ είναι το βασικό προϊόν από την μεταβολική διαδικασία για το οποίο βελτιώνεται η παραγωγή υδρογόνου (Hwang, et al., 2009).

Παράλληλα, οι Yang και Shen (2006) μελέτησαν την παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρες CSTR, σε πειραματικό επίπεδο, με αρχικά pH 7,0 και 8,0. Οι συγκεντρώσεις του FeSO₄ κυμάνθηκαν από 0 έως 4000 mg/L, με την βέλτιστη τιμή να μην ξεπερνά τα 150 mg/L, καθώς σε αυτή την περίπτωση παρουσίαζε αναχαίτιση της παραγωγής του υδρογόνου (Yang & Shen, 2006).

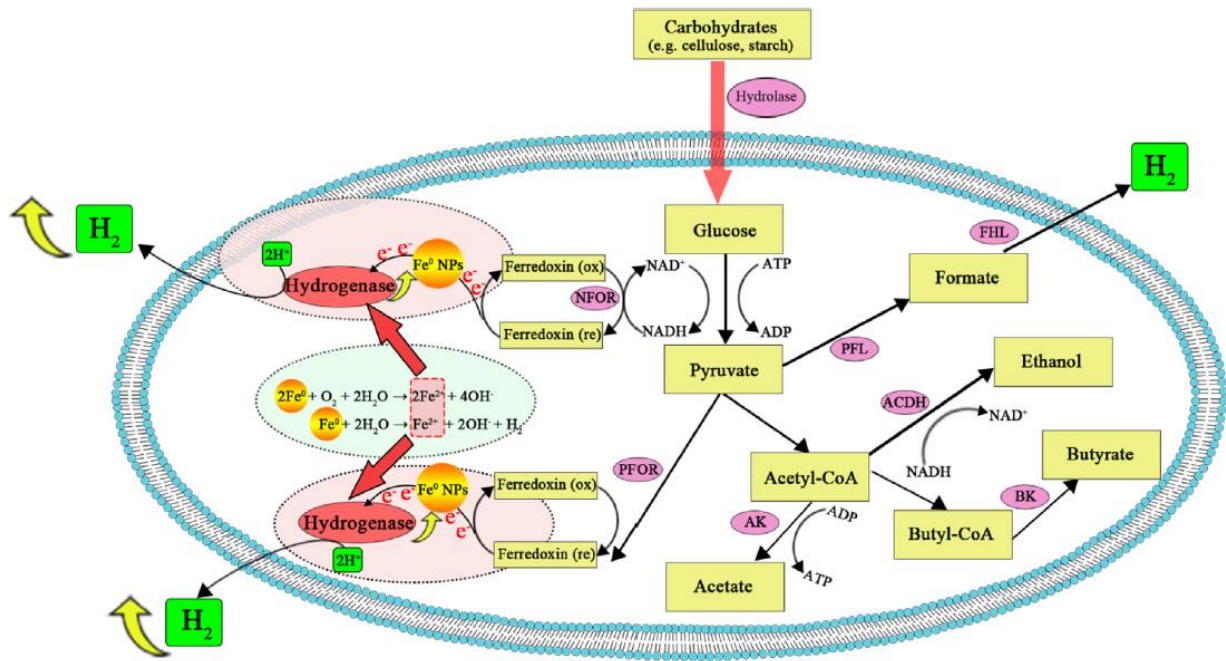
Αντίστοιχα, οι Lee et al. (2009), μελέτησαν πειραματικά ένα σύστημα MBR, υπό μεσοφιλικές συνθήκες (35°C), με την προσθήκη FeSO₄ για τη βελτίωση της παραγωγής υδρογόνου. Οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν βρίσκονταν εντός του εύρους 2,7-21,9 mg/L. Η ανώτατη τιμή του λόγου παραγωγής του υδρογόνου ήταν ίση με 41,6 L/d και προέκυψε για συγκέντρωση 10,9 mg/L FeSO₄, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις η αντίστοιχη τιμή μειωνόταν. Όσον αφορά το παραγόμενο βιοαέριο, αποτελούνταν μόνο από CO₂ και H₂.

Τέλος, σε μελέτη των Zhang et al. (2005), οι οποίοι μελέτησαν αντιδραστήρες CSTR σε θερμοκρασία λειτουργίας ίση με 35°C, αποδείχθηκε πως ο λόγος παραγωγής υδρογόνου αυξήθηκε όταν υπήρχε αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου, για τιμές μεταξύ 0 και 1600 mg/L FeSO₄. Παρόμοια συμπεριφορά εμφάνισε το βουτυρικό και το οξικό οξύ, δηλώνοντας την έντονη συσχέτιση τους με την παραγωγή υδρογόνου. Αξίζει να σημειωθεί πως το παραγόμενο βιοαέριο περιείχε μόνο υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, χωρίς να εντοπισθεί μεθάνιο και θειικό υδρογόνο, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι μεθανογόνοι και οι SRBs δεν δραστηριοποιούνταν στο συγκεκριμένο πείραμα. Η σύσταση του βιοαερίου ήταν διαφορετική από την αναμενόμενη, με το υδρογόνο να απαρτίζει το 35-54% του συνόλου και το διοξείδιο του άνθρακα 46-65%. Για συγκέντρωση ίση με 400 mg/L FeSO₄ εμφανίστηκε το μέγιστο ποσοστό όσον αφορά την παρουσία του υδρογόνου.

2.5.2 Στοιχειακός σίδηρος Fe⁰ – ZVI

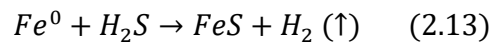
Η χρήση στοιχειακού σιδήρου αυξάνεται ολοένα και περισσότερο για την περιβαλλοντική αποκατάσταση και την επεξεργασία λυμάτων σε βιομηχανικό επίπεδο για την απομάκρυνση χλωριωμένων ρύπων και βαρέων μετάλλων, χάρη στην υψηλή του απόδοση και του χαμηλού περιβαλλοντικού του αντίκτυπου (Zou, et al., 2016).

Η προσθήκη μικροσωματιδίων ZVI (Zerovalent Iron) στην παραγωγή υδρογόνου μπορεί να αφαιρέσει το περιττό οξυγόνο του συστήματος, και ταυτόχρονα να συμβάλλει στη δραστηριότητα των υδρογονοπαραγωγών που είναι ευαίσθητοι στο οξυγόνο. Παράλληλα, μπορεί να λειτουργήσει ως αναγωγικό υλικό και να μειώσει το δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP), δημιουργώντας ένα ευνοϊκότερο περιβάλλον για τα ζυμωτικά βακτήρια. Τέλος, ο Fe⁰ μπορεί να οξειδωθεί σε Fe²⁺, διευκολύνοντας τη σύνθεση της υδρογονόσσης στο σύστημα (Yang & Wang, 2018).

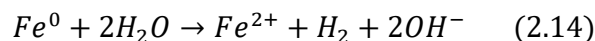


Εικόνα 2.11 Μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου μέσω νανοσωματιδίων ZVI (Yang & Wang, 2018).

Σημαντικό πλεονέκτημα στη χρήση του ZVI σε συστήματα AnMBR είναι η μείωση της έμφραξης των μεμβρανών και αύξηση της αποδοτικότητας τους όσον αφορά την απομάκρυνση του COD. Σχετικά με την παραγωγή βιοαερίου, ο Fe^0 μειώνει την παρουσία H_2S σε αυτό, το οποίο είναι βλαβερό και τοξικό αέριο για το περιβάλλον (Zhang, et al., 2020). Αυτό πραγματοποιήθηκε μέσω της αντίδρασης κατακρήμνισης, όπως περιγράφεται στην σχέση 2.13:



Την επίδραση του Fe^0 στην αναερόβια επεξεργασία για την αύξηση της παραγωγής υδρογόνου μελέτησαν οι Hwang et al. (2019), για συγκεντρώσεις ZVI από 0-10 g/L. Το σύστημα είχε σαν υπόστρωμα την γλυκόζη, ενώ μελετήθηκε η διαφορετική συγκέντρωση τόσο της γλυκόζης, όσο και του ZVI. Με την προσθήκη ZVI ο λόγος παραγωγής του υδρογόνου αυξήθηκε κατά 54% συγκριτικά με τον αντιδραστήρα που δεν περιείχε καθόλου σίδηρο. Πιο συγκεκριμένα για συγκέντρωση 2,5 g/L ZVI, ο λόγος του H_2 ήταν ίσος με 1,62 mol H_2 /mol γλυκόζης που τροφοδοτούταν. Ο ZVI ευνόησε το φαινόμενο της οξεογένεσης στους αντιδραστήρες και έπαιξε σημαντικό ρόλο στη διατήρηση του pH, λόγω της απελευθέρωσης υδροξυλίων (Σχέση 2.14). Παράλληλα, ευνόησε την παραγωγή οξικού και βουτυρικού οξέος, που συνδέονται με την παραγωγή υδρογόνου.



2.5.3 2-Bromoethanesulfonate (BES) – Αναστολέας μεθανογένεσης

Το συνένζυμο M (CoM; $HSCH_2CH_2SO_3^-$) είναι ένας συμπαραγόντας, ο οποίος βρίσκεται σε όλα τα μεθανογόνα, αλλά όχι σε όλα τα βακτήρια ή τα Archaea (Liu & Whitman, 2008). Εμπλέκεται στο τελικό στάδιο της βιοσύνθεσης του μεθανίου, όπου η μεθυλομάδα, που απαρτίζεται από το CoM, υποβιβάζεται σε μεθάνιο από την αναγωγή του μεθύλου-CoM (Chiu & Lee, 2001).

Το 2-bromoethanesulfonate (BES; $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$) είναι δομικό ανάλογο του συνενζύμου M και αναστέλλει την μεθανογένεση. Επειδή κατά το τελικό στάδιο γίνεται η βιοσύνθεση του μεθανίου, και το συνένζυμο M βρίσκεται στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, το BES θεωρείται ως αναχαιτιστικό της παραγωγής του μεθανίου σε πολλές μικροβιολογικές έρευνες. Μάλιστα, σε αρκετές αναερόβιες καλλιέργειες, σε συνθήκες πλήρους μίξης, θεωρείται πως οι μικροοργανισμοί δεν επηρεάζονται με την παρουσία του BES. Ωστόσο, διαπιστώθηκε τα τελευταία χρόνια πως το BES μπορεί να αναστείλει την λειτουργία των μη μεθανογόνων που αποχλωριώνουν αναγωγικά τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (polychlorinated biphenyls-PCBs) και χλωριωμένα αιθένια. Οι Ye et al. (1999) αναφέρουν πως το BES μπορεί να συναγωνιστεί με τα PCBs για τα ηλεκτρόνια, καθώς το sulfonate τμήμα του BES μπορεί να εξυπηρετήσει ως εναλλακτικός αποδέκτης ηλεκτρονίων για τα SRBs, τα οποία είναι υπεύθυνα για την αποχλωρίωση των PCBs (Chiu & Lee, 2001).

Η επιρροή του 2-bromoethanesulfonate (BES) σε αναερόβια επεξεργασία λυμάτων με χρήση μεμβρανών μελετήθηκε με σκοπό να βελτιωθεί η παραγωγή υδρογόνου, εμποδίζοντας την παραγωγή μεθανίου (Liu et al., 2011). Οι Braga et al. (2016) εφάρμοσαν διαφορετικές ποσότητες BES σε αντιδραστήρες AnMBR, που περιείχαν απόβλητα από ζαχαροκάλαμο, με σκοπό να βρουν τη βέλτιστη δόση αυτού για την οποία προέκυπτε η υψηλότερη παραγωγή υδρογόνου. Οι συνθήκες ήταν μεσοφιλικές και η θερμοκρασία ίση με 37°C . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους, βέλτιστη ποσότητα του αναχαιτιστικού παραγωγής μεθανίου, ήταν 10 mM BES, ενώ υψηλότερες δόσεις αυτού επέφεραν μείωση της παραγωγής τόσο του υδρογόνου, όσο και του μεθανίου. Παράλληλα, στην περίπτωση του αντιδραστήρα που περιείχε τη συγκεκριμένη δόση δεν παρατηρήθηκε καθόλου μεθάνιο.

Σε αντίστοιχη έρευνα οι Conrard et al. (2000), συμπέραναν πως η βέλτιστη δόση αναχαιτιστικού των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι 10 mM BES. Σε θερμοφιλικές συνθήκες, η πλήρης αναχαιτίση της μεθανογένεσης επιτυγχάνεται με δόση 50 mM BES τουλάχιστον, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις επιφέρουν αναστολή της ανάπτυξης των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων, παρά των ακετοκλαστικών μεθανογόνων (Zinder et al. 1984).

Σε έρευνες που πραγματοποιήθηκαν (Noblecourt et al., 2018) προέκυψε πως η παρουσία αναχαιτιστικού BES προκάλεσε αύξηση των VFAs κατά την επεξεργασία λυμάτων για την παραγωγή H_2 , επιφέροντας ταυτόχρονη μείωση του pH. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν απομακρυνόταν οργανική ύλη σε σημαντικό βαθμό, επιφέροντας αύξηση του COD, και συνεπώς των VFAs.

Παράλληλα, οι Danko et al. (2008), σύγκριναν αντιδραστήρες που περιείχαν είτε κοκκώδη βιομάζα, είτε αιωρούμενη χρησιμοποιώντας δύο μεθόδους αναχαιτίσης παραγωγής του μεθανίου. Κατά την πρώτη μέθοδο γινόταν προσθήκη BES σε ποσότητα 25 mM, ενώ στη δεύτερη, θέρμανση των αντιδραστήρων σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες για 30 λεπτά. Από τα αποτελέσματα προέκυψε πως μέσω της προσθήκης BES αυξήθηκε η παραγωγή υδρογόνου, ενώ το διαλυτό COD και τα VFAs μειώθηκαν σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Τέλος, σύμφωνα με τους Salvador et al. (2019), η προσθήκη αναχαιτιστικού BES συνέβαλλε στην μετατροπή το ισοθειονικού σε οξικό και θειούχα, με ή χωρίς την χρήση του υδρογόνου ως δότη ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα, ο αναστολέας BES επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την μικροβιακή κοινότητα, ενώ το sulfonate τμήμα του ανάγεται σε σουλφίδιο. Αυτό έχει ως

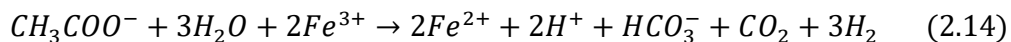
αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή θειούχων εντός του αντιδραστήρα ύστερα από την αναερόβια επεξεργασία.

Παρόλα αυτά η εφαρμογή του συγκεκριμένου πρόσθετου έχει μελετηθεί κυρίως σε εργαστηριακά πειράματα, και χρειάζεται περαιτέρω ανάλυση για να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερα συστήματα.

2.5.4 Τριχλωριούχος σίδηρος $FeCl_3$

Ο τρισθενής σίδηρος και τα θειικά ιόντα θεωρούνται από τους κύριους ανταγωνιστές των οργανικών ενώσεων. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο σίδηρος έχει βελτιωτική ικανότητα στην περαιτέρω συσσωμάτωση των κροκιδών και μείωση των κολλοειδών σωματιδίων και των διαλυτών SMP. Η επιλογή της προσθήκης τρισθενούς σιδήρου με την μορφή $FeCl_3$ μπορεί να επιφέρει πολλά οφέλη στην λειτουργία ενός συστήματος AnMBR, όπως έχει αποδειχθεί. Επίσης, σύμφωνα με τους Park και Novak (2013) η προσθήκη τρισθενούς σιδήρου σε ΕΕΛ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση παραγωγής H_2S , που θεωρείται βλαβερό αέριο για το περιβάλλον.

Η αντίδραση της σιδηροαναγωγής από την κατανάλωση οξικού οξέος, για την παραγωγή υδρογόνου είναι ενεργειακά επιτεύξιμη σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Σχέση 2.14):



Σύμφωνα, με τους Dong et al. (2015) η προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου σε πιλοτικό σύστημα AnMBR, που επεξεργαζόταν αστικά απόβλητα, βελτίωσε την απομάκρυνση του COD και του BOD_5 κατά 17,3% και 12,8%, αντίστοιχα, χωρίς όμως να μειωθεί ο λόγος παραγωγής μεθανίου. Ταυτόχρονα, αυξήθηκε η συγκέντρωση των στερεών εντός του αντιδραστήρα, κάτι που οφείλεται στην ιδιότητα του σιδήρου να δημιουργεί μεγαλύτερες σε όγκο κροκίδες, αλλά και στη μείωση των κολλοειδών σωματιδίων. Η βέλτιστη συγκέντρωση $FeCl_3$ που προέκυψε είναι ίση με 26 mg/L.

Παράλληλα, οι Zhang et al. (2017), μελέτησαν την επιρροή του $FeCl_3$ στην έμφραξη των μεμβρανών ενός συστήματος AnMBR, όπου κατέληξαν πως σε συγκέντρωση 150 mg/L επιφέρει καλύτερη απόδοση τους. Εξαιτίας της μείωσης του υπερκειμένου COD, των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων, μειώθηκε η δημιουργία στρώματος σωματιδίων στις μεμβράνες, αποδίδοντας καλύτερη φίλτραση του υγρού. Το μέγεθος των SMPs μειώθηκε, ενώ αντίθετα των κολλοειδών αυξήθηκε. Τέλος, η συγκέντρωση του σιδήρου στο υπερκείμενο και στην έξοδο δεν ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του αντιδραστήρα, αλλά εμφανίστηκε ως μέταλλο που κατακρημνίστηκε και ήταν ευεργετικό για μακροχρόνια χρήση.

Τέλος, σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι Fan et al. (2007), σε σύστημα MBR, κατέληξαν πως η χρήση τριχλωριούχου σιδήρου ως πηκτικό μείωσε σε μεγάλο βαθμό την διαμεμβρανική πίεση (TMP), διατηρώντας υπό έλεγχο την έμφραξη των μεμβρανών, όταν λειτουργούσε πάνω από την κρίσιμη ροή. Η συγκέντρωση του ήταν 29,1 g/kg MLSS, ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση στερεών στο ανάμικτο υγρό ήταν ίση με 9,1 g/L.

2.5.5 Σύγκριση πρόσθετων

Είναι φανερό πως καθ' ένα από τα πρόσθετα που περιγράφονται παραπάνω λειτουργεί διαφορετικά για την ενίσχυση της παραγωγής υδρογόνου, χωρίς όμως κάποιο να θεωρείται καταλληλότερο από τα άλλα. Η επιλογή του καταλληλότερου πρόσθετου γίνεται με βάση τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος, το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται, αλλά και το επιθυμητό κόστος λειτουργίας του. Για παράδειγμα, το αναχαιτιστικό παραγωγής μεθανίου BES θεωρείται αρκετά ακριβό για χρήση σε μεγάλα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων, ενώ αντίθετα ο ZVI είναι σχετικά φθηνός και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευκολότερα σε μεγάλες εγκαταστάσεις.

Κάθε πρόσθετο συμβάλλει με βάση διαφορετικό μηχανισμό στην παραγωγή του υδρογόνου. Για παράδειγμα, τα πρόσθετα που έχουν ως βάση τους τον σίδηρο ενισχύουν την ανάπτυξη των υδρογονοπαραγωγών μικροοργανισμών και συμβάλλουν στην δημιουργία ενός ευνοϊκού περιβάλλοντος για αυτούς. Παράλληλα, βελτιώνουν την απόδοση των μεμβρανών της εγκατάστασης χάρη στην δημιουργία μεγαλύτερων κροκίδων, όπως στην περίπτωση του FeCl_3 . Αντίστοιχα, το BES, ως αναχαιτιστικό της μεθανογένεσης, επιτρέπει την ομαλή διεξαγωγή των προηγούμενων από αυτή διαδικασιών, αποδίδοντας ως τελικά προϊόντα της χώνευσης το υδρογόνο και τα πτητικά λιπαρά οξέα.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου, για καθένα από τα παρακάτω πρόσθετα, σε συγκεκριμένες ποσότητες και συγκεντρώσεις, είναι η παρακάτω:

Πίνακας 2.6 Συγκριτικά αποτελέσματα λόγου παραγωγής υδρογόνου με βάση το προστιθέμενο χημικό

Πρόσθετο	H ₂ yield	Υπόστρωμα	Συγκέντρωση/Δόση	Πηγή
FeSO ₄	1,62 mol/mol γλυκόζης	γλυκόζη	10,9 mg/L	Lee et al. (2009)
Fe ⁰	1,62 mol/mol γλυκόζης	γλυκόζη	2,5 g/L	Hwang et al. (2019)
	8,7 mol/mol σουκρόζης	σουκρόζη	16 g/L	Zhu et al. (2014)
BES	5,66 mmol/g αποβλήτου	απόβλητα ζαχαροκάλαμου	10 mM	Braga et al. (2016)
FeCl ₃	-	-	26 mg/L	Dong et al. (2015)

Οι επικρατούσες συνθήκες εντός του αντιδραστήρα παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή του υδρογόνου και στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Οι παραπάνω τιμές προκύπτουν για τις περιβαλλοντικές συνθήκες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.7.

Πίνακας 2.7 Περιβαλλοντικές συνθήκες για την παραγωγή υδρογόνου με βάση το προστιθέμενο χημικό

Πρόσθετο	Αντιδραστήρας	HRT (h)	SRT (d)	OL	pH	T (°C)	Βαθμός απόδοσης (%)	Πηγή
FeSO ₄	MBR (batch)	9	12,5	2,33 kg COD/kg MLVSS d	5,5±0,05	35±0,5		Lee et al. (2009)
Fe ⁰	Αναερόβιος αντιδραστήρας (batch)	-	-	10 g COD/L	7,6> 4,25	35	-	Hwang et al. (2019)
		-	-	10 g σουκρόζη/L	5,0-6,0	35	98	Zhu et al. (2014)
BES	Αναερόβιος αντιδραστήρας (batch)	-	-	-	5,78±0,16	37	-	Braga et al. (2016)
FeCl ₃	Πιλοτικός AnMBR	8,5	70	-	6,7-6,8	23±1	93,7±2,0	Dong et al. (2015)

3 Πειραματική διαδικασία

3.1 Περιγραφή πιλοτικής μονάδας

Για τη διερεύνηση της αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων με χρήση AnMBR διαμορφώθηκε σύστημα αντιδραστήρων, το οποίο λειτούργησε στο Τμήμα Έρευνας και Ανάπτυξης, στην ΕΥΔΑΠ, στα πλαίσια έρευνας που πραγματοποιήθηκε από την Πλεύρη Αργυρώ.

Αναλυτικότερα, ο AnMBR αποτελείται από ένα αντιδραστήρα με όγκο 40 L με εμβαπτιζόμενο σύστημα μεμβρανών επιπέδων φύλλων (flat sheet membranes) και σύστημα δεξαμενών συνολικού όγκου 40 L για την αποθήκευση και μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου.



Εικόνα 3.1 Απεικόνιση του πιλοτικού αντιδραστήρα AnMBR α) ηλεκτρομηχανολογικός εξοπλισμός και αντιδραστήρας, β) αντιδραστήρας AnMBR με εξωτερική δεξαμενή, για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας

Το εύρος των θερμοκρασιών λειτουργίας ήταν μεταξύ 14°C και 26°C, με μέσες θερμοκρασίες του χειμώνα και του καλοκαιριού 18°C και 24°C, αντίστοιχα. Η εγκατάσταση συμπεριλάμβανε αισθητήρες μέτρησης της θερμοκρασίας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP).

Ο αρχικός εμβολιασμός έγινε με βιομάζα που συλλέχθηκε από χωνευτή στην περιοχή του Βόλου με συγκέντρωση των TSS και των VSS να είναι 18 g/L και 14,3 g/L, αντίστοιχα. Το pH της βιομάζας ήταν ίσο με 7,2, ενώ όπως αναφέρθηκε το σύστημα λειτούργησε σε ψυχροφιλικές συνθήκες.

Το παραγόμενο βιοαέριο αποθηκευόταν εντός του συστήματος δεξαμενών, όπου εμπεριέχονταν 4 αντιστραμμένοι κύλινδροι, βυθισμένοι σε οξινισμένο νερό, ενώ η παραγωγή του προσδιοριζόταν με την μέθοδο εκτόπισης νερού.

Όσον αφορά τις μεμβράνες, ο καθαρισμός τους γινόταν μέσω ανακυκλοφορίας του παραγόμενου βιοαερίου, ενώ εφαρμόστηκε και χημικός καθαρισμός με χρήση υποχλωριώδους νατρίου.

Οι παράμετροι που ελέγχθηκαν κατά την διάρκεια της έρευνας είναι το pH, η θερμοκρασία, το COD, τα VFAs, τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά, το παραγόμενο βιοαέριο και μεθάνιο, τα θειικά, η μερική και ολική αλκαλικότητα και η διαμεμβρανική πίεση.

Το σύστημα λειτούργησε σε 3 φάσεις, εκ των οποίων κάθε μία διαχωρίστηκε σε δύο επιμέρους περιόδους με βάση την θερμοκρασία λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα:

Πίνακας 3.1 Λειτουργικά στοιχεία πιλοτικού AnMBR

Παράμετροι	Α' φάση		Β' φάση		Γ' φάση	
	I	II	I	II	I	II
HRT (d)	2		1		0,5	
SRT (d)	50		50		50	
OLR (kg COD/m ³ /d)	0,225±0,03		0,45±0,05		0,9±0,1	
T (°C)	18±4	23±1	19±2	24±2	19±3	24±3
Παραγωγή βιοαερίου (L/d)	1,45±0,014	2,06±0,07	3,79±0,3	4,94±0,5	6,13±0,7	7,18±0,75
Διαλυτό μεθάνιο στην έξοδο (L CH ₄ /d)	0,75	0,56	1,57	1,12	3,14	2,24
Βαθμός απομάκρυνσης COD (%)	89±2	76±7	85±3	77±4	78±3	69±5
Βιοαέριο (L/g COD _{removed})	0,46	0,48	0,42	0,47	0,42	0,43

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα συστήματα AnMBR είναι ικανά να λειτουργήσουν υπό ψυχροφιλικές συνθήκες και να είναι αποτελεσματικά στην παραγωγή ενέργειας και εκρέοντος υγρού, πλούσιου σε θρεπτικά και ικανό για άρδρευση. Ο βέλτιστος υδραυλικός χρόνος παραμονής προκύπτει ότι είναι HRT=1 d.

3.2 Περιγραφή εργαστηριακού συστήματος

Το εργαστηριακό σύστημα των αναερόβιων αντιδραστήρων λειτούργησε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τον Ιούλιο μέχρι και τον Δεκέμβριο του 2020.

Η διεξαγωγή και οι αναλύσεις του πειράματος διακρίνονται σε τρεις περιόδους. Πιο συγκεκριμένα:

- Η πρώτη περίοδος λειτουργίας, ή αλλιώς start-up, η οποία αποτελείται από τις 30 πρώτες μέρες λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα. Σε αυτή την περίοδο αναπτύσσονται οι απαραίτητοι μικροοργανισμοί για το σύστημα.
- Η δεύτερη περίοδος λειτουργίας, κατά την οποία έχουν αναπτυχθεί επαρκώς όλοι οι μικροοργανισμοί που απαιτούνται στο σύστημα και η τροφοδοσία αυτού διεξάγεται 3 φορές την εβδομάδα.
- Η τρίτη περίοδος, η οποία αποτελεί και αυτή βασική περίοδο λειτουργίας, με καθημερινή τροφοδοσία του συστήματος.

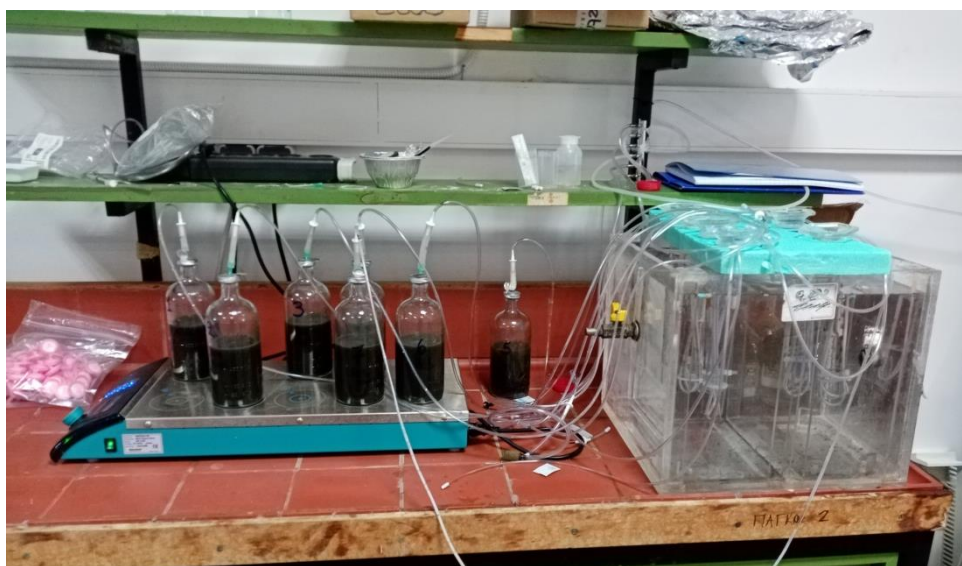
Το σύστημα αποτελείται από 7 αντιδραστήρες, των οποίων τα χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2:

Πίνακας 3.2 Χαρακτηριστικά λειτουργίας αντιδραστήρων και επιμερισμός περιόδων λειτουργίας

Αντιδραστήρες		1	2	3	4	5	6	7
Περιεχόμενο Χημικό		-	FeSO ₄	FeSO ₄	Fe ⁰	Fe ⁰	BES	FeCl ₃
Συγκέντρωση χημικού (mg/L)		-	8	15	1500	15000	-	20
SRT (d)		40	40	40	40	40	40	40
Α' περίοδος	Έναρξη	23/7/2020	23/7/2020	23/7/2020	18/9/2020	23/7/2020	3/8/2020	23/7/2020
	Λήξη	21/8/2020	21/8/2020	21/8/2020	17/10/2020	21/8/2020	1/9/2020	21/8/2020
Β' περίοδος	Έναρξη	22/8/2020	22/8/2020	22/8/2020	18/10/2020	22/8/2020	2/9/2020	22/8/2020
	Λήξη	15/11/2020	15/11/2020	15/11/2020	15/11/2020	15/11/2020	15/11/2020	15/11/2020
Γ' περίοδος	Έναρξη	16/11/2020	16/11/2020	16/11/2020	16/11/2020	16/11/2020	16/11/2020	16/11/2020
	Λήξη	21/12/2020	21/12/2020	21/12/2020	21/12/2020	21/12/2020	21/12/2020	21/12/2020
Σχόλια		Με ανάδευση	Με ανάδευση	Με ανάδευση	Με ανάδευση	Χωρίς ανάδευση	Με ανάδευση	Με ανάδευση

3.2.1 Εκκίνηση συστήματος (Α' περίοδος)

Η εκκίνηση του συστήματος έγινε στις 23/07/2020, με την τοποθέτηση 7 αντιδραστήρων, ωφέλιμου όγκου 312,5 mL και 7 ογκομετρικών κυλίνδρων των 100 mL, για την μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου. Η περίοδος αυτή διήρκεσε 30 μέρες.



Εικόνα 3.2 Εργαστηριακή διάταξη συστήματος κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Το σύστημα τροφοδοτούταν με διάλυμα γλυκόζης ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση ίση με 300 mg/L εντός των αντιδραστήρων, ενώ τα χημικά κάθε αντιδραστήρα γινόταν προσθήκη 3 φορές την εβδομάδα, με εξαίρεση τους αντιδραστήρες με Fe⁰. Πιο συγκεκριμένα, στον 5^ο αντιδραστήρα έγινε προσθήκη σκόνης ZVI μόνο την ημέρα εκκίνησης του, ενώ στον 4^ο αντιδραστήρα έγινε την 1^η και την 18^η μέρα λειτουργίας του.

3.2.2 Βασική περίοδος λειτουργίας (Β' περίοδος)

Στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, οι όγκοι των αντιδραστήρων παρέμειναν σταθεροί, όπως και ο χρόνος παραμονής των στερεών τους. Στο σύστημα πραγματοποιούνταν 3 φορές την εβδομάδα η παρακάτω τροφοδοσία:

- Διάλυμα γλυκόζης με δόση 300 mg/L.
- Χημικό του εκάστοτε αντιδραστήρα, των οποίων οι τιμές παρουσιάζονται παρακάτω.
- Προεπεξεργασμένα λύματα, που αποτελούσαν και την είσοδο του AnMBR, με κατά βάση όγκο 100 mL, ανάλογα με την αφαίρεση βιομάζας για την διατήρηση του χρόνου παραμονής στερεών και τον όγκο των απαιτούμενων χημικών.



Εικόνα 3.3 Εργαστηριακή διάταξη κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Για τη διατήρηση του όγκου των αντιδραστήρων και τη δειγματοληψία, γινόταν αφαίρεση 100 mL υπερκειμένου από καθέναν, ενώ στην συνέχεια γινόταν η τροφοδοσία.

Με βάση αυτό, υπολογίζεται ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των συστημάτων. Δίνεται ως ο λόγος του όγκου κάθε αντιδραστήρα προς την παροχή, δηλαδή τον αφαιρούμενο όγκο υπερκειμένου από κάθε αντιδραστήρα ανά ημέρα. Πιο αναλυτικά:

$$HRT = \frac{V_{\text{αντιδραστήρα}}}{Q_{\text{εξόδου}}} = \frac{312,5 \text{ mL}}{\frac{100 \text{ mL}}{2 \text{ d}}} = 6,25 \text{ d}$$

Σημειώνεται πως για όλους τους αντιδραστήρες η τιμή αυτή ήταν ίδια. Ο παραπάνω HRT εκφράζει τον θεωρητικό χρόνο παραμονής, καθώς η δειγματοληψία γινόταν 3 φορές την εβδομάδα. Αυτό σημαίνει ότι, όταν είχε να γίνει δειγματοληψία 3 μέρες ο HRT διαμορφωνόταν ως εξής:

$$HRT = \frac{V_{αντιδραστήρα}}{Q_{εξόδου}} = \frac{312,5 \text{ mL}}{\frac{100 \text{ mL}}{3 \text{ d}}} = 9,4 \text{ d}$$

Συνεπώς, ο αληθινός HRT ήταν μεταξύ 6,25 d και 9,4 d.

Η τροφοδοσία είχε ως αποτέλεσμα την μείωση του pH των αντιδραστήρων. Στην περίπτωση που το pH ήταν χαμηλότερο από 6,8 γινόταν ρύθμιση αυτού με διάλυμα Na₂CO₃ σταδιακά, δηλαδή ανά 100 μL. Ιδιαίτερη προσοχή δινόταν να διατηρείται ο όγκος των χωνευτών στα 312,5 mL.

Στην συνέχεια, το διάλυμα εντός των αντιδραστήρων, αεριζόταν με αέριο άζωτο, με σκοπό να αφαιρεθεί το οξυγόνο. Η προσθήκη αζώτου γινόταν για περίπου 5 λεπτά, όπου ήταν ο απαιτούμενος χρόνος για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών. Οι αντιδραστήρες σφραγίζονταν με πώμα βουτυλενίου και καπάκι αλουμινίου.

3.2.3 Βασική περίοδος λειτουργίας (Γ' περίοδος)

Στην τρίτη περίοδο λειτουργίας, οι όγκοι των αντιδραστήρων αυξήθηκαν στα 337 mL, ενώ ο χρόνος παραμονής στερεών παρέμεινε ίδιος. Παράλληλα, η τροφοδοσία εντατικοποιήθηκε και έγινε καθημερινή. Σε αυτή τη φάση υπήρχαν τα παρακάτω είδη τροφοδοσιών:

- Προεπεξεργασμένα λύματα όγκου 100 mL, διάλυμα γλυκόζης για συγκέντρωση 300 mg/L και όγκου ίδιου με την Β' περίοδο και η αντίστοιχη δόση χημικού για τον εκάστοτε αντιδραστήρα.
- Διάλυμα γλυκόζης για συγκέντρωση 300 mg/L και όγκου ίδιου με την Β' περίοδο.

Το πρώτο είδος τροφοδοσίας πραγματοποιούνταν 3 φορές την εβδομάδα, με παράλληλη δειγματοληψία από τον κάθε αντιδραστήρα. Αντίστοιχα, η τροφοδοσία μόνο με οξικό γινόταν 3 φορές την εβδομάδα χωρίς να γίνεται δειγματοληψία.

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής υπολογίζεται όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Ο ελάχιστος HRT είναι ο εξής:

$$HRT = \frac{V_{αντιδραστήρα}}{Q_{εξόδου}} = \frac{337 \text{ mL}}{\frac{100 \text{ mL}}{2 \text{ d}}} = 6,74 \text{ d}$$

Αντίστοιχα, ο μέγιστος υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι:

$$HRT = \frac{V_{αντιδραστήρα}}{Q_{εξόδου}} = \frac{337 \text{ mL}}{\frac{100 \text{ mL}}{3 \text{ d}}} = 10,1 \text{ d}$$

Όπως και στην δεύτερη περίοδο, τις μέρες που πραγματοποιούνταν το πρώτο είδος τροφοδοσίας, γινόταν η μέτρηση του pH και στην περίπτωση που ήταν μικρότερο από 6,8 γινόταν ρύθμιση του με Na₂CO₃. Ύστερα από την δειγματοληψία και τον έλεγχο των περιβαλλοντικών συνθηκών εντός του αντιδραστήρα, γινόταν προσθήκη αερίου αζώτου για 5 λεπτά και σφράγισμα των μπουκαλιών.

3.2.4 Υπολογισμοί κατάλληλων δόσεων χημικών στους αντιδραστήρες

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το σύστημα αποτελούνταν από 7 αντιδραστήρες, εκ των οποίων καθένας περιείχε διαφορετικό χημικό και σε διαφορετική συγκέντρωση. Με βάση το γραμμομοριακό τους βάρος και την επιθυμητή συγκέντρωση εντός του αντιδραστήρα, υπολογίστηκαν οι απαραίτητοι όγκοι που προστίθενται.

3.2.4.1 Υπολογισμός δόσης γλυκόζης τροφοδοσίας

Οι αντιδραστήρες τροφοδοτούνται καθημερινά με διάλυμα γλυκόζης. Το μοριακό βάρος της γλυκόζης είναι 180,17 g/mol, ενώ η επιθυμητή συγκέντρωση εντός των αντιδραστήρων είναι 300 mg/L. Συνεπώς, για ωφέλιμο όγκο 312,5 mL σε κάθε αντιδραστήρα απαιτείται 93,75 mg γλυκόζης. Το διάλυμα επιλέγεται να είναι 0,5 M. Συνεπώς:

$$0,5 \times 180,17 \text{ g} = 90,085 \text{ g γλυκόζης}$$

Άρα για τον δεδομένο όγκο των αντιδραστήρων θα έχουμε:

$$\text{Όγκος γλυκόζης} = \frac{1000 \text{ mL} \times 0,09375 \text{ g}}{90,085 \text{ g}} = 1,04 \text{ mL γλυκόζης}$$

3.2.4.2 Υπολογισμός δόσης $FeSO_4$

Η συγκέντρωση $FeSO_4$ που θα πρέπει να διαθέτει ο 2^{ος} αντιδραστήρας είναι 8 mg/L. Συνεπώς για τον αντιδραστήρα, με ωφέλιμο όγκο 312,5 mL, η απαιτούμενη μάζα θα είναι:

$$M_{FeSO_4} = \frac{8 \text{ mg} \times 312,5 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 2,5 \text{ mg} = 0,0025 \text{ g}$$

Η σκόνη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του διαλύματος είναι $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Το συνολικό μοριακό βάρος της ένωσης είναι 278,02 g/mol. Όμως, σε αυτή την περίπτωση, δεν προσμετράμε το υπάρχον νερό και για αυτό αφαιρούμε το μοριακό βάρος αυτού. Το μοριακό βάρος του νερού είναι ίσο με 18 g/mol. Συνεπώς, προκύπτει:

$$278,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} - 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 7 = 151,91 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Το διάλυμα θα είναι 0,02 M οπότε:

$$0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 151,91 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3,038 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Άρα η απαιτούμενη δόση διαλύματος για τον 2^ο αντιδραστήρα θα είναι ίση με:

$$\text{όγκος διαλύματος } FeSO_4 = \frac{0,0025 \text{ g} \times 1000 \text{ mL}}{3,038 \text{ g}} = 0,823 \text{ mL}$$

Αντίστοιχα, στην περίπτωση του 3^{ου} αντιδραστήρα, όπου η συγκέντρωση του $FeSO_4$ θα είναι ίση με 15 mg/L προκύπτει με βάση τα παρακάτω:

$$M_{FeSO_4} = \frac{15 \text{ mg} \times 312,5 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 4,6875 \text{ mg} = 0,00469 \text{ g}$$

Άρα η απαιτούμενη δόση διαλύματος για τον 3^ο αντιδραστήρα θα είναι ίση με:

$$\text{όγκος διαλύματος } FeSO_4 = \frac{0,00469 \text{ g} \times 1000 \text{ mL}}{3,038 \text{ g}} = 1,544 \text{ mL}$$

3.2.4.3 Υπολογισμός δόσης Fe^0

Η συγκέντρωση του στοιχειακού σιδήρου εντός του 4^{ου} αντιδραστήρα επιλέγεται να είναι ίση με 1,5 g/L. Αυτό προστίθεται με την μορφή σκόνης στον αντιδραστήρα, της οποίας η μάζα υπολογίζεται με βάση την παρακάτω σχέση:

$$ZVI (g) = \frac{312,5 \text{ mL} \times 1,5 \text{ g/L}}{1000 \text{ mL}} = 0,46875 \text{ g}$$

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση του Fe^0 στον 5^ο αντιδραστήρα είναι ίση με 15 g/L. Το χημικό προστίθεται με την μορφή σκόνης, οπότε η απαραίτητη ποσότητα υπολογίζεται ως εξής:

$$ZVI (g) = \frac{312,5 \text{ mL} \times 15 \text{ g/L}}{1000 \text{ mL}} = 4,6875 \text{ g}$$

3.2.4.4 Υπολογισμός δόσης αναχαιτιστικού παραγωγής μεθανίου BES

Στον 6^ο αντιδραστήρα προστίθεται αναχαιτιστικό παραγωγής μεθανίου BES, με το διάλυμα να είναι 0,01 M. Το μοριακό βάρος του συγκεκριμένου πρόσθετου είναι ίσο με 211,01 g/mol, δηλαδή η συγκέντρωση του διαλύματος θα είναι ίση με:

$$0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 211,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,11 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Ο ωφέλιμος όγκος των αντιδραστήρων είναι ίσος με 312,5 mL, οπότε η μάζα που πρέπει να προστεθεί σε αυτόν είναι ίση με:

$$\frac{312,5 \text{ mL} \times 2,11 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{1000 \text{ mL}} = 0,66 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ BES}$$

Ο όγκος του διαλύματος που θα προστίθεται σε κάθε δόση θα είναι ίσο με:

$$\frac{0,66}{2,11} = 0,313 \text{ mL.}$$

3.2.4.5 Υπολογισμός δόσης $FeCl_3$

Η συγκέντρωση του τριχλωριούχου σιδήρου στον 7^ο αντιδραστήρα θα είναι ίση με 20 mg/L. Η απαραίτητη μάζα του χημικού, εντός του αντιδραστήρα, θα είναι ίση με:

$$\text{μάζα } FeCl_3 = \frac{20 \text{ mg} \times 312,5 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 6,25 \text{ mg} = 0,00625 \text{ g } Fe^{3+} \text{ στον αντιδραστήρα}$$

Το μοριακό βάρος του Fe^{3+} είναι ίσο με 55,8 mol/L ενώ για διάλυμα 0,5 M θα προκύψει:

$$0,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 55,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 27,9 \frac{\text{g}}{\text{L}} Fe^{3+}$$

Συνεπώς, ο απαιτούμενος όγκος του διαλύματος θα είναι ίσος με:

$$\text{όγκος διαλύματος } FeCl_3 = \frac{1000 \text{ mL} \times 0,00625 \text{ g}}{27,9 \text{ g}} = 0,224 \text{ mL}$$

3.3 Πρόγραμμα αναλύσεων

Κατά την δεύτερη και τρίτη περίοδο πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές αναλύσεις 3 φορές την εβδομάδα, ανά δύο μέρες, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση των αντιδραστήρων και να υπάρχουν αναερόβιες συνθήκες. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι οι εξής (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων

Παράμετρος	Συχνότητα	Στόχος
Θερμοκρασία/pH	3 φορές/εβδομάδα	Έλεγχος περιβαλλοντικών συνθηκών εντός των αντιδραστήρων
TSS_{ΥΠΕΡ}	3 φορές/εβδομάδα για το αφαιρούμενο υπερκείμενο	Καταμέτρηση των στερεών που αφαιρούνταν από την δειγματοληψία
TSS_{ΑΝΑΜ}	1 φορά/εβδομάδα για το ανάμικτο υγρό	Καταμέτρηση των στερεών για την διατήρηση του SRT
VSS	1 φορά/εβδομάδα για το ανάμικτο υγρό	Καταμέτρηση των πτητικών στερεών στην βιομάζα και υπολογισμός οργανικής φόρτισης του συστήματος
Διαλυτό COD	1-2 φορές/εβδομάδα	Έλεγχος απόδοσης συστήματος και καταστροφής του οργανικού φορτίου
VFAs	1-2 φορές/εβδομάδα	Έλεγχος συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων
Διαλυτός Σίδηρος	1 φορά/εβδομάδα	Καταγραφή του διαλυτού σιδήρου στους αντιδραστήρες που περιείχαν και αναγωγή του σε δισθενή
Θειούχα	1 φορά/εβδομάδα	Σύγκριση των θειούχων στους αντιδραστήρες που περιείχαν σίδηρο με αυτούς που δεν είχαν
Αλκαλικότητα	2 φορές/εβδομάδα	Έλεγχος του συστήματος
Βιοαέριο	Καθημερινά	Καταγραφή παραγωγής και έλεγχος της σωστής λειτουργίας του

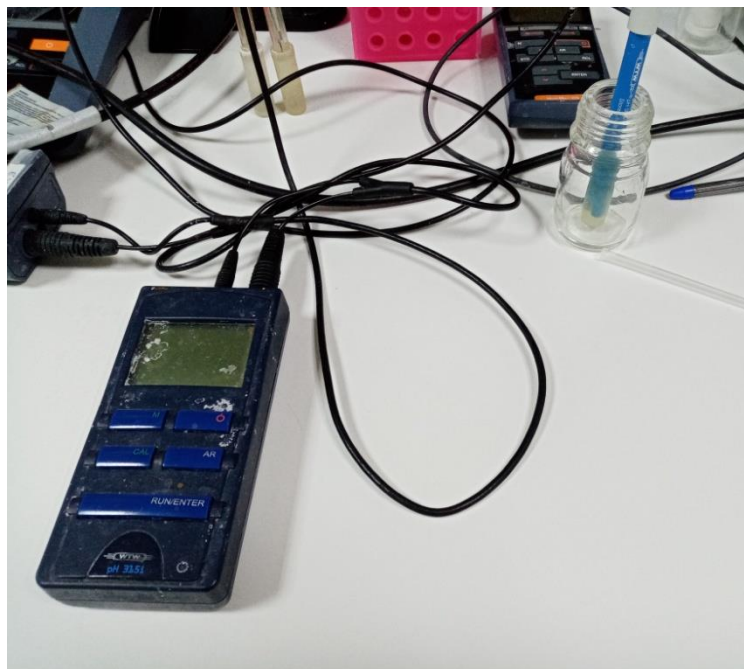
3.4 Περιγραφή μεθόδων και αναλυτικών μετρήσεων

3.4.1 pH και Θερμοκρασία

Για την μέτρηση της θερμοκρασίας και του pH απαιτείται:

- Φορητό ψηφιακό pHμετρο
- Ποτήρι ζέσεως
- Μαγνητική πλάκα ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας

Το δείγμα τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως και αναδεύεται με τη βοήθεια του μαγνητικού αναδευτήρα. Η μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας γίνεται με εμβάπτιση του pHμετρου στο δείγμα που έχει ληφθεί από τον αντιδραστήρα.



Εικόνα 3.4 Φορητό pHμετρο

Το επιθυμητό εύρος του pH για το σύστημα είναι το 6,8-8, για αυτό και φροντίζουμε να διατηρείται εντός αυτού. Στην περίπτωση που το pH ήταν χαμηλότερο από 6,8 γινόταν προσθήκη ανθρακικού νατρίου σταδιακά, ανά 100 μ L.

3.4.2 Διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

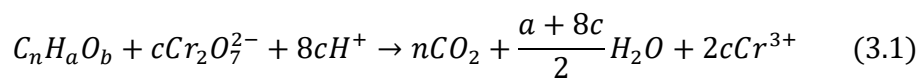
Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου είναι η 5220 D “Closed Reflux Colorimetric Method” του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012, και έχει σαν πεδίο εφαρμογής τα λύματα (επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα), το νερό και το ανάμικτο υγρό από ΕΕΛ.

Ως χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand-COD) ορίζεται η ποσότητα ενός συγκεκριμένου οξειδωτικού, το οποίο καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και

ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο μελετώμενο δείγμα. Το COD διαλυτό μετράται ύστερα από διήθηση του δείγματος, δια μέσου μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm.

Για τη μέτρηση του COD, ως οξειδωτικό μέσο, χρησιμοποιείται το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$). Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος χωνεύεται με διάλυμα ισχυρού οξέος και γνωστή ποσότητα διχρωμικού καλίου. Η χώνευση διαρκεί 2 ώρες, ενώ κατά την διάρκεια αυτής το διχρωμικό ιόν οξειδώνει την ύλη που περιέχεται στο δείγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή του χρωμίου από εξασθενές ιόν ($Cr_2O_7^{2-}$), το οποίο χαρακτηρίζεται από πορτοκαλί χρώμα και απορροφάται στα 400 nm, σε τρισθενές (Cr^{3+}), το οποίο χαρακτηρίζεται από πράσινο χρώμα και απορροφάται στα 600 nm.

Πιο αναλυτικά, η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται από την σχέση 3.1:



όπου $c=2/3n+a/6-b/3$

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιούνται τα παρακάτω:

- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD
- Φορητό φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACH
- Φιαλίδια COD LANGE με κωδικούς LCK314 για COD μεταξύ 15-150 mg/L και LCK114 για COD μεταξύ 150-1000 mg/L
- Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες
- Αυτόματη πιπέτα
- Βάση στήριξης φιαλιδίων πολλαπλών θέσεων
- Συσκευή διήθησης, μονή με χρήση αντλίας κενού, ME 4R, VACUUMBRAND
- Μεμβράνες διήθησης με διάμετρο πόρων 0,45 μm

Τα δείγματα που λαμβάνονται από τους αντιδραστήρες διηθούνται σε κατάλληλη συσκευή. Στην συνέχεια, λαμβάνονται 2 mL από το διάλυμα και μεταφέρεται στο φιαλίδιο LANGE (ανάλογα με το αναμενόμενο εύρος των δυνατοτήτων του). Σημειώνεται πως τα διαθέσιμα φιαλίδια καλύπτουν συγκεντρώσεις COD μεταξύ 15-150 mg/L (LCK314) και μεταξύ 150-1000 mg/L (LCK114). Στην περίπτωση που το διαλυτό COD αναμενόταν να έχει υψηλότερη τιμή από αυτές που κάλυπταν οι δύο τύποι αντιδραστηρίων γινόταν η κατάλληλα αραίωση.

Έπειτα, τα φιαλίδια τοποθετούνταν στη συσκευή χώνευσης σε θερμοκρασία 150°C για 120 λεπτά. Τα φιαλίδια αφήνονται ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Πριν τοποθετηθούν στο φασματοφωτόμετρο, ανακινούνται καλά ώστε να διαλυθούν συμπτυκνωμένοι υδρατμοί και να αποφευχθούν αποθέσεις συσσωματωμάτων. Τα αφήνουμε να καθιζάνουν και ύστερα, τα τοποθετούμε στο φασματοφωτόμετρο, το οποίο μετράει αυτόματα τη συγκέντρωση με ανάγνωση του barcode του φιαλιδίου.



Εικόνα 3.5 Χωνευτής φιαλιδίων COD

Στην περίπτωση που το δείγμα είχε υποστεί αραίωση η τελική συγκέντρωση υπολογίζεται ως εξής:

$$COD_{\text{δείγματος}} \left(\frac{mg}{L} \right) = COD_{\text{barcode}} \left(\frac{mg}{L} \right) \times \text{αραίωση}$$

Αν το δείγμα δεν έχει υποστεί αραίωση, η αναγραφόμενη τιμή είναι η τελική συγκέντρωσή του.

3.4.3 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids) που αναλύονται με την χρήση αέριου χρωματογράφου Autosystem XL Perkin Elmer (Gas Chromatography; GC), ο οποίος είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) είναι το οξικό (Acetate acid), το προπιονικό (Propionic acid), το ισοβουτυρικό (Iso-Butyric acid) και το βουτυρικό (Butyric acid).

Πιο αναλυτικά, πραγματοποιούταν διπλή διήθηση, μέσω μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm, δείγματος, από το οποίο λήφθηκαν 200 μL και αποθηκεύονταν στην κατάψυξη, στους -20°C. Τα δείγματα μπορούσαν να παραμείνουν στην κατάψυξη μέχρι και 28 μέρες μετά τη συλλογή τους. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα τήκονταν και οξινίζονταν με την προσθήκη 2 % v/v HCl (2N). Στην συνέχεια, τοποθετούνταν σε ειδικά δοχεία για να γίνει έγχυση 0,5 μL στο όργανο, μέσω αυτοματοποιημένου συστήματος δειγματοληψίας (Autosampler XL Perkin Elmer). Ο εισαγωγέας και ο ανιχνευτής είχαν θερμοκρασία 220°C, ενώ η στήλη (Nukol; 15 m, 0,53 mm; της εταιρείας Supelco) ρυθμιζόταν ανάλογα με την ουσία. Στην περίπτωση των πτητικών λιπαρών οξέων η θερμοκρασία ήταν ίση με 90°C.

Τα VFAs μετρώνται για τη βεβαίωση της καλής λειτουργίας του συστήματος και ανάγονται σε όρους COD ώστε να μπορεί να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα μεταξύ των αντιδραστήρων.

3.4.4 Θειούχα

Για τη μέτρηση των θειούχων χρησιμοποιήθηκε η φασματοφωτομετρική μέθοδος της HACH 8131 (πρόγραμμα 690) ή αλλιώς Methylene Blue Method (Μέθοδος του κυανού μεθυλενίου). Βασίζεται στις Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA 1997) και το εύρος μέτρησης της είναι 0-800 $\mu\text{g/L S}^{2-}$.

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

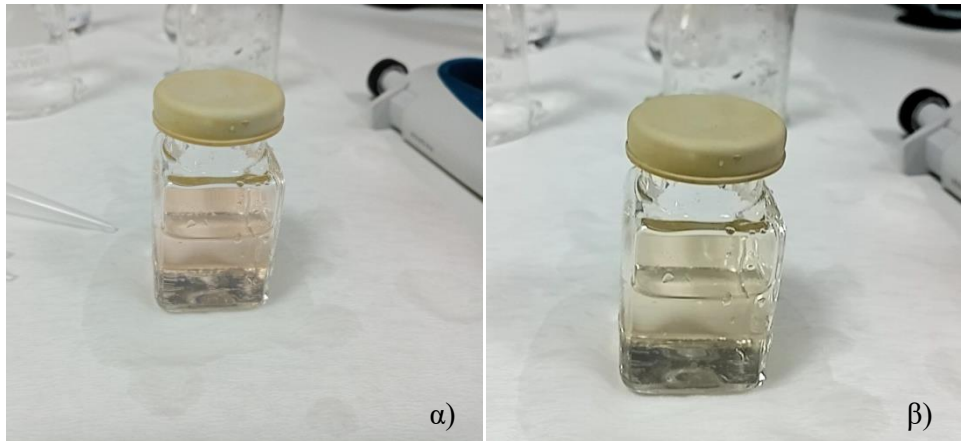
Για την πραγματοποίηση της μέτρησης απαιτούνται τα παρακάτω:

- Φορητό φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACH
- Αντιδραστήριο θειούχων 1 (Sulfide Reagent 1)
- Αντιδραστήριο θειούχων 2 (Sulfide Reagent 2)
- Αυτόματη πιπέτα
- Απιονισμένο νερό
- Κυψελίδα

Αρχικά, παρασκευάζεται το τυφλό δείγμα (blank sample), το οποίο περιέχει 10 mL απιονισμένο νερό. Αφού καθαριστεί εξωτερικά η κυψελίδα, τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο ώστε να το μηδενίσει. Στην συνέχεια, παρασκευάζεται το δείγμα, τοποθετώντας 10 mL δείγματος και 0,5 mL αντιδραστηρίου θειούχων 1 (Sulfide Reagent 1). Το δείγμα αναδεύεται και προστίθεται σε αυτό 0,5 mL αντιδραστηρίου 2 (Sulfide Reagent 2). Αναποδογυρίζεται η κυψελίδα ώστε να επιτευχθεί καλή ανάμειξη μεταξύ δείγματος και αντιδραστηρίων. Παρατηρείται ότι το μείγμα αποκτά κυανό χρώμα, από ροζ που είχε στην αρχή. Για να ολοκληρωθεί η αντίδραση πρέπει να περάσουν 5 λεπτά. Στη συνέχεια, αφού καθαριστεί καλά η κυψελίδα, τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο και καταγράφεται η ένδειξη.

Στην περίπτωση που το αρχικό δείγμα έχει υποστεί αραίωση το αναγραφόμενο αποτέλεσμα πολλαπλασιάζεται με την αραίωση για να προκύψει η τελική τιμή. Για τη μέθοδο αυτή, προτιμάται η μη πραγματοποίηση αραίωσης των δειγμάτων, καθώς μπορεί να υπάρξει μεγαλύτερη απόκλιση από την πραγματική τιμή των θειούχων.

Σημειώνεται πως για την παραπάνω μέθοδο το δείγμα πρέπει να αναλύεται αμέσως μετά την συλλογή του και να περιέχει όσο το δυνατόν λιγότερα στερεά. Για αυτό το δείγμα που λαμβάνεται είναι από το υπερκείμενο των αντιδραστήρων και υφίσταται φυγοκέντριση.



Εικόνα 3.6 Κυψελίδα μέτρησης θειούχων α) αμέσως μετά την ανάδευση με τα αντιδραστήρια Sulfide Reagent 1 και 2, β) ύστερα από 5 λεπτά σε ηρεμία

3.4.5 Διαλυτός Σίδηρος

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος βασίζεται στην ικανότητα των ιόντων δισθενούς σιδήρου να σχηματίζουν ένα πορτοκαλί-κόκκινο σύμπλοκο με την 1,10-φαινανθρολίνη. Στην συνέχεια γίνεται ο προσδιορισμός του δισθενούς σιδήρου.

Για την μέτρηση του σιδήρου απαιτούνται τα παρακάτω:

- Φορητό φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACH
- Φίλτρα LCW με διάμετρο πόρων 0,45 μm
- Αυτόματη πιπέτα
- Φιαλίδια LCK 320

Αρχικά, εξάγεται δείγμα από το υπερκείμενο των αντιδραστήρων με την χρήση σύριγγας. Με την χρήση μεμβρανών LCW 904 διηθείται το δείγμα, έτσι ώστε να μην προσμετρηθεί ο σίδηρος που βρίσκεται στην βιομάζα. Το δείγμα, στην περίπτωση που απαιτείται, αραιώνεται κατάλληλα και 2 mL αυτού εισάγονται στο έτοιμο φιαλίδιο LCK 320. Ανακινείται καλά το φιαλίδιο και αφήνεται 5 λεπτά. Στην συνέχεια, τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο και καταγράφεται η ένδειξη του δισθενούς σιδήρου.

Σημειώνεται πως το ληφθέν δείγμα πρέπει να είναι απαλλαγμένο από τυχόν χρώματα και θολότητα. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται φίλτρα LCW 904 με διάμετρο πόρων 0,45 μm .



Εικόνα 3.7 Αντιδραστήρια μέτρησης διαλυτού δισθενούς σιδήρου

3.4.6 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS)

Για την μέτρηση των ολικών (Total Suspended Solids-TSS) και πτητικών (Volatile Suspended Solids-VSS) στερεών εφαρμόζεται η μέθοδος 2540 D του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Το πεδίο εφαρμογής αυτής είναι τα νερά και λύματα (επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα).

Ως ολικά αιωρούμενα στερεά ορίζεται το ποσό των στερεών που συγκρατούνται από φίλτρο με πόρους διαμέτρου 1,20 μm, ενώ τα διαλυμένα στερεά είναι το ποσό των στερεών που διέρχονται μέσα από ένα φίλτρο με πόρους διαμέτρου 2,0 μm. Τέλος, τα TS (Total Solids) είναι τα ολικά στερεά σε ένα δείγμα, δηλαδή τα διαλυτά και τα αιωρούμενα.

Ο απαραίτητος εξοπλισμός για την διεξαγωγή της ανάλυσης είναι ο παρακάτω:

- Αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός με ακρίβεια ζύγισης 0,0001 g
- Φούρνος καύσης στερεών (διατήρηση θερμοκρασίας περίπου στους 100°C)
- Συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού
- Ξηραντήρας με κατάλληλο αφυγραντικό μέσο (στην προκειμένη περίπτωση silica gel)
- Μαγνητική πλάκα ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Φίλτρα διήθησης Whatman GF/C διαμέτρου 47 mm και διάμετρο πόρων 1,2 μm
- Αυτόματη πιπέτα
- Ανοξειδωτες μεταλλικές λαβίδες

Για την μέτρηση των TSS τοποθετείται ένα καινούργιο φίλτρο GF/C με χρήση λαβίδας σε αλουμινοχαρτο και μεταφέρεται στο φούρνο για 60 λεπτά, σε θερμοκρασία 100°C. Αυτό γίνεται ώστε να βεβαιωθούμε ότι δεν υπάρχει κάποιο υπόλειμμα στο καθαρό φίλτρο και τα αποτελέσματα που θα προκύψουν θα διαθέτουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια. Τα φίλτρα τοποθετούνται στον ξηραντήρα ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέχρις ότου να χρησιμοποιηθούν. Στη συνέχεια, ζυγίζονται τα φίλτρα και καταγράφεται η τιμή ως $M_{αρχικό}$. Το προζυγισμένο φίλτρο τοποθετείται, με χρήση λαβίδας, στη μονάδα διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διαβρέχουμε το φίλτρο με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερό. Στο σημείο αυτό επιλέγεται κατάλληλος όγκος δείγματος, ώστε το ξηρό προϊόν που θα

προκύπτει να κυμαίνεται μεταξύ 2,5-200 mg. Αφού αναδευθεί καλά το δείγμα, διηθείται στη μονάδα διήθησης και καταγράφεται ο διηθούμενος όγκος. Μετά τη διήθηση, αφαιρείται το φίλτρο με την βοήθεια λαβίδας και μεταφέρεται στο πυριαντήριο στους 100°C όπου και παραμένει για 60 λεπτά. Τέλος, αφαιρείτε από το φούρνο και τοποθετείται στον ξηραντήρα μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ζυγίζεται το φίλτρο στον αναλυτικό ζυγό και καταγράφεται ως $M_{100^{\circ}\text{C}}$.

Η συγκέντρωση των TSS προκύπτει από την σχέση (3.2):

$$TSS \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{M_{100^{\circ}\text{C}} - M_{\text{αρχικό}}}{V} \quad (3.2)$$

Όπου

$M_{100^{\circ}\text{C}}$: μάζα φίλτρου μετά από ξήρανση στους 100°C (mg)

$M_{\text{αρχικό}}$: μάζα καθαρού φίλτρου (mg)

V : όγκος δείγματος (L)



Εικόνα 3.8 Φούρνος των 100°C για την μέτρηση των TSS

Αντίστοιχα, για τη μέτρηση των VSS επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία με πριν. Αφού το φίλτρο έχει ζυγιστεί, ύστερα από την ξήρανση στους 100 °C, τοποθετείται στο πυριαντήριο των 550°C για 15 λεπτά. Τοποθετείται στον ξηραντήρα, μέχρις ότου να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και ζυγίζεται εκ νέου στον αναλυτικό ζυγό. Η νέα ένδειξη καταγράφεται ως $M_{550^{\circ}\text{C}}$.

Η συγκέντρωση των VSS υπολογίζεται μέσω της σχέσης (3.3):

$$VSS \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{M_{550^{\circ}\text{C}} - M_{100^{\circ}\text{C}}}{V} \quad (3.3)$$

Όπου

$M_{550^{\circ}\text{C}}$: μάζα φίλτρου ύστερα από ξήρανση στους 550°C

$M_{100^{\circ}\text{C}}$: μάζα φίλτρου μετά από ξήρανση στους 100°C (mg)

V: όγκος δείγματος (L)



Εικόνα 3.9 Φούρνος των 550°C για την μέτρηση των VSS

3.4.7 Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα εκφράζει το μέτρο της ικανότητας ενός διαλύματος να εξουδετερώνει τα οξέα. Οφείλεται στην παρουσία αλάτων ασθενών οξέων, κυρίως όξινων ανθρακικών και ανθρακικών και δευτερευόντως σε άλατα ασθενών οξέων, δηλαδή φωσφορικών, πυριτικών και βορικών. Το μέτρο της αλκαλικότητας μπορεί να δοθεί από την παρακάτω μαθηματική έκφραση:

$$alk = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-) - (\text{H}^+) \text{ σε } \text{όρους } gr. eq/L$$

Στα αναερόβια συστήματα, η αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στα ανθρακικά και διαττανθρακικά και τις μη πρωτονιωμένες μορφές VFA.

Η αλκαλικότητα εκφράζεται συνήθως με την συγκέντρωση του ανθρακικού ασβεστίου, δηλαδή σε mg/L CaCO_3 .

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιούνται οι εξής συσκευές:

- Προχοΐδα των 50 mL
- Ποτήρι ζέσεως των 30 mL
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Φορητό pHμετρο

Αρχικά, αναμειγνύονται 5 mL βιομάζας από τον αντιδραστήρα και 25 mL απιονισμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Παρασκευάζεται διάλυμα θειικού οξέος

κανονικότητας 0,05 N, καθώς το ήδη υπάρχον διάλυμα ήταν κανονικότητας 0,5 N. Η προχοΐδα τροφοδοτείται με το διάλυμα θειικού οξέος, ενώ τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως κάτω από αυτήν, το οποίο βρίσκεται υπό ανάδευση. Το διάλυμα τιτλοδοτείται με θειικό οξύ και ταυτόχρονα μετράται το pH.

Μετράται η μερική και η ολική αλκαλικότητα, Partial alkalinity (PA) και Total alkalinity (TA) αντίστοιχα. Η πρώτη σχετίζεται με την αλκαλικότητα των διττανθρακικών, ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει τα VFAs και την διττανθρακική αλκαλικότητα. Η τιτλοδότηση του διαλύματος σταματούσε όταν το pH ήταν ίσο με 5,7, για την μέτρηση της μερικής αλκαλικότητας, ενώ για την ολική αλκαλικότητα όταν το pH ήταν ίσο με 4,5.

Η αλκαλικότητα μετριέται σε όρους CaCO_3 με βάση την σχέση (3.4):

$$\text{alk} \left(\text{CaCO}_3 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times (N \text{ H}_2\text{SO}_4) \times (\text{eq. wt. CaCO}_3) \times 1000 \text{ mg}}{V_{\text{δείγματος}}} \quad (3.4)$$

Όπου

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: όγκος διαλύματος θειικού οξέος που καταναλώθηκε (mL)

$N \text{ H}_2\text{SO}_4$: κανονικότητα θειικού οξέος (ισοδύναμο θειικό οξύ ανά λίτρο διαλύματος τιτλοδότησης)

eq. wt. CaCO_3 :50

$V_{\text{δείγματος}}$: ο όγκος του διαλύματος της βιομάζας (συνήθως 5 mL)



Εικόνα 3.10 Μέτρηση αλκαλικότητας

3.4.8 Βιοαέριο

Το παραγόμενο βιοαέριο μετριέται με βάση την μέθοδο εκτόπισης του νερού. Μεταφέρεται στους αντεστραμμένους κυλίνδρους, χωρητικότητας 100 mL έκαστος, με αποτέλεσμα την εκτόπιση ίσου όγκου οξινισμένου νερού σε κάθε κύλινδρο εντός της δεξαμενής. Σημειώνεται ότι το νερό εντός της δεξαμενής είναι οξινισμένο με HCl, με το pH του να είναι σταθερά κάτω από 4, έτσι ώστε να παρεμποδίζεται το CO₂ να διαλυθεί στο νερό (Αντωνίου Κ.,2008).

Ακριβώς πριν από τη λήψη δειγμάτων και την τροφοδοσία των αντιδραστήρων ανά κύκλο πειραμάτων μετριόταν το βιοαέριο που παραγόταν ημερησίως. Τα πώματα των αντιδραστήρων ανοίγονταν για τη δειγματοληψία και αυτό είχε ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση του βιοαερίου. Για να εξασφαλιστούν οι αναερόβιες συνθήκες, ύστερα από το άνοιγμα τους, εισάγεται αέριο άζωτο (N₂) στους αντιδραστήρες. Τέλος, σημειώνεται η στάθμη εντός των κυλίνδρων ύστερα από την τροφοδοσία.

Το παραγόμενο βιοαέριο υπολογιζόταν ως η διαφορά της στάθμης πριν από την τροφοδοσία μείον τη στάθμη που είχε καταγραφεί, αφού είχε πραγματοποιηθεί η προηγούμενη τροφοδοσία.

Η ωριαία παραγωγή βιοαερίου υπολογίζεται με βάση την παρακάτω σχέση:

$$\text{Παραγόμενο βιοαέριο} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{h}} \right) = \frac{3,14 \times R \times (\text{Στάθμη πριν} - \text{Στάθμη μετά})}{\Delta t} \quad (3.5)$$

Όπου

R: η ακτίνα του ανεστραμμένου ογκομετρικού κυλίνδρου που χρησιμοποιείται για την συλλογή του βιοαερίου. Στην προκειμένη περίπτωση είναι ίσο με 3 cm.

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

Αντίστοιχα, οι στάθμες πριν και μετά είναι σε cm.

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

$$\text{Πρότυπη παραγωγή βιοαερίου} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{h}} \right) = \frac{\text{Παραγόμενο βιοαέριο} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{h}} \right) \times \text{βαρομετρική πίεση}}{\text{Πρότυπη ατμοσφαιρική πίεση}} \quad (3.6)$$

Όπου

Βαρομετρική πίεση: η μετρημένη πίεση σε hPa (θεωρήθηκε η μέση τιμή των 999,5 hPa)

Πρότυπη ατμοσφαιρική πίεση: 1013,25 hPa

Το παραγόμενο βιοαέριο έχει υπολογιστεί από την Σχέση (3.5).



Εικόνα 3.11 Δεξαμενή μέτρησης παραγόμενου βιοαερίου με αντεστραμμένους ογκομετρικούς κυλίνδρους

3.4.9 Βοηθητικές μετρήσεις

Για την επιβεβαίωση της καλής λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιούνται οι παρακάτω βοηθητικές μετρήσεις.

3.4.9.1 Θεικά

Για την επιβεβαίωση του συστήματος, ότι λειτουργεί σε καλές συνθήκες, αλλά και ότι επαρκεί το άζωτο ως θρεπτικό συστατικό έγινε μέτρηση των θεικών.

Για την πραγματοποίηση της μέτρησης απαιτούνται τα παρακάτω:

- Φορητό φασματοφωτόμετρο DR/2800 HAC
- Σκόνη για την μέτρηση των θεικών
- Απιονισμένο νερό
- Κυψελίδα

Αντίστοιχα με την μέτρηση των θειούχων, για τον προσδιορισμό των θεικών παρασκευάζεται τυφλό δείγμα, όγκου 10 mL. Μηδενίζεται η τιμή του φασματοφωτόμετρου και παρασκευάζεται το δείγμα. Σε κυψελίδα των 10 mL εισάγεται δείγμα από τα λύματα που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία και προστίθεται η σκόνη για την μέτρηση των θεικών. Αναδεύεται καλά και αφήνεται 5 λεπτά. Τελικά, μετράται η συγκέντρωση των θεικών που περιέχουν τα λύματα.

Στην περίπτωση που το αρχικό δείγμα έχει υποστεί αραίωση το αναγραφόμενο αποτέλεσμα πολλαπλασιάζεται με την αραίωση για να προκύψει η τελική τιμή.

3.5 Μεθοδολογία αφαίρεσης υπερκειμένου

Κατά την τροφοδοσία των αντιδραστήρων με λύματα, ήταν απαραίτητη η αφαίρεση υπερκειμένου ρευστού, όγκου ίσου με 100 mL. Σε αυτή την περίπτωση αφαιρούνταν αιωρούμενα στερεά ($TSS_{ΥΠΕΡ}$) από τους αντιδραστήρες. Η περαιτέρω αφαίρεση όγκου από το ανάμικτο υγρό του αντιδραστήρα ($TSS_{ΤΟΤ}$) σημαίνει μικρότερο χρόνο παραμονής των στερεών SRT και γι' αυτό το λόγο σε κάθε batch πείραμα πραγματοποιούνταν μέτρηση των $TSS_{ΥΠΕΡ}$. Αυτό έχει ως σκοπό την εφαρμογή του ισοζυγίου σε όρους μάζας και η αποφυγή αφαίρεσης παραπάνω στερεών στην έξοδο από τον εκάστοτε αντιδραστήρα.

Τα ολικά στερεά, σε όρους μάζας στον αντιδραστήρα, υπολογίζονται μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$TSS_{ΤΟΤ} (mg) = TSS_{ΤΟΤ} \left(\frac{mg}{L} \right) \times V_{\Omega\Phi\epsilon\lambda\iota\mu\omicron} (L) \quad (3.7)$$

Σημειώνεται πως ο ωφέλιμος όγκος κάθε αντιδραστήρα είναι ίσος με 312,5 mL στην Β' περίοδο λειτουργίας και 337 mL στην Γ'.

Αρχικά, υπολογίζεται η απαιτούμενη μάζα που πρέπει να αφαιρεθεί από κάθε αντιδραστήρα ανάλογα με τον αντίστοιχο SRT, σύμφωνα με την Σχέση (3.8):

$$SRT = \frac{M_{ΤΟΤ}}{M_{ΑΦΑΙΡ}} = \frac{TSS_{ΤΟΤ} (mg)}{TSS_{ΑΦΑΙΡ} \left(\frac{mg}{d} \right)} \rightarrow TSS_{ΑΦΑΙΡ} \left(\frac{mg}{d} \right) = \frac{TSS_{ΤΟΤ} (mg)}{SRT (d)} \quad (3.8)$$

Στην συνέχεια, υπολογίζεται η μάζα των στερεών στο υπερκείμενο του αντιδραστήρα, σύμφωνα με τις μετρήσεις:

$$TSS_{ΥΠΕΡ} (mg) = TSS_{ΥΠΕΡ} \left(\frac{mg}{L} \right) \times V_{\Omega\Phi} (L)$$

Με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- Αν $TSS_{ΥΠΕΡ} > TSS_{ΤΟΤ}$, δηλαδή η συγκέντρωση των στερεών στο υπερκείμενο είναι μεγαλύτερη από του συνόλου του αντιδραστήρα, τότε υπολογίζεται η διαφορά και πραγματοποιείται φυγοκέντρωση στο υπερκείμενο ώστε τα στερεά να «επιστρέφονται» στον αντιδραστήρα.
- Αν $TSS_{ΥΠΕΡ} < TSS_{ΤΟΤ}$, δηλαδή η συγκέντρωση των στερεών στο υπερκείμενο είναι μικρότερη από του συνόλου, τότε υπολογίζεται η ποσότητα των στερεών που χρειάζεται να αφαιρεθούν ακόμα από τον αντιδραστήρα, μέσω της Σχέσης (3.9):

$$TSS_{ΑΥ} (mg) = TSS_{ΤΟΤ} (mg) - TSS_{ΥΠΕΡ} (mg) \quad (3.9)$$

Με βάση την συγκέντρωση των στερεών στον κάθε αντιδραστήρα, υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος που πρέπει να αφαιρεθεί από το ανάμικτο υγρό, χρησιμοποιώντας την σχέση (3.10):

$$X_{ΑΥ} (L) = \frac{TSS_{ΑΥ} (mg)}{TSS_{ΤΟΤ} \left(\frac{mg}{L} \right)} \quad (3.10)$$

Σημειώνεται ότι κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων η αφαίρεση του SRT γινόταν 2 φορές την εβδομάδα, όπου και ο όγκος της αφαιρούμενης βιομάζας ήταν μεταξύ 10 και 15 mL, με εξαίρεση τον αντιδραστήρα 5 όπου έφτανε τα 20 με 25 mL (εξαιτίας της αρχικής μεγάλης συγκέντρωσης των στερεών στο ανάμικτο υγρό).

Ο τροφοδοτούμενος όγκος λυμάτων και γλυκόζης διαμορφωνόταν σύμφωνα με το αφαιρούμενο SRT, ώστε να παραμένει ο ωφέλιμος όγκος του αντιδραστήρα σταθερός.

3.6 Ισοζύγιο COD και απόδοση του συστήματος

Για να ελεγχθεί η λειτουργία του συστήματος είναι απαραίτητη η εφαρμογή ενός ισοζυγίου COD, ώστε η παραγωγή του μεθανίου να μπορεί να συγκριθεί με τη θεωρητική και να αξιολογηθεί η απόδοση του συστήματος.

Το ισοζύγιο του COD βασίστηκε στην μέθοδο των Giménez et al. (2012), κατά την οποία το COD που λαμβάνεται υπόψη στην παραγωγή του μεθανίου είναι αυτό που παρέμεινε διαθέσιμο στα μεθανογόνα βακτήρια. Υπολογίζεται το διαλυμένο CH₄ που χάνεται στην εκροή. Η απόδοση παραγωγής μεθανίου υπολογίζεται με βάση το υπολειπόμενο COD, το οποίο συμβολίζεται ως COD_{REM}.

Σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της μάζας το υπολειπόμενο COD υπολογίζεται με βάση την Σχέση (3.11).

$$COD_{REM} = COD_{INF} \times Q_{INF} - COD_W \times Q_W - COD_{EF} \times Q_{EF} \quad (3.11)$$

Όπου

- COD_{INF} το COD εισόδου
- Q_{INF} η παροχή εισόδου
- COD_W το COD της περίσσειας ιλύος
- Q_W η παροχή της περίσσειας ιλύος
- COD_{EF} το COD εξόδου
- Q_{EF} η παροχή εξόδου

Στην περίπτωση των αναερόβιων συστημάτων, όπου επεξεργάζονται αστικά λύματα με μεγάλη συγκέντρωση θεικών, παράγεται S⁻² ως τελικό προϊόν της αναερόβιας ζύμωσης και έχει σημαντική συγκέντρωση στην εκροή. Το σουλφίδιο θεωρείται ότι οξειδώνεται πλήρως σε θεικό ανιόν.

Στους αντιδραστήρες όπου οι συγκεντρώσεις των σουλφιδίων είναι υψηλές (περί τα 100 mg/L) απομειώνουν το διαθέσιμο COD για μεθανογένεση σύμφωνα με την σχέση (3.12):

$$COD_{RES-EF} = COD_{EF} - COD_{S^{2-}} \quad (3.12)$$

Συνεπώς, το διαθέσιμο COD που απομακρύνεται, απομειώνεται με βάση το COD εξόδου που έχει βρεθεί.

$$COD_{TREM} = COD_{INF} \times Q_{INF} - COD_W \times Q_W - COD_{RES-EF} \times Q_{EF} \quad (3.13)$$

Ο συντελεστής παραγωγής μεθανίου στο καθαρό νερό υπολογίζεται με βάση το νόμο του Henry (δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για αστικά απόβλητα):

$$Y_{Obs}^{CH_4} = \frac{V_{BG}^{CH_4}}{COD_{REM}}$$

Όπου

$V_{BG}^{CH_4}$ ο όγκος του παραγόμενου μεθανίου

Αντίστοιχα, ο συντελεστής παραγωγής του βιοαερίου υπολογίζεται με βάση την σχέση 3.14:

$$Y^{biogas} = \frac{V^{biogas}}{COD_{REM}} \quad (3.14)$$

Όπου

V^{biogas} ο όγκος του παραγόμενου βιοαερίου

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

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

$$COD_{REMA} = COD_{REM} - COD_{REM,SRB}$$

$$Y_{BM}^{CH_4} = \frac{V_{BG}^{CH_4}}{COD_{REMA}}$$

Σημαντική παράμετρος είναι και η φαινόμενη απόδοση του συστήματος είναι το μεθάνιο που διαλυτοποιείται και χάνεται στην εκροή. Για τον προσδιορισμό του διαλυτού μεθανίου μπορεί να πραγματοποιηθεί εβδομαδιαία μέτρησή του στην εκροή και η σύγκριση αυτού με τη συγκέντρωση κορεσμού του για τις επικρατούσες συνθήκες.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης κορεσμού του διαλυτού μεθανίου υπολογίζεται με βάση το νόμο του Henry για κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή πίεση $P=1$ atm και θερμοκρασία $T=33^\circ C$. Η σταθερά του Henry (k_H) εκτιμάται με την εξίσωση των Tchobanoglous et al. (2003) για την συγκέντρωση μεθανίου σε απιονισμένο νερό:

$$\log_{10} k_H = -\frac{675,74}{T(K)} + 6,88$$

Η παραγωγή του μεθανίου υπολογίζεται με βάση το νόμο του Henry όπως περιγράφεται από την σχέση (3.15):

$$X_{CH_4}^{\text{διαλυτό}} = \frac{P_g^{CH_4}}{k_H}$$

Όπου

$P_g^{CH_4}$ είναι η μερική πίεση του μεθανίου και είναι ίση με 0,175 atm
κ_H σταθερά εξάρτησης από την θερμοκρασία

Υστερα από τον προσδιορισμό του μεθανίου που χάνεται ως διαλυτό στην έξοδο, ο συντελεστής παραγωγής μεθανίου $Y_{BM}^{CH_4}$ μπορεί να διορθωθεί, αν στο ολικό παραγόμενο μεθάνιο προστεθεί και το διαλυτό. Πιο συγκεκριμένα:

$$CH_4^{παραγόμενο} = CH_4^{biogas} + CH_4^{εκροής}$$

Η απόδοση του συστήματος, ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD, υπολογίζεται σε όρους μάζας, με βάση την σχέση (3.15):

$$\varepsilon = \frac{COD_{in}(mg) - COD_{out}(mg)}{COD_{in}(mg)} \quad (3.15)$$

Όπου

ε είναι η απόδοση του συστήματος

COD_{in} είναι το άθροισμα των δόσεων γλυκόζης και λυμάτων που έχει εισαχθεί στο σύστημα σε χρονικό διάστημα ίσο με HRT (mg). Πιο συγκεκριμένα:

$$COD_{in}(mg) = (COD_{λυμάτων}(mg) + COD_{οξικού}(mg)) \times HRT$$

COD_{out} είναι ο μέσος όρος του διαλυτού COD όπως έχει μετρηθεί για χρονικό διάστημα HRT (mg). Πιο συγκεκριμένα:

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

4 Αποτελέσματα-Συζήτηση

4.1 Εκκίνηση συστήματος

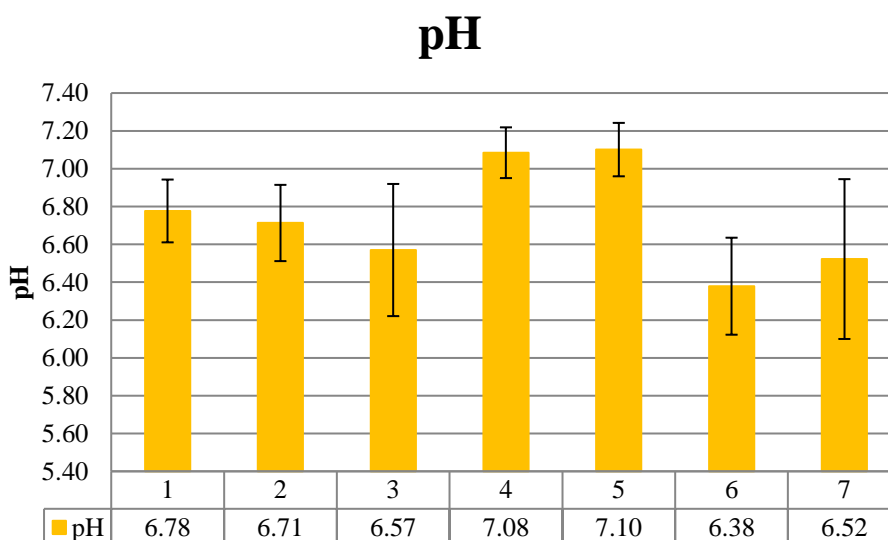
Την πρώτη περίοδο λειτουργίας του συστήματος, που χαρακτηρίζεται ως περίοδος εκκίνησης, οι παράμετροι που μετρήθηκαν είναι το pH, η θερμοκρασία, το διαλυτό COD, τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά και το παραγόμενο βιοαέριο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως οι μέσες τιμές των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Με βάση το εισερχόμενο και το COD που απομακρύνθηκε, προσδιορίστηκε η απόδοση του συστήματος, ενώ έγινε σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών αντιδραστήρων.

4.1.1 pH και θερμοκρασία

Το pH αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους λειτουργίας του συστήματος, καθώς οι αντιδραστήρες έπρεπε να λειτουργούν σε ουδέτερο pH, δηλαδή εντός του εύρους 6,8-8.

Κατά την περίοδο εκκίνησης, το pH του συστήματος είχε τις παρακάτω τιμές:



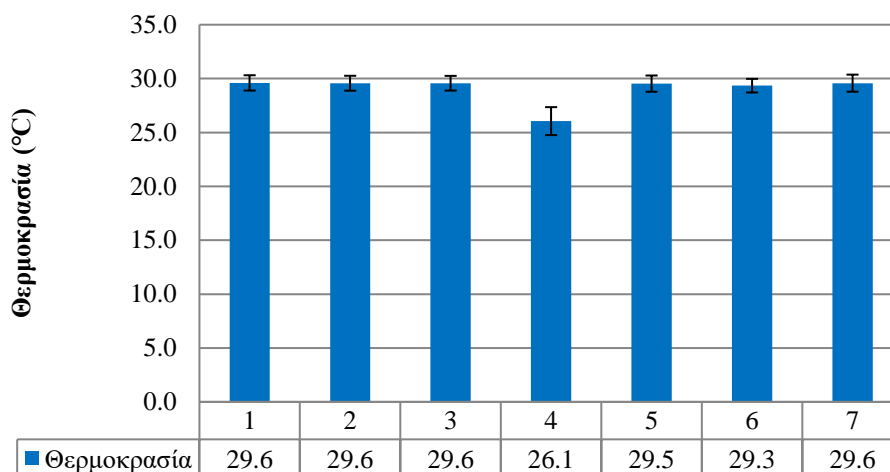
Διάγραμμα 4.1 Μέση τιμή pH κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Αναλυτικότερα:

- Το pH των αντιδραστήρων, με εξαίρεση τους 3,6 και 7, είχε το κατώτερο όριο ή ελαφρώς χαμηλότερη τιμή από το επιθυμητό εύρος, δηλαδή κοντά στο 6,8.
- Για τους αντιδραστήρες 3 και 7 το pH κυμάνθηκε περί το 6,5, καθώς ο προστιθέμενος σίδηρος προκαλούσε όξυνση του ανάμικτου υγρού.
- Ο αντιδραστήρας 6 εμφάνισε την χαμηλότερη τιμή pH του συστήματος, καθώς ως αναχαιτιστικό παραγωγής μεθανίου, επιφέρει μειωμένη απομάκρυνση οργανικού φορτίου και αυξημένη παραγωγή VFAs, συγκριτικά με τους υπόλοιπους αντιδραστήρες. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την πτώση του pH.
- Κατά την διάρκεια της περιόδου εκκίνησης του συστήματος, το pH παρέμεινε χαμηλό επειδή δεν έγινε προσθήκη ανθρακικού νατρίου, κατά την τροφοδοσία.

Σε ό,τι έχει να κάνει με την θερμοκρασία, οι μέσες τιμές όλων των αντιδραστήρων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.2:

Θερμοκρασία (°C)



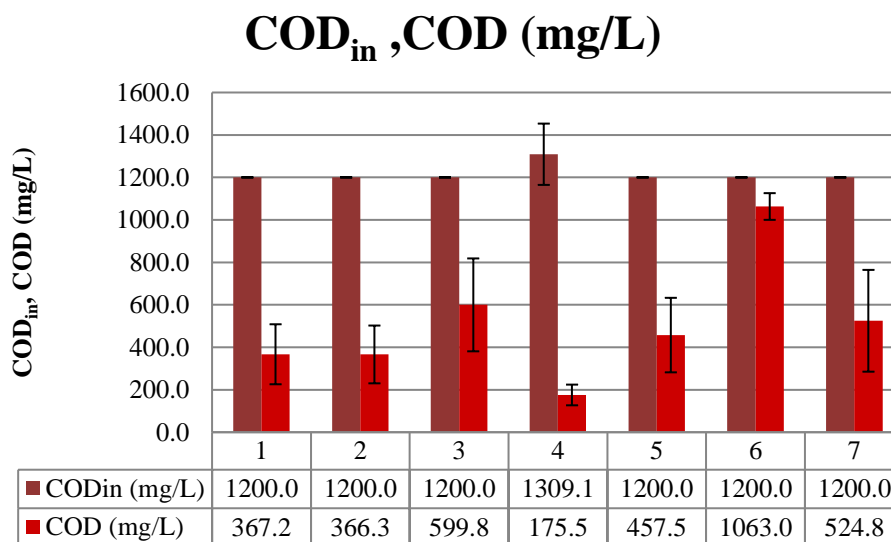
Διάγραμμα 4.2 Μέση θερμοκρασία κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Όσον αφορά την μέση θερμοκρασία, ήταν σταθερή για όλους τους αντιδραστήρες με εξαίρεση τον 4^ο που ήταν χαμηλότερη. Αυτό συνέβη γιατί ο αντιδραστήρας 4 είχε διαφορετική περίοδο εκκίνησης και πιο συγκεκριμένα ενάμιση μήνα μετά, όπου η θερμοκρασία περιβάλλοντος ήταν χαμηλότερη. Οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις είναι αρκετά μικρές λόγω της σταθερότητας της παραμέτρου την πρώτη περίοδο.

4.1.2 Διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Μία ακόμα βασική παράμετρος για την απόδοση και την λειτουργία του συστήματος ήταν το διαλυτό COD. Με βάση αυτό υπολογιζόταν η απόδοση του συστήματος και το ισοζύγιο, ώστε να προσδιοριστεί η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.

Οι μέσες τιμές του διαλυτού COD στην έξοδο και του ολικού εισερχόμενου COD των αντιδραστήρων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.3:



Διάγραμμα 4.3 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD και διαλυτού COD κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

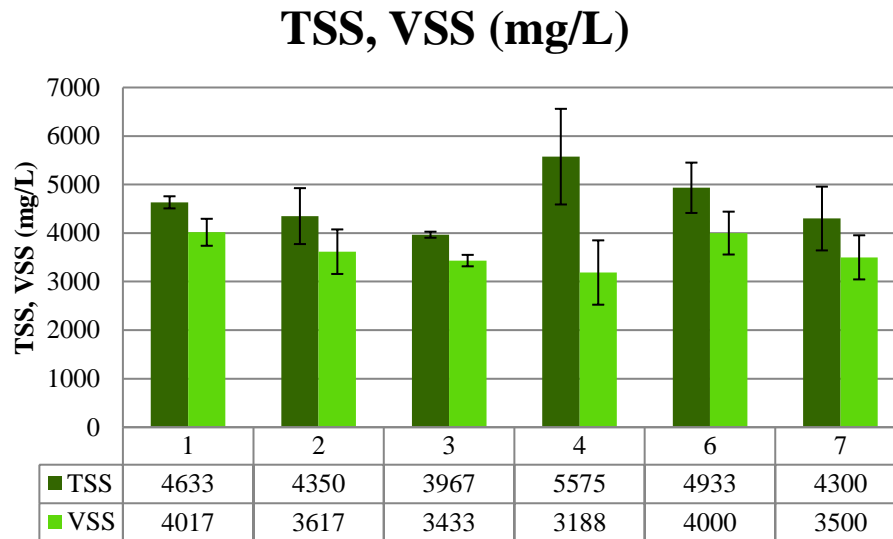
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής:

- Το εισερχόμενο, ολικό οργανικό φορτίο για όλους τους αντιδραστήρες ήταν σταθερό κατά την περίοδο εκκίνησης του συστήματος.
- Κατά την περίοδο εκκίνησης το διαλυτό COD σε όλους τους αντιδραστήρες, με εξαίρεση τους 4 και 6, κυμάνθηκε μεταξύ 360-600 mg/L, με τις χαμηλότερες τιμές να εμφανίζονται στον αντιδραστήρα ελέγχου και στον 2^ο, με τον θειικό σίδηρο σε συγκέντρωση 8 mg/L. Αυτό υποδεικνύει την αποτελεσματική απομάκρυνση του COD στους δύο συγκεκριμένους αντιδραστήρες.
- Ο αντιδραστήρας 6 εμφάνισε την μεγαλύτερη συγκέντρωση οργανικού φορτίου στην έξοδο του, εξαιτίας του περιορισμού παραγωγής μεθανίου. Η οργανική ύλη δε μπορεί να καταναλωθεί από τους μεθανογόνους, καθώς αναστέλλεται η λειτουργία τους.
- Η χαμηλότερη συγκέντρωση διαλυτού COD παρουσιάστηκε στον αντιδραστήρα 4, με ZVI σε συγκέντρωση 1,5 g/L. Αυτό υποδεικνύει την καλή λειτουργία του όσον αφορά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου για αυτή την περίοδο.

4.1.3 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS)

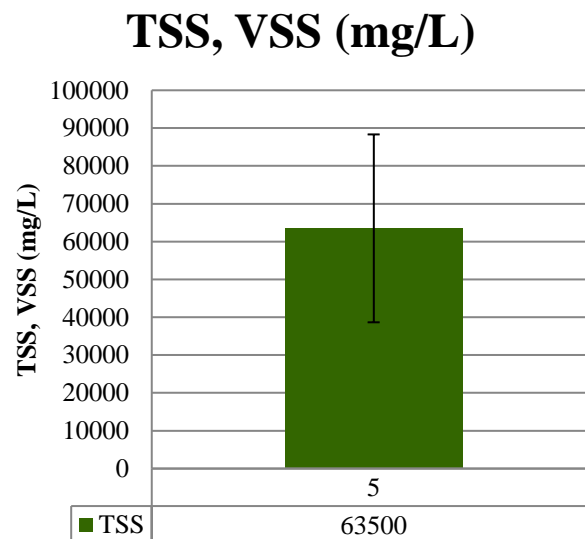
Αρχικά, έγινε εμβολιασμός βιομάζας στους αντιδραστήρες από τον αντιδραστήρα AnMBR, της οποίας η συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών ήταν ίση με 6 g/L, ενώ η συγκέντρωση των VSS περί τα 5,1 g/L.

Κατά την περίοδο εκκίνησης, οι μέσες τιμές των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών εμφανίζονται στα Διαγράμματα 4.4 και 4.5:



Διάγραμμα 4.4 Μέση συγκέντρωση TSS, VSS κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας (α)

Αντίστοιχα, για τον αντιδραστήρα 5 η συγκέντρωση των TSS είχε την παρακάτω τιμή.



Διάγραμμα 4.5 Μέση συγκέντρωση TSS κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας (β)

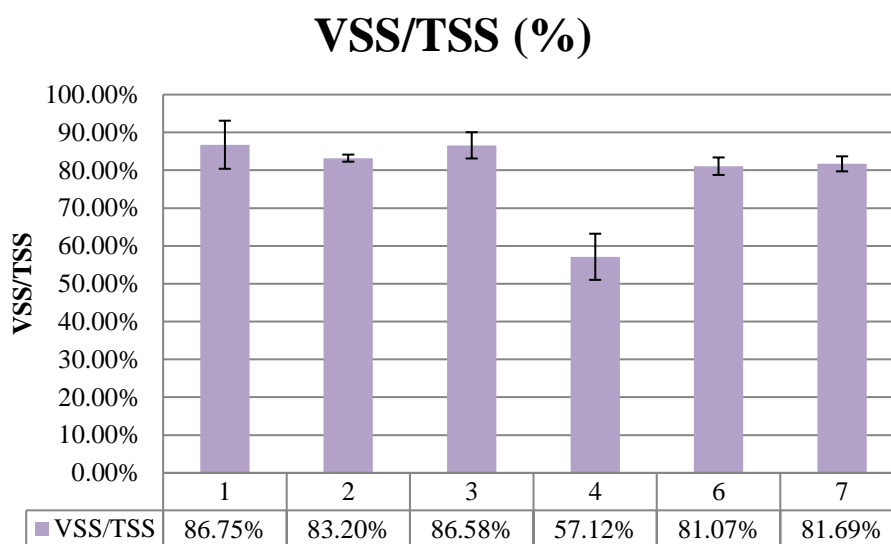
Με βάση τις συγκεντρώσεις αυτές συμπεραίνονται τα εξής:

- Η μέση συγκέντρωση όλων των αντιδραστήρων, πλην των 4 και 5 με τον ZVI, ήταν ίδια και κυμάνθηκε μεταξύ 4000-5000 mg/L. Οι τιμές αυτές ήταν ελαφρώς χαμηλότερες από

την αρχική συγκέντρωση, εξαιτίας της αφαίρεσης ανάμικτου υγρού για την διατήρηση του SRT.

- Η συγκέντρωση των στερεών στον αντιδραστήρα 4 ήταν ελαφρώς υψηλότερη από των υπολοίπων. Αυτό συνέβη γιατί περιείχε μη διασπάσιμη σκόνη ZVI, που είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών.
- Αντίστοιχα, ο αντιδραστήρας 5 παρουσίασε συγκέντρωση TSS μια τάξη υψηλότερη συγκριτικά με τους υπόλοιπους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, κατά την εκκίνηση του, προστέθηκε μεγάλη ποσότητα σκόνης ZVI ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση ίση με 15 g/L.
- Η συγκέντρωση των οργανικών στερεών για όλους τους αντιδραστήρες, πλην του 4 και 5, κυμαίνεται μεταξύ 3500-4000 mg/L, γεγονός που εκφράζει παρόμοια ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών μεταξύ αυτών.
- Ο αντιδραστήρας 4 έχει την μικρότερη συγκέντρωση πτητικών στερεών εξαιτίας της ανόργανης σκόνης στοιχειακού σιδήρου. Παράλληλα, η συγκέντρωση των VSS για τον αντιδραστήρα 5 δεν δύναται να προσδιορισθεί λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης σιδήρου.

Όσον αφορά τον λόγο VSS/TSS, οι μέσες τιμές παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.6:

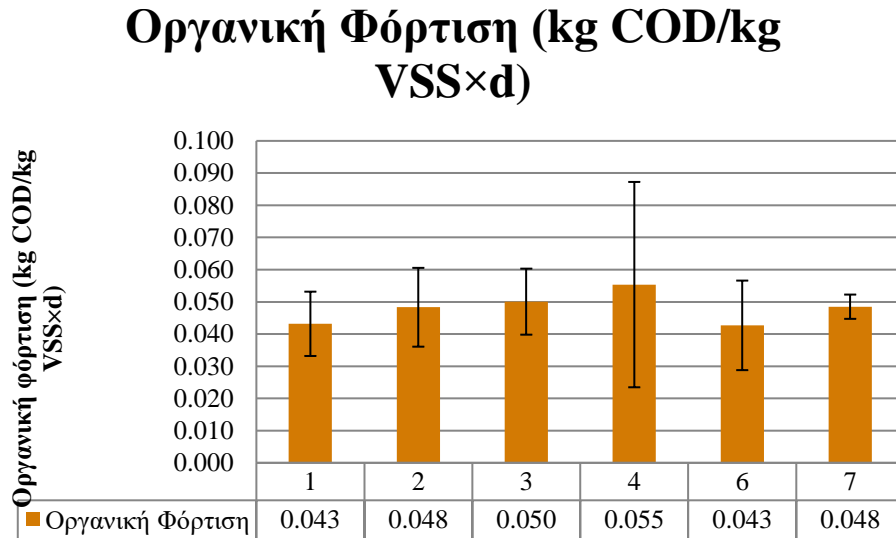


Διάγραμμα 4.6 Μέσος λόγος VSS/TSS κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως ο λόγος των πτητικών προς τα ολικά στερεά για τους αντιδραστήρες που δεν περιέχουν ZVI είναι σχεδόν ίδιος και σταθερός, κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας, αφού η τυπική απόκλιση των μετρήσεων είναι μικρή. Παράλληλα, για τον 4^ο χωνευτή ο λόγος αυτός είναι ίσος περίπου με 60%, γεγονός που οφείλεται στην παρουσία σκόνης Fe⁰ η οποία δεν διασπάται. Τέλος, ο λόγος VSS/TSS, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δεν δύναται να προσδιορισθεί.

4.1.4 Οργανική φόρτιση

Η οργανική φόρτιση του συστήματος την πρώτη περίοδο λειτουργίας για όλους τους αντιδραστήρες αναμένεται να είναι περίπου σταθερή, λόγω της σταθερής τιμής της εισερχόμενης οργανικής ύλης. Οι τιμές παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.7:



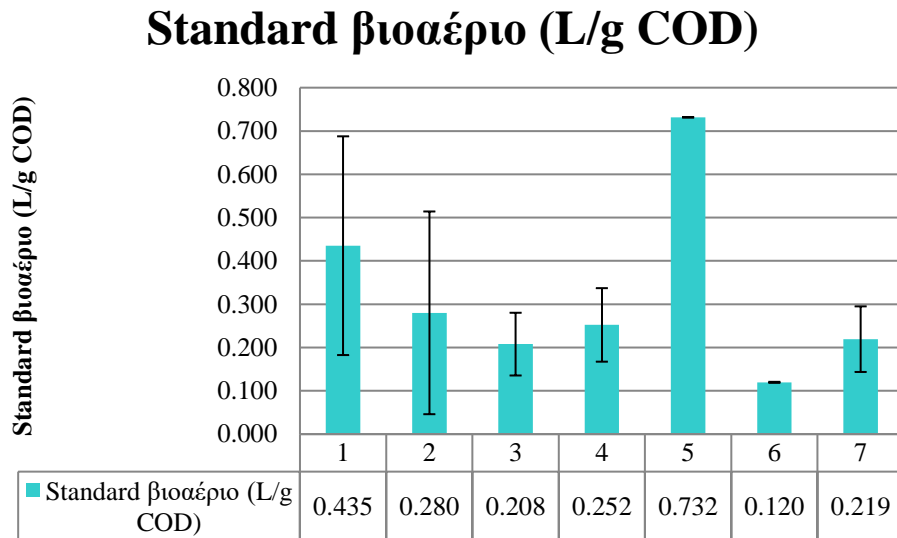
Διάγραμμα 4.7 Μέση οργανική φόρτιση κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει πως όλοι οι αντιδραστήρες, κατά την περίοδο εκκίνησης είχαν την ίδια οργανική φόρτιση εξαιτίας του ίδιου φορτίου εισόδου (προεπεξεργασμένα λύματα και γλυκόζη). Τα λύματα που τροφοδοτούνταν σε αυτή την περίοδο ήταν χαμηλής οργανικής φόρτισης και η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου έχει άμεση σχέση με αυτή την τιμή.

Στην περίπτωση του αντιδραστήρα 5, τα πτητικά αιωρούμενα στερεά δεν προσδιορίστηκαν, όπως αναφέρεται και παραπάνω, και για αυτό το λόγο δεν δύναται να υπολογισθεί η οργανική φόρτισή του.

4.1.5 Βιοαέριο

Στην περίοδο εκκίνησης, μετρήθηκε το παραγόμενο βιοαέριο και ανάχθηκε σε πρότυπες συνθήκες, ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα. Στο Διάγραμμα 4.8 εμφανίζονται οι μέσες τιμές αυτών.



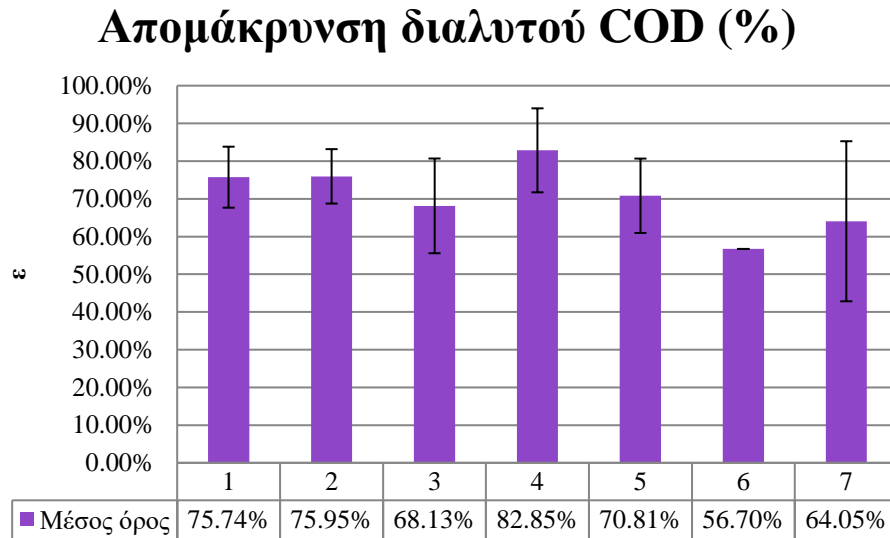
Διάγραμμα 4.8 Μέση τιμή standard παραγωγής βιοαερίου κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Πιο αναλυτικά:

- Η μέση παραγωγή βιοαερίου για όλους τους αντιδραστήρες, πλην του 5^{ου}, είναι μικρότερη από την θεωρητική τιμή που είναι ίση με 0,5-0,7 L/g COD. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το σύστημα δεν έχει μπει σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας και δεν έχουν αναπτυχθεί πλήρως οι μικροοργανισμοί.
- Την καλύτερη απόδοση παρουσιάζει ο 5^{ος} αντιδραστήρας, του οποίου η τιμή είναι ίση με την μέγιστη θεωρητική. Παρόλα αυτά, δεν θεωρείται αντιπροσωπευτικό το αποτέλεσμα, αφού είναι μόνο μία τιμή διαθέσιμη για την εξαγωγή συμπερασμάτων (η τυπική απόκλιση είναι ίση με 0).
- Την χαμηλότερη απόδοση έχει ο αντιδραστήρας 6, καθώς περιείχε αναχαιτιστικό μεθανογόνων, και συνεπώς μικρότερη ποσότητα παραγόμενου βιοαερίου. Παράλληλα, δεν απομακρυνόταν μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης για τον ίδιο λόγο.

4.1.6 Απόδοση συστήματος

Η απόδοση του συστήματος μετρήθηκε σε όρους διαλυτού COD, δηλαδή την ποσότητα που απομάκρυνε το σύστημα κατά την επεξεργασία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.9:



Διάγραμμα 4.9 Μέση απομάκρυνση διαλυτού COD κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας

Αναλυτικότερα:

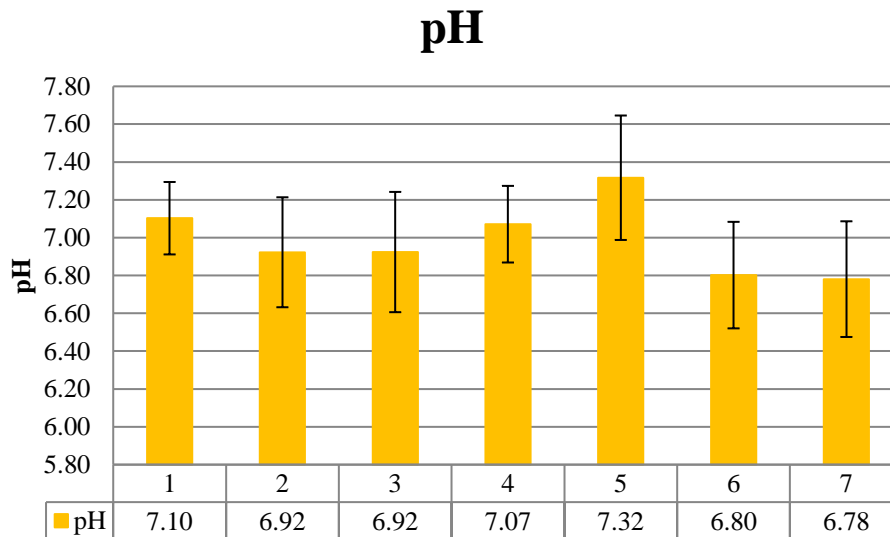
- Όλοι οι αντιδραστήρες παρουσίασαν χαμηλότερη απόδοση από ένα τυπικό σύστημα AnMBR (ενδεικτικά 90%). Παρόλα αυτά, επειδή πρόκειται για batch πειράματα είναι αναμενόμενο να προκύψουν χαμηλότερες τιμές. Παράλληλα, οι μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί κατά την περίοδο εκκίνησης, όπου δεν έχουν δημιουργηθεί σταθερές συνθήκες στο σύστημα.
- Την χαμηλότερη απόδοση έχει ο αντιδραστήρας 6, καθώς δεν απομάκρυνε μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης, λόγω της παρουσίας του BES. Όμως, το αποτέλεσμα δεν είναι αντιπροσωπευτικό αφού η τυπική απόκλιση είναι μηδέν (μία διαθέσιμη μέτρηση).

4.2 Δεύτερη περίοδος λειτουργίας

Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν το pH, η θερμοκρασία, το διαλυτό COD στην έξοδο, τα VFAs, τα TSS και VSS, τα θειούχα, η συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου και το βιοαέριο. Σημειώνεται πως τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως οι μέσες τιμές των εργαστηριακών μετρήσεων.

4.2.1 pH και θερμοκρασία

Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας το pH εντός των αντιδραστήρων κυμάνθηκε ως εξής:



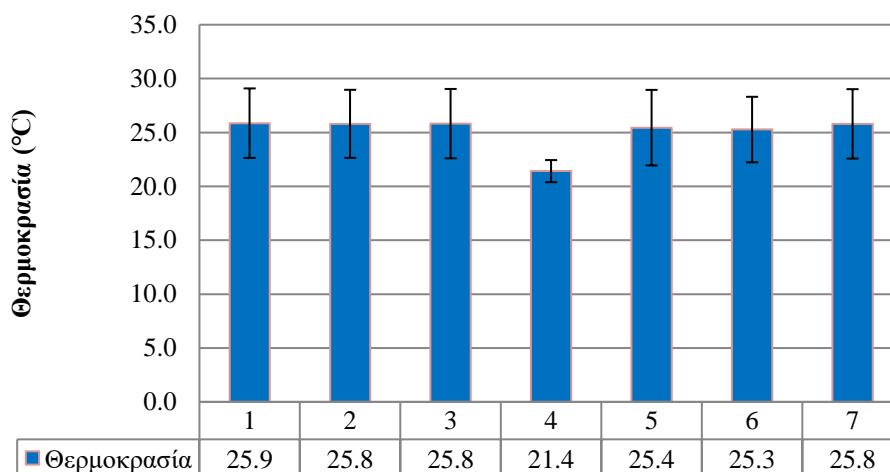
Διάγραμμα 4.10 Μέση τιμή pH κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Το pH όλων των αντιδραστήρων, κατά την διάρκεια των πειραμάτων, βρισκόταν εντός των επιθυμητών ορίων, με εξαίρεση τον αντιδραστήρα 6 και 7 που είναι κοντά στο κατώτερο όριο.
- Κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας, όλοι οι αντιδραστήρες, με εξαίρεση τους 6 και 7, δεν τροφοδοτήθηκαν με ανθρακικό νάτριο καθώς το pH κατά την τροφοδοσία ήταν εντός του επιθυμητού εύρους.
- Οι αντιδραστήρες 6 και 7 παρουσίασαν κάποιες φορές, ελαφρώς χαμηλότερο pH από το επιθυμητό, και για αυτό το λόγο γινόταν προσθήκη αλκαλικότητας. Στην περίπτωση του αντιδραστήρα 6, το χαμηλό pH οφειλόταν στην παρουσία αναχαιτιστικού της μεθανογένεσης και στην συσσώρευση VFAs. Αντίστοιχα, για τον αντιδραστήρα 7, που περιείχε FeCl_3 , το pH ήταν μειωμένο, καθώς η προσθήκη του προκαλεί άμεση όξυνση.
- Η μεγαλύτερη τιμή pH εμφανίστηκε στον αντιδραστήρα με συγκέντρωση ZVI ίση με 15 g/L, καθώς ο στοιχειακός σίδηρος απελευθερώνει υδροξύλια, που αυξάνουν το pH του ανάμικτου υγρού.

Σε ό,τι έχει να κάνει με την θερμοκρασία του συστήματος, τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.11:

Θερμοκρασία (°C)



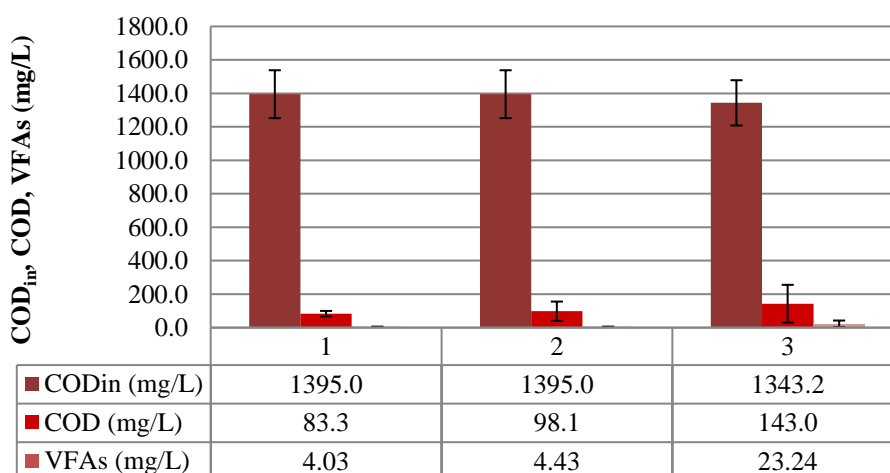
Διάγραμμα 4.11 Μέση θερμοκρασία κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Τελικώς, η θερμοκρασία όλων των αντιδραστήρων κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας, κυμάνθηκε στο ίδιο επίπεδο. Εξαιρέση αποτελεί ο αντιδραστήρας 4, ο οποίος είχε μικρότερης διάρκειας Β' περίοδο (περίοδος σταθερής λειτουργίας) από τους υπόλοιπους (όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3) και σε διαφορετική χρονική περίοδο.

4.2.2 Διαλυτό χημικός απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

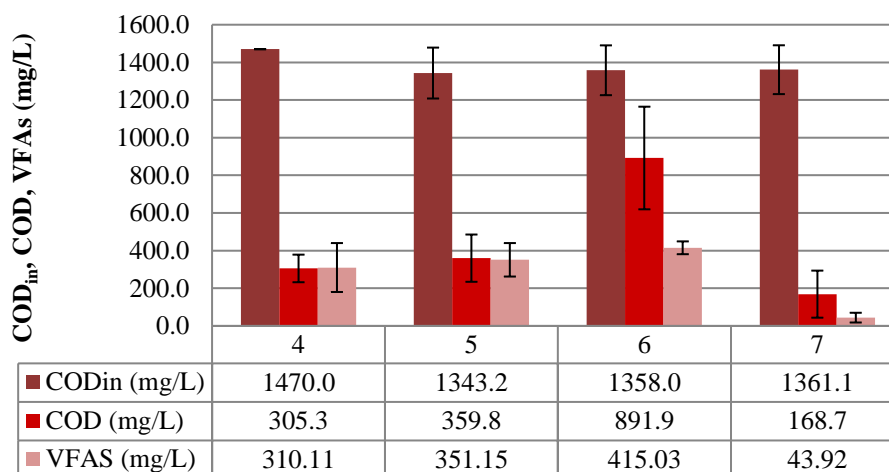
Ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων του ολικού εισερχόμενου COD, του διαλυτού COD στην έξοδο και των πτητικών λιπαρών οξέων στην έξοδο παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 4.12 και 4.13.

COD_{in}, COD, VFAs (mg/L)



Διάγραμμα 4.12 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD, διαλυτού COD και VFAs (σε όρους COD) κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (α)

COD_{in}, COD, VFAs (mg/L)

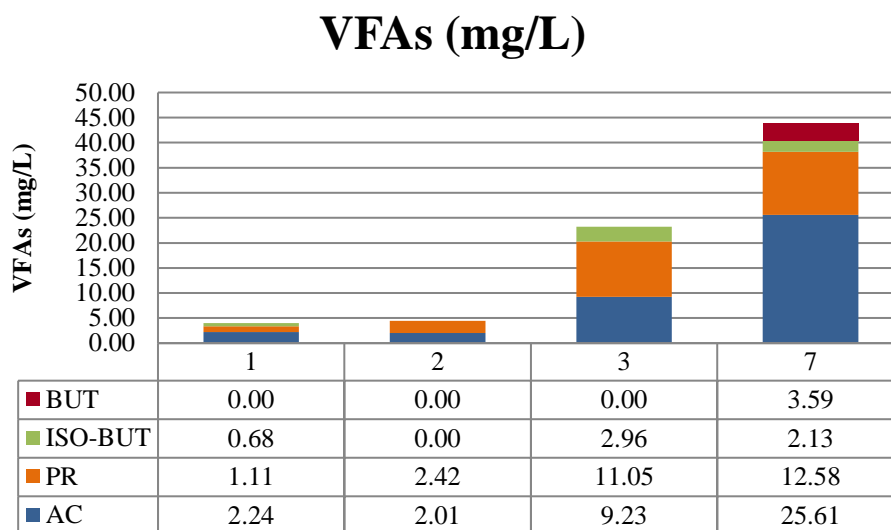


Διάγραμμα 4.13 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD, διαλυτού COD και VFAs (σε όρους COD) κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (β)

- Το ολικό εισερχόμενο οργανικό φορτίο σε όλους τους αντιδραστήρες ήταν περίπου σταθερό σε όλη την διάρκεια της δεύτερης περιόδου λειτουργίας, ενώ κυμάνθηκε εντός του εύρους 1340-1470 mg/L.
- Το διαλυτό COD για τους αντιδραστήρες 1,2,3 και 7 κυμάνθηκε στις ίδιες περίπου τιμές, μεταξύ 80-170 mg/L. Αυτό υποδεικνύει την αποτελεσματική λειτουργία τους όσον αφορά την απομάκρυνση του διαλυτού COD.
- Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλυτής οργανικής ύλης εμφάνισε ο αντιδραστήρας 6, κάτι που ήταν αναμενόμενο, εξαιτίας της παρουσίας του BES. Παράλληλα, είχε και την μεγαλύτερη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων για τον ίδιο λόγο.
- Στους αντιδραστήρες που περιέχουν ZVI εμφανίζεται συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ισορροπία μεταξύ της παραγωγής και της κατανάλωσης τους από τα μεθανογόνα βακτήρια.

4.2.3 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

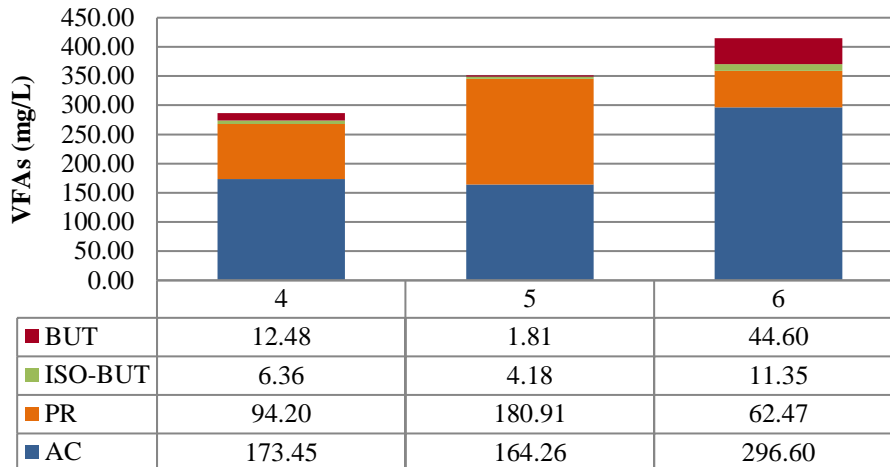
Η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων ανάγεται σε όρους COD (Διάγραμμα 4.14)



Διάγραμμα 4.14 Μέση τιμή σύνθεσης VFAs κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας (α)

- Οι αντιδραστήρες 1,2,3 και 7 παρουσίασαν τις μικρότερες συγκεντρώσεις σε πτητικά λιπαρά οξέα, καθώς όπως εμφανίζεται και παραπάνω, είχαν και τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις διαλυτού COD.
- Στον αντιδραστήρα που περιείχε τριχλωριούχο σίδηρο εμφανίζεται να υπάρχει βουτυρικό οξύ, το οποίο συμβάλλει στην παραγωγή υδρογόνου μέσω σκοτεινής ζύμωσης, ενώ οι υπόλοιποι περιέχουν κατά βάση οξικό και προπιονικό οξύ.
- Την χαμηλότερη συγκέντρωση σε VFAs έχει ο αντιδραστήρας 1, που δεν περιείχε κάποιο πρόσθετο.
- Οι αντιδραστήρες που περιείχαν θειικό σίδηρο εμφάνισαν μεγαλύτερη συγκέντρωση προπιονικού οξέος συγκριτικά με τα υπόλοιπα, το οποίο δεν συνδέεται άμεσα με την παραγωγή H₂.

VFAs (mg/L)

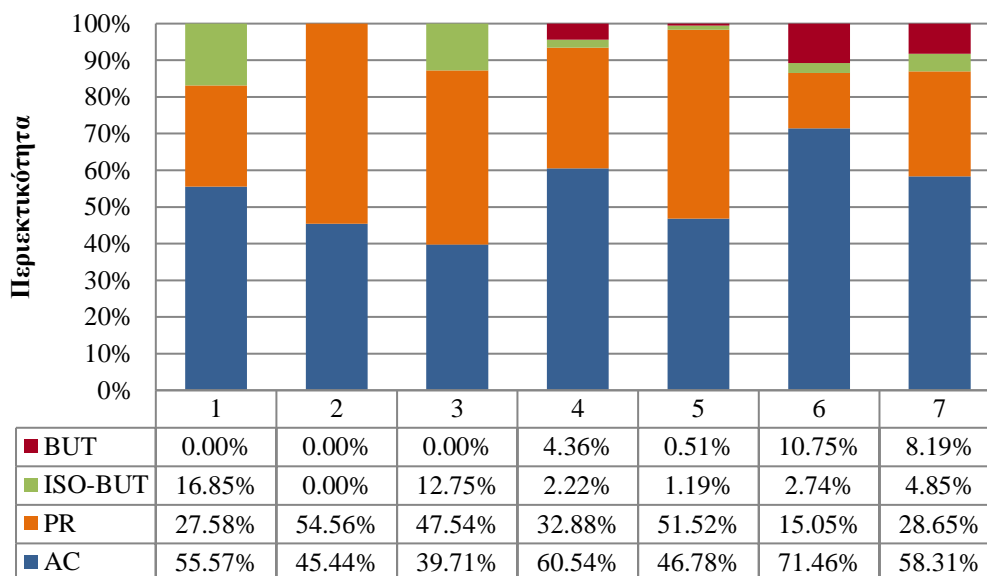


Διάγραμμα 4.15 Μέση τιμή σύνθεσης VFAs κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας (β)

- Τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε πτητικά λιπαρά οξέα εμφάνισαν οι αντιδραστήρες που περιείχαν ZVI και BES, οι οποίοι εμφάνισαν και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυτού COD.
- Ο αντιδραστήρας 6 εμφάνισε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε οξικό και βουτυρικό οξύ που υποδεικνύει την πιθανή παραγωγή υδρογόνου.

Όσον αφορά το ποσοστό που καταλαμβάνει κάθε οξύ στο σύνολο των πτητικών λιπαρών οξέων, τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο Διάγραμμα 4.16.

Περιεκτικότητα VFAs (%)



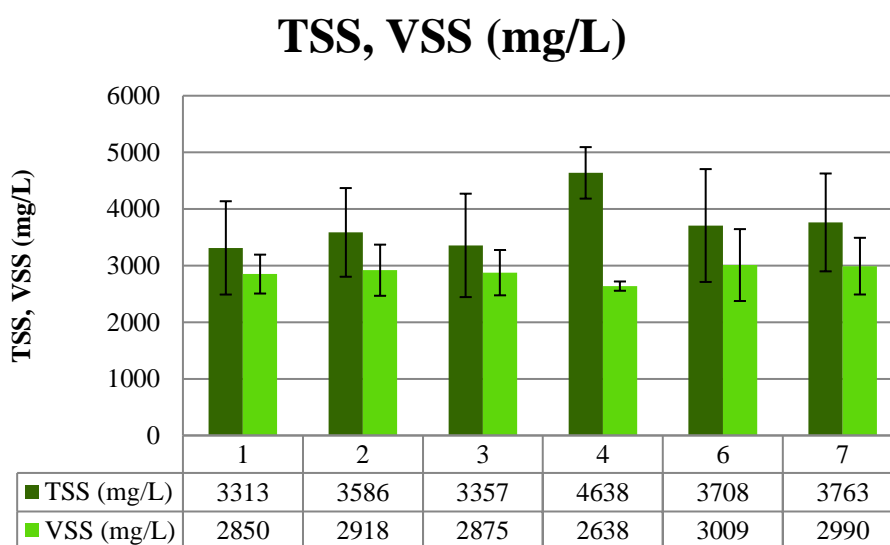
Διάγραμμα 4.16 Μέση περιεκτικότητα (%) των VFAs κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να συναχθεί ότι:

- Οι αντιδραστήρες που περιέχουν θειικό σίδηρο και ο αντιδραστήρας 5 έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε προπιονικό οξύ.
- Όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία, το οξικό και το βουτυρικό οξύ ευνοούν στην παραγωγή υδρογόνου. Οι αντιδραστήρες 4, 6 και 7 εμφανίζουν υψηλά ποσοστά περιεκτικότητας στα δύο παραπάνω οξέα, και κυρίως οξικού οξέος. Αυτό πιθανώς να ευνοήσει την παραγωγή H_2 .
- Παρατηρείται πως ο θειικός σίδηρος δεν συνέβαλλε στην παραγωγή βουτυρικού οξέος, ενώ ευνόησε την παραγωγή προπιονικού οξέος, ενώ η προσθήκη αναστολέα μεθανογένεσης περιορίσε την παραγωγή προπιονικού οξέος και ευνόησε την παραγωγή βουτυρικού.

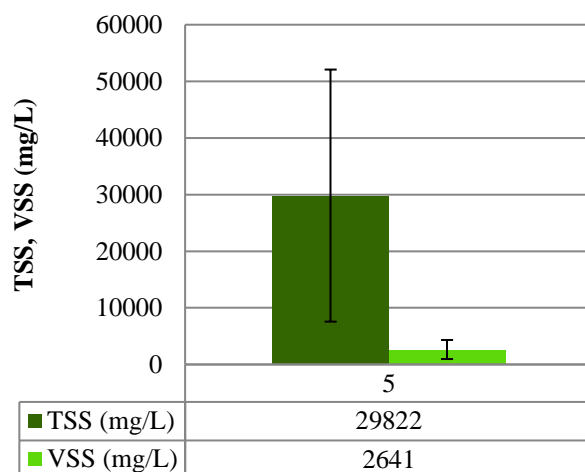
4.2.4 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS)

Τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά του συστήματος παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.17 και 4.18:



Διάγραμμα 4.17 Μέση συγκέντρωση TSS, VSS κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (α)

TSS, VSS (mg/L)



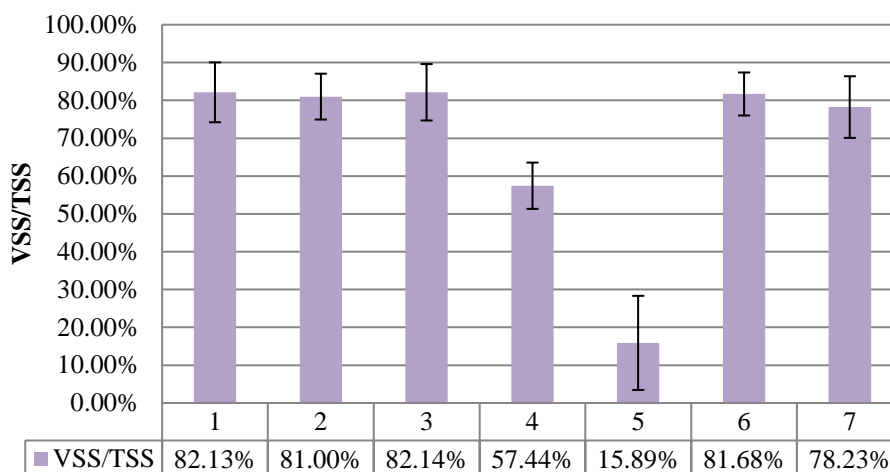
Διάγραμμα 4.18 Μέση συγκέντρωση TSS, VSS κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (β)

Πιο συγκεκριμένα:

- Όλοι οι αντιδραστήρες, με εξαίρεση αυτούς με ZVI, παρουσίασαν όμοια μέση συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών, μεταξύ 3300-3800 mg/L.
- Αντίστοιχα, τα VSS για τους ίδιους αντιδραστήρες ήταν ίδια, εντός του εύρους 2800-3000 mg/L, κάτι που υποδεικνύει αρκετά παρόμοια συμπεριφορά των αντιδραστήρων όσον αφορά την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
- Ο αντιδραστήρας 4 παρουσίασε αυξημένη συγκέντρωση ολικών στερεών, η οποία οφείλεται στην παρουσία του ZVI σε σκόνη, που δεν διασπάται. Παράλληλα, τα πτητικά στερεά είναι ελαφρώς χαμηλότερα από τις αντίστοιχες τιμές των υπόλοιπων αντιδραστήρων.
- Αντίστοιχα, ο αντιδραστήρας 5 είχε μία τάξη υψηλότερη συγκέντρωση TSS σε σχέση με τους υπόλοιπους εξαιτίας της παρουσίας των σωματιδίων στοιχειακού σιδήρου.

Ο λόγος VSS/TSS για κάθε αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.19:

VSS/TSS (%)

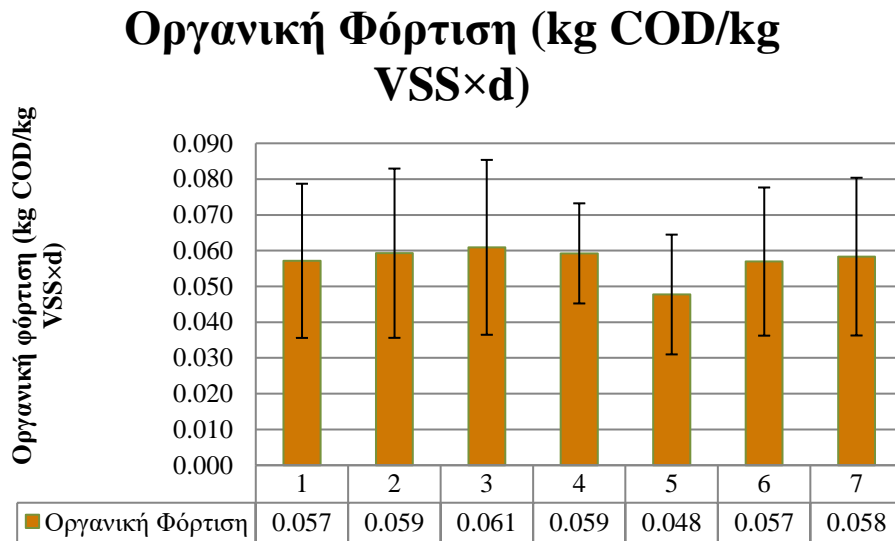


Διάγραμμα 4.19 Μέσος λόγος VSS/TSS κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Όσον αφορά τον λόγο VSS/TSS, όλοι οι αντιδραστήρες πλην αυτών με το ZVI, ήταν ίσος περίπου με 80%. Αντίστοιχα, οι αντιδραστήρες 4 και 5 εμφάνισαν μειωμένους λόγους, εξαιτίας της προσθήκης μη διασπάσιμου σιδήρου. Τέλος, ο αντιδραστήρας 5 έχει αυξημένη τυπική απόκλιση, επειδή στην αρχή της δεύτερης περιόδου δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των VSS, και συνεπώς οι διαθέσιμες τιμές ήταν λιγότερες σε αριθμό και με μεγαλύτερη απόκλιση απόκλιση μεταξύ τους.

4.2.5 Οργανική Φόρτιση

Η μέση οργανική φόρτιση των αντιδραστήρων κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας παρουσιάζεται στο παρακάτω Διάγραμμα 4.20:

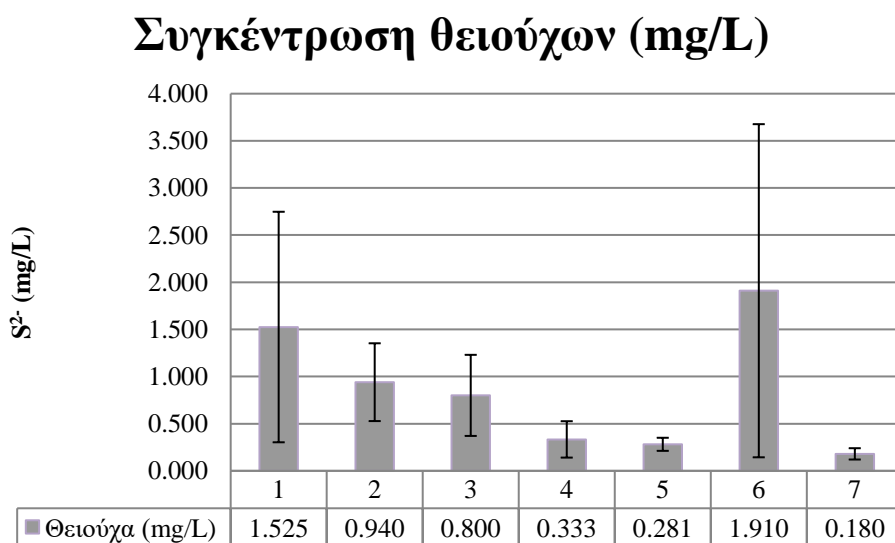


Διάγραμμα 4.20 Μέση οργανική φόρτιση κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η οργανική φόρτιση όλων των αντιδραστήρων ήταν περίπου ίδια. Αυτό εκφράζει την ποσότητα του οργανικού φορτίου που είχαν τα λύματα τροφοδοσίας και την ομοιότητα στην ανάπτυξη των VSS (όπως αναφέρθηκε παραπάνω).

4.2.6 Θειούχα

Η μέτρηση των θειούχων έγινε με σκοπό τον προσδιορισμό του βαθμού δέσμευσης των θειούχων από το σίδηρο στους αντιδραστήρες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.21.



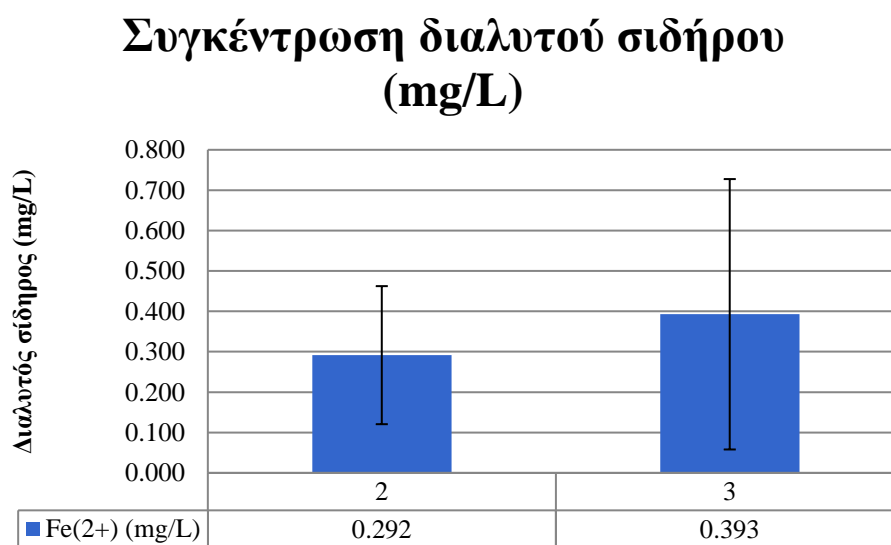
Διάγραμμα 4.21 Μέση συγκέντρωση θειούχων κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Από τα παραπάνω συμπεραίνονται τα εξής:

- Οι αντιδραστήρες 1 και 6, που δεν περιείχαν σίδηρο, εμφάνισαν μεγαλύτερη συγκέντρωση θειούχων.
- Οι αντιδραστήρες 2 και 3, οι οποίοι περιείχαν θειικό σίδηρο σε συγκέντρωση 8 και 15 mg/L αντίστοιχα, παρουσίασαν ελαφρώς χαμηλότερες συγκεντρώσεις θειούχων. Αυτό σημαίνει πως ο σίδηρος δέσμευε, ως ένα βαθμό τα θειούχα.
- Οι αντιδραστήρες 4, 5 και 7, που είχαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου, είχαν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις θειούχων, μέχρι και μιας τάξης μεγέθους από αυτούς χωρίς σίδηρο. Αυτό σημαίνει ότι τα θειούχα δεσμεύονταν από τον σίδηρο και κατακρημνίζονταν, ως ένα μεγάλο βαθμό.
- Η μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίστηκε στον 6^ο αντιδραστήρα, καθώς το sulfonate τμήμα του BES συμβάλλει στην ανάπτυξη οξικού και θειούχων, όπως περιγράφεται στην βιβλιογραφία.

4.2.7 Διαλυτός Σίδηρος

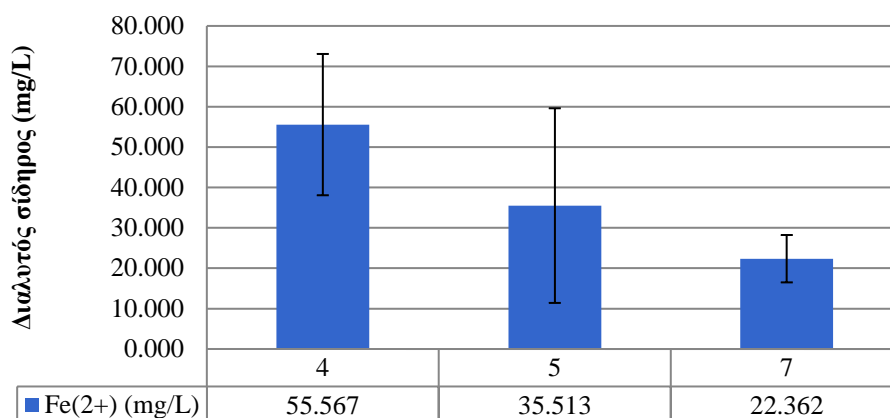
Ο διαλυτός δισθενής σίδηρος προσδιοριζόταν με σκοπό να βρεθεί ο βαθμός αναγωγής του Fe⁰ σε δισθενή και αντίστοιχα του τρισθενή σε δισθενή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων εμφανίζονται στα Διαγράμματα 4.22 και 4.23:



Διάγραμμα 4.22 Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (α)

Οι αντιδραστήρες 2 και 3 περιείχαν FeSO₄ σε συγκεντρώσεις 8 και 15 mg/L, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.22, η συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου του 3^{ου} είναι σχεδόν η διπλάσια συγκριτικά με τον 2^ο. Αυτό δείχνει πως και οι δύο έχουν όμοια συμπεριφορά, όσον αφορά την αναγωγή του προστιθέμενου σιδήρου.

Συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου (mg/L)

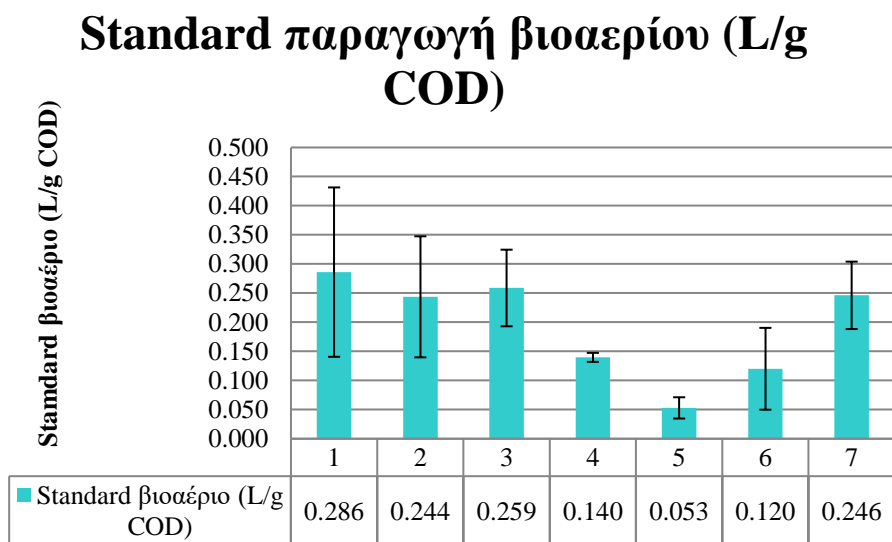


Διάγραμμα 4.23 Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας (β)

Οι αντιδραστήρες 4 και 5, που περιέχουν ZVI, εμφάνισαν την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε διασθενή σίδηρο. Ο αντιδραστήρας 4 είχε την μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλυτού Fe^{2+} , παρότι είχε μικρότερη συγκέντρωση από τον 5°. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η προσθήκη σιδήρου σε αυτόν πραγματοποιήθηκε 2 φορές στην διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων (οι οποίες ήταν στην αρχή και στην μέση της Α' περιόδου) ενώ στον 5 μία φορά (κατά την εκκίνησή του). Η αναγωγή του ZVI φαίνεται να είναι αποτελεσματικότερη σε μικρότερες συγκεντρώσεις, για την δεδομένη οργανική φόρτιση.

4.2.8 Βιοαέριο

Η παραγωγή του βιοαερίου είναι ένας από τους σημαντικότερους δείκτες που υποδεικνύουν την καλή λειτουργία ενός αντιδραστήρα. Για την αποτελεσματικότητα του εκάστοτε χωνευτή, υπολογίστηκε η ποσότητα COD που απομακρύνθηκε από αυτόν και προσδιορίστηκε η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου για χρόνο HRT.



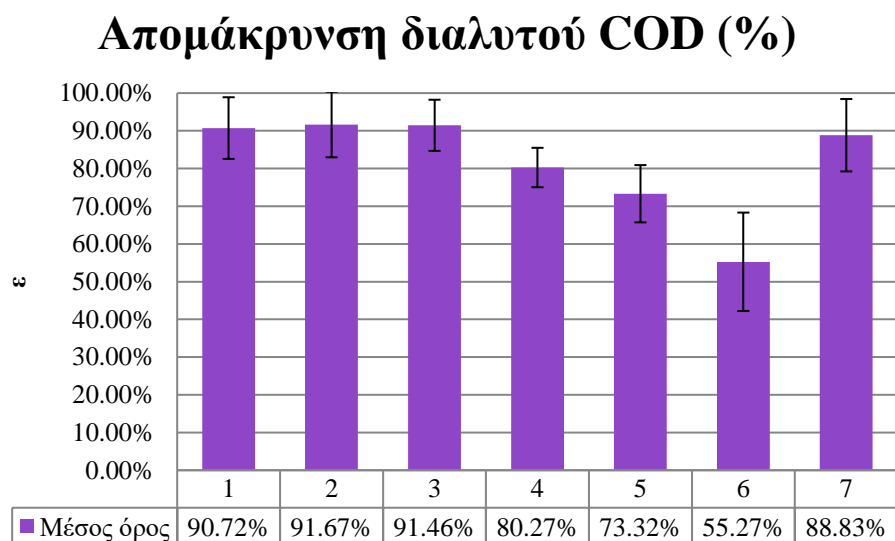
Διάγραμμα 4.24 Μέση τιμή standard παραγωγής βιοαερίου κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Σύμφωνα με το διάγραμμα μπορούν να συναχθούν τα εξής:

- Η μέση παραγωγή βιοαερίου για όλους τους αντιδραστήρες είναι μικρότερη από την θεωρητική τιμή που είναι ίση με 0,5-0,7 L/g COD.
- Χαμηλή απόδοση έχει ο αντιδραστήρας 6, καθώς περιείχε αναχαιτιστικό μεθανογόνων, και συνεπώς μικρή ποσότητα παραγόμενου βιοαερίου. Παράλληλα, δεν απομακρυνόταν μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης για τον ίδιο λόγο.
- Ο αντιδραστήρας 4 παρουσιάζει χαμηλή παραγωγή βιοαερίου, σε σύγκριση με τους υπόλοιπους, κάτι που πιθανώς οφείλεται στην χαμηλότερη θερμοκρασία που είχε στη δεύτερη περίοδο.
- Την χαμηλότερη τιμή έχει ο αντιδραστήρας 5, καθώς η υψηλή συγκέντρωση σιδήρου πιθανόν δημιούργησε τοξικό περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς. Παρόλα αυτά, οι τιμές που λήφθηκαν υπόψη για τη μέση τιμή είναι λιγότερες συγκριτικά με των υπολοίπων αντιδραστήρων και δεν μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτικό το αποτέλεσμα.

4.2.9 Απόδοση συστήματος

Η απόδοση του συστήματος τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, για κάθε αντιδραστήρα, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.25:



Διάγραμμα 4.25 Μέση απομάκρυνση διαλυτού COD κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας

Από τα παραπάνω συνάγονται τα εξής:

- Οι αντιδραστήρες 1,2,3 και 7 παρουσίασαν υψηλή απόδοση όσον αφορά το διαλυτό COD που απομακρύνθηκε (ενδεικτική τιμή για σύστημα AnMBR=90%).
- Την χαμηλότερη απόδοση έχει ο αντιδραστήρας 6, καθώς περιέχει αναχαιτιστικό παραγωγής μεθανίου, και δεν απομακρύνει σημαντική ποσότητα οργανικού φορτίου.
- Χαμηλή απόδοση εμφάνισε ο 5^{ος} αντιδραστήρας, καθώς η συγκέντρωση ZVI πιθανόν να προκάλεσε τοξικότητα στο περιβάλλον και να επηρέασε τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να μην απομακρυνθεί μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης.

4.2.10 Μέτρηση αερίων

Τη Β' περίοδο λειτουργίας πραγματοποιήθηκε μέτρηση αερίων σε όλους τους εν λειτουργία αντιδραστήρες με σκοπό την ανίχνευση υδρογόνου.

Στις μετρήσεις αυτές ανιχνεύθηκε υδρογόνο στα όρια μέτρηση του χρησιμοποιούμενου οργάνου, το οποίο ήταν ίσο με 5%. Οι αντιδραστήρες που εμφάνισαν υδρογόνο ήταν:

- Ο 5^{ος}, με συγκέντρωση στοιχειακού σιδήρου 15 g/L στις αρχές της Β' περιόδου, όταν δηλαδή ξεκίνησε να έχει σταθερές συνθήκες λειτουργίας.
- Ο 7^{ος}, με συγκέντρωση τριχλωριούχου σιδήρου 20 mg/L στα μέσα της Β' περιόδου και λίγο πριν τη λήξη αυτής.

Η συγκέντρωση υδρογόνου που υπολογίστηκε ήταν ίση με 4,494 mg/L (αναλυτικά οι υπολογισμοί εμφανίζονται στο Παράρτημα).

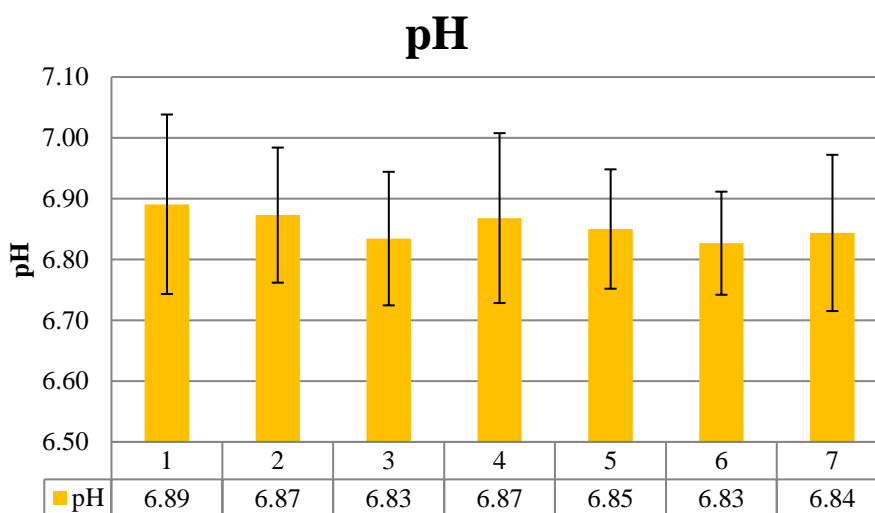
Οι υπόλοιποι αντιδραστήρες δεν εμφάνισαν υδρογόνο, κάτι που μπορεί να οφείλεται, είτε στην ταχεία παραγωγή και κατανάλωση του κατά την αναερόβια επεξεργασία, είτε στην ύπαρξη αυτού σε μικρές συγκεντρώσεις που δε μπορούν να ανιχνευθούν από το συγκεκριμένο όργανο.

4.3 Τρίτη περίοδος λειτουργίας

Στην τρίτη περίοδο, το σύστημα λειτούργησε σε σταθερές συνθήκες, και οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν το pH, η θερμοκρασία, το διαλυτό COD στην έξοδο, τα VFAs, τα TSS και VSS, τα θειούχα, η συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου, η αλκαλικότητα και το βιοαέριο.

4.3.1 pH και θερμοκρασία

Για την τρίτη περίοδο λειτουργίας οι μέσες τιμές του pH του ανάμικτου υγρού απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.26:

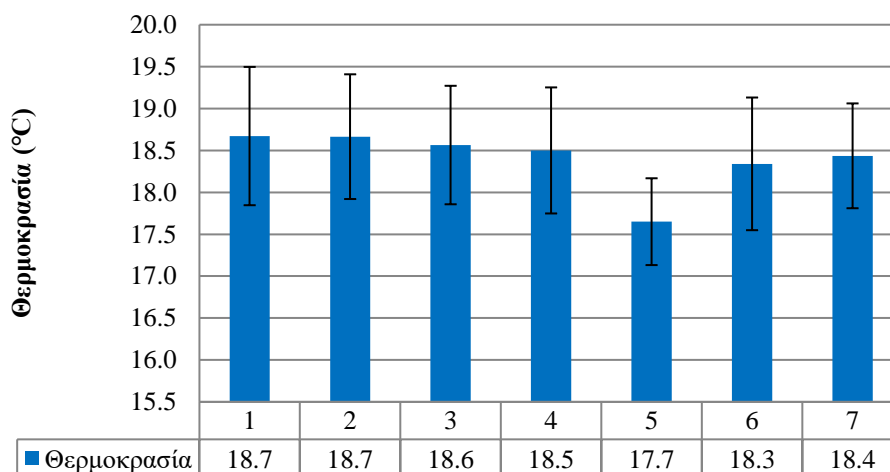


Διάγραμμα 4.26 Μέση τιμή pH κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

Από τα παραπάνω συνάγεται πως το pH όλων των αντιδραστήρων κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας ήταν το ίδιο, γεγονός που οφείλεται στην προσθήκη ανθρακικού νατρίου για την ρύθμισή του. Σε αυτή την περίοδο παρατηρήθηκε μείωση του pH σε όλους τους αντιδραστήρες, καθώς δέχονταν τη διπλάσια οργανική φόρτιση με τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, και αύξηση των VFAs. Σημειώνεται πως το οργανικό φορτίο των λυμάτων παρέμεινε σταθερό, αλλά αυξήθηκε η προστιθέμενη δόση γλυκόζης σε εβδομαδιαία βάση.

Σε ό,τι έχει να κάνει με τις μετρήσεις της θερμοκρασίας, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.27:

Θερμοκρασία (°C)



Διάγραμμα 4.27 Μέση θερμοκρασία κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

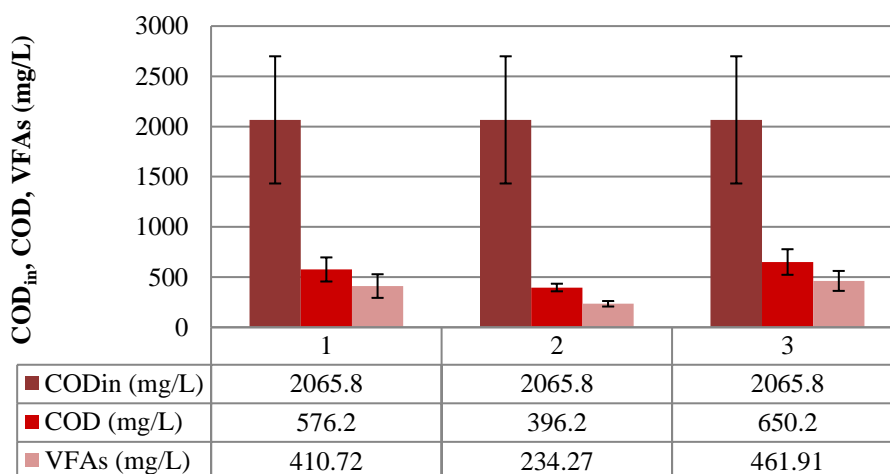
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνονται τα εξής:

- Όλοι οι αντιδραστήρες είχαν την ίδια θερμοκρασία, με εξαίρεση τον 5°.
- Ο αντιδραστήρας 5, εμφανίζει ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία από τους υπόλοιπους, καθώς δε βρισκόταν υπό ανάδευση. Η βάση ανάδευσης οδηγούσε σε ελαφρά πιο αυξημένη θερμοκρασία σε σχέση με την εξωτερική.

4.3.2 Διαλυτό χημικός απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

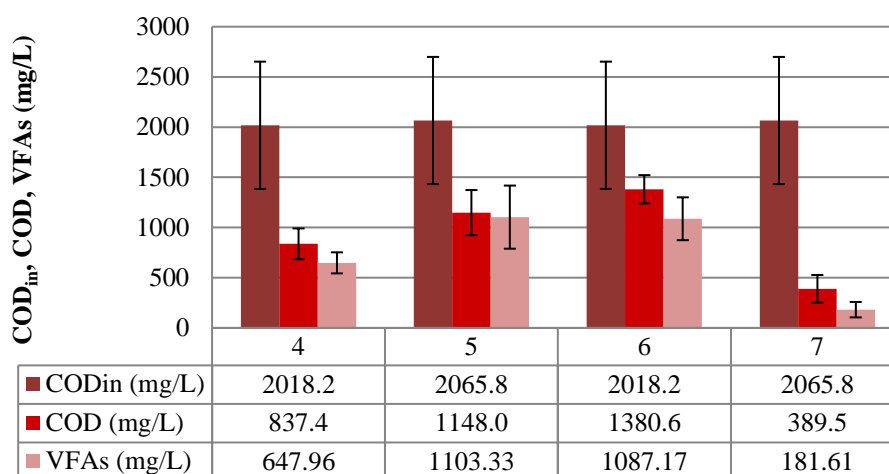
Οι μέσες συγκεντρώσεις του ολικού εισερχόμενου COD, του διαλυτού COD και της συγκέντρωσης των VFAs στους αντιδραστήρες παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.28 και 4.29.

COD_{in}, COD, VFAs (mg/L)



Διάγραμμα 4.28 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD, διαλυτού COD και VFAs (σε όρους COD) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (α)

COD_{in}, COD, VFAs (mg/L)



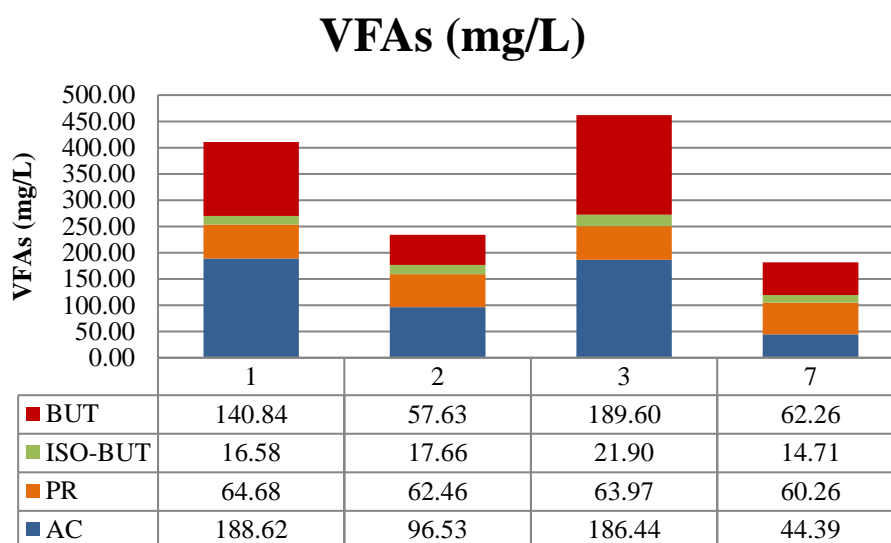
Διάγραμμα 4.29 Μέση συγκέντρωση ολικού εισερχόμενου COD, διαλυτού COD και VFAs (σε όρους COD) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (β)

Αναλυτικότερα:

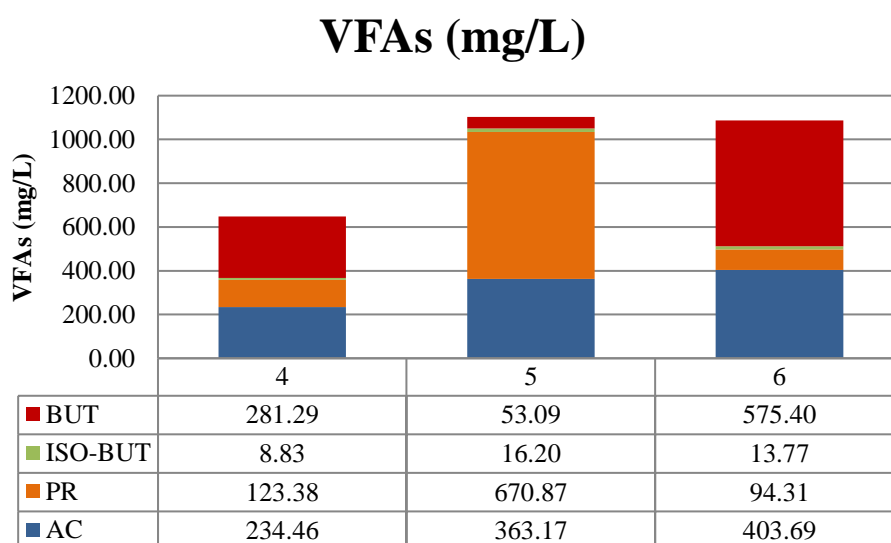
- Η μέση συγκέντρωση του εισερχόμενου οργανικού φορτίου κατά το πρώτο είδος τροφοδοσίας που πραγματοποιήθηκε (λύματα και γλυκόζη) ήταν μεταξύ 2020-2070 mg/L για όλους τους αντιδραστήρες (3 φορές/εβδομάδα). Για το δεύτερο είδος τροφοδοσίας, όπου γινόταν προσθήκη μόνο γλυκόζης, η μέση συγκέντρωση του εισερχόμενου COD ήταν ίσο με 83175 mg/L και η τυπική απόκλιση 18186,6 mg/L για όλους τους αντιδραστήρες (3 φορές/εβδομάδα). Στο Διάγραμμα 4.29 εμφανίζονται ενδεικτικά οι συγκεντρώσεις του COD_{in} μόνο για το πρώτο είδος τροφοδοσίας και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις.
- Η μέγιστη συγκέντρωση διαλυτού COD στην έξοδο εμφανίστηκε στον αντιδραστήρα 6 λόγω της προσθήκης αναχαιτιστικού της μεθανογένεσης.
- Τη χαμηλότερη συγκέντρωση διαλυτού οργανικού φορτίου εμφάνισε ο αντιδραστήρας με τον τριχώριουχο σίδηρο, ενώ διέθετε και τη μικρότερη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων. Όλοι οι αντιδραστήρες δέχονταν την ίδια ποσότητα εισερχόμενης οργανικής ύλης, πράγμα που σημαίνει ότι ο αντιδραστήρας 7 αναμένεται να έχει την υψηλότερη απόδοση σε ό,τι έχει να κάνει με την απομάκρυνση διαλυτού COD.
- Όσον αφορά τα πτητικά λιπαρά οξέα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στους αντιδραστήρες 5 και 6, κάτι που υποδεικνύει ότι δυσχεραίνεται η κατανάλωση τους από τα μεθανογόνα βακτήρια. Στην περίπτωση μάλιστα του 6^{ου} αντιδραστήρα, η λειτουργία των μεθανογόνων αναστέλλεται. Αυτό φαίνεται και από την αυξημένη τιμή του διαλυτού COD στους ίδιους αντιδραστήρες.
- Η αύξηση της οργανικής φόρτισης φαίνεται να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την κατανάλωση των VFAs, η οποία είναι περιορισμένη αυτή την περίοδο.

4.3.3 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Η περιεκτικότητα των συνολικών VFAs σε διαφορετικούς τύπους οξέων παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 4.30 και 4.31.



Διάγραμμα 4.30 Μέση σύνθεση VFAs κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (α)



Διάγραμμα 4.31 Μέση σύνθεση VFAs κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (β)

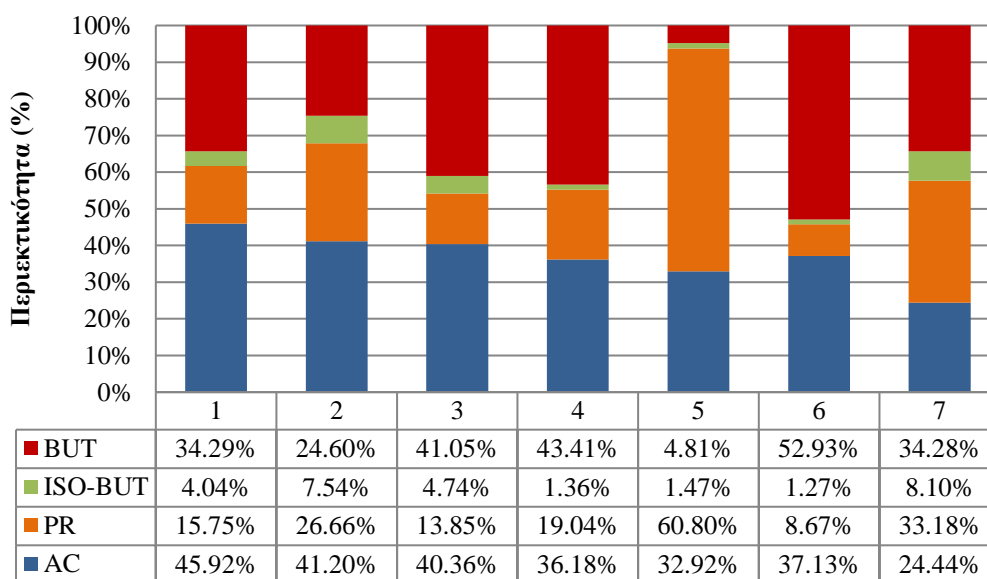
Πιο αναλυτικά:

- Ο αντιδραστήρας 5, που παρουσιάζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σε όρους COD, εμφανίζει και την μεγαλύτερη συγκέντρωση προπιονικού οξέος, το οποίο δεν ευνοεί την παραγωγή υδρογόνου.
- Ο αντιδραστήρας με το BES εμφάνισε την υψηλότερη συγκέντρωση, τόσο οξικού, όσο και βουτυρικού οξέος. Αυτό πιθανώς συμβάλλει στην παραγωγή υδρογόνου, κάτι που είναι αναμενόμενο λόγω της αναστολής παραγωγής μεθανίου.
- Η παραγωγή ισοβουτυρικού οξέος περιορίστηκε σε όλους τους αντιδραστήρες, ενώ η μέγιστη συγκέντρωσή του παρουσιάστηκε στον αντιδραστήρα 3.

- Η υψηλή συγκέντρωση διαλυτού δισθενούς σιδήρου στον αντιδραστήρα 5 φαίνεται να επέφερε αύξηση της παραγωγής του προπιονικού οξέος (υψηλότερη συγκέντρωση μεταξύ όλων των αντιδραστήρων) και μειωμένη παραγωγή βουτυρικού (χαμηλότερη συγκέντρωση μεταξύ όλων των αντιδραστήρων). Αυτό υποδεικνύει την αναστολή παραγωγής υδρογόνου σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου.

Η σύνθεση των πτητικών λιπαρών οξέων εμφανίζεται στο Διάγραμμα 4.32.

Περιεκτικότητα VFAs (%)



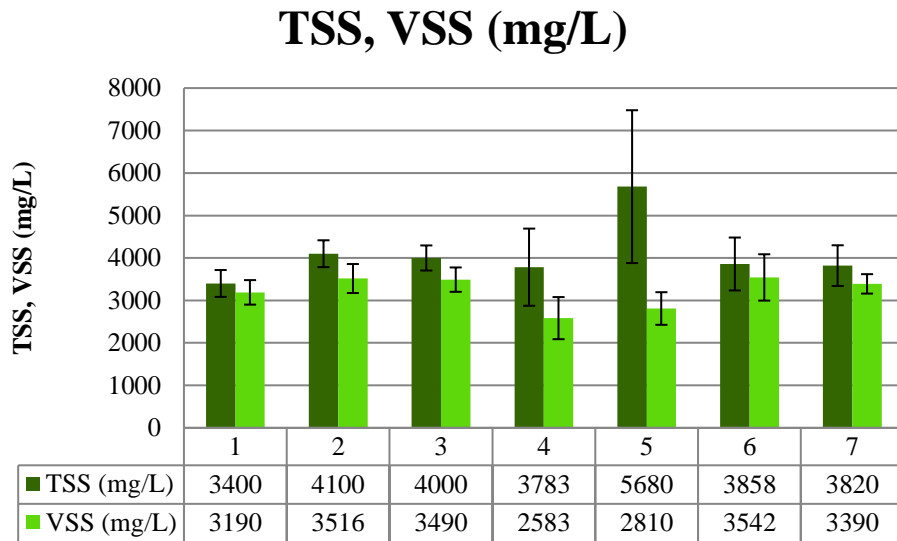
Διάγραμμα 4.32 Μέση περιεκτικότητα (%) των VFAs κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

- Όσον αφορά την περιεκτικότητα του συνόλου των VFAs σε κάθε είδος οξέος, παρατηρείται μειωμένη περιεκτικότητα ισοβουτυρικού οξέος σε όλους τους αντιδραστήρες, χαμηλότερο του 10%. Η αύξηση της οργανικής φόρτισης φαίνεται να επέφερε μείωση της παραγωγής του.
- Η περιεκτικότητα σε οξικό οξύ κυμάνθηκε μεταξύ 24% και 46%, με τις χαμηλότερες τιμές να εμφανίζονται στους αντιδραστήρες με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού Fe^{2+} .
- Ο αντιδραστήρας με τον αναστολέα μεθανογένεσης εμφανίζει αυξημένη περιεκτικότητα και σε οξικό και σε βουτυρικό οξύ, ευνοώντας την πιθανή παραγωγή υδρογόνου.

Γενικότερα, η αύξηση της οργανικής φόρτισης ενόησε την παραγωγή του οξικού και βουτυρικού οξέος, τα οποία συνδέονται με την παραγωγή υδρογόνου.

4.3.4 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS)

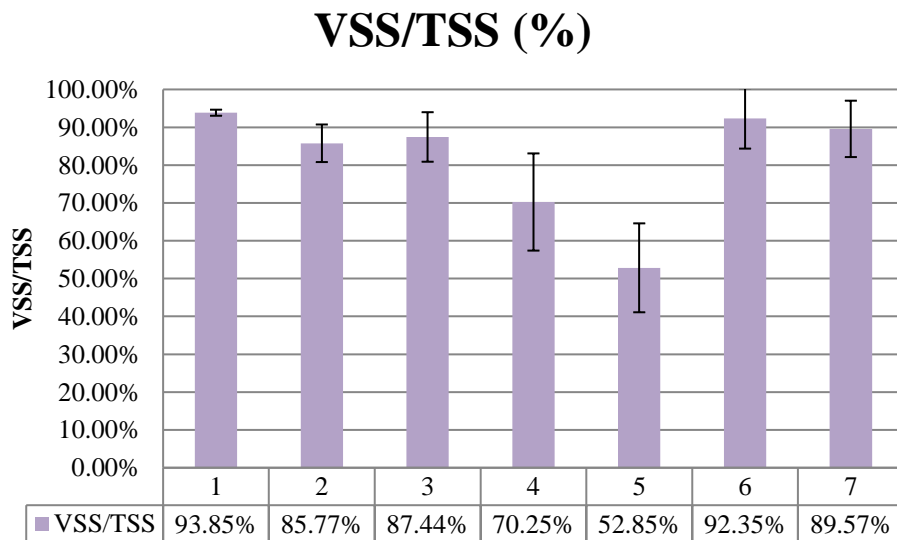
Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των TSS και VSS των χωνευτών παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.33:



Διάγραμμα 4.33 Μέση συγκέντρωση TSS, VSS κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

- Οι συγκεντρώσεις των ολικών στερεών για όλους τους αντιδραστήρες, πλην του 5^{ου}, κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα, όπως επίσης και τα VSS, εκτός του 4^{ου} και του 5^{ου} όπου ήταν ελαφρώς χαμηλότερα.
- Η συγκέντρωση των TSS του αντιδραστήρα 5 ήταν η υψηλότερη εξαιτίας της προσθήκης σκόνης ZVI που δεν διασπάται στο ανάμικτο υγρό. Παράλληλα, η τυπική απόκλιση φαίνεται να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τους υπόλοιπους αντιδραστήρες καθώς, για την διατήρηση του επιλεγμένου SRT ήταν απαραίτητη η αφαίρεση ορισμένου όγκου ανάμικτου υγρού.

Οι αντίστοιχοι λόγοι των πτητικών προς τα ολικά στερεά εμφανίζεται στο Διάγραμμα 4.34:

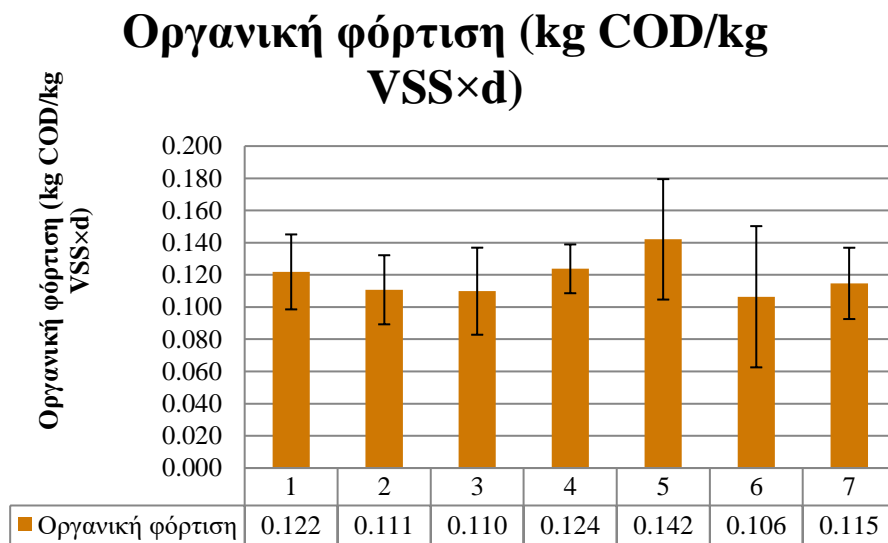


Διάγραμμα 4.34 Μέσος λόγος VSS/TSS κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

Όσον αφορά τον λόγο VSS/TSS, όπως και στην δεύτερη περίοδο, όλοι οι αντιδραστήρες με εξαίρεση αυτούς που περιείχαν ZVI, παρουσίασαν ίδια τιμή. Για τους αντιδραστήρες 4 και 5, ο λόγος αυτός ήταν χαμηλότερος καθώς ένα μέρος των ολικών αιωρούμενων στερεών αποτελούταν από την προστιθέμενη σκόνη σιδήρου, η οποία δεν διασπάται.

4.3.5 Οργανική Φόρτιση

Κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας, η τροφοδοσία έγινε καθημερινή, με αποτέλεσμα να αυξηθεί το εισερχόμενο οργανικό φορτίο του συστήματος. Αναλυτικότερα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στο Διάγραμμα 4.35:

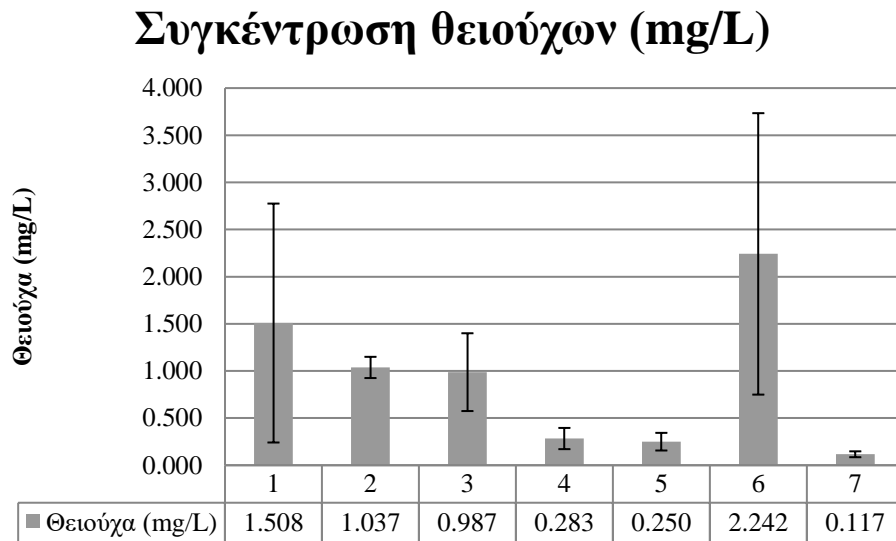


Διάγραμμα 4.35 Μέση οργανική φόρτιση κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

Η οργανική φόρτιση όλων των αντιδραστήρων φαίνεται να είναι περίπου στα ίδια επίπεδα, με τον 4^ο και τον 5^ο αντιδραστήρα να είναι ελαφρώς πιο αυξημένη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συγκέντρωση των VSS σε αυτούς είναι χαμηλότερη από τους υπόλοιπους, ενώ το εισερχόμενο COD είναι το ίδιο.

4.3.6 Θειούχα

Όπως και στη δεύτερη περίοδο, η συγκέντρωση των θειούχων μετρήθηκε για να προσδιοριστεί ο βαθμός δέσμευσης τους από τον προστιθέμενο σίδηρο.



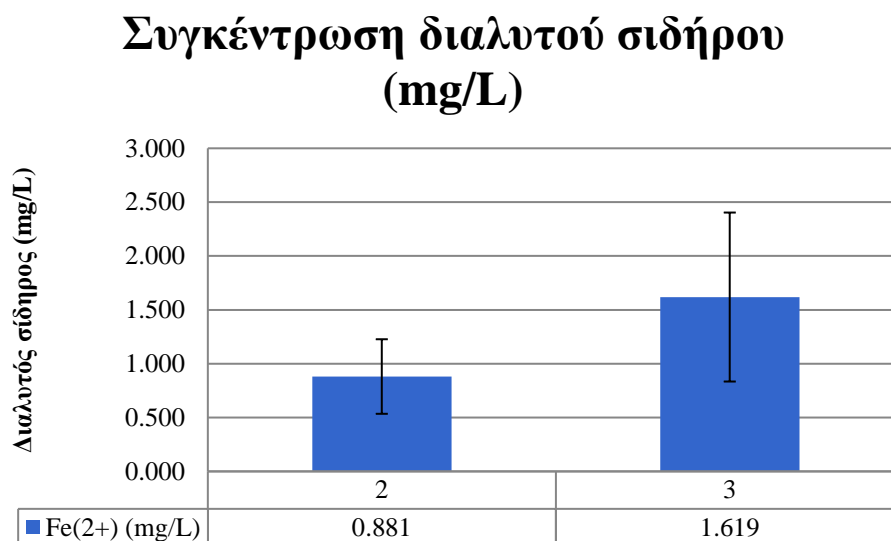
Διάγραμμα 4.36 Μέση συγκέντρωση θειούχων κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

Από τα παραπάνω συμπεραίνονται τα εξής:

- Οι αντιδραστήρες 1, 2 και 3 εμφάνισαν την ίδια περίπου συγκέντρωση θειούχων. Αυτό οφείλεται στην μη ύπαρξη σιδήρου (στον αντιδραστήρα 1) και στην μικρή συγκέντρωση του (στους 2 και 3).
- Η μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίστηκε στον 6^ο αντιδραστήρα, ο οποίος περιείχε BES και ευνοούσε την παραγωγή θειούχων εξαιτίας του sulfonate τμήμα του.
- Οι αντιδραστήρες 4, 5 και 7, που είχαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου, είχαν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις θειούχων. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων αυτών ήταν μιας τάξης χαμηλότερες από των αντιδραστήρων χωρίς σίδηρο. Αυτό εκφράζει την δέσμευση των θειούχων από τον σίδηρο και την επιτυχή κατακρήμνισή τους.

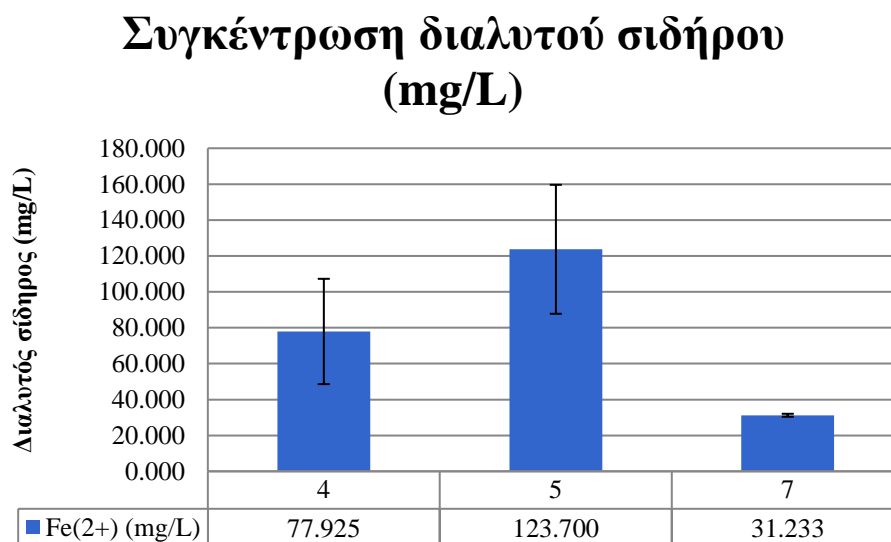
4.3.7 Διαλυτός Σίδηρος

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων του διαλυτού δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.37 και 4.38.



Διάγραμμα 4.37 Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (α)

Σύμφωνα, με τα παραπάνω, η συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου στον 3^ο αντιδραστήρα είναι διπλάσια από αυτή του 2^{ου}, κάτι που υποδεικνύει ότι είχαν παρόμοια συμπεριφορά. Παρόλληλα, η αύξηση της οργανικής φόρτισης επέφερε ταυτόχρονη αύξηση και της συγκέντρωσης Fe²⁺.



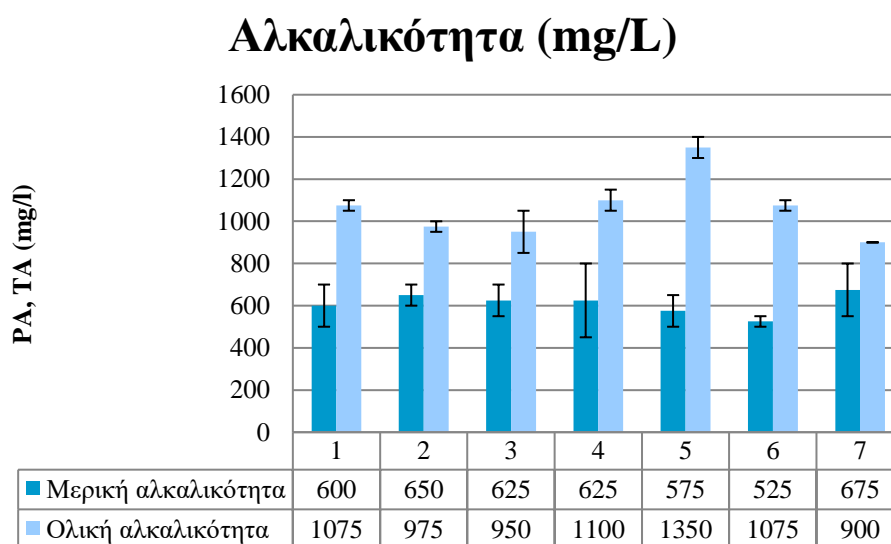
Διάγραμμα 4.38 Μέση συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας (β)

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 4.38, η συγκέντρωση του σιδήρου στον 4^ο χωνευτή είναι σχεδόν η μισή σε σχέση με τον 5^ο, ο οποίος περιέχει ZVI. Η αυξημένη συγκέντρωσή τους υποδεικνύει πως ο σίδηρος έχει συσσωρευτεί στην βιομάζα και διαφεύγει στο διαλυτό κλάσμα, ενώ ταυτόχρονα έχει γίνει επιτυχώς η αναγωγή του ZVI σε δισθενή σίδηρο. Όσον αφορά τον 7^ο αντιδραστήρα, καθ'όλη την διάρκεια της τρίτης περιόδου δεν εμφάνισε μεταβολή στις συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου. Η αύξηση της οργανικής φόρτισης ευνόησε την αναγωγή του

στοιχειακού σιδήρου σε δισθενή, ενώ στην περίπτωση του FeCl_3 δεν επηρέασε σημαντικά το αποτέλεσμα.

4.3.8 Αλκαλικότητα

Η μέτρηση της αλκαλικότητας πραγματοποιήθηκε με σκοπό να ελέγχεται η λειτουργία του συστήματος, εξαιτίας της προσθήκης Na_2CO_3 , κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας. Η μέση συγκέντρωση των αντιδραστών παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.39:



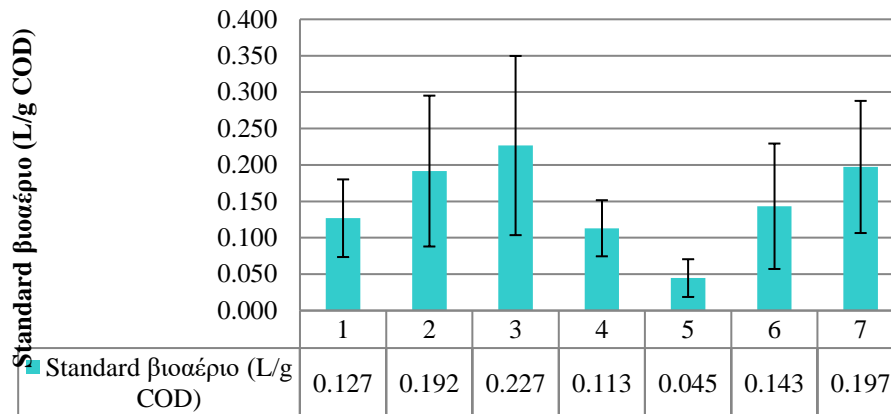
Διάγραμμα 4.39 Μέση αλκαλικότητα κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

Με βάση τις μετρήσεις παρατηρείται πως η μερική και η ολική αλκαλικότητα σε όλους τους αντιδραστές είναι ίδια, κάτι που εκφράζει την όμοια ρυθμιστική ικανότητά τους. Η τιμή που μετρήθηκε σε όλους τους αντιδραστές βρίσκεται εντός των ορίων, 1000-5000 mg/L, κάτι που δείχνει την ισορροπία μεταξύ παραγόμενης και καταναλισκόμενης αλκαλικότητας.

4.3.9 Βιοαέριο

Η παραγωγή βιοαερίου σε STP συνθήκες για την τρίτη περίοδο λειτουργίας παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.40.

Standard παραγωγή βιοαερίου (L/g COD)



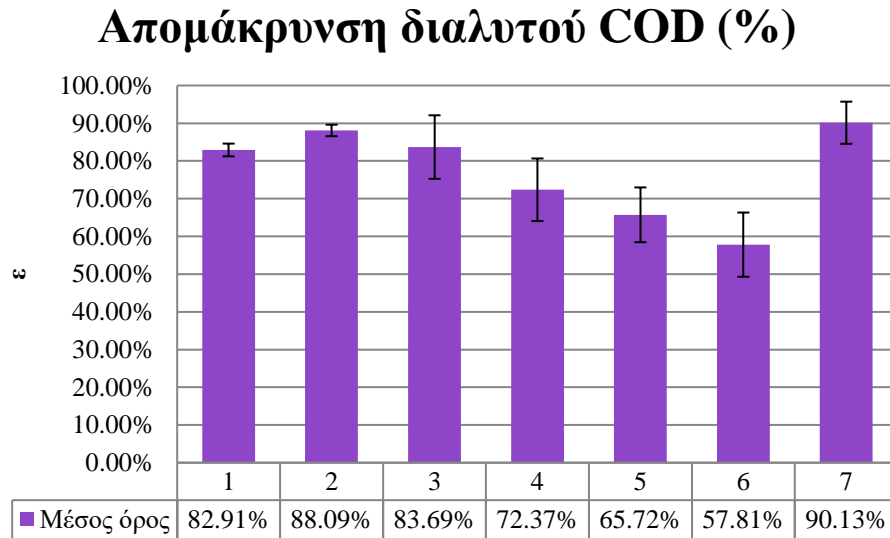
Διάγραμμα 4.40 Μέση τιμή standard παραγωγής βιοαερίου κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

Πιο αναλυτικά:

- Όλοι οι αντιδραστήρες παρουσίασαν πολύ χαμηλότερη από την θεωρητική τιμή παραγωγής βιοαερίου (0,5-0,75 L/g COD).
- Ο αντιδραστήρας 5 είχε την μικρότερη παραγωγή βιοαερίου, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στην χαμηλότερη θερμοκρασία του. Σημειώνεται πως ο αντιδραστήρας 5 δεν βρισκόταν υπό ανάδευση, η οποία βάση ανάδευσης θέρμαινε ελαφρώς τους υπόλοιπους αντιδραστήρες, συμβάλλοντας στην παραγωγή βιοαερίου.
- Οι αντιδραστήρες που είχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου (4 και 5) παρουσίασαν την χαμηλότερη παραγωγή βιοαερίου, κάτι που μπορεί να υποδεικνύει τοξικότητα του περιβάλλοντος.
- Ο σίδηρος σε μικρότερες συγκεντρώσεις, με την μορφή θεικού και τριχλωριούχου, φαίνεται να ευνόησε την παραγωγή βιοαερίου και την λειτουργία των μεθανογόνων.

4.3.10 Απόδοση συστήματος

Η απομάκρυνση του διαλυτού COD στους αντιδραστήρες παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.41.



Διάγραμμα 4.41 Μέση απομάκρυνση διαλυτού COD κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας

Από τα παραπάνω συνάγονται τα εξής:

- Όλοι οι αντιδραστήρες, πλην του 7^{ου}, παρουσίασαν ελαφρώς χαμηλότερη απόδοση από ένα τυπικό σύστημα AnMBR (ενδεικτικά 90%). Παρόλα αυτά, επειδή πρόκειται για ένα batch πειράματα είναι αναμενόμενο να προκύψουν χαμηλότερες τιμές.
- Και σε αυτή την περίοδο την χαμηλότερη απόδοση παρουσίασε ο 6^{ος} αντιδραστήρας, καθώς περιείχε αναχαιτιστικό παραγωγής μεθανίου και δεν καταναλωνόταν μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης.
- Η υψηλότερη απόδοση εμφανίστηκε στον αντιδραστήρα με τον τριχλωριούχο σίδηρο.

4.3.11 Μέτρηση αερίων

Κατά την Γ' περίοδο λειτουργίας του συστήματος, έγινε μέτρηση της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου με σκοπό την ανίχνευση υδρογόνου.

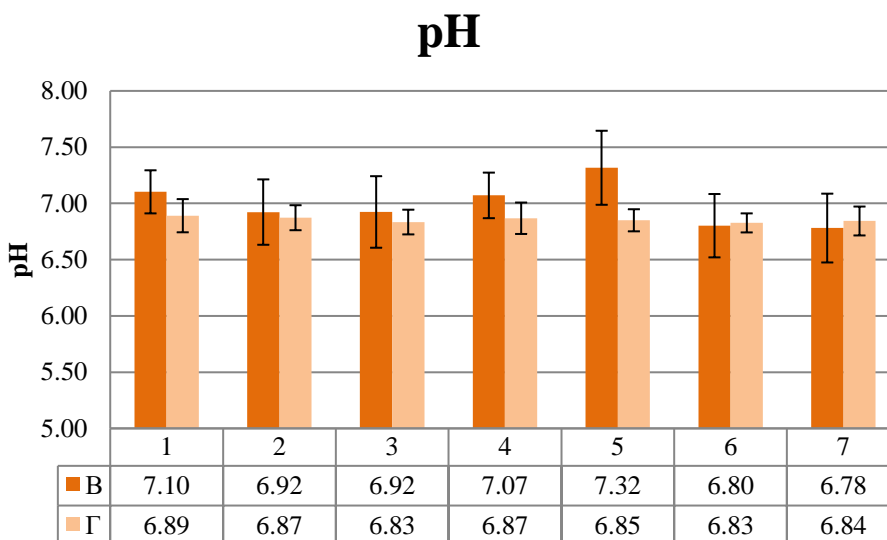
Σε κανέναν αντιδραστήρα δεν ανιχνεύθηκε υδρογόνο, γεγονός που έγκειται στην γρήγορη κατανάλωση του από τους μικροοργανισμούς ή στην ύπαρξη μικρών συγκεντρώσεων αυτού και αδυναμίας μέτρησης τους.

4.4 Συγκριτικά αποτελέσματα

Η βασική περίοδος λειτουργίας των αντιδραστήρων επιμερίστηκε σε δύο βασικές περιόδους, όπου διέφεραν ως προς την οργανική τους φόρτιση. Για το λόγο αυτό, είναι αναγκαία η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο περιόδων. Τα αποτελέσματα κάθε παραμέτρου παρουσιάζονται παρακάτω.

4.4.1 pH και θερμοκρασία

Στις δύο βασικές περιόδους λειτουργίας μετρήθηκε το pH και οι μέσες τιμές για κάθε αντιδραστήρα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.42:



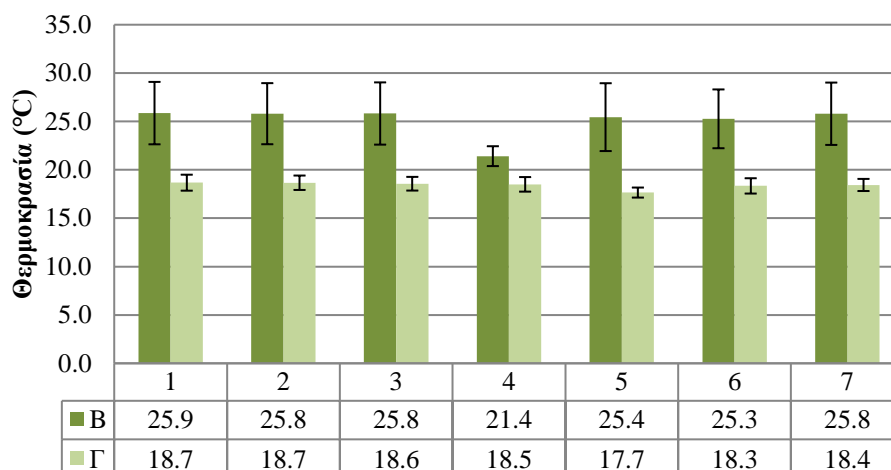
Διάγραμμα 4.42 Συγκριτικά αποτελέσματα pH στην Β και Γ περίοδο

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτουν τα εξής:

- Το pH κατά την πρώτη βασική περίοδο λειτουργίας, για όλους τους αντιδραστήρες πλην των 6 και 7, ήταν μεγαλύτερο σε σύγκριση με την δεύτερη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το οργανικό φορτίο που εισερχόταν ήταν μικρότερο και η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων ήταν μειωμένη. Σημειώνεται πως η υψηλή συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων επιφέρει όξυνση του περιβάλλοντος εντός του αντιδραστήρα.
- Κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας δεν γινόταν ρύθμιση του pH των αντιδραστήρων με ανθρακικό νάτριο, σε αντίθεση με την τρίτη περίοδο. Στην πραγματικότητα, οι τιμές των pH κατά την τρίτη περίοδο, χωρίς την προσθήκη Na_2CO_3 ήταν χαμηλότερες από τις αναγραφόμενες, οι οποίες είναι οριακά εντός του επιθυμητού εύρους.

Σε ό,τι έχει να κάνει με τη θερμοκρασία των δύο περιόδων προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα.

Θερμοκρασία (°C)



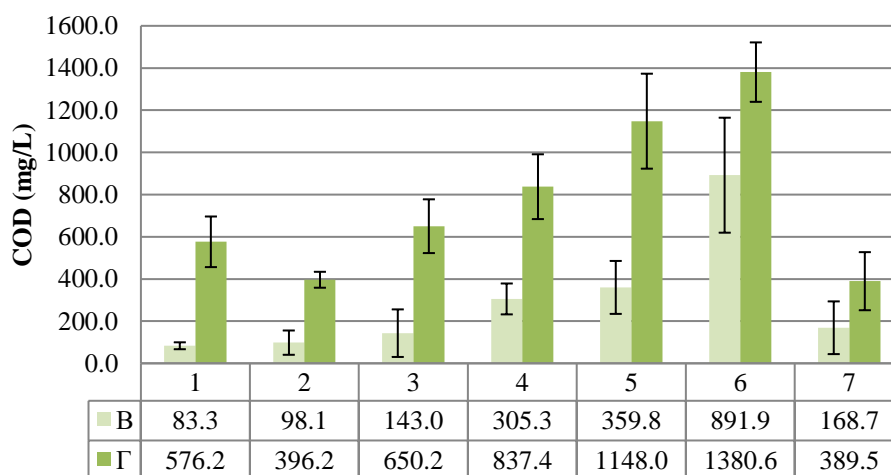
Διάγραμμα 4.43 Συγκριτικά αποτελέσματα Θερμοκρασίας στην Β και Γ περίοδο

Η θερμοκρασία, τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, ήταν εμφανώς υψηλότερη λόγω των καιρικών συνθηκών. Αυτό ευνόησε την παραγωγή βιοαερίου συγκριτικά με την τρίτη περίοδο. Η μεταβολή της οργανικής φόρτισης δεν επηρεάζει την συγκεκριμένη παράμετρο.

4.4.2 Διαλυτό χημικό απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Ένας από τους βασικότερους παράγοντες για τον έλεγχο της λειτουργίας και της απόδοσης του συστήματος είναι το διαλυτό COD στην έξοδο του συστήματος. Τα αποτελέσματα των δύο βασικών περιόδων, για κάθε αντιδραστήρα, εμφανίζονται στο Διάγραμμα 4.44:

COD (mg/L)



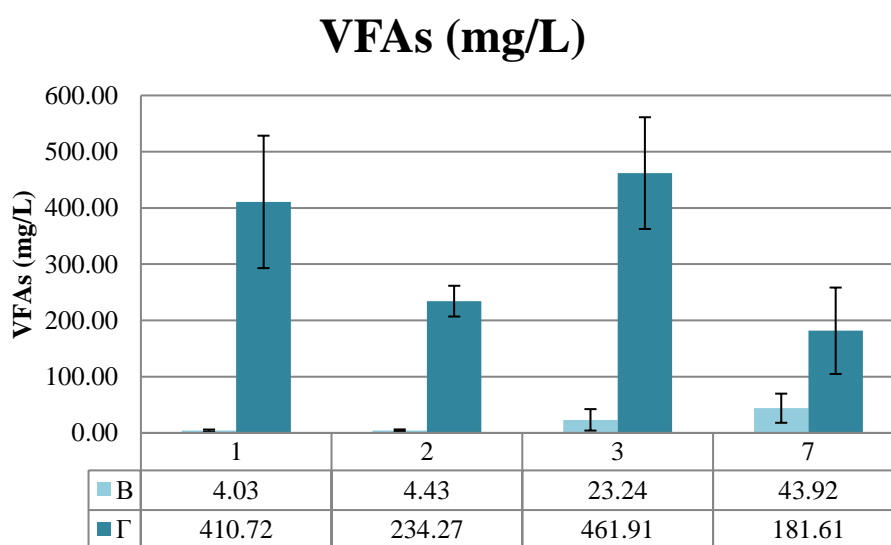
Διάγραμμα 4.44 Συγκριτικά αποτελέσματα διαλυτού COD στην Β και Γ περίοδο

- Κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας το διαλυτό COD όλων των αντιδραστήρων ήταν αρκετά χαμηλότερο σε σχέση με την τρίτη περίοδο, γεγονός που οφείλεται στην μεγαλύτερη εισερχόμενη συγκέντρωση οργανικού φορτίου κατά την τροφοδοσία.

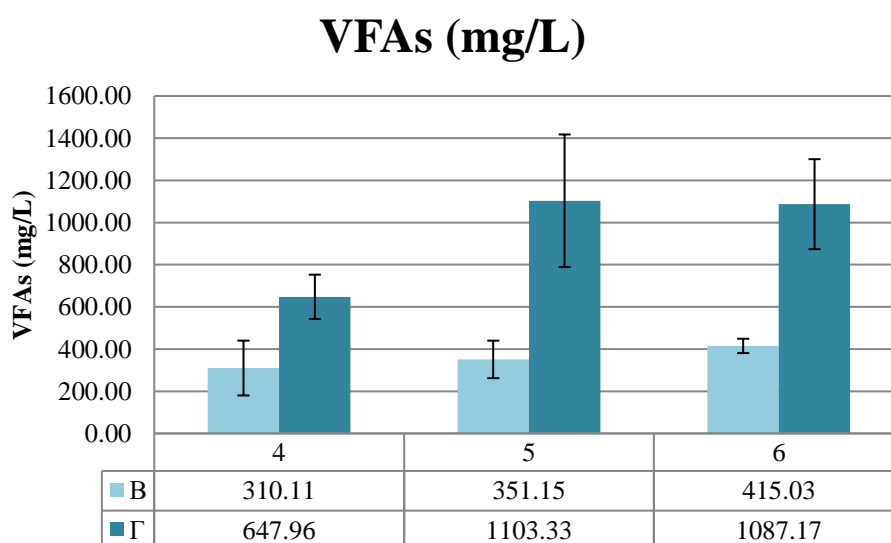
- Και στις δύο περιόδους μελέτης, την υψηλότερη τιμή παρουσίασε ο αντιδραστήρας με το αναχαιτιστικό μεθανογένεσης, κάτι που οφείλεται στην προσθήκη του συγκεκριμένου πρόσθετου.
- Την χαμηλότερη συγκέντρωση και για τις δύο βασικές περιόδους εμφάνισαν οι αντιδραστήρες 2 και 7, οι οποίοι παρουσίασαν και την μικρότερη μεταβολή των τιμών τους ύστερα από την αύξηση του εισερχόμενου οργανικού φορτίου.

4.4.3 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Συγκρίνοντας τις δύο βασικές περιόδους λειτουργίας, όσον αφορά τις μετρήσεις των πτητικών λιπαρών οξέων, προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα.



Διάγραμμα 4.45 Συγκριτικά αποτελέσματα VFAs (σε όρους COD) στην Β και Γ περίοδο (α)



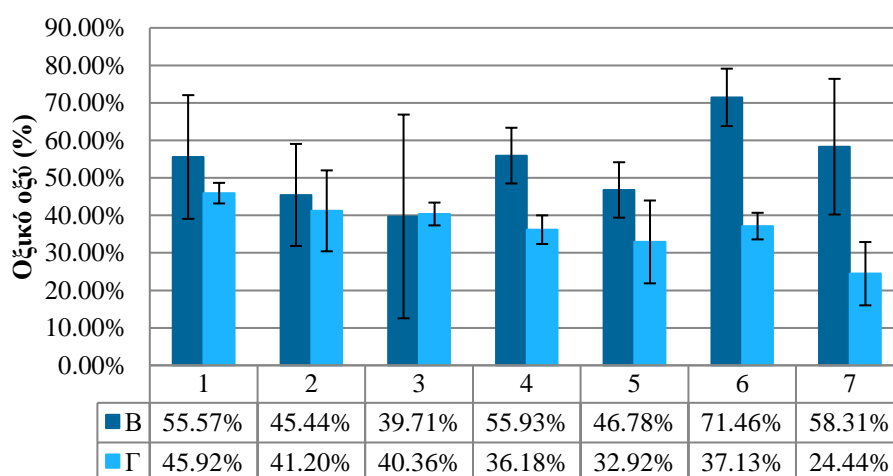
Διάγραμμα 4.46 Συγκριτικά αποτελέσματα VFAs (σε όρους COD) στην Β και Γ περίοδο (β)

Αναλυτικότερα:

- Κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων ήταν φανερά μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της οργανικής φόρτισης και του διαλυτού COD στην έξοδο.
- Την υψηλότερη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων και για τις δύο περιόδους παρουσίασαν οι αντιδραστήρες 5 και 6. Αυτό υποδεικνύει την επιρροή της υψηλής οργανικής φόρτισης στην συσσώρευση των VFAs.

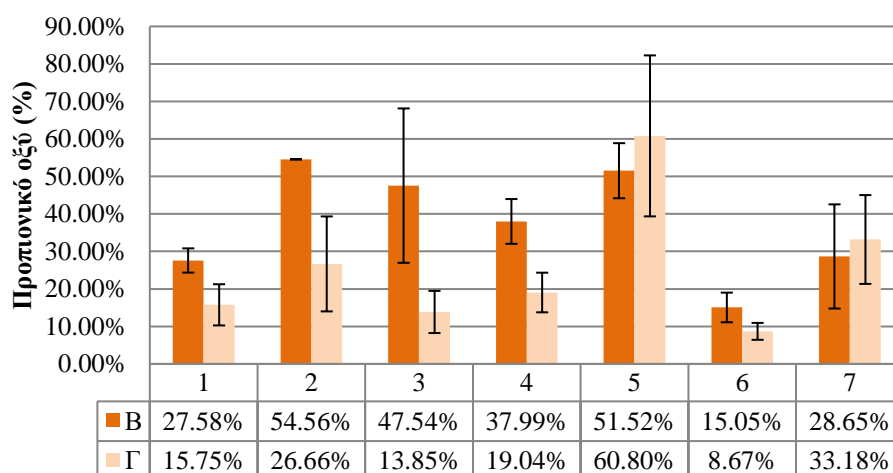
Το ποσοστό κάθε οξέος στο σύνολο των VFAs και για τις δύο περιόδους παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 4.47-4.50.

Οξικό οξύ (%)



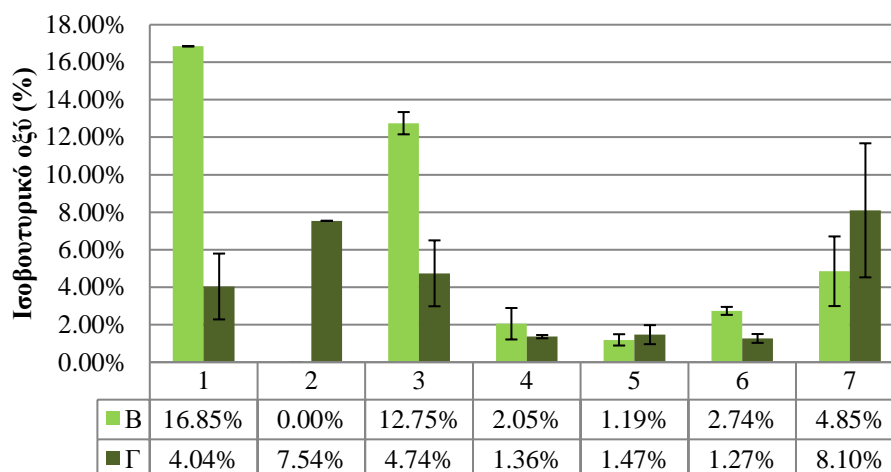
Διάγραμμα 4.47 Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας VFAs σε οξικό οξύ στην B και Γ περίοδο

Προπιονικό οξύ (%)



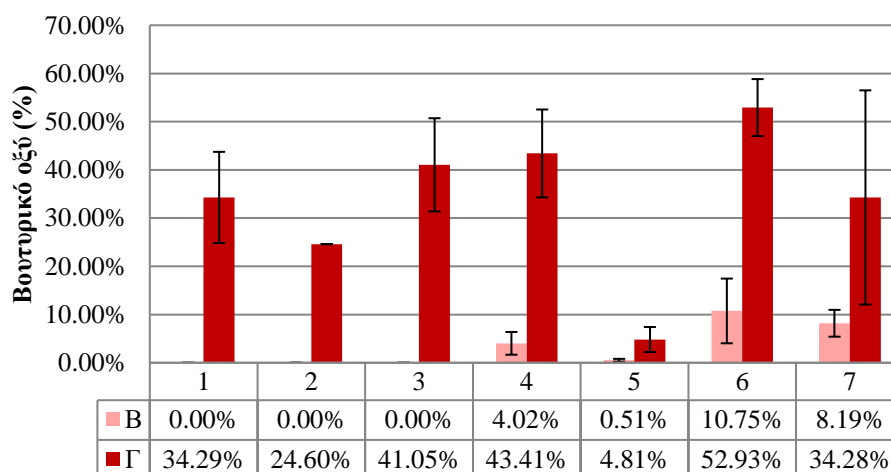
Διάγραμμα 4.48 Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας VFAs σε προπιονικό οξύ στην B και Γ περίοδο

Ισοβουτυρικό οξύ (%)



Διάγραμμα 4.49 Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας VFAs σε ισοβουτυρικό οξύ στην Β και Γ περίοδο

Βουτυρικό οξύ (%)

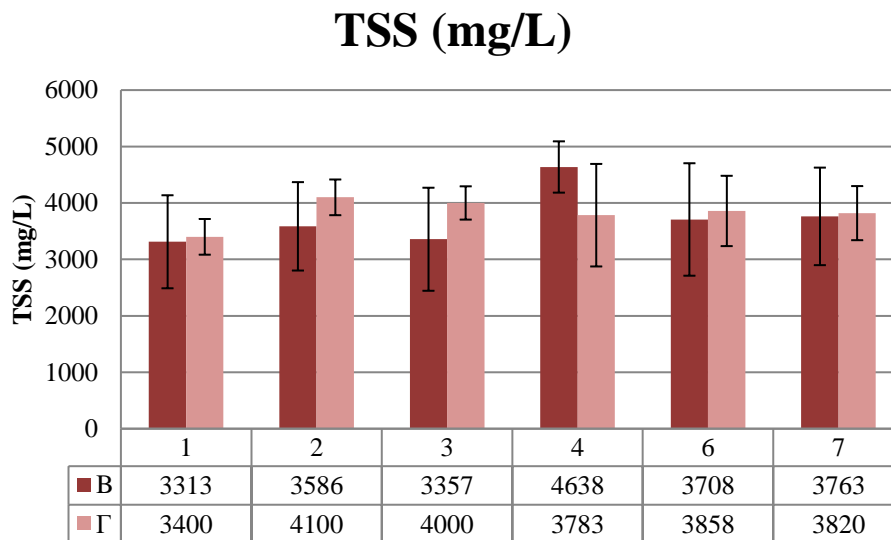


Διάγραμμα 4.50 Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας VFAs σε βουτυρικό οξύ στην Β και Γ περίοδο

- Όλοι οι αντιδραστήρες περιείχαν οξικό και βουτυρικό οξύ στην τρίτη περίοδο λειτουργίας, γεγονός που ευνοεί την παραγωγή υδρογόνου. Αντίθετα, στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας η συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος ήταν είτε μηδενική, είτε πολύ χαμηλή. Αυτό υποδεικνύει πως η αυξημένη οργανική φόρτιση ευνοεί την παραγωγή του βουτυρικού οξέος.
- Η αύξηση της οργανικής φόρτισης επέφερε μείωση του προπιονικού οξέος στην πλειονότητα των αντιδραστήρων, με εξαίρεση του 5 και 7 όπου είχε μια μικρή αύξηση.
- Και στις δύο βασικές περιόδους λειτουργίας, η περιεκτικότητα των VFAs σε ισοβουτυρικό οξύ ήταν χαμηλή, με την τρίτη περίοδο να είναι χαμηλότερη.

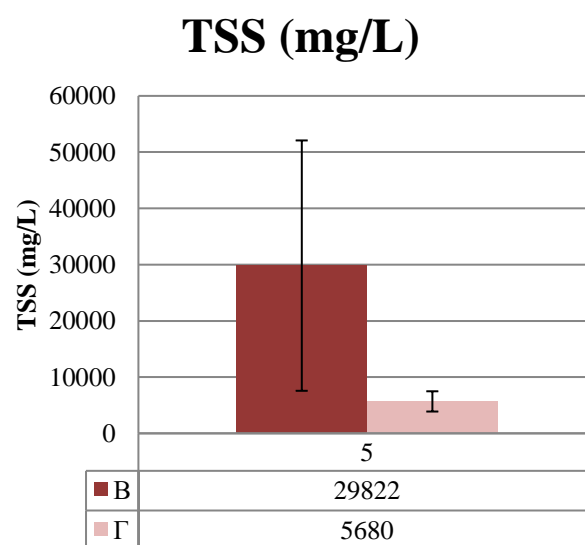
4.4.4 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά

Τα συγκριτικά αποτελέσματα των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών παρουσιάζονται παρακάτω.



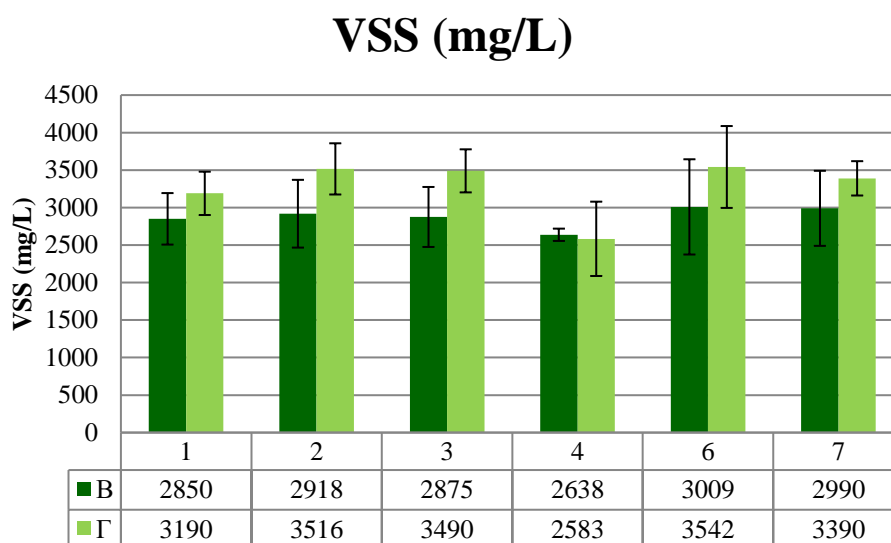
Διάγραμμα 4.51 Συγκριτικά αποτελέσματα TSS στη Β και Γ περίοδο (α)

- Τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών ήταν ελαφρώς χαμηλότερη από την αντίστοιχη της τρίτη περιόδου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην τρίτη περίοδο η τροφοδοσία των αντιδραστήρων ήταν συχνότερη, και συνεπώς οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονταν ταχύτερα.
- Σε αντίθεση με τους υπόλοιπους αντιδραστήρες, ο 4^{ος} παρουσίασε μικρότερη συγκέντρωση στερεών την τρίτη περίοδο. Αυτό οφείλεται στην αφαίρεση ανάμικτου υγρού για την διατήρηση SRT και την ταυτόχρονη αφαίρεση σκόνης ZVI, που είναι μη διασπάσιμη ουσία.



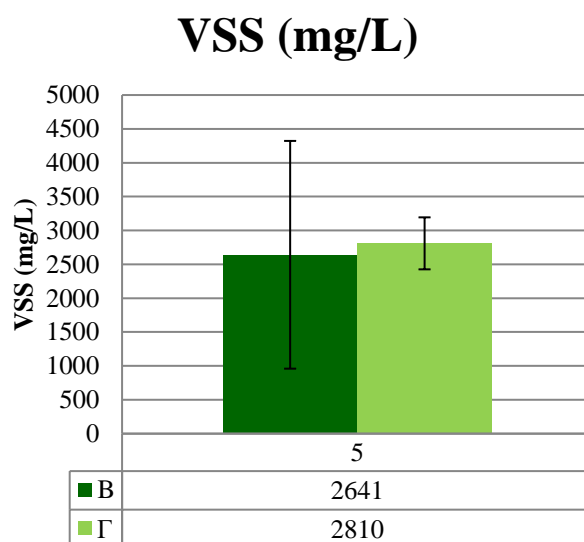
Διάγραμμα 4.52 Συγκριτικά αποτελέσματα TSS στη Β και Γ περίοδο (β)

Η συγκέντρωση των ολικών στερεών για τις δύο βασικές περιόδους λειτουργίας ήταν η υψηλότερη, συγκριτικά με τους υπόλοιπους αντιδραστήρες. Κατά την τρίτη περίοδο τα TSS έχουν μειωθεί αρκετά εξαιτίας της αφαίρεσης ανάμικτου υγρού για την διατήρηση του SRT.



Διάγραμμα 4.53 Συγκριτικά αποτελέσματα VSS στη B και Γ περίοδο (α)

Αντίστοιχα, τα πτητικά αιωρούμενα στερεά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας ήταν χαμηλότερα, κάτι που οφείλεται στην υπερανάπτυξη των μικροοργανισμών στους αντιδραστήρες στην τρίτη περίοδο.

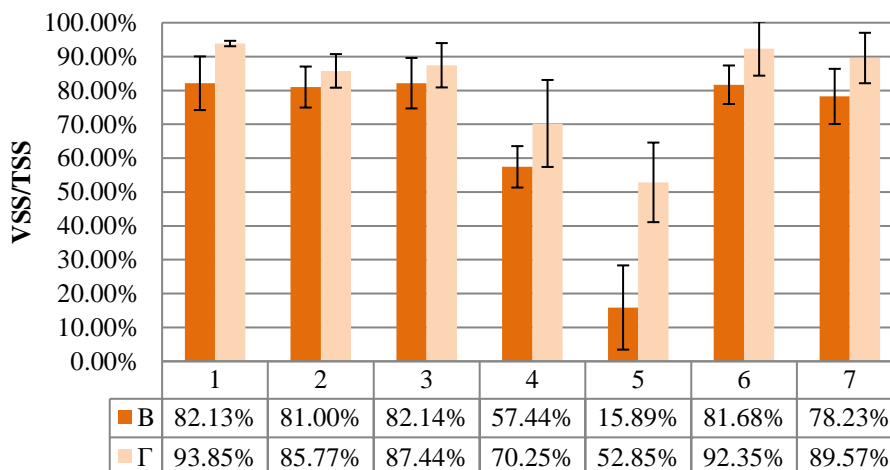


Διάγραμμα 4.54 Συγκριτικά αποτελέσματα VSS στη B και Γ περίοδο (β)

Στον αντιδραστήρα 5 τα πτητικά στερεά αυξήθηκαν κατά την τρίτη περίοδο λόγω της υπερανάπτυξης των μικροοργανισμών και ταυτόχρονης αφαίρεσης ανόργανων στερεών (σκόνη ZVI).

Ο λόγος VSS/TSS για τις δύο βασικές περιόδους λειτουργίας παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.55:

VSS/TSS (%)

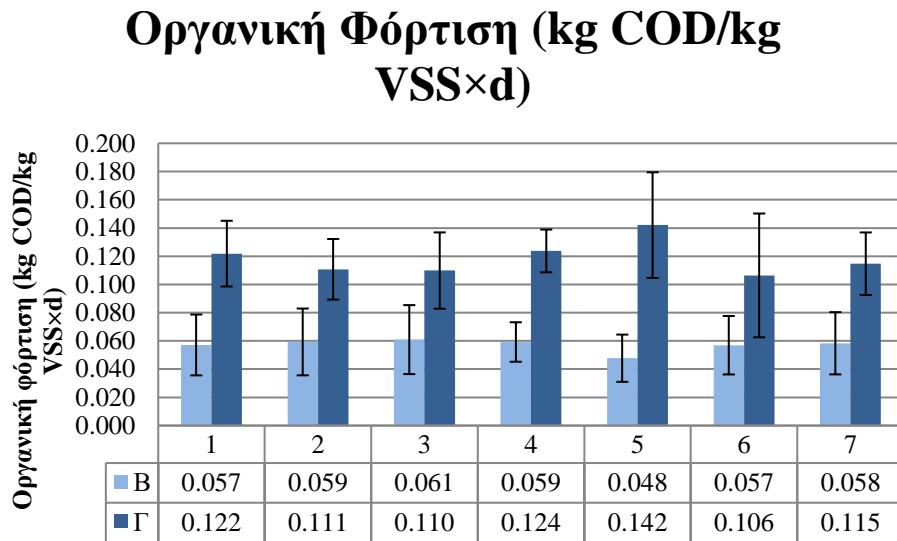


Διάγραμμα 4.55 Συγκριτικά αποτελέσματα λόγου VSS/TSS στη Β και Γ περίοδο

- Όσον αφορά τον λόγο VSS/TSS, όλοι οι αντιδραστήρες, με εξαίρεση αυτούς με τον στοιχειακό σίδηρο, παρουσίασαν μια μικρή αύξηση εξαιτίας της υπερανάπτυξης των μικροοργανισμών.
- Οι αντιδραστήρες 4 και 5 παρουσίασαν μεγάλη αύξηση, η οποία οφείλεται τόσο στην υπερανάπτυξη των μικροοργανισμών, όσο και στην αφαίρεση μη πτητικών στοιχείων, όπως είναι το ZVI. Σημειώνεται πως η προσθήκη του ZVI για τον αντιδραστήρα 5, έγινε στην έναρξη του πειράματος, ενώ για τον αντιδραστήρα 4 έγινε την περίοδο εκκίνησης του συστήματος. Συνεπώς, δε γινόταν προσθήκη σε κάθε τροφοδοσία όπως στην περίπτωση των υπόλοιπων χημικών.

4.4.5 Οργανική φόρτιση

Βασική διαφορά μεταξύ των δύο περιόδων λειτουργίας υπό σταθερές συνθήκες είναι η οργανική φόρτιση των αντιδραστήρων. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο Διάγραμμα 4.56:

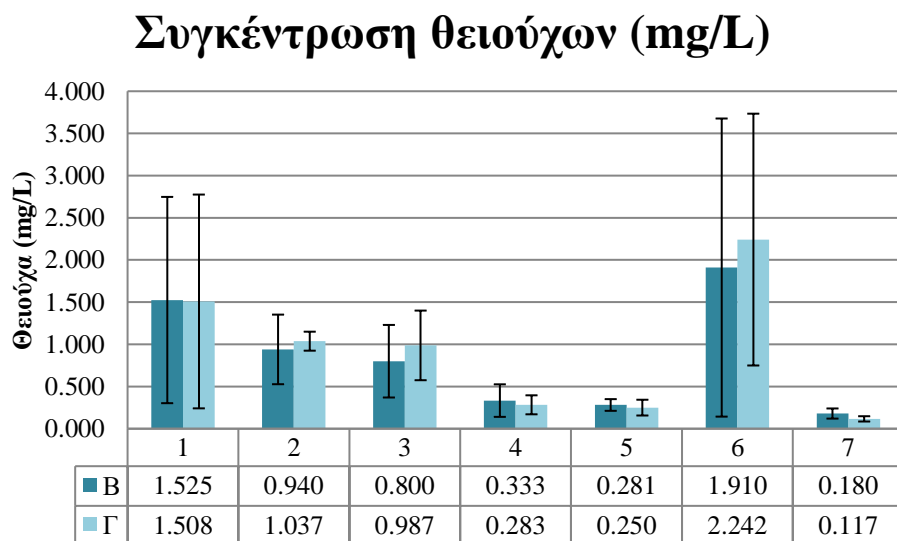


Διάγραμμα 4.56 Συγκριτικά αποτελέσματα οργανικής φόρτισης στη Β και Γ περίοδο

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, μπορεί να συναχθεί ότι η οργανική φόρτιση όλων των αντιδραστήρων στην τρίτη περίοδο λειτουργίας ήταν σχεδόν διπλάσια σε σχέση με την δεύτερη περίοδο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τροφοδοσία ήταν καθημερινή. Η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου των λυμάτων δεν άλλαξε σημαντικά μεταξύ των δύο περιόδων, αλλά ήταν καθημερινή η τροφοδοσία με γλυκόζη.

4.4.6 Θειούχα

Τα συγκριτικά αποτελέσματα των θειούχων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.57:



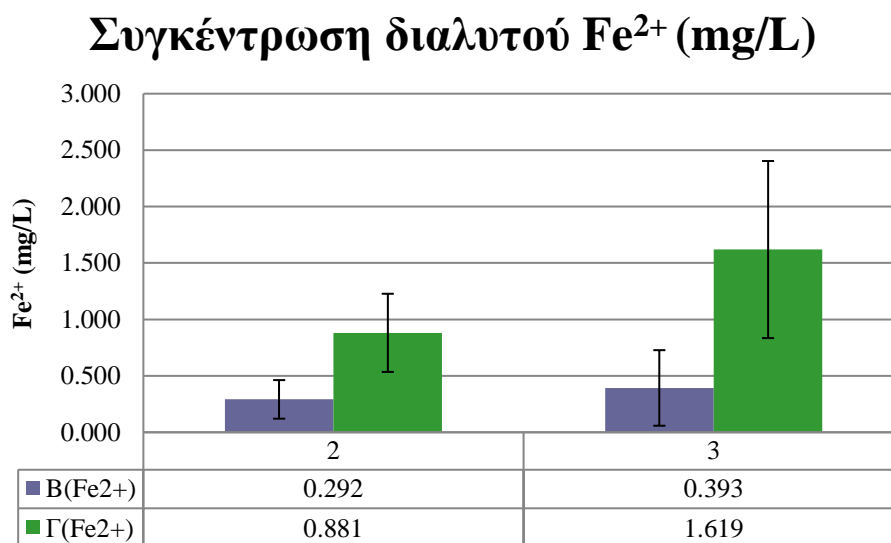
Διάγραμμα 4.57 Συγκριτικά αποτελέσματα θειούχων στη Β και Γ περίοδο

Από τα παραπάνω προκύπτει πως:

- Η υψηλότερη συγκέντρωση θειούχων εμφανίστηκε στους αντιδραστήρες 1 και 6, οι οποίοι δεν περιείχαν καθόλου σίδηρο. Η συγκέντρωση των θειούχων δεν οδηγεί σε μεγάλη δέσμευση του COD και δεν επηρεάζει την διαθέσιμη οργανική ύλη για τους οξειδοπαραγωγούς και μεθανογόνους μικροοργανισμούς.
- Στους αντιδραστήρες που περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου, η συγκέντρωση των θειούχων είναι αρκετά χαμηλή. Η χαμηλότερη τιμή και για τις δύο περιόδους είναι στον 7^ο, κάτι που δείχνει ότι ακόμα και χαμηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου (της τάξης των 20 mg/L FeCl₃) ήταν ικανά να δεσμεύσουν τα θειούχα. Συγκρίνοντας μάλιστα τους αντιδραστήρες που περιέχουν σίδηρο, είναι φανερό πως ο τριχλωριούχος σίδηρος ήταν αποτελεσματικότερος όσον αφορά την δέσμευση των θειούχων, ανεξάρτητα από την εκάστοτε οργανική φόρτιση.
- Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζεται στον 6^ο αντιδραστήρα εξαιτίας της αναγωγής του sulfonate τμήμα του σε οξικό και θειούχα.

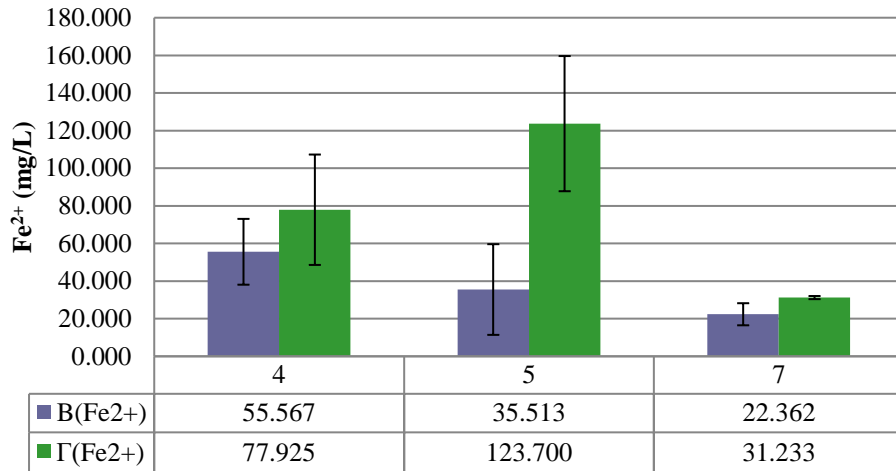
4.4.7 Διαλυτός σίδηρος

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων του διαλυτού σιδήρου για τις 2 βασικές περιόδους λειτουργίας παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.58 και 4.59:



Διάγραμμα 4.58 Συγκριτικά αποτελέσματα διαλυτού σιδήρου Fe²⁺ στη Β και Γ περίοδο (α)

Συγκέντρωση διαλυτού Fe^{2+} (mg/L)



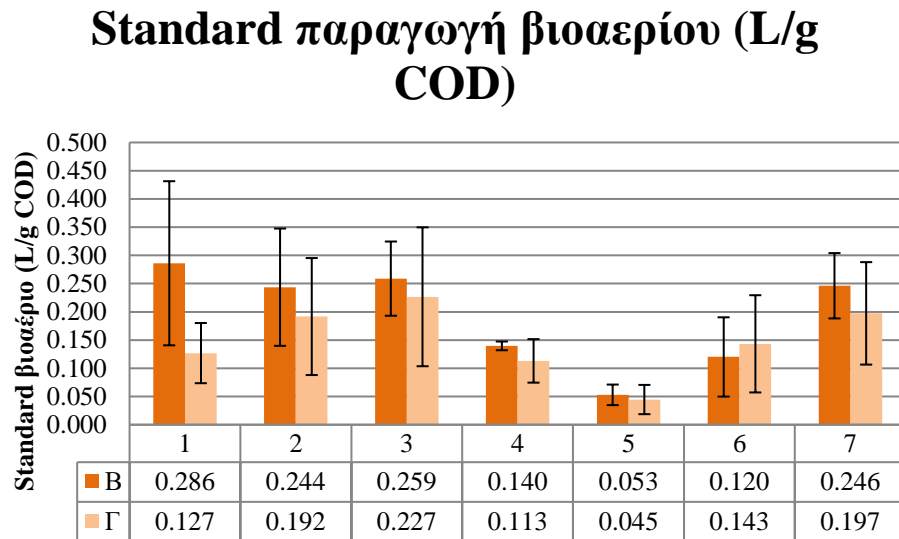
Διάγραμμα 4.59 Συγκριτικά αποτελέσματα διαλυτού σιδήρου Fe^{2+} στη Β και Γ περίοδο (β)

Η συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας ήταν εμφανώς υψηλότερη από αυτή της δεύτερης περιόδου. Την υψηλότερη συγκέντρωση εμφάνισε ο 5^{ος} αντιδραστήρας ο οποίος περιείχε και την μεγαλύτερη συγκέντρωση (ZVI σε συγκέντρωση 15 g/L). Έτσι φαίνεται πως ένα μεγάλο μέρος του προστιθέμενου ZVI είχε αναχθεί σε Fe^{2+} , ενώ ο διπλασιασμός της οργανικής φόρτισης συνέβαλλε σε αυτό.

Παρατηρείται πως η αύξηση της οργανικής φόρτισης επέφερε σε κάθε περίπτωση αύξηση του Fe^{2+} , με εξαίρεση τον 7^ο αντιδραστήρα όπου είχε αμελητέα μεταβολή της συγκέντρωσης.

4.4.8 Βιοαέριο

Για τις δύο περιόδους βασικής λειτουργίας των αντιδραστήρων, η παραγωγή του βιοαερίου ανάγεται σε πρότυπες (standard) συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασία και πίεση, έτσι ώστε να είναι συγκρίσιμη για όλους τους αντιδραστήρες και με άλλα συστήματα. Στο Διάγραμμα 4.62 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές παραγωγής βιοαερίου σε standard συνθήκες.



Διάγραμμα 4.60 Συγκριτικά αποτελέσματα standard παραγωγής βιοαερίου στη Β και Γ περίοδο

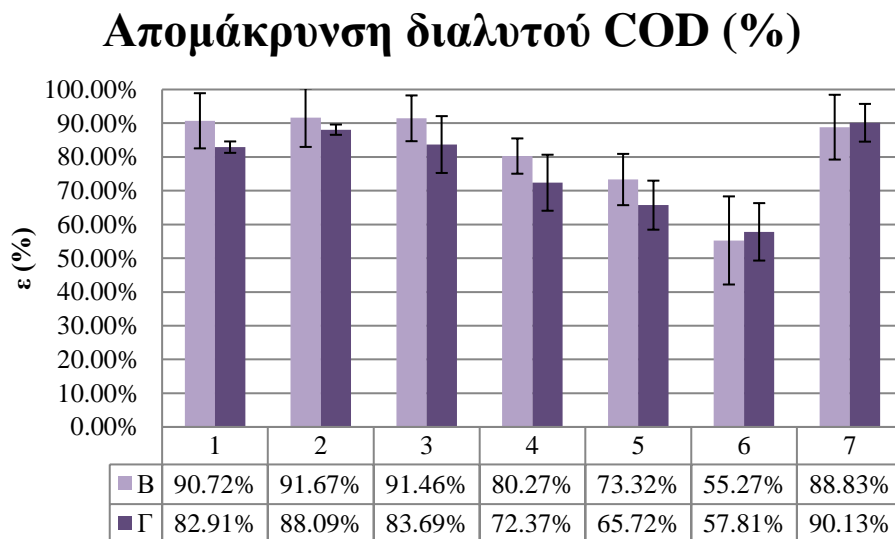
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής:

- Η μέση παραγωγή βιοαερίου για όλους τους αντιδραστήρες και για όλες τις περιόδους, ήταν αρκετά μικρότερη από την θεωρητική τιμή (0,5-0,75 L/g COD).
- Η απόδοση του συστήματος, όσον αφορά το βιοαέριο, κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας ήταν εμφανώς καλύτερη, παρόλο που είχε μικρότερη οργανική φόρτιση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία ήταν μεγαλύτερη, κάτι που ευνοεί την παραγωγή του βιοαερίου με αναερόβια επεξεργασία.
- Για τους αντιδραστήρες 5 και 6 η παραγωγή βιοαερίου παρέμεινε σχεδόν σταθερή και για τις δύο περιόδους.

4.4.9 Απόδοση συστήματος

Ο κρισιμότερος παράγοντας για τον προσδιορισμό της αποδοτικότητας της εγκατάστασης είναι η απομάκρυνση του διαλυτού COD. Μέσω αυτού εκφράζεται η βιωσιμότητα της εγκατάστασης και κατά πόσο επικρατούν ευνοϊκές συνθήκες εντός του αντιδραστήρα.

Ο υπολογισμός της απόδοσης γίνεται μέσω του ισοζυγίου COD και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.63:



Διάγραμμα 4.61 Συγκριτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης διαλυτού COD στη Β και Γ περίοδο

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Για όλους τους αντιδραστήρες παρατηρήθηκε, είτε σταθερότητα, είτε μια μικρή μείωση της απόδοσης, η οποία οφείλεται στην πτώση της θερμοκρασίας και μείωση του παραγόμενου βιοαερίου, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.
- Ο αντιδραστήρας 6 εμφάνισε την μικρότερη απόδοση, και για τις δύο περιόδους, λόγω της περιεκτικότητας του 2-Bromoethanesulfonate, που περιορίζει την παραγωγή μεθανίου, ενώ απομακρύνεται μικρή ποσότητα οργανικής ύλης.
- Ο 7^{ος} αντιδραστήρας παρουσίασε υψηλή απόδοση και για τις δύο περιόδους, κάτι που υποδεικνύει την αμελητέα επιρροή της μεταβολής της οργανικής φόρτισης.

5 Συμπεράσματα – Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας, η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως στόχο τη διερεύνηση της λειτουργίας ενός συστήματος αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων, με την προσθήκη τριών μορφών σιδήρου και ενός αναστολέα μεθανογένεσης, με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου. Ως πρόσθετα χρησιμοποιήθηκαν ο θειικός σίδηρος, σε συγκεντρώσεις 8 και 15 mg/L, ο στοιχειακός σίδηρος σε συγκεντρώσεις 1,5 και 15 g/L, το 2-Bromoethanesulfonate σε ποσότητα 10 mM και ο τριχλωριούχος σίδηρος σε συγκέντρωση 20 mg/L. Καθένα από αυτά έχει την δυνατότητα να ενισχύσει την παραγωγή υδρογόνου μέσω της σκοτεινής ζύμωσης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο έναντι του βιοαερίου. Ακόμη, το υδρογόνο υπερτερεί έναντι του βιοαερίου, όσον αφορά τη θερμιδική του αξία αλλά και τα παραγόμενα προϊόντα ύστερα από την καύση του. Με βάση τα παραπάνω, το εργαστηριακό σύστημα δημιουργήθηκε ώστε να μελετηθεί η παραγωγή ενός «περιβαλλοντικά φιλικού» καυσίμου, μέσω μιας ήδη γνωστής διαδικασίας, αυτής της αναερόβιας διεργασίας.

Η λειτουργία του συστήματος των 7 αντιδραστήρων, εκ των οποίων ο ένας ήταν ελέγχου και οι υπόλοιποι περιείχαν κάποιο από τα παραπάνω πρόσθετα, διαχωρίστηκε σε 3 περιόδους λειτουργίας, αυτή της εκκίνησης και δύο βασικών, όπου η οργανική τους φόρτιση ήταν διαφορετική, και αξιολογήθηκε με βάση την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, τις παραμέτρους λειτουργίας του, αλλά και την παραγωγή υδρογόνου. Η τροφοδοσία σε όλες τις περιόδους ήταν με προεπεξεργασμένα λύματα και γλυκόζη, με την ποσότητα της γλυκόζης να μεταβάλλεται στις δύο βασικές περιόδους.

Κατά την πρώτη περίοδο (περίοδος εκκίνησης) αναπτύχθηκαν οι απαραίτητοι μικροοργανισμοί για το σύστημα, ενώ οι παράμετροι που ελέγχθηκαν αφορούν στο pH, στη θερμοκρασία, στη συγκέντρωση του διαλυτού COD και των μικροοργανισμών, και την παραγωγή βιοαερίου. Αυτή διήρκεσε ένα μήνα για κάθε αντιδραστήρα και τα αποτελέσματα της δεν θεωρήθηκαν αντιπροσωπευτικά για τη λειτουργία κάθε χωνευτή. Σε αυτή την περίοδο το pH κυμάνθηκε εντός του επιθυμητού εύρους λειτουργίας (6,8-8), ενώ η απομάκρυνση του διαλυτού COD ήταν χαμηλότερη από ένα τυπικό σύστημα AnMBR. Οι συγκεντρώσεις των μικροοργανισμών ήταν ελαφρώς χαμηλότερες από την συγκέντρωση του εμβολιασμού, με εξαίρεση τον αντιδραστήρα 5, όπου τα TSS ήταν μιας τάξης μεγαλύτερα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ZVI. Τέλος, η παραγωγή βιοαερίου ήταν και εκείνη χαμηλότερη από τις τιμές που δίνονται από την βιβλιογραφία.

Στη συνέχεια, ακολούθησε η δεύτερη περίοδος λειτουργίας, όπου η τροφοδοσία του συστήματος γινόταν ανά μία μέρα και εξετάστηκαν περισσότερες παράμετροι, όπως είναι ο διαλυτός σίδηρος, τα θειούχα, τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου. Αρχικά, το pH και σε αυτή την περίοδο ήταν υψηλότερο του 6,8 για όλους τους αντιδραστήρες, ενώ η μέση θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτή της Α' περιόδου. Η οργανική φόρτιση στους αντιδραστήρες κυμάνθηκε μεταξύ 0,048-0,061 kg COD/kg VSS×d. Την υψηλότερη συγκέντρωση διαλυτού COD παρουσίασε ο αντιδραστήρας 6, η οποία ήταν ίση με 891,9 mg/L, ενώ τα VFAs σε όρους COD ήταν ίσα με 415 mg/L (σε όρους COD), γεγονός που οφείλεται στην αναχαίτιση παραγωγής μεθανίου και μη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Για τον ίδιο λόγο ο βαθμός απομάκρυνσης αυτού του αντιδραστήρα ήταν και ο χαμηλότερος, και ίσος με 45,79%. Οι

αντιδραστήρες 1, 2, 3 και 7 είχαν τον υψηλότερο βαθμό απομάκρυνσης διαλυτού COD (περί το 90%), κάτι που επιβεβαιώνεται από τη χαμηλή συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο.

Παράλληλα, οι αντιδραστήρες που περιείχαν ZVI και τριχλωριούχο σίδηρο εμφάνισαν την μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου στο υπερκείμενο τους. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου στον 4, 5 και 7 ήταν 55,57 mg/L, 35,51 mg/L και 22,36 mg/L αντίστοιχα. Η υψηλή συγκέντρωση τους υποδεικνύει την αποτελεσματική αναγωγή του Fe^0 και του Fe^{3+} σε Fe^{2+} , την συσσώρευση του στην βιομάζα, και κατά συνέπεια διαφυγή του στο διαλυτό κλάσμα. Οι αντιδραστήρες αυτοί παρουσίασαν και τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις θειούχων, γεγονός που οφείλεται στην δέσμευση τους από τον περιεχόμενο σίδηρο. Όσον αφορά την συγκέντρωση των θειούχων στους αντιδραστήρες 1 και 6 αυτή ήταν σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από τους υπόλοιπους, ενώ ο 6^{ος} εμφάνισε την υψηλότερη μέση συγκέντρωση. Αυτό οφείλεται στο sulfonate τμήμα του αναχαιτιστικού 2-Bromoethanesulfonate.

Κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας, το παραγόμενο βιοαέριο για όλους τους αντιδραστήρες, πλην των 4,5 και 6, κυμάνθηκε περί το 0,24 L/g COD. Οι υπόλοιποι αντιδραστήρες εμφάνισαν χαμηλότερη παραγωγή λόγω του προσθέτου που περιείχαν. Τέλος, ανιχνεύθηκε υδρογόνο στους αντιδραστήρες 5 και 7, σε συγκέντρωση 4,494 mg/L, το οποίο ήταν το κατώτατο όριο μέτρησης του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε. Παρόλα αυτά, δεν είναι δυνατή η εξαγωγή ορθών συμπερασμάτων όσον αφορά την παραγωγή H_2 , καθώς και οι υπόλοιποι αντιδραστήρες μπορεί να παρουσίασαν μικρές συγκεντρώσεις, οι οποίες δεν ήταν ανιχνεύσιμες.

Στη συνέχεια, στη τρίτη περίοδο λειτουργίας, η οργανική φόρτιση του συστήματος διπλασιάστηκε, καθώς κυμάνθηκε μεταξύ 0,106-0,142 kg COD/kg VSS×d, για κάθε αντιδραστήρα. Η τροφοδοσία γινόταν 3 φορές την εβδομάδα με λύματα και γλυκόζη και 3 φορές την εβδομάδα μόνο με γλυκόζη. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD σε όλους τους αντιδραστήρες και τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Η υψηλότερη τιμή και σε αυτή την περίπτωση ήταν αυτή του αντιδραστήρα 6 με 1380 mg/L και 1087 mg/L COD και VFAs σε όρους COD, αντίστοιχα. Σε όλους τους αντιδραστήρες εμφανίστηκε τόσο οξικό όσο και βουτυρικό οξύ, τα οποία ευνοούν την παραγωγή H_2 . Ταυτόχρονα μειώθηκε η συγκέντρωση του προπιονικού οξέος. Επίσης, το pH σε όλους τους αντιδραστήρες μειώθηκε σημαντικά, ενώ πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του ώστε να φτάσει την ελάχιστη τιμή (6,8).

Αντίστοιχα, στην τρίτη περίοδο λειτουργίας, η συγκέντρωση του διαλυτού δισθενούς σιδήρου αυξήθηκε στους αντιδραστήρες 4, 5 και 7, κάτι που πιθανώς οφείλεται στην αύξηση της οργανικής φόρτισης. Αυτό συνέβη και στην περίπτωση των αντιδραστήρων με θειικό σίδηρο, γεγονός που φανερώνει πως με την αύξηση της οργανικής φόρτισης, αυξήθηκε η ταχύτητα αναγωγής του προστιθέμενου σιδήρου, σε οποιαδήποτε μορφή. Παρόλα αυτά, την μεγαλύτερη συγκέντρωση Fe^{2+} εμφάνισε ο 5^{ος} αντιδραστήρας και ήταν ίση με 123,7 mg/L, σε αντίθεση με την Β' περίοδο όπου η μέγιστη συγκέντρωση ήταν στον 4^ο. Αυτό υποδεικνύει πως σε χαμηλές οργανικές φορτίσεις γίνεται αποτελεσματικότερα η αναγωγή του Fe^0 σε Fe^{2+} για μικρές συγκεντρώσεις, ενώ για υψηλότερες οργανικές φορτίσεις απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση ZVI.

Η απομάκρυνση του διαλυτού COD δεν σημείωσε σημαντική διαφορά, συγκριτικά με την Β' περίοδο, με την ελάχιστη τιμή να είναι ίση με 57,81% και να εμφανίζεται στον 6^ο αντιδραστήρα.

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν αισθητά μεγαλύτερη για όλους τους αντιδραστήρες, ενώ η αυξημένη οργανική φόρτιση οδήγησε και στην υπερανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Η υπερανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι φανερή και από την αύξηση της συγκέντρωσης των ολικών στερεών, και ειδικότερα του λόγου VSS/TSS, καθώς οι μικροοργανισμοί ανήκουν στα πτητικά στερεά. Πιο συγκεκριμένα, κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας ο μέγιστος λόγος VSS/TSS παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα ελέγχου και ήταν ίσος με 93,85%, σε αντίθεση με την Β' περίοδο λειτουργίας όπου ήταν ίσος με 82,13%. Αυτό εμφανίζεται ως πιθανό μειονέκτημα για την ταχεία έμφραξη των μεμβρανών.

Τέλος, η παραγωγή του βιοαερίου μειώθηκε, καθώς η θερμοκρασία ήταν αρκετά χαμηλότερη, και αναχαιτίζε την αναερόβια διεργασία. Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την ανίχνευση υδρογόνου κανένας αντιδραστήρας δεν εμφάνισε παραγωγή. Αυτό μπορεί να οφείλεται, είτε στην ταχεία κατανάλωση του από τους μικροοργανισμούς, είτε στην ύπαρξη χαμηλότερης από την συγκέντρωση του 5%, που είναι το κατώτατο όριο μέτρησης.

Συμπερασματικά, μεταξύ των δύο βασικών περιόδων λειτουργίας, παρατηρήθηκε πως με την αύξηση της οργανικής φόρτισης επηρεάστηκε η λειτουργία και η συγκέντρωση των μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, το διαλυτό COD στην έξοδο και τα VFAs αυξήθηκαν σε όλους τους αντιδραστήρες, χωρίς ωστόσο να επηρεαστεί σημαντικά η απόδοση του συστήματος, κάτι που φαίνεται και από την μειωμένη παραγωγή βιοαερίου στην τρίτη περίοδο. Σε όλους τους αντιδραστήρες παρατηρήθηκε οξικό και βουτυρικό οξύ, ενώ αναχαιτίστηκε η παραγωγή προπιονικού οξέος. Η συγκέντρωση των θειούχων και για τις δύο βασικές περιόδους λειτουργίας παρέμεινε σταθερή, ενώ οι αντιδραστήρες που περιείχαν σίδηρο σε μορφή ZVI και τρισθενούς εμφάνισαν αποτελεσματικότερη δέσμευση αυτών. Σε ό,τι έχει να κάνει με την αναγωγή των προστιθέμενων μορφών σιδήρου σε δισθενή, η αύξηση της οργανικής φόρτισης οδήγησε στην αποτελεσματικότερη αναγωγή τους. Τελικώς, η αύξηση της οργανικής φόρτισης, με την ταυτόχρονη μείωση της θερμοκρασίας στην τρίτη περίοδο λειτουργίας, επέφερε μείωση στην παραγωγή βιοαερίου, ενώ παράλληλα δεν παράχθηκε υδρογόνο. Υδρογόνο εμφανίστηκε μόνο κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας, όπου παρατηρήθηκε και μειωμένη συγκέντρωση διαλυτού COD στην έξοδο (δηλαδή ήταν υψηλός ο βαθμός απομάκρυνσης του COD). Η παρατηρούμενη συγκέντρωση ήταν ίση με 4,494 mg/L, για τους αντιδραστήρες με ZVI και FeCl₃, ενώ η αντίστοιχη τιμή από την βιβλιογραφία όσον αφορά το ZVI ήταν 1,62 mol/mol γλυκόζης που καταναλώθηκε.

5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Η παραγωγή υδρογόνου μέσω αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων είναι μια μέθοδος που μελετάται ολοένα και περισσότερο και η χρήση πρόσθετων φαίνεται να την ενισχύει. Από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι φανερό πως η προσθήκη σιδήρου, και πιο συγκεκριμένα στοιχειακού και τρισθενούς, ευνόησε, σε ένα βαθμό την παραγωγή υδρογόνου, χωρίς όμως να επιφέρει σταθερή παραγωγή του.

Όσον αφορά την προσθήκη στοιχειακού σιδήρου, προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η αποδοτικότερη. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, τόσο της συγκεκριμένης μελέτης όσο και άλλων, που αναφέρθηκαν

παραπάνω, ο ZVI συμβάλλει στην αύξηση της παραγωγής υδρογόνου σε σχέση με το σύστημα ελέγχου, όχι όμως σε σημαντικές ποσότητες καθώς ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου παραμένει η οξικογένεση σε συνδυασμό με την μεθανογένεση.

Βελτίωση της παραγωγής υδρογόνου μέσω σκοτεινής ζύμωσης φαίνεται να έχει και η χρήση L-cysteine σε αναερόβια επεξεργασία λυμάτων σε θερμοκρασίες μεταξύ 30-35°C. Πιο συγκεκριμένα, ακόμα και σε μικρές ποσότητες (0,1-1 mM) παρουσιάστηκε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου, της τάξης των 3,10 mol H₂/ mol σουκρόζης (Yuan et al., 2008). Πρόκειται για ένα φθινό πρόσθετο που αυξάνει το ρυθμό ανάπτυξης των υδρογονοπαραγωγών μικροοργανισμών, και ταυτόχρονα μεσολαβεί μεταξύ του υποστρώματος και των βακτηρίων ώστε να αυξηθεί το ποσοστό εκμετάλλευσης του υποστρώματος και ο βαθμός ζύμωσης. Συνπώς, προτείνεται η έρευνα και με το συγκεκριμένο πρόσθετο.

Τέλος, η βιοαύξηση (bioaugmentation) με την προσθήκη μικροβιακών στελεχών είναι μια μέθοδος που χρήζει περισσότερης έρευνας, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία, έχει αποδειχθεί αποδοτική σε ό,τι έχει να κάνει με την αύξηση της παραγωγής υδρογόνου και τη μείωση του οργανικού φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, βακτήρια όπως το *E.coli*, *Enterobacter aerogenes* και *Bacillus subtilis* έχουν μελετηθεί για την βιοαύξηση, με το τελευταίο να φαίνεται πιο αποδοτικό. Σκοπός των μικροβιακών στελεχών είναι να βελτιώσουν την αποδοτικότητα της αναερόβιας διαδικασίας και της μετατροπής των οργανικών ουσιών σε υδρογόνο. Η βιοαύξηση μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους, είτε με την ενίσχυση της υδρολυτικής ικανότητας, είτε με την ενίσχυση της ζύμωσης κατά την διαδικασία της σκοτεινής ζύμωσης. Ο μικροοργανισμός *Bacillus subtilis* ανήκει στην πρώτη κατηγορία, δηλαδή ενισχύει την υδρολυτική διεργασία και μπορεί να χρησιμοποιήσει ποικίλες πηγές οργανικών, ενώ στελέχη του γένους *Clostridium* (*C. beijerinckii*, *C. saccharobutylicum*) ανήκουν στους μικροοργανισμούς ζύμωσης, παράγοντας υδρογόνο, οξικό οξύ και βουτυρικό οξύ (Sharma & Melkania, 2018; Villanueva-Galindo & Moreno-Andrade, 2020).

Βιβλιογραφία

- Abbasi, T., Tauseef, S. M., & Abbasi, S. A. (2012). A brief history of anaerobic digestion and "biogas". *Springer New York* , 11-23.
- Abuabdou, S. M., Ahmad, W., Aun, N. C., & Bashir, M. J. (2020). A review of anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) for treatment of highly contaminated landfill leachate and biogas production: effectiveness, limitations and future perspectives. *Journal of Cleaner Production* , 255.
- Adekunle, K. F., & Okolie, J. A. (2015). A review of biochemical process of anaerobic digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology* , 205.
- Aslam, M., Ahmad, R., Yasin, M., Khan, A. L., Shalid, M. K., & Kumar, G. (2018). Anaerobic membrane bioreactors for biohydrogen production: Recent developments, challenges and perspectives. *Bioresource technology* , 452-464.
- Azbar, N., Dokgöz, F. T., Keskin, T., Korkmaz, K. S., & Syed, H. M. (2009). Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. *International journal of Hydrogen energy* , 7441-7447.
- Braga, J. K., Soares, L. A., Motteran, F., Sakamoto, I. K., & Varesche, M. B. (2016). Effect of 2-bromoethanesulfonate on anaerobic consortium to enhance hydrogen production utilizing sugarcane bagasse. *International Journal of Hydrogen Energy* , 22812-22823.
- Chang, S. (2013). Anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) for wastewater treatment. *Advances in Chemical Engineering and Science* .
- Chen, C., Guo, W., Ngo, H. H., Lee, D. J., Tung, K. L., Jin, P., et al. (2016). Challenges in biogas production from anaerobic membrane bioreactors. *Renewable Energy* , 120-134.
- Cheng, S. S., Chao, Y. C., Yang, K. H., & Bai, M. D. (2011). Process recovery of biohydrogenation in a pilot from methanogens invasion. *International Journal of Hydrogen Energy* , 8779-8784.
- Chiu, p. C., & Lee, M. (2001). 2-Bromoethanesulfonate affects bacteria in a trichloroethenedechlorinating culture. *Applied and environmental microbiology* , 2371-2374.
- Danko, A. S., Pinheiro, F., Abreu, Â. A., & Alves, M. M. (2008). Effect of methanogenic inhibitors, inocula type and temperature on biohydrogen production from food components. *Environmental Engineering and Management Journal* .
- Das, D., & Veziroglu, T. N. (2008). Advances in biological hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy* , 6046-6057.
- De Gioannis, G., Muntoni, A., Poletini, A., & Pomi, R. (2013). A review of dark fermentative hydrogen production from biodegradable municipal waste fractions. *Waste Management* , 1345-1361.
- Dong, Q., Parker, W., & Dagnew, M. (2015). Impact of FeCl₃ dosing on AnMBR treatment of municipal wastewater. *Water research* , 281-293.

- Eryildiz, B., & J., T. M. (2020). Effect of pH, substrate loading, oxygen, and methanogens inhibitors on volatile fatty acid (VFA) production from citrus waste by anaerobic digestion. *Bioresource Technology* .
- Fan, F., Zhou, H., & Husain, H. (2007). Use of chemical coagulants to control fouling potential for wastewater membrane bioreactor processes. *Water Environmental Research* , 952-957.
- GalmésArtigues, M. D. (2013). Study of the anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) technology for urban wastewater treatment.
- Giménez, J. B., Martí, N., Ferrer, J., & Seco, A. (2012). Methane recovery efficiency in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR) treating sulphate-rich urban wastewater: evaluation of methane losses with the effluent . *Bioresource technology* , 67-72.
- Giménez, J. B., Robles, A., Carretero, L., Durán, F., Ruano, M. V., Gatti, M. N., και συν. (2011). Experimental study of the anaerobic urban wastewater treatment in a submerged hollow-fibre membrane bioreactor at pilot scale. *Bioresource Technology* , 8799-8806.
- Gou, C., Guo, J., Lian, J., Guo, Y., Jiang, Z., Yue, L., και συν. (2015). Characteristics and kinetics of biohydrogen production with Ni²⁺ using hydrogen-producing bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy* , 161-167.
- Hu, Y., H., C., Ji, J., & Li, Y. Y. (2020). A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment with a focus on multicomponent biogas and membrane fouling control. *Environmental Science:Water Research and Technology* , 2641-2663.
- Hussy, I., Hawkes, F. R., Dinsdale, R., & Hawkes, D. L. (2003). Continuous fermentative hydrogen production from a wheat starch co-product by mixed microflora. *Biotechnology and bioengineering* , 619-626.
- Hwang, J. H., Cha, G. C., Jeong, T. Y., Kim, D. J., Bhatnagar, A., Min, B., et al. (2009). Effect of COD/SO₄²⁻ ratio and Fe(II) under variable hydraulic retention time (HRT) on fermentative hydrogen production. *Water research* , 3525-3533.
- Hwang, Y., Sivagurunathan, P., Lee, M. K., Yun, Y. M., Song, Y. C., & Kim, D. H. (2019). Enhanced hydrogen fermentation by zero valent iron addition . *International Journal of Hydrogen Energy* , 3387-3394.
- Jamali, N. S., & Jahim, J. M. (2016). Biofilm formation on granular activated carbon in xylose and glucose mixture for thermophilic biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* , 21617-21627.
- Kapdan, I. K., & Kargi, F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and microbial technology* , 569-582.
- Khan, M. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., Liu, Y. W., Zhou, J. L., Zhang, J., et al. (2016). Comparing the value of bioproducts from different stages of anaerobic membrane bioreactors. *Bioresource Technology* , 816-825.

- Kim, J., Lee, C. H., & Choo, K. H. (2007). Control of struvite precipitation by selective removal of NH₄⁺ with dialyzer/zeolite in an anaerobic membrane bioreactor. *Applied microbiology and biotechnology* , 187-193.
- Kiran, E. U., Trzcinski, A. P., Ng, W. J., & Liu, Y. (2014). Bioconversion of food waste to energy: a review. *Fuel* , 389-399.
- Lay, J. J. (2001). Biohydrogen generation by mesophilic anaerobic fermentation of microcrystalline cellulose. *Biotechnology and bioengineering* , 280-287.
- Lee, D. Y., Li, Y. Y., & Noike, T. (2009). Continuous H₂ production by anaerobic mixed microflora in membrane bioreactor. *Bioresource technology* , 690-695.
- Lee, D. Y., Li, Y. Y., & Noike, T. (2010). Influence of solids retention time on continuous H₂ production using membrane bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy* , 52-60.
- Lee, D. Y., Li, Y. Y., Oh, Y. K., & Noike, T. (2009). Effect of iron concentration on continuous H₂ production using membrane bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy* , 1244-1252.
- Lee, K. S., Lin, P. J., & Chang, J. S. (2007). Continuous hydrogen production by anaerobic mixed microflora using a hollow-fiber microfiltration membrane bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy* , 950-957.
- Lee, K. S., Lin, P. J., & Chang, J. S. (2006). Temperature effects on biohydrogen production in a granular sludge bed induced by activated carbon carriers. *International Journal of Hydrogen Energy* , 465-472.
- Lee, K. S., Lo, Y. S., Lo, Y. C., Lin, P. J., & Chang, J. S. (2004). Operation strategies for biohydrogen production with a high-rate anaerobic granular sludge bed bioreactor. *Enzyme and Microbial Technology* , 605-612.
- Lettinga, G. -A. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems . 3-28.
- Lew, B., Tarre, S., Beliavski, M., Dosoretz, C., & Green, M. (2009). Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for domestic wastewater treatment. *Desalination* , 251-257.
- Lin, C. Y., & Chang, R. C. (2004). Fermentative hydrogen production at ambient temperature. *International Journal of Hydrogen Production* , 715-720.
- Lin, H., Chen, J., Wang, F., Ding, L., & Hong, H. (2011). Feasibility evaluation of submerged anaerobic membrane bioreactor for municipal secondary wastewater treatment. *Desalination* , 120-126.
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., & Zhang, Y. (2013). A review on anaerobic membrane bioreactors: applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination* , 169-188.
- Liu, H., Wang, J., Wang, A., & Chen, J. (2011). Chemical inhibitors of methanogenesis and putative applications. *Applied microbiology and biotechnology* , 1333-1340.

- Liu, Y., & Whitman, W. B. (2008). Metabolic, phylogenetic and ecological diversity of the methanogenic archaea . *Annals of the New York Academy of Sciences* , 171-189.
- Lutpi, N. A., Shian, W. Y., Izhar, T. N., Zainol, N. A., & Kiong, Y. W. (2017). The influence of calcium supplementation on immobilised mixed microflora for biohydrogen production. *AIP Conference Proceedings* (σ. 020036). Perlis: AIP Publishing LLC.
- Mizuno, O., Ohara, T., Shinya, M., & Noike, T. (2000). Characteristics of hydrogen production from bean curd manufacturing waste by anaerobic microflora. *Water science and technology* , 345-350.
- Mohanraj, S., Kodhaiyolii, S., Rengasamy, M., & Pugalenthi, V. (2014). Green synthesized iron oxide nanoparticles effect on fermentative hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum*. *Applied biochemistry and biotechnology* , 318-331.
- Noblecourt, A., Christophe, G., Larroche, C., & Fontanille, P. (2018). Hydrogen production by dark fermentation from pre-fermented depackaging food wastes. *Bioresource technology* , 864-870.
- Noblecourt, A., Christophe, G., Larroche, C., Santa-Catalina, G., Trably, E., & Fontanille, P. (2017). High hydrogen production rate in a submerged membrane anaerobic bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy* , 24656-24666.
- O'Flaherty, V., Collins, G., & Mahony, T. (2006). The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* , 39-55.
- Oh, Y. K., Kim, S. H., Kim, M. S., & Park, S. (2004). Thermophilic biohydrogen production from glucose with trickling biofilter. *Biotechnology and bioengineering* , 690-698.
- Park, C. M., & Novak, J. T. (2013). The effect of direct addition of iron (III) on anaerobic digestion efficiency and odor causing compounds. *Water science and technology* , 2391-2396.
- Park, H., Choo, K. H., & Lee, C. H. (1999). Flux enhancement with powdered activated carbon addition in the membrane anaerobic bioreactor. *Separation Science and Technology* , 2781-2792.
- Podesta, J. J., Gutierrez-Navarro, A. M., Estrella, C. N., & Estes, M. A. (1997). Electrochemical measurement of trace concentrations of biological hydrogen produced by Enterobacteriaceae. *Research in microbiology* , 87-93.
- Robles, Á., Ruano, M. V., Charfi, A., Lesage, G., Heran, M., Harmand, J., et al. (2018). A review on anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) focused on modeling and control aspects. *Bioresource technology* , 612-626.
- Salvador, A. F., Cavaleiro, A. J., Paulo, A. M., Silva, S. A., Guedes, A. P., Pereira, M. A., και συν. (2019). Inhibition studies with 2-bromoethanesulfonate reveal a novel syntrophic relationship in anaerobic oleate degradation. *Applied and environmental microbiology* , 85.
- Sharma, P., & Melkania, U. (2018). Effect of bioaugmentation on hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *International Journal of Hydrogen Energy* , 7290-7298.

- Show, K. Y., Lee, D. J., & Chang, J. S. (2011). Bioreactor and process design for biohydrogen production. *Bioresource technology* , 8524-8533.
- Sivagurunathan, P., Kumar, G., Bakonyi, P., Kim, S. H., Kobayashi, T., Xu, K. Q., et al. (2016). A critical review on issues and overcoming strategies for the enhancement of dark fermentative hydrogen production in continuous systems. *International Journal of Hydrogen Energy* , 3820-3836.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* (1997). Washington, DC: APHA.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.* Boston, Massachusetts: McGraw Hill.
- Villanueva-Galindo, E., & Moreno-Andrade, I. (2020). Bioaugmentation on hydrogen production from food waste. *International Journal of Hydrogen Energy* .
- Wen, C., Huang, X., & Qian, Y. (1999). Domestic wastewater treatment using an anaerobic bioreactor coupled with membrane filtration. *Process Biochemistry* , 335-340.
- Xiaolong, H. A., Minghua, Z., Hanqing, Y. U., Qinqin, S. H., & Lei, L. (2006). Effect of sodium ion concentration on hydrogen production from sucrose by anaerobic hydrogen-producing granular sludge. *Chinese Journal of Chemical Engineering* , 511-517.
- Yang, G., & Wang, J. (2018). Improving mechanisms of biohydrogen production from grass using zero-valent iron nanoparticles. *Bioresource technology* , 413-420.
- Yang, G., & Wang, J. (2018). Various additives for improving sark fermentative hydrogen production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 130-146.
- Yang, H., & Shen, J. (2006). Effect of ferrous iron concentration on anaerobic bio-hydrogen production from soluble starch. *International Journal of Hydrogen Energy* , 2137-2146.
- Yuan, Z., Yang, H., Zhi, X., & Shen, J. (2008). Enhancement effect of L-cysteine on dark fermentative hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* , 6535-6540.
- Zhang, L., Zhang, L., & Li, D. (2015). Enhanced dark fermentative hydrogen production by zero-valent iron activated carbon micro-electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* , 12201-12208.
- Zhang, Q., Singh, S., & Stuckey, D. C. (2017). Fouling reduction using adsorbents/flocculants in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource technology* , 226-235.
- Zhang, R., El-Mashad, H. M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., και συν. (2007). Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion . *Bioresource technology* , 929-935.
- Zhang, S., Zhao, Y., Yang, K., Liu, W., Xu, Y., Liang, P., et al. (2020). Versatile zero valent iron applied in anaerobic membrane reactor for treating municipal wastewater: Performances and mechanisms. *Chemical Engineering Journal* .

- Zhang, Y., Liu, G., & Shen, J. (2005). Hydrogen production in batch culture of mixed bacteria with sucrose under different iron concentrations. *International Journal of Hydrogen Energy* , 855-860.
- Zhang, Z. P., Aday, S. S., Show, K. Y., Tay, J. H., Liang, D. T., Lee, D. J., και συν. (2008). Characteristics of rapidly formed hydrogen-producing granules and biofilms. *Biotechnology and bioengineering* , 926-936.
- Zhao, X., Xing, D., Liu, B., Lu, L., Zhao, J., & Ren, N. (2012). The effects of metal ions and L-cysteine on hydA gene expression and hydrogen production by *Clostridium beijerinckii* RZF-1108. *International Journal of Hydrogen Energy* , 13711-13717.
- Zhao, X., Xing, D., Qi, N., Zhao, Y., Hu, X., & Ren, N. (2017). Deeply mechanism analysis of hydrogen production enhancement of *Ethanoligenensharbinense* by Fe²⁺ and Mg²⁺: Monitoring at growth and transcription levels. *International Journal of Hydrogen Energy* , 19695-19700.
- Zhu, H., Seto, P., & Parker, W. J. (2014). Enhanced dark fermentative hydrogen production under the effect of zero-valent iron shavings. *International Journal of Hydrogen Energy* , 19331-19336.
- Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., et al. (2016). Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Science and Technology* , 7290-7304.
- Αντωνίου, Κ. (2008). *Αξιολόγηση λειτουργίας αναερόβιων χωνευτών σε μικρούς χρόνους παραμονής*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Μαλαμής, Σ. Α. (2009). *Βιολογική επεξεργασία λυμάτων με χρήση μεμβρανών*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών .
- Τριανταφυλλοπούλου, Ε. (2020). *Πειραματική διερεύνηση αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Παράρτημα

Ισοζύγιο COD και παραγωγή μεθανίου

Για τον υπολογισμό της απόδοσης του συστήματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.

Πιο αναλυτικά, το χρησιμοποιούμενο COD υπολογίζεται σε όρους μάζας και περιγράφεται ως εξής:

$$COD_{in} = COD_{out} + COD_w + COD_{S^{2-}} + COD_{(SO_4)^{2-}} + COD_{REM}$$

Όπου

COD_{in} : η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου που εισέρχεται στο σύστημα. Αυτό μετράται στο εργαστήριο, διαθέτοντας ως δείγμα την ποσότητα των εισερχόμενων λυμάτων και γλυκόζης και εφαρμόζοντας την κατάλληλη αραίωση. Η τιμή αυτή ανάγεται σε όρους μάζας, με βάση την ποσότητα που προστέθηκε στους αντιδραστήρες για το χρονικό διάστημα HRT.

COD_{out} : η μέση συγκέντρωση του διαλυτού COD στην εκροή του συστήματος. Το δείγμα λαμβάνεται από το υπερκείμενο και η μέση τιμή λαμβάνεται με βάση της πραγματοποιηθείσες μετρήσεις σε διάστημα HRT.

COD_w : η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου στην βιομάζα του αντιδραστήρα.

$COD_{S^{2-}}$: η συγκέντρωση του COD που αντιστοιχεί στα θειούχα

$COD_{(SO_4)^{2-}}$: η συγκέντρωση του COD που αντιστοιχεί στα θειικά

COD_{REM} : η συγκέντρωση του COD που μένει σε κάθε αντιδραστήρα και είναι διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς για την παραγωγή μεθανίου.

Στην προκειμένη περίπτωση η συγκέντρωση των θειούχων είναι πολύ μικρή και για αυτό αγνοείται στο ισοζύγιο. Οι τιμές του COD για την είσοδο, την έξοδο και την βιομάζα λαμβάνονται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο. Επίσης, το COD που απομακρύνεται από τους αναγωγείς θειικών υπολογίζεται με βάση την απομείωση των θειικών στον αντιδραστήρα. Αναλυτικά 1 kg SO_4 -S καταναλώνει για την αναγωγή του 2 kg COD και τελικά ισχύει:

$$COD_{(SO_4)^{2-}} = 0,67 \times (SO_4)^{2-}$$

Σε όλη την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων η συγκέντρωση των θειικών ήταν σταθερή για όλους τους αντιδραστήρες και ίσο με:

$$COD_{(SO_4)^{2-}} = 0,67 \times 49 \frac{mg}{L} = 32,82 \frac{mg}{L}$$

Η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου στην βιομάζα κάθε αντιδραστήρα μετράται στο εργαστήριο, ενώ ταυτόχρονα θεωρείται πως:

$$COD_w \left(\frac{mg}{L} \right) = \alpha \times TSS \left(\frac{mg}{L} \right)$$

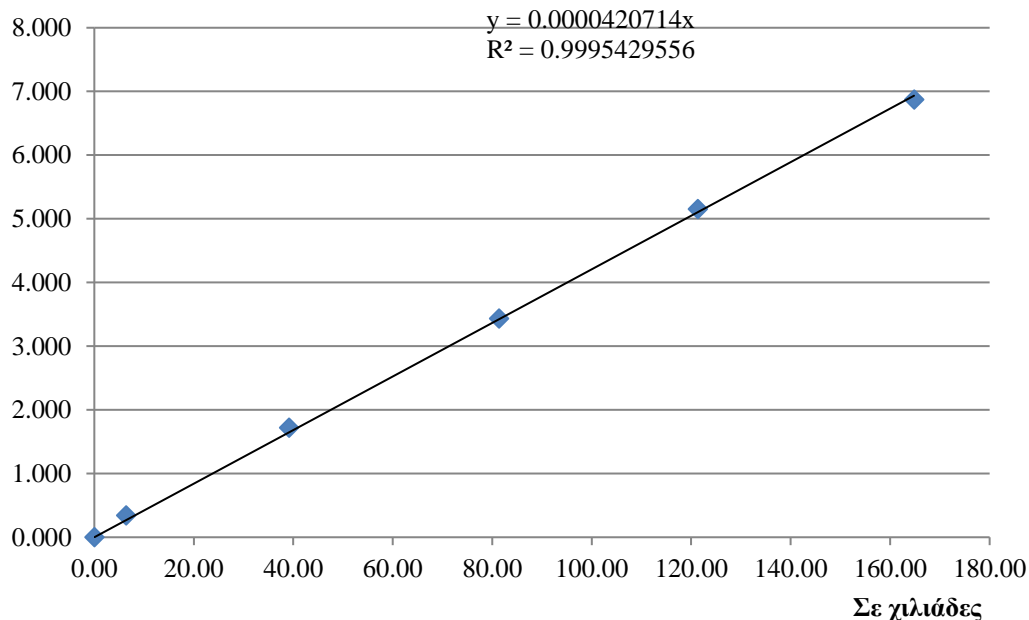
Όπου το a προσδιορίζεται πειραματικά για κάθε αντιδραστήρα και μεταβάλλεται, ανάλογα την συγκέντρωση των στερεών και του οργανικού φορτίου. Σημειώνεται πως το COD της βιομάζας δεν μετριόταν κάθε βδομάδα και για αυτό το a μεταβαλλόταν ανά τρεις βδομάδες. Οι τιμές που έλαβε για όλους τους αντιδραστήρες ήταν εντός του εύρους 1-1,7, με εξαίρεση τον 5, όπου ήταν μεταξύ 0,2-0,7 (εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης στερεών λόγω της σκόνης ZVI).

Υπολογισμός συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)

Η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) προσδιορίζεται με βάση την μέθοδο που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.

Η μετατροπή της συγκέντρωσης των VFAs σε όρους COD γίνεται με βάση την διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω.

Αρχικά, πραγματοποιείται η διαμόρφωση καμπυλών για κάθε κλάσμα των πτητικών λιπαρών οξέων (οξικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό και προπιονικό οξύ). Ενδεικτικά, παρουσιάζεται η καμπύλη για το οξικό οξύ, για την Β' περίοδο λειτουργίας:



Με βάση αυτές τις καμπύλες προσδιορίζεται ο συντελεστής a για κάθε κλάσμα, ο οποίος αντιστοιχεί στον συντελεστή του x (στην προκειμένη είναι ίσος με 0,0000420714), με τον οποίο πολλαπλασιάζεται το αποτέλεσμα της μέτρησης. Έτσι προκύπτει η συγκέντρωση του κλάσματος VFA σε mg/L. Πιο αναλυτικά:

$$Ac \left(\frac{mg}{L} \right) = VFA_{ac} \times a = VFA_{ac} \times 0,0000420714$$

Στην συνέχεια, η συγκέντρωση ανάγεται σε όρους COD, πολλαπλασιάζοντας με τον λόγο των μοριακών βαρών του COD προς το μοριακό βάρος του πτητικού οξέος.

$$COD_{Ac} \left(\frac{mg}{L} \right) = VFA_{Ac} \left(\frac{mg}{L} \right) \times \frac{M.B.O_2}{M.B.VFA}$$

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται για όλα τα κλάσματα.

Αναλυτικά για τα τέσσερα οξέα που μελετήθηκαν οι συντελεστές διαμορφώθηκαν ως εξής για την Β περίοδο:

α	M.B.	Ουσία
0,0000420714	60,05	Ac (οξικό οξύ)
0,0000205832	74,08	Pr (προπιονικό οξύ)
0,0000138215	88,11	Iso-But (ισοβουτυρικό οξύ)
0,0000140124	88,11	But (βουτυρικό οξύ)

Αντίστοιχα, για την Γ περίοδο λειτουργίας οι συντελεστές ήταν οι εξής:

α	M.B.	Ουσία
0,0000624941	60,05	Ac (οξικό οξύ)
0,0000341818	74,08	Pr (προπιονικό οξύ)
0,0000217070	88,11	Iso-But (ισοβουτυρικό οξύ)
0,0000226974	88,11	But (βουτυρικό οξύ)

Ενδεικτικά παρουσιάζεται ο υπολογισμός των VFAs για τον αντιδραστήρα 6 στον παρακάτω Πίνακα:

VFA	Ac	Pr	Iso-But	But
	99735,44	22403,89	5981,98	43450,48
Μέτρηση	99606,20	22161,36	5799,91	43345,49
	101877,15	22414,63	5816,85	43904,03
average	100406,26	22326,63	5866,25	43566,67
Total	253,67	34,04	7,14	53,79

Τέλος οι τιμές αυτές πολλαπλασιάζονται με τους αντίστοιχους συντελεστές μετατροπής, οι οποίοι φαίνονται στον Πίνακα ώστε να προκύψει η συγκέντρωση των VFAs σε όρους COD.

COD	Ac	Pr	Iso-But	But
μετατροπή	1,07	1,51	1,82	1,82

COD (mg/L)	270,576	51,406	13,002	97,896
COD_{total} (mg/L)	432,880			

Μέτρηση αερίων και ανάχνευση υδρογόνου

Το χρησιμοποιούμενο όργανο για την ανάχνευση υδρογόνου στο παραγόμενο βιοαέριο είχε ως κατώτατο όριο μέτρησης το 5%, που σημαίνει ότι συγκεντρώσεις χαμηλότερες από αυτή δεν μπορούσαν να προσδιοριστούν. Πιο αναλυτικά, αν το βιοαέριο αποτελείται από 5% υδρογόνο

τότε τα 100 mL περιέχουν 5 mL H₂. Όμως οι αντιδραστήρες έχουν ωφέλιμο όγκο για την παραγωγή αερίου ίσο με 200 mL. Συνεπώς, στα 200 mL περιέχονται 10 mL H₂.

Η πυκνότητα του υδρογόνου είναι ίση με:

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow 0,08988 \frac{g}{L} = \frac{m}{0,01 L} \rightarrow m = 0,0008988 g$$

Συνεπώς αν η μάζα υδρογόνου στα 200 mL αερίου είναι ίση με 0,0008988 g, τότε στα 1000 mL θα είναι ίση με 0,004494 g. Άρα η συγκέντρωση του θα είναι $4,494 \times 10^{-3}$ g/L.