



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ
ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΥΨΗΛΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ**

Δάφνη Αργυροπούλου

Αθήνα, Οκτώβριος 2019

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Επιβλέπων Καθηγητής Α. Ανδρεαδάκης

Εκτεταμένη Περίληψη

Τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος (Conventional Activated Sludge, CAS) τα τελευταία χρόνια δέχονται κριτική λόγω των υψηλών τους ενεργειακών απαιτήσεων και των μικρών δυνατοτήτων ανάκτησης ενέργειας, στα πλαίσια του αυξανόμενου ενδιαφέροντος για πιο αποδοτικές ενεργειακά τεχνολογίες. Η χημική ενέργεια που βρίσκεται αποθηκευμένη στα λύματα μπορεί να ανακτηθεί με την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης και να οδηγήσει σε ενεργειακά ουδέτερες εγκαταστάσεις, ακόμη και εγκαταστάσεις με θετικό ενεργειακό αποτύπωμα. Τέτοια συστήματα μελετώνται όλο και περισσότερο, όπως το σύστημα δύο σταδίων (AB process) που πραγματοποιεί ανακατεύθυνση του οργανικού άνθρακα από τα λύματα στην ιλύ και απομάκρυνση αζώτου/φωσφόρου. Το Α-στάδιο ενός AB συστήματος είναι ένα σύστημα υψηλής φόρτισης (High – Rate Activated Sludge system, HRAS), το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλές οργανικές φορτίσεις ($>2 \text{ g}_{\text{BOD}}/\text{g}_{\text{VSS}}/\text{d}$) και χαμηλούς χρόνους παραμονής στερεών ($<2\text{d}$), καθώς και μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής ($<4\text{h}$ αλλά συνήθως κάτω από 1h). Ένα HRAS σύστημα μπορεί κατά τα άλλα να είναι όμοιο με ένα CAS σύστημα και να ονομάζεται HiCAS (High-Rate Conventional Activated Sludge). Στην περίπτωση που περιλαμβάνει αερισμό της ιλύος ανακυκλοφορίας, τότε ονομάζεται σύστημα υψηλής φόρτισης επαφής – σταθεροποίησης (High-Rate Contact – Stabilization, HiCS).

Η προσρόφηση της οργανικής και ανόργανης ύλης των λυμάτων στις κροκίδες της ενεργού ιλύος (ή αλλιώς βιοπροσρόφηση ή βιοκροκιδωση) είναι το βασικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα κατά τη σύντομη επαφή των δύο ρευμάτων, επομένως ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα στα συστήματα υψηλής φόρτισης. Η οργανική ύλη δεν προλαβαίνει να οξειδωθεί σε μικρούς χρόνους επαφής, αντίθετα, παγιδεύεται στην περίσσεια ιλύ. Μια καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού βιοπροσρόφησης μπορεί να οδηγήσει στη βελτιστοποίηση αυτών των συστημάτων. Αυτό θα απαιτούσε να καθοριστούν οι παράγοντες που επιδρούν στη διεργασία και να καθιερωθεί μια μέθοδος ποσοτικοποίησης της βιοπροσρόφησης. Στη βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί οι εξής παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία: η οργανική φόρτιση (F/M), ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO), η κλίση ταχύτητας κατά την ανάμιξη (G) και ο χρόνος σταθεροποίησης της ιλύος· άλλοι παράγοντες είναι το μέγεθος των σωματιδίων των λυμάτων και η θερμοκρασία. Η χαρακτηριστική ιδιότητα που έχει η ιλύς να κροκιδώνεται προέρχεται από τη μικροβιακή παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών (Extracellular Polymeric Substances, EPS) τα οποία συνδέουν κύτταρα και άλλες ουσίες μεταξύ τους. Η ποσότητα και η σύσταση των παραγόμενων EPS εξαρτώνται από περιβαλλοντικούς παράγοντες και τις συνθήκες ανάπτυξης της βιομάζας, πχ. την ηλικία ιλύος. Αυξημένη παραγωγή EPS έχει συνδεθεί με υψηλότερα SRT και τελικά υψηλότερη βιοπροσρόφηση σε κάποιες μελέτες συστημάτων υψηλής φόρτισης (Jimenez et al., 2015, Rahman, 2017). Παρ' όλα αυτά η ακριβής μέτρηση των EPS θεωρείται πρακτικά αδύνατη, λόγω δυσκολιών στην απομόνωσή τους από τις κροκίδες και άλλα προσροφημένα οργανικά.

Σε τυπικά αστικά λύματα το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται σε διάμετρο από $0.001 \mu\text{m}$ ως πάνω από $100 \mu\text{m}$, με την πλειονότητα (40 – 80% σε μαζικούς όρους) να είναι

μεγαλύτερα από 1 μm (Modin et al., 2016). Η κατάταξη των σωματιδίων που χρησιμοποιείται συχνότερα στη σύγχρονη βιβλιογραφία (αν και όχι η μόνη) είναι: σωματιδιακά > 1.5 μm , 0.45 μm < κολλοειδή < 1.5 μm , διαλυτά < 0.45 μm με χρήση της μεθόδου κροκίδωσης/καθίζησης για την απομάκρυνση των μικροκολλοειδών (Mamaïs et al., 1993). Σε μελέτες βιοκροκίδωσης (Bunch and Griffin, 1992, Guellil et al., 2001) έχει φανερό ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια, σωματιδιακά και κολλοειδή (πάνω από 0.03 μm , 0.22 μm or 0.45 μm ανάλογα με τη μέθοδο κλασματοποίησης) απομακρύνονται γρήγορα, ενώ τα μικρότερα σωματίδια (κάτω από 0.03 μm) απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους για να απομακρυνθούν. Αυτό οφείλεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς απομάκρυνσης, συγκεκριμένα τη βιοκροκίδωση για τα σωματιδιακά και κολλοειδή και την οξείδωση/ενδοκυτταρική αποθήκευση για τα διαλυτά.

Η προσρόφηση ως φαινόμενο μεταφοράς μάζας εξαρτάται από τη συγκέντρωση προσροφήματος σε σχέση με τη συγκέντρωση του προσροφητή, οπότε ο λόγος F/M είναι κρίσιμος στη διεργασία. Αύξηση της οργανικής φόρτισης προκαλεί αύξηση της ειδικής απομάκρυνσης COD ($\text{mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$) μέχρι ενός σημείου όπου παρατηρείται σταθεροποίηση (Guellil et al., 2001, Liu et al., 2009). Το plateau αυτό ενδέχεται να αντιπροσωπεύει τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα μιας συγκεκριμένης ιλύος. Η βιοκροκίδωση επίσης εξαρτάται από τις διατμητικές τάσεις κατά την ανάδευση (G) (Das et al., 1993, Jimenez et al., 2005). Στα συστήματα επαφής – σταθεροποίησης (HiCS) ο αερισμός επιτρέπει στην ιλύ να ανακτήσει την προσροφητική της ικανότητα. Συχνά εξετάζεται η παράμετρος $t_c:t_s$, δηλαδή ο λόγος του χρόνου επαφής προς το λόγο σταθεροποίησης, η οποία σχετίζεται με τη βελτιστοποίηση των συνθηκών αφθονίας/έλλειψης τροφής για τους μικροοργανισμούς και την προσροφητική συμπεριφορά της ιλύος.

Σε ότι αφορά την κινητική βιοπροσρόφησης, τα διαδεδομένα μοντέλα της IWA (International Water Association) θεωρούν τη συσσωμάτωση του αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος (κυρίως σωματιδιακό και κολλοειδές COD) στιγμιαία (Henze et al., 2000). Το ίδιο και νεότερα μοντέλα σχεδιασμένα ειδικά για συστήματα υψηλής φόρτισης (Sarioglu et al., 2003, Smitshuijzen et al., 2016). Παρ' όλα αυτά κάποιες μελέτες προτείνουν ότι δεν είναι άμεση και απαιτείται κάποιος χρόνος για να φτάσει σε ισορροπία (Liu et al., 2009, Guellil et al., 2001, Torrijos et al., 1994), έτσι, υπάρχουν μοντέλα που περιγράφουν το ρυθμό προσρόφησης COD σε βιομάζα (Guellil et al., 2001, Jimenez et al., 2003, Liu et al., 2010, Nogaj et al., 2013). Κάποιες απόπειρες να μοντελοποιηθεί η ισορροπία της προσρόφησης έχουν πραγματοποιηθεί με μοντέλα όπως τα Langmuir και Freundlich (Liu et al., 2009) ή ακόμη και το ASAE (Activated Sludge Adsorption Equation) (Crombie-Quilty & McLoughlin, 1983). Όμως η βιοπροσρόφηση COD σε βιομάζα είναι περίπλοκο φαινόμενο που συνυπάρχει με άλλες αντιδράσεις (οξείδωση, υδρόλυση, ενδοκυτταρική αποθήκευση) επομένως η μαθηματική περιγραφή του παρουσιάζει δυσκολίες.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραγόντων στη βιοπροσρόφηση: οργανική φόρτιση, χρόνος επαφής, συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και χρόνος σταθεροποίησης ιλύος. Πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν την περίοδο μεταξύ Νοεμβρίου 2018 – Ιουλίου 2019. Χρησιμοποιήθηκαν αστικά λύματα μετά από προεπεξεργασία από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ) και ενεργός ιλύς από πιλοτικό σύστημα επαφής – σταθεροποίησης που δεχόταν τα ίδια λύματα, σε διάστημα περίπου 2h μετά τη δειγματοληψία. Στα πειράματα αναμιχθηκαν λύματα (μετά από καθίζηση στερεών) και ιλύς σε διαφορετικές συνθήκες. Για να μελετηθεί

η συμπεριφορά κάθε κλάσματος ξεχωριστά έγινε κλασματοποίηση, ως εξής: σωματιδιακό COD > 1.2 μm, 0.45 μm < κολλοειδές COD < 1.2 μm, διαλυτό COD < 0.45 μm με τη μέθοδο των Mamais et al. (1993). Αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες επιτελέστηκαν με χρήση παροχής αέρα ή καθαρού αζώτου. Η οργανική φόρτιση στα πειράματα υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Οργανική φόρτιση } \left(\frac{\text{gCOD}}{\text{gVSS}} \right) = \frac{\text{COD}_{\gamma\lambda} \cdot V_{\gamma\lambda} + \text{COD}_{\gamma\lambda} \cdot V_{\lambda\lambda}}{\text{VSS}_{\gamma\lambda} \cdot V_{\gamma\lambda} + \text{VSS}_{\lambda\lambda} \cdot V_{\lambda\lambda}}$$

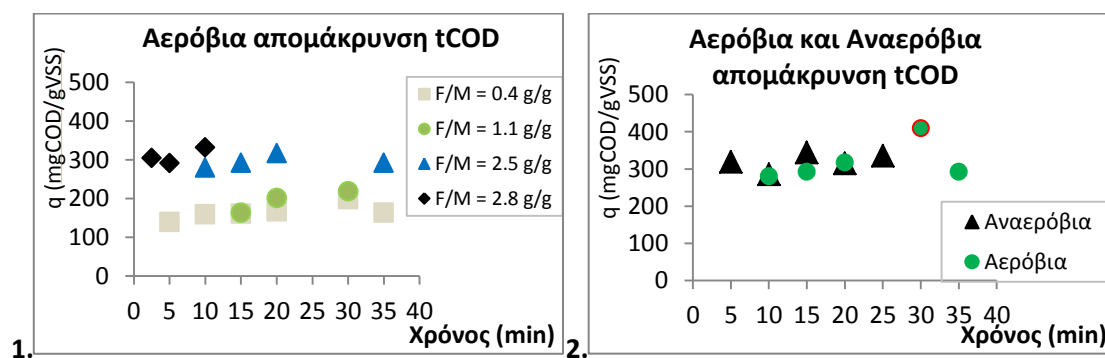
Όπου:

- COD_{γλ} = Ολικό COD υπερκείμενων λυμάτων (mg/l)
- COD_{γλ} = Ολικό COD υπερκείμενου υλός (mg/l)
- V_{γλ} = Όγκος υπερκείμενου λυμάτων (l)
- V_{λλ} = Όγκος ενεργού υλός (l)
- VSS_{γλ} = VSS υπερκείμενου λυμάτων (mg/l)
- VSS_{λλ} = VSS υλός (mg/l)

Η ειδική απομάκρυνση COD μετά την επαφή υπολογίστηκε ως:

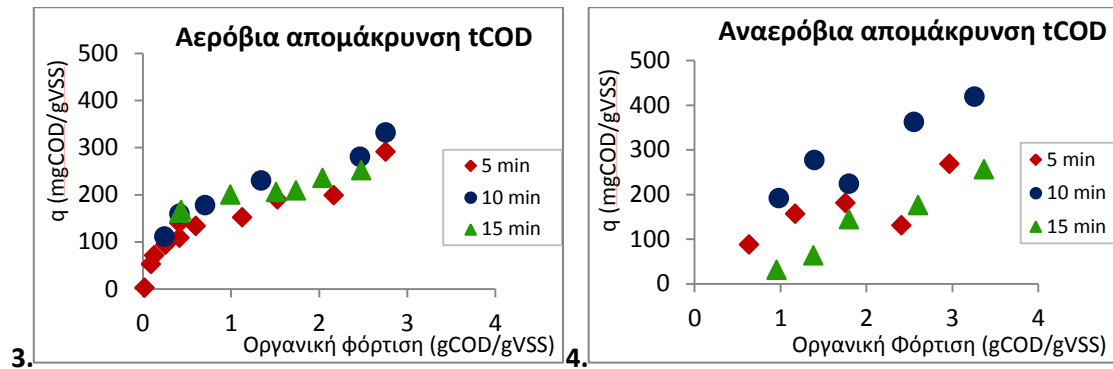
$$q \left(\frac{\text{mgCOD}}{\text{gVSS}} \right) = \frac{\text{Μαζα COD που απομακρύνεται}}{\text{VSS}_{\gamma\lambda} \cdot V_{\gamma\lambda} + \text{VSS}_{\lambda\lambda} \cdot V_{\lambda\lambda}} \cdot 10^3.$$

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βιοπροσρόφηση εξαρτάται από την οργανική φόρτιση, τις συνθήκες αερισμού και το χρόνο σταθεροποίησης υλός, ενώ ο χρόνος δεν είχε σημαντική επίδραση (Σχ. 1, Σχ.2)



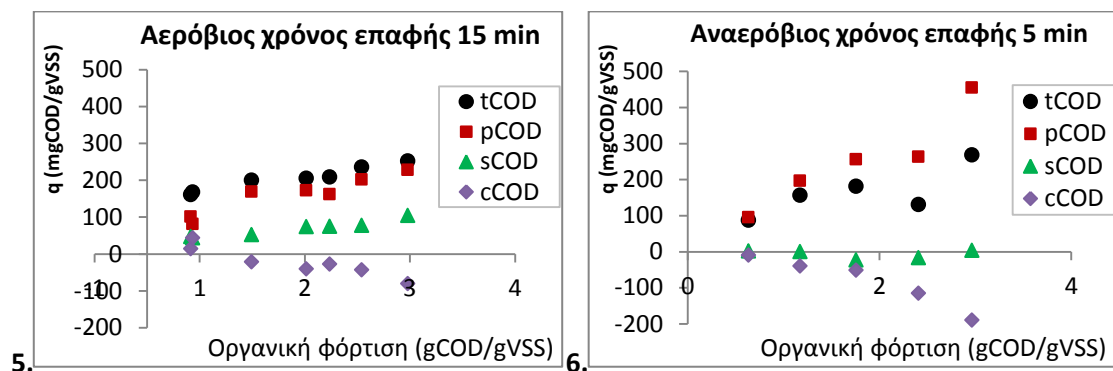
Σχήματα 1, 2. Χρονική εξάρτηση της βιοπροσρόφησης για (1) 4 σειρές φορτίσεων υπό αερόβιες (2) φόρτιση 2.5 g/g υπό αερόβιες & αναερόβιες συνθήκες.

Η ειδική απομάκρυνση COD γενικά αυξανόταν με τη φόρτιση. Ειδικότερα, στα αερόβια πειράματα παρατηρήθηκε μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση σε μικρές φορτίσεις (<0.24 g_{COD}/g_{VSS}), μια σταδιακή σταθεροποίηση μεταξύ 0.2 – 2 g_{COD}/g_{VSS} και έπειτα μια πιθανή εκ νέου αύξηση της απομάκρυνσης (Σχ.3). Στα αναερόβια πειράματα φάνηκε μόνο άυξηση της απομάκρυνσης με τη φόρτιση χωρίς την παρουσία κάποιου plateau (Σχ.4). Οι διαφορές στην απομάκρυνση ανάμεσα στις αναερόβιες σειρές πειραμάτων (Σχ.4) εξηγείται από τη διαφορετική συμπεριφορά των κλασμάτων COD και όχι κάποια χρονική εξάρτηση της προσρόφησης, καθώς η αναερόβια απομάκρυνση pCOD ήταν παρόμοια σε όλους τους χρόνους επαφής.



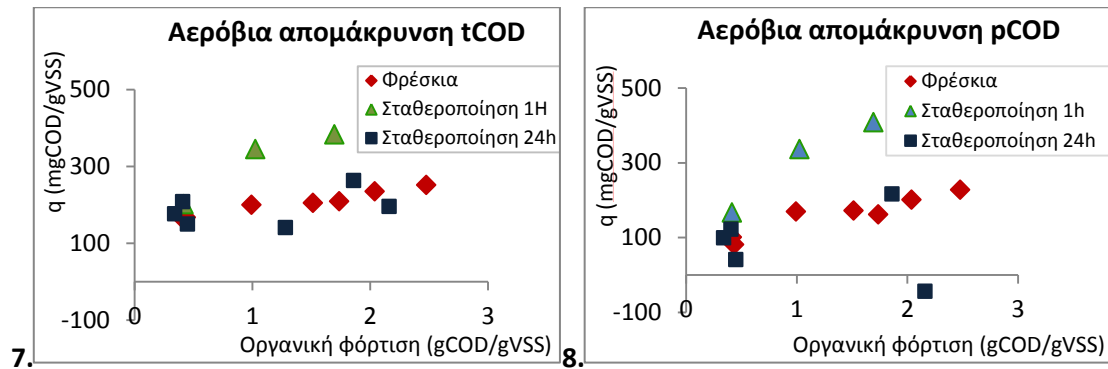
Σχήματα 3, 4. Ειδική απομάκρυνση tCOD σε σχέση με την οργανική φόρτιση υπό (3) αερόβιες και (4) αναερόβιες συνθήκες.

Σε ότι αφορά στα διαφορετικά κλάσματα COD (Σχ.5, Σχ.6), το pCOD απομακρύνθηκε σε σημαντικό βαθμό αερόβια και αναερόβια, δείχνοντας ότι είναι το κυρίως κλάσμα που προσροφάται. Παρατηρήθηκε μια χαμηλότερη αερόβια απομάκρυνση sCOD (λόγω οξειδωσης) και μια αμελητέα αναερόβια απομάκρυνση sCOD. Το κolloειδές COD είχε διαφορετική συμπεριφορά, παρουσιάζοντας κυρίως αύξηση (ή πολύ μικρή απομάκρυνση) στο υγρό, αερόβια και αναερόβια. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται σε παραγωγή cCOD από υδρόλυση του pCDO (ίσως ακόμη και σε εκρόφιση cCOD από τις κροκίδες κατά την ανάδευση).



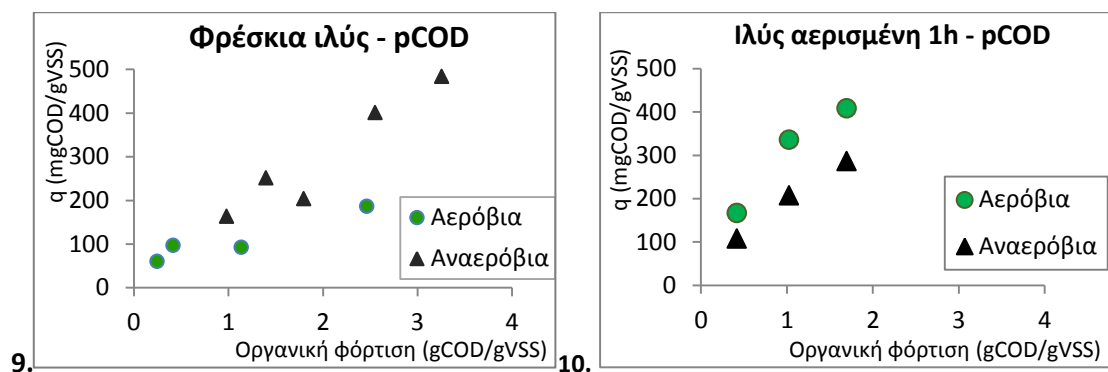
Σχήματα 5, 6. Ειδική απομάκρυνση διαφορετικών κλασμάτων COD υπό (5) αερόβιες και (6) αναερόβιες συνθήκες.

Η ιλύς που είχε σταθεροποιηθεί για 1h είχε την υψηλότερη απομάκρυνση tCOD, ενώ η ιλύς που είχε σταθεροποιηθεί για 24h τη χαμηλότερη, συγκριτικά με την ιλύ που προερχόταν απευθείας από τη δεξαμενή επαφής (Σχ.8). Κατά τη σταθεροποίηση 1h, απελευθερώνονται θέσεις προσρόφησης στην κροκίδα και ενδεχομένως ευνοείται η παραγωγή EPS, βελτιώνοντας τη βιοπροσρόφιση. Αντίθετα, κατά την 24ωρη σταθεροποίηση η ιλύς ενδέχεται να εισέρχεται σε κατάσταση ενδογενούς αναπνοής, να καταναλώνει EPS και να μειώνεται έτσι η προσροφητική της ικανότητα.



Σχήματα 7, 8. Εξάρτηση της αερόβιας απομάκρυνσης του (7) tCOD και (8) pCOD από το χρόνο σταθεροποίησης υλός (χρόνος επαφής 15 min).

Παρατηρήθηκαν διαφορές στην βιοπροσρόφηση υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες, όμως αυτές οι διαφορές εξαρτιόνταν επίσης από το χρόνο σταθεροποίησης της υλός (Σχ.9, Σχ.10). Οι διαφορές αυτές υποδεικνύουν ότι η βιοπροσρόφηση δεν είναι καθαρά φυσική διεργασία αλλά ενδέχεται να επηρεάζεται από βιοχημικούς παράγοντες.



Σχήματα 9, 10. Σύγκριση βιοπροσρόφησης pCOD υπό αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες με υλός (9) απευθείας από τη δεξαμενή επαφής και (10) προ-αερισμένης για 1h (χρόνος επαφής 15 min).

Τέλος, αποπειράθηκε η μοντελοποίηση της ισορροπίας προσρόφησης με τις εξισώσεις ισόθερων Langmuir και Freundlich για τον Τύπο Προσρόφησης I (κατάταξη IUPAC), όμως τα αποτελέσματα δεν είχαν ικανοποιητική συμφωνία με τα πειραματικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο μηχανισμός δεν είναι απλή μονομοριακή προσρόφηση. Η καμπύλη της ισόθερμης του COD (Σχ.11) παρουσιάζει σιγμοειδή μορφή που μπορεί να ανταποκρίνεται καλύτερα στον Τύπο Προσρόφησης II, δηλαδή πολυμοριακή προσρόφηση που περιγράφεται από την εξίσωση Brunauer, Emmett & Teller (BET). Υπογραμμίζεται ότι οι ισόθερμες κατά IUPAC περιγράφουν μόνο φυσική προσρόφηση, που θεωρούμε ότι δεν είναι η περίπτωση της βιοπροσρόφησης COD λυμάτων σε βιομάζα.

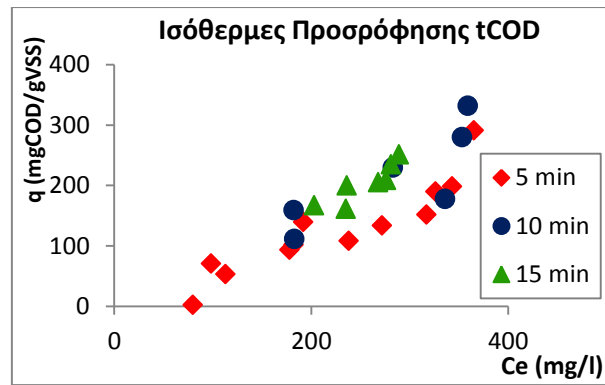


Figure 11. Ειδική απομάκρυνση cCOD σε σχέση με τη συγκέντρωση ισορροπίας COD στο υγρό (Ισόθερμες προσρόφησης).

Περισσότερη έρευνα απαιτείται για να οριστεί ο μηχανισμός της βιοπροσρόφησης. Συγκεκριμένα, η συμπεριφορά του σωματιδιακού COD είναι χρήσιμο να μελετηθεί υπό συνθήκες που ευνοούν ή όχι τις βιολογικές διεργασίες (αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες ή ακόμη ζωντανή/απενεργοποιημένη βιομάζα). Άλλα ζητήματα για περαιτέρω έρευνα που αναδεικνύονται από την παρούσα εργασία είναι η βελτιστοποίηση του χρόνου σταθεροποίησης ιλύος, καθώς και ο καθορισμός της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας της ιλύος.

Extended Abstract

Conventional activated sludge (CAS) systems are currently under scrutiny due to their high energy requirements and low energy recovery potential, occurring from a growing interest in energy efficient technologies with a small carbon footprint. Biogas production through anaerobic digestion of activated sludge is the means of recovering the chemical energy stored in wastewater. It has been stated that recovering this energy could lead to energy – neutral or even energy – producing plants. Configurations to that end are increasingly being studied, such as a two-step system (AB process) for carbon redirection to the sludge and nitrogen/phosphorus removal. The A-stage of the AB process is a High – Rate Activated Sludge system (HRAS), which is characterized by high organic loadings ($>2 \text{ g}_{\text{BOD}}/\text{g}_{\text{VSS}}/\text{d}$) and a low solids retention time ($<2\text{d}$), as well as a low hydraulic retention time ($<4\text{h}$ but usually lower than 1h). An HRAS system can be otherwise similar to CAS systems and be referred to as HiCAS (High-Rate Conventional Activated Sludge). If it includes aeration of the return sludge for a period of time, enough to oxidize adsorbed organic matter before it comes into contact with waste, it is known as a HiCS (High-Rate Contact – Stabilization) system.

Adsorption of organic and inorganic matter from wastewater onto activated sludge flocs (otherwise known as biosorption or bioflocculation) is the main phenomenon taking place when the two streams come into contact shortly, thus the dominant carbon removing mechanism in HRAS systems. Organic matter is not oxidized in these short times and instead is captured in surplus sludge. A better understanding of the biosorption mechanism can lead to optimization of these systems; this requires determining the factors that affect the biosorption process as well as establishing a method of quantification. It has been proposed that system parameters affecting biosorption are organic loading (F/M), hydraulic retention time (HRT), dissolved oxygen concentration (DO), velocity gradient (G) and sludge stabilization time; other factors are wastewater particle size and temperature. The characteristic ability that activated sludge has to flocculate stems from the microbial production of Extracellular Polymeric Substances (EPS), which bind cells and other substances together. The amount and composition of produced EPS depend on environmental factors and microbial growth conditions, e.g. sludge age. Increased EPS production has been linked to higher SRTs and higher biosorption in HRAS systems in some studies (Jimenez et al., 2015, Rahman, 2017). However it is considered practically impossible to accurately measure EPS, due to difficulties in isolating them from sludge flocs and adsorbed organics.

In typical municipal wastewater particle size ranges from $0.001 \mu\text{m}$ in diameter to larger than $100 \mu\text{m}$, with the majority (40 – 80% in mass terms) being larger than $1 \mu\text{m}$ (Modin et al., 2016). The classification of particles mostly used in current bibliography (although not the only one) is: particulate $> 1.5 \mu\text{m}$, $0.45 \mu\text{m} < \text{colloidal} < 1.5 \mu\text{m}$, dissolved $< 0.45 \mu\text{m}$ using the flocculation – sedimentation method for removing microcolloids (Mamais et al., 1993). In bioflocculation studies (Bunch and Griffin, 1992, Guellil et al., 2001) it has been shown that larger particles, particulate or colloidal (over $0.03 \mu\text{m}$, $0.22 \mu\text{m}$ or $0.45 \mu\text{m}$ depending on the classification method) are rapidly removed, while smaller

particles (below 0.03 μm) require a longer time to be removed. This is due to different removal mechanisms, namely biosorption for the particulate and colloidal COD and oxidation/cell storage for the dissolved COD.

Adsorption as a mass transfer phenomenon depends upon the adsorbate concentration in relation to the adsorbent concentration, so the F/M ratio is crucial to the process. Increasing the organic load causes the specific COD removal ($\text{mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{TSS}}$) to increase until a certain point and then stabilize (Guellil et al., 2001, Liu et al., 2009). This plateau could represent the maximum biosorption capacity of a specific sludge. The bioflocculation mechanism is also dependent on sheer rate (Das et al., 1993, Jimenez et al., 2005). In HiCS systems, aeration allows the sludge to recover the full extent of its adsorptive capacity. Often the $t_c:t_s$ parameter is studied instead of aeration time, which is the ratio of contact time versus stabilization time that allows for the optimum feast/famine conditions and adsorptive behavior of the sludge.

In regards to kinetics, the commonly used activated sludge models proposed by IWA (International Water Association) consider the enmeshment of slowly biodegradable substrate (mostly particulate and colloidal COD) to be instantaneous (Henze et al., 2000). So do later models developed specifically for HRAS systems (Sarioglu et al., 2003, Smitshuijzen et al., 2016). However some studies suggest that it is dependent on time, reaching equilibrium after some time (Liu et al., 2009, Guellil et al., 2001, Torrijos et al., 1994) and certain models have been developed to describe biosorption rate of COD fractions on biomass (Guellil et al., 2001, Jimenez et al., 2003, Liu et al., 2010, Nogaj et al., 2013). Efforts have been made to model adsorption equilibrium using isotherm models like Langmuir and Freundlich (Liu et al., 2009) or even ASAE (Activated Sludge Adsorption Equation) (Crombie-Quilty & McLoughlin, 1983). Nevertheless biosorption of wastewater particles on sludge flocs is a complex phenomenon coexisting with other reactions (hydrolysis, oxidation, cell storage) so its mathematical description is challenging.

In the present study the effect of four factors on bioflocculation was tested: organic loading, contact time, dissolved oxygen concentration and sludge stabilization time. Batch experiments were carried in a period between November 2018 and July 2019 using municipal wastewater after screening from Psytalia WWTP (Attica, Greece). Activated sludge was sampled from a pilot HiCS system receiving the same wastewater and was used within 2 hours. During the batch experiments wastewater and sludge were mixed under different conditions. COD fractionation was carried to study the behavior of each COD fraction during the short contact with the sludge. The fractionation method was: particulate $> 1.2 \mu\text{m}$, colloidal $0.45 \mu\text{m} < \text{colloidal} < 1.2 \mu\text{m}$, dissolved $< 0.45 \mu\text{m}$ using the method of Mamais et al. (1993). Aerobic or anaerobic conditions were tested using air or pure N_2 , respectively. Organic loading of the experiments was calculated as:

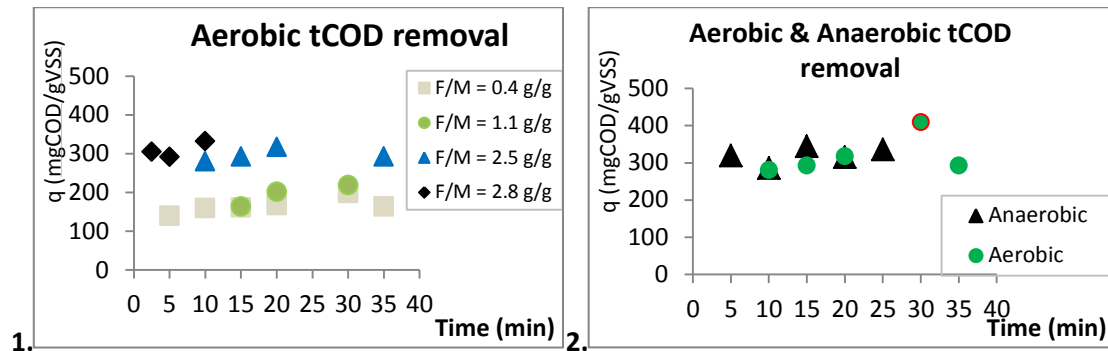
$$\text{Organic loading } \left(\frac{\text{g}_{\text{COD}}}{\text{g}_{\text{VSS}}} \right) = \frac{\text{COD}_{\text{WS}} \cdot V_{\text{WS}} + \text{COD}_{\text{SS}} \cdot V_{\text{S}}}{\text{VSS}_{\text{WS}} \cdot V_{\text{WS}} + \text{VSS}_{\text{S}} \cdot V_{\text{S}}}$$

Where:

- COD_{WS} = Wastewater supernatant total COD (mg/l)
- COD_{SS} = Sludge supernatant total COD (mg/l)
- V_{WS} = Volume of wastewater supernatant (l)
- V_{S} = Activated sludge volume (l)
- VSS_{WS} = Wastewater supernatant VSS (mg/l)
- VSS_{S} = Sludge VSS (mg/l)

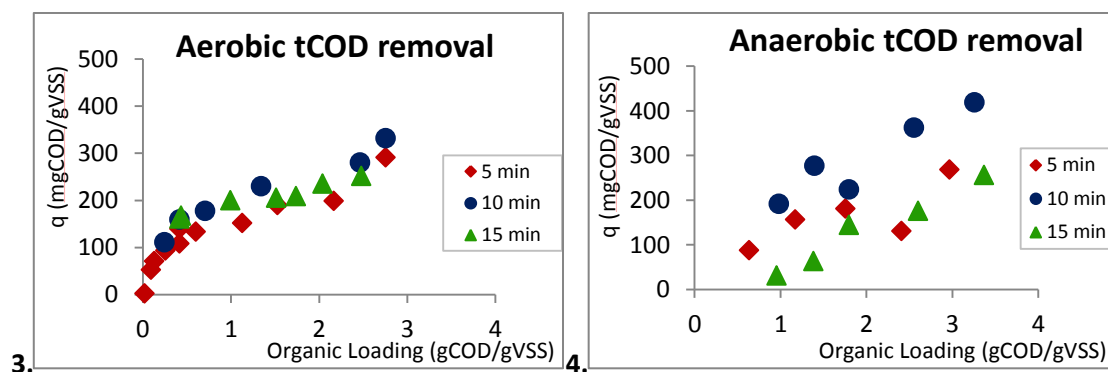
Specific COD removal after contact is calculated as $q \left(\frac{\text{mgCOD}}{\text{gVSS}} \right) = \frac{\text{Mass COD removed (mgCOD)}}{\text{VSS}_{\text{WS}} \cdot V_{\text{WS}} + \text{VSS}_{\text{S}} \cdot V_{\text{S}}} \cdot 10^3$.

The results showed that biosorption depended on organic loading, DO conditions and sludge stabilization time, while contact time didn't have a notable effect (Fig.1, Fig.2).



Figures 1, 2. Time dependence of biosorption (1) for a series of organic loadings under aerobic conditions (2) for organic loading of 2.5 g/g in aerobic & anaerobic conditions.

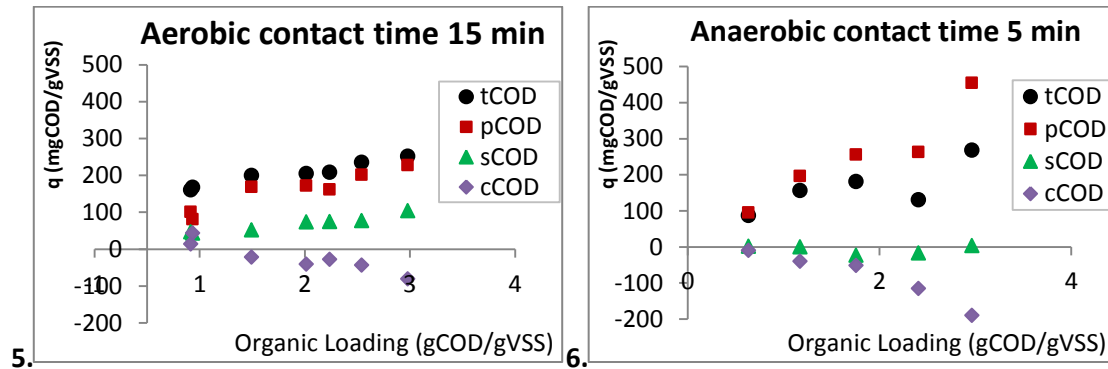
Specific COD removal generally increased when loading increased. Specifically, for the aerobic experiments an almost linear correlation was observed for small loadings (<0.24 $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$), a gradual stabilization between 0.24 – 2 $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ and then a probable increase in removal again (Fig.3). Anaerobic experiments showed only increase of specific removal with loading without the presence of a plateau (Fig.4). The difference in removal between the anaerobic series of experiments (Fig.4) is explained by the COD fractions behavior and not time dependence of biosorption, as anaerobic pCOD removal was similar at all contact times.



Figures 3, 4. Specific removal of tCOD versus organic loading under (3) aerobic and (4) anaerobic conditions.

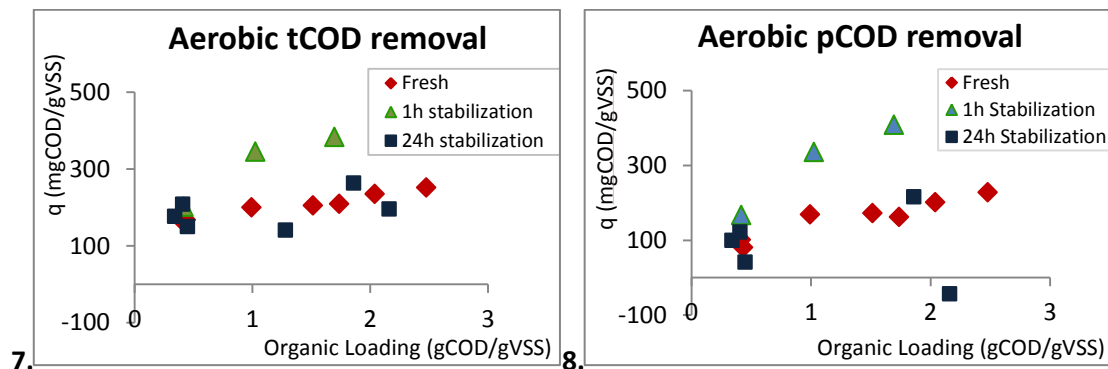
In regards to the different COD fractions (Fig.5, Fig.6), pCOD was significantly removed aerobically and anaerobically showing it is the fraction that is mostly adsorbed. A lower aerobic removal of sCOD (due to oxidation) and a negligent anaerobic removal of sCOD were observed. Colloidal COD exhibited a different behavior, showing mostly increase (or small removal) in the supernatant, aerobically and anaerobically. This could be due to

pCOD hydrolysis to cCOD (perhaps also release of adsorbed cCOD from the flocs during mixing).



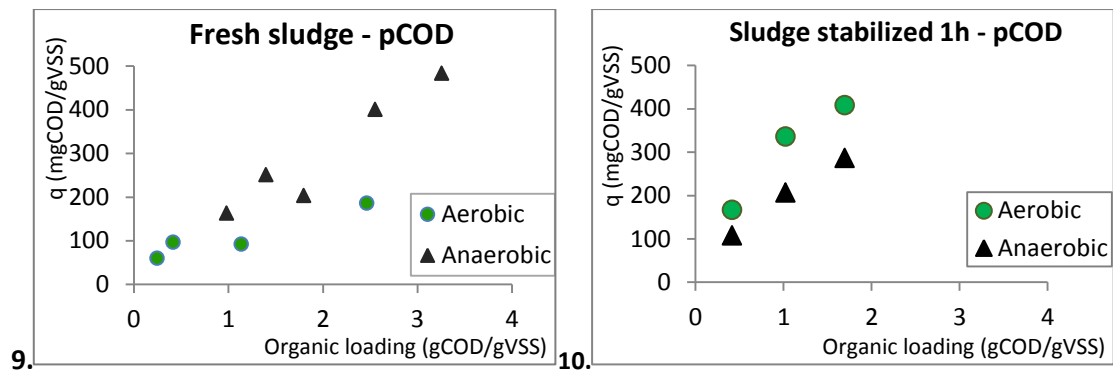
Figures 5, 6. Specific removal of different COD fractions (5) aerobically and (6) anaerobically.

Sludge stabilized for 1h before contact had the highest tCOD removal, while sludge stabilized for 24h had the lowest, compared to sludge directly from the contact tank (Fig.7). The specific removal of pCOD followed a similar pattern (Fig.8). During the 1h stabilization period, adsorption surface in the floc is freed and EPS production is possibly favored, resulting in enhanced biosorption. On the contrary, 24h stabilization time could lead to endogenous respiration, EPS consumption and therefore reduced biosorption capacity.



Figures 7, 8. Dependence of aerobic removal of (7) tCOD and (8) pCOD from sludge stabilization time (contact time 15 min).

Differences were observed between biosorption under aerobic and anaerobic conditions but these differences also depended upon the stabilization time of the sludge (Fig.9, Fig.10). These differences indicate that the biosorption mechanism is not purely physical but could be influenced by biochemical factors.



Figures 9, 10. Comparison of biosorption of pCOD under aerobic/anaerobic conditions for sludge (9) directly from the contact tank and (10) stabilized for 1h. (Contact time 15 min)

An attempt was made to model biosorption equilibrium with Langmuir and Freundlich isotherm models of Adsorption Type I (IUPAC classification), but the results did not show accuracy. That is because the mechanism is not a simple monolayer adsorption. The isotherm curve (Fig.11) exhibits a sigmoidal form which could potentially correspond to Adsorption Type II, that is, multilayer adsorption described by the mathematical model of Brunauer, Emmett & Teller (BET). It is important to note that IUPAC isotherms describe only physical adsorption which we consider is not the case for biosorption of COD on activated sludge.

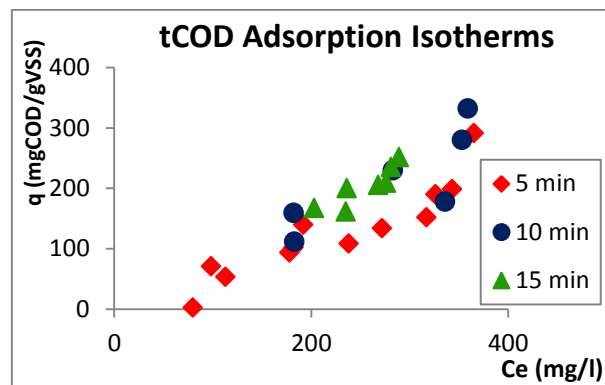


Figure 11. Specific aerobic removal of tCOD versus equilibrium concentration (Adsorption Isotherm).

More experimental research is required to illuminate the biosorption mechanism, especially the behavior of pCOD when contacted with microorganisms under conditions that favor biological reactions or not (aerobic/anaerobic conditions or even live/inactivated biomass). Topics for further investigation highlighted by this study are also the optimization of sludge stabilization time, as well as the determination of a maximum biosorption capacity of the sludge.

Περιεχόμενα

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	17
1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΥΨΗΛΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ (HRAS)	17
1.1 Εισαγωγή	17
1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Συστημάτων HRAS	18
1.2.1 HiCAS	21
1.2.2 HiCS.....	22
1.3 Βιολογικές διεργασίες στα συστήματα HRAS	23
2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	25
2.1 Εισαγωγή στην προσρόφηση	25
2.1.1 Ισορροπία	25
2.1.2 Κινητική	28
2.2 Βιορόφηση	29
2.3 Βιοπροσρόφηση COD λυμάτων	31
2.3.1 Σύσταση λυμάτων	32
2.3.2 Σύσταση βιοκροκίδων	36
2.3.3 Μηχανισμοί βιοπροσρόφησης.....	41
2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοπροσρόφηση COD των λυμάτων	42
2.4.1 Μέγεθος σωματιδίων λυμάτων	42
2.4.2 Φόρτιση	45
2.4.3 Διαλυμένο οξυγόνο	47
2.4.4 Χρόνος επαφής.....	48
2.4.5 Ρυθμός ανάδευσης.....	49
2.4.6 EPS - Ηλικία ιλύος.....	53
2.4.7 Χρόνος σταθεροποίησης ιλύος	58
2.4.8 Θερμοκρασία.....	59
2.5 Μοντέλα βιοπροσρόφησης.....	61
2.5.1 Κινητικές εξισώσεις βιοπροσρόφησης.....	62
2.5.2 Εξισώσεις συνθηκών ισορροπίας βιοπροσρόφησης	71
2.5.3 Σύνοψη μοντέλων βιοπροσρόφησης	82
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	85
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	85
3.1 Πειράματα διαλείποντος έργου (batch)	85

3.1.1	Πειράματα με μεταβλητή οργανική φόρτιση	88
3.1.2	Πειράματα με μεταβλητό χρόνο επαφής.....	88
3.1.3	Πειράματα με μεταβλητό χρόνο σταθεροποίησης ιλύος	88
3.2	Αναλυτικές μέθοδοι	90
3.3	Μαθηματική προσομοίωση της απομάκρυνσης COD	92
3.4	Λειτουργικά χαρακτηριστικά συστήματος HiCS	94
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	95
4.1	Επίδραση της φόρτισης στην απομάκρυνση COD	95
4.1.1	Αερόβια πειράματα απομάκρυνσης – φόρτισης	95
4.1.2	Αναερόβια πειράματα απομάκρυνσης – φόρτισης	99
4.1.3	Σύγκριση αερόβιων/αναερόβιων πειραμάτων απομάκρυνσης – φόρτισης	103
4.2	Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση COD	81
4.2.1	Αερόβια πειράματα απομάκρυνσης – χρόνου	81
4.2.2	Αναερόβια πειράματα απομάκρυνσης – χρόνου	83
4.2.3	Σύγκριση αερόβιων /αναερόβιων πειραμάτων απομάκρυνσης – χρόνου.....	85
4.3	Επίδραση της σταθεροποίησης ιλύος στην απομάκρυνση COD	86
4.3.1	Σύγκριση 3 χρόνων σταθεροποίησης ιλύος ως προς την απομάκρυνση COD	86
4.3.2	Επίδραση της σταθεροποίησης 24h στην απομάκρυνση COD	87
4.3.3	Επίδραση της σταθεροποίησης 1h στην απομάκρυνση COD	89
4.3.4	EPS και ειδική απομάκρυνση COD σταθεροποιημένης και μη ιλύος	90
4.4	Έλεγχος της βασιμότητας των αποτελεσμάτων απομάκρυνσης	92
4.5	Επεξεργασία αποτελεσμάτων – Διερεύνηση τύπου ισόθερμης.....	93
4.5.1	Ισόθερμη τύπου I – μοντέλα Langmuir και Freundlich	95
4.5.2	Διερεύνηση άλλων τύπων ισόθερμων	98
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	100
5.1	Συμπεράσματα	100
5.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	103
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	105

Πίνακας Σχημάτων Πειραματικού Μέρους

Σχήμα 3.1 Πρωτόκολλο batch πειραμάτων.	89
Σχήμα 4.1 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 5 min και αερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 2d).	95
Σχήμα 4.2 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 10 min και αερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).	96
Σχήμα 4.3 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 15 min και αερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).	96
Σχήμα 4.4 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με τη φόρτιση για 3 χρόνους επαφής σε αερόβιες συνθήκες.	97
Σχήμα 4.5 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης pCOD σε σχέση με τη φόρτιση για 3 χρόνους επαφής σε αερόβιες συνθήκες.	98
Σχήμα 4.6 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 5 min και αναερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).	99
Σχήμα 4.7 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 10 min και αναερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).	100
Σχήμα 4.8 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 15 min και αναερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).	100
Σχήμα 4.9 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με τη φόρτιση για 3 χρόνους επαφής σε αναερόβιες συνθήκες.	101
Σχήμα 4.10 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης pCOD σε σχέση με τη φόρτιση για 3 χρόνους επαφής σε αναερόβιες συνθήκες.	102
Σχήμα 4.11 Σύγκριση της ειδικής απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με τη φόρτιση σε αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες στα 5 min επαφής.	103
Σχήμα 4.12 Σύγκριση της ειδικής απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με τη φόρτιση σε αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες στα 10 min επαφής.	103
Σχήμα 4.13 Σύγκριση της ειδικής απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με τη φόρτιση σε αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες στα 15 min επαφής.	104
Σχήμα 4.14 (i –ix) Σύγκριση αερόβιας και αναερόβιας απομάκρυνσης σωματιδιακού, κολλοειδούς, διαλυτού COD σε batch πειράματα 5, 10, 15 min επαφής. Ιλύς CT, SRT 1-2 d. Τετμημένη: Φόρτιση, Φ (g_{COD}/g_{VSS}). Τεταγμένη: Απομάκρυνση, q (mg_{COD}/g_{VSS}).	81
Σχήμα 4.15 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με το χρόνο επαφής σε αρχική φόρτιση $0.4 g_{COD}/g_{VSS}$ και αερόβιες συνθήκες.	81
Σχήμα 4.16 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με το χρόνο επαφής σε αρχική φόρτιση $1.1 g_{COD}/g_{VSS}$ και αερόβιες συνθήκες.	82
Σχήμα 4.17 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με το χρόνο επαφής σε αρχική φόρτιση $2.5 g_{COD}/g_{VSS}$ και αερόβιες συνθήκες.	82
Σχήμα 4.18 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με το χρόνο επαφής για 4 διαφορετικές σταθερές φορτίσεις σε αερόβιες συνθήκες.	83
Σχήμα 4.19 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με το χρόνο επαφής σε αρχική φόρτιση $2.5 g_{COD}/g_{VSS}$ και αναερόβιες συνθήκες.	84
Σχήμα 4.20 Σύγκριση της ειδικής απομάκρυνσης tCOD με το χρόνο σε αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες σε φόρτιση $2.5 g_{COD}/g_{VSS}$	85
Σχήμα 4.21 Σύγκριση ειδικής απομάκρυνσης tCOD σε batch πειράματα με ιλύ κατευθείαν από τη δεξαμενή επαφής, με ιλύ με προγενέστερη σταθεροποίηση 1h, με ιλύ με προγενέστερη σταθεροποίηση 24h. (Αερόβιες συνθήκες, χρόνος επαφής 15 min, SRT συστήματος 1)	86
Σχήμα 4.22 Σύγκριση ειδικής απομάκρυνσης pCOD σε batch πειράματα με ιλύ κατευθείαν από τη δεξαμενή επαφής, με ιλύ με προγενέστερη σταθεροποίηση 1h, με ιλύ με προγενέστερη σταθεροποίηση 24h. (Αερόβιες συνθήκες, χρόνος επαφής 15 min, SRT συστήματος 1)	87
Σχήμα 4.23(i – iii). Σύγκριση της αερόβιας απομάκρυνσης tCOD με ιλύ σταθεροποιημένη (για 24h) και μη, σε χρόνο επαφής (i) 5 min, (ii) 10 min, (iii) 15 min. Τετμημένη: Φόρτιση (Φ), g_{COD}/g_{VSS} . Τεταγμένη: Απομάκρυνση (q), mg_{COD}/g_{VSS}	88
Σχήμα 4.24 Σύγκριση της αερόβιας και αναερόβιας ειδικής απομάκρυνσης tCOD με ιλύ από τη δεξαμενή σταθεροποίησης (1h).	89

Σχήμα 4.25 (i – iii). Σύγκριση της αερόβιας και αναερόβιας απομάκρυνσης του (i) σωματιδιακού (ii) κολλοειδούς (iii) διαλυτού COD με ιλύ από δεξαμενή σταθεροποίησης. Τετμημένη: Φόρτιση (Φ), g_{COD}/g_{VSS} . Τεταγμένη: Ειδική απομάκρυνση (q), mg_{COD}/g_{VSS}	89
Σχήμα 4.26 Ισόθερμες προσρόφησης ολικού COD σε 3 χρόνους επαφής, αερόβιες συνθήκες.	94
Σχήμα 4.27 Ισόθερμες προσρόφησης σωματιδιακού COD σε 3 χρόνους επαφής, αερόβιες συνθήκες.	95
Σχήμα 4.28 Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης (φυσικής) κατά την IUPAC.	95
Σχήμα 4.29 Γραμμικοποιημένη ισόθερμη προσρόφησης Langmuir, αερόβια απομάκρυνση ολικού COD σε 5 min επαφής.	96
Σχήμα 4.30 Γραμμικοποιημένη ισόθερμη προσρόφησης Freundlich, αερόβια απομάκρυνση ολικού COD σε 5 min επαφής.	96
Σχήμα 4.31(i-vi) Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων και αποτελεσμάτων μοντέλου Langmuir (αριστερά) και μοντέλου Freundlich (δεξιά).	97
Σχήμα 5.1 Βιολογικές διεργασίες στην ιλύ.	103

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΥΨΗΛΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ (HRAS)

1.1 Εισαγωγή

Τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος (Conventional Activated Sludge – CAS) υπάρχουν για παραπάνω από έναν αιώνα και αποτελούν την πιο διαδεδομένη μέθοδο επεξεργασίας αστικών λυμάτων στο Δυτικό κόσμο. Συνδυάζοντας τις βιολογικές διεργασίες απομάκρυνσης άνθρακα με διεργασίες για την απομάκρυνση θρεπτικών (άζωτο, φώσφορος), η τεχνολογία αυτή καταφέρνει με αξιοπιστία να ικανοποιεί τα αυστηρά όρια εκροών, διατηρώντας τη λειτουργική της απλότητα.

Παρά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα συστήματα CAS, η βιωσιμότητά τους έχει αρχίσει να αμφισβητείται τα τελευταία χρόνια. Τα βασικά σημεία κριτικής είναι οι υψηλές ενεργειακές τους απαιτήσεις, κυρίως σε ηλεκτρική ενέργεια που ξοδεύεται κατά τον αερισμό και την άντληση, και το γεγονός ότι προσφέρουν μικρή δυνατότητα ανάκτησης της ενέργειας που περιέχεται στα λύματα. Ακόμη ένα σημείο προβληματισμού αποτελεί η έκλυση υποξειδίου του αζώτου (N_2O), ως προϊόν των διεργασιών νιτροποίησης/απονιτροποίησης.

Η εξέλιξη της τεχνολογίας αναερόβιας χώνευσης, από τη δεκαετία του '50 κι έπειτα, επέτρεψε τη θεώρηση της περίσσειας ενεργού ιλύος όχι ως απόβλητο αλλά ως πηγή ενέργειας που μπορεί να ανακτηθεί. Κατά τη χώνευση το οργανικό περιεχόμενο των λυμάτων μετατρέπεται σε βιοαέριο το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί μέσω καύσης για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Όσο μεγαλύτερο είναι το οργανικό φορτίο των εισερχόμενων λυμάτων που εκτρέπεται στο ρεύμα της ιλύος τόσο αυξάνεται η παραγωγή βιοαερίου και συνεπώς η ανάκτηση ηλεκτρικής ενέργειας.

Η ενέργεια που μπορεί να ανακτηθεί από τα λύματα βρίσκεται αποθηκευμένη με τη μορφή χημικής ενέργειας στις διάφορες οργανικές ενώσεις. Το ενεργειακό περιεχόμενο των ανεπεξέργαστων λυμάτων βιβλιογραφικά έχει εκτιμηθεί στις 2.8 – 4.2 kWh/kg_{COD}. Για λύματα με ισχύ περίπου 250 – 1000 mg_{COD}/l εκτιμάται μια μέση τιμή περιεχόμενης ενέργειας ίση με 1.5 kWh/m³ (Maktabifard et al., 2018). Επιπλέον, σύμφωνα με στοιχεία της Water Research Foundation, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων καταναλώνουν 0.41 – 0.87 kWh/m³ (ανάλογα με το μέγεθος της εγκατάστασης) με τη μισή περίπου ενέργεια να καταναλώνεται κατά τον αερισμό (Gandiglio et al., 2017). Επομένως το ενεργειακό περιεχόμενο των λυμάτων είναι παραπάνω από ικανό να καλύψει τις ανάγκες μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων.

Παρόλα αυτά, η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται στην αναερόβια χώνευση συμβατικών συστημάτων κυμαίνεται στα 0.15 – 0.3 kWh/m³ (ανάλογα με την ισχύ του εισερχόμενου αποβλήτου), πολύ μικρότερο του ενεργειακού περιεχομένου των λυμάτων (Maktabifard et al., 2018). Σε αυτά τα συστήματα το μεγαλύτερο μέρος της χημικής ενέργειας των λυμάτων χάνεται, με την οξείδωση του οργανικού άνθρακα σε CO₂ και νερό από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Αυτό οφείλεται στην επιλογή λειτουργικών

παραμέτρων, δηλαδή τον υψηλό χρόνο παραμονής στερεών (θ_c) που οδηγεί στην παρουσία μικροοργανισμών με χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης, όπως τα απαραίτητα νιτροποιητικά βακτήρια, αλλά και τη χαμηλή παραγωγή περίσσειας ιλύος.

Τα τελευταία χρόνια, εξετάζονται τρόποι βελτίωσης της ενεργειακής απόδοσης συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων και ενσωμάτωσης σε ένα πιο βιώσιμο μοντέλο διαχείρισης των υδατικών πόρων. Το κλειδί της μελλοντικής εξέλιξης των συστημάτων θα είναι η κατανόηση των μηχανισμών μεγιστοποίησης της ανάκτησης του οργανικού άνθρακα από τα λύματα, ταυτόχρονα με την ικανοποιητική απομάκρυνση θρεπτικών. Τα συστήματα δύο σταδίων (AB process) στη σύγχρονη μορφή τους, συνδυάζοντας την τεχνολογία υψηλής φόρτισης (μικρά θ_c) για την ανακατεύθυνση του άνθρακα από τα λύματα στην ιλύ, με τεχνολογίες χαμηλότερων φορτίσεων για την απομάκρυνση θρεπτικών, μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό εργαλείο προς αυτή την κατεύθυνση.

1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Συστημάτων HRAS

Τα συστήματα υψηλής φόρτισης (High – Rate Activated Sludge, HRAS) αποτελούν μια παλιά εναλλακτική των συμβατικών συστημάτων ενεργού ιλύος, αλλά τελευταία έχουν επανέλθει λόγω της στροφής σε ενεργειακά βιώσιμες πρακτικές. Τα χαρακτηριστικά των συστημάτων υψηλής φόρτισης (HRAS) είναι ο μικρός χρόνος παραμονής στερεών, η υψηλή οργανική φόρτιση και ο χαμηλός υδραυλικός χρόνος παραμονής. Τα συστήματα HRAS λειτουργούν αξιοποιώντας μεγάλους ρυθμούς ανάπτυξης των μικροοργανισμών και τη βιοπροσρόφηση οργανικού υλικού που συμβαίνει σε μικρούς χρόνους επαφής. Επομένως απαιτούνται μικρότεροι αντιδραστήρες και εν δυνάμει χαμηλότερα κατασκευαστικά και λειτουργικά κόστη (Jimenez et al., 2013). Εφαρμόζονται είτε αυτόνομα, ως εναλλακτικά οικονομικά συστήματα έναντι των συμβατικών, είτε ως το πρώτο στάδιο σε διεργασίες δύο σταδίων (AB process), απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα και απομάκρυνσης θρεπτικών.

Σε ότι αφορά στη σύγχρονη εφαρμογή των συστημάτων HRAS, έχει σημασία η κατάταξη των οργανικών ενώσεων των λυμάτων σε τρία κλάσματα: σωματιδιακό, κολλοειδές και διαλυτό. Στις συνθήκες που λειτουργούν συνήθως τα συστήματα αυτά, η απομάκρυνση του σωματιδιακού και κολλοειδούς κλάσματος των λυμάτων γίνεται κυρίως μέσω βιοπροσρόφησης και καθίζησης, ενώ του διαλυτού κλάσματος μέσω ενδοκυτταρικής αποθήκευσης στους μικροοργανισμούς, οξείδωσης και ανάπτυξης βιομάζας (Jimenez et al., 2013).

Αν και δεν υπάρχει σαφής ορισμός, συνήθως θεωρούνται ως υψηλής φόρτισης τα συστήματα με $SRT < 2d$ και οργανική φόρτιση $> 2 \text{ gBOD/gVSS/d}$, ενώ τα συμβατικά έχουν $SRT > 3d$ και οργανική φόρτιση $< 0.6 \text{ gBOD/gVSS/d}$ (Meerburg, 2016). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής σε ένα σύστημα HRAS δεν ξεπερνάει τις 4 ώρες και συχνά είναι μικρότερος από 1 ώρα, ενώ σε ένα συμβατικό σύστημα κυμαίνεται από αρκετές ώρες έως και ημέρες.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος ρυθμίζονται με βάση το επιθυμητό αποτέλεσμα. Αν λειτουργεί αυτόνομα με στόχο την ικανοποίηση των ορίων εκροής για τον άνθρακα, οι χρόνοι παραμονής ιλύος και υγρού καθώς και η παροχή αέρα είναι αυξημένα. Το αντίθετο ισχύει όταν το σύστημα λειτουργεί ως το Α στάδιο σε συστήματα επεξεργασίας

δύο σταδίων (AB), με στόχο την παγίδευση οργανικού υλικού στη ιλύ. Τα παραπάνω συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 Παράμετροι σχεδιασμού συστημάτων υψηλής φόρτισης (Jimenez et al., 2013).

Type of HRAS	Design Parameter
Carbon oxidation systems	SRT < 2.0 days F:M:0.5-1.0 g BOD per g VSS Detention Time: 2 – 4 hours MLSS: 1,000 to 3,000 mg/L Type of aeration: continuous DO: > 2.0 mg/L
Carbon adsorption processes	SRT < 0.5 day F:M: 2.0-10 g BOD per g VSS Detention Time: ~ 0.5 hours MLSS: 1,000 to 3,000 mg/L Type of aeration: continuous or intermittent DO: < 1.0 mg/L (often 0.5 mg/L)

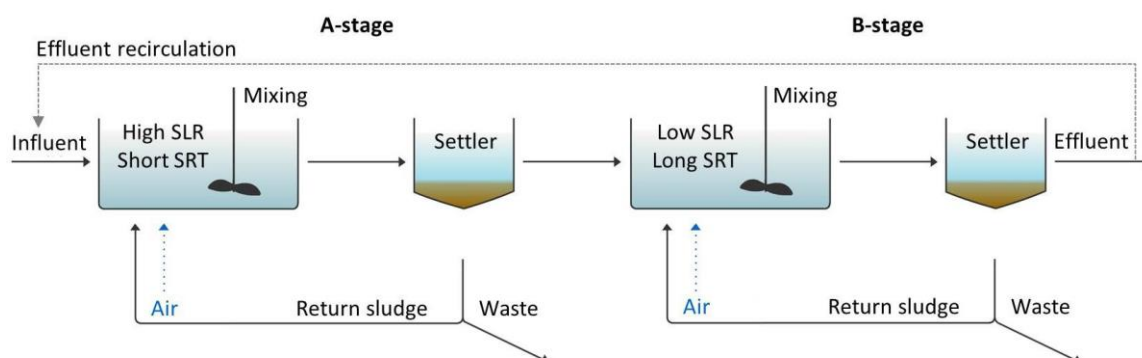
Στην περίπτωση της αυτόνομης λειτουργίας η ρύθμιση των παραμέτρων αποσκοπεί στη μέγιστη δυνατή οξείδωση οργανικού υλικού μέσα στα πλαίσια ενός συστήματος HRAS. Για υδραυλικό χρόνο παραμονής μεγαλύτερο ή ίσο των δύο ωρών και ικανοποιητικό χρόνο παραμονής στερεών εξασφαλίζεται η προσρόφηση του σωματιδιακού και κολλοειδούς COD στη βιομάζα, η υδρόλυση ως έναν βαθμό και η οξείδωση του μεγαλύτερου μέρους του διαλυτού κλάσματος του COD.

Όταν το σύστημα HRAS λειτουργεί ως το Α στάδιο σε ένα σύστημα επεξεργασίας δύο σταδίων (AB) οι στόχοι και η ρύθμιση των παραμέτρων είναι διαφορετικά. Λειτουργώντας σε χαμηλότερο SRT και χαμηλό DO το ποσοστό της οξείδωσης ελαχιστοποιείται ενώ η βιοπροσρόφηση/βιοκροκίδωση σωματιδιακού οργανικού υλικού και η ενδοκυτταρική αποθήκευση διαλυτού υποστρώματος μεγιστοποιούνται. Υδραυλικός χρόνος παραμονής μισής ώρας είναι αρκετός για την προσρόφηση του σωματιδιακού και του κολλοειδούς κλάσματος και παράλληλα χαμηλός για περαιτέρω υδρόλυση τους. Στόχος του Α σταδίου είναι η εκτροπή του μεγαλύτερου μέρους του οργανικού φορτίου των λυμάτων στο ρεύμα της ιλύος και η ελαχιστοποίηση της οξείδωσης.

Ιστορικά, τα συστήματα HRAS είχαν ξεκινήσει να εφαρμόζονται ήδη από τα μέσα του προηγούμενου αιώνα ως αυτόνομα συστήματα που μπορούσαν να πετύχουν αποδεκτά ποσοστά απομάκρυνσης του BOD (80-85%) αλλά και σημαντικά μειωμένο αποτύπωμα αέριων εκλύσεων σε σχέση με το συμβατικό σύστημα της ενεργού ιλύος. Στις ΗΠΑ χρησιμοποιούνται ακόμη ως αυτοτελείς μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ενώ στην Ευρώπη συνήθως αποτελούν το πρώτο στάδιο μιας διεργασίας δύο σταδίων (Rahman, 2017).

Η διεργασία δύο σταδίων (Adsorptions-Belebungsverfahren, AB process) αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε αρχικά τη δεκαετία του '70 στη Γερμανία ως απάντηση στα όλο και αυστηρότερα όρια εκροών για το BOD. Το Α-στάδιο είναι ένα σύστημα υψηλής φόρτισης που λειτουργεί σε συνθήκες χαμηλού SRT, HRT και DO. Το Β-στάδιο είναι σύστημα χαμηλής οργανικής φόρτισης (0.1 gBOD/gVSS/d) και υψηλό SRT 10 – 16 ημερών για να εξασφαλιστεί η διεργασία της νιτροποίησης. Το σύστημα περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητες ανακυκλοφορίες ιλύος, μία για κάθε στάδιο επεξεργασίας, ενώ δεν

περιλαμβάνει πρωτοβάθμια καθίζηση. Αρχικά, το AB σύστημα είχε στόχο την απομάκρυνση μόνο του BOD των λυμάτων σε χαμηλό κόστος, με μικρό αποτύπωμα έκλυσης αερίων και με υψηλότερη παραγωγή βιοαερίου στην αναερόβια χώνευση. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι ότι το A – στάδιο λειτουργεί ως ενδιάμεσος ρυθμιστής του pH και των επιπέδων τοξικότητας των λυμάτων που εισέρχονται στο B – στάδιο, καθιστώντας όλη τη διάταξη πιο ανθεκτική σε πιθανά σοκ της βιομάζας (Meerburg, 2016).



Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος δύο σταδίων (Meerburg, 2016).

Αργότερα, καθώς τα κριτήρια εξόδου για τις συγκεντρώσεις του αζώτου και του φώσφορου έγιναν πιο αυστηρά, τα υφιστάμενα AB συστήματα άρχισαν να προσαρμόζονται ώστε να επιτυγχάνουν απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου. Ανάλογα με το είδος του αποβλήτου η απομάκρυνση BOD και COD στο A – στάδιο μπορεί να φτάσει το 80%, όμως η εκροή του A – σταδίου πρέπει να περιέχει αρκετό BOD για να γίνει απονιτροποίηση στο B – στάδιο. Σε πολλές περιπτώσεις, δεν ήταν δυνατή η επίτευξη ικανοποιητικής ποιότητας εκροής, και αρκετά AB συστήματα μετατράπηκαν σε συμβατικά συστήματα. Κάποια συστήματα προσαρμόστηκαν ώστε να ανακυκλοφορούν μέρος της τελικής εκροής στο A – στάδιο, για την απονιτροποίηση του εναπομείναντος αζώτου. Αυτό όμως αυξάνει το υδραυλικό φορτίο της εγκατάστασης και μειώνει το HRT, κάτι που μπορεί να οδηγήσει σε έκλυση της ιλύος αν δεν αντιμετωπιστεί με προσοχή (Meerburg, 2016). Σε πιο σύγχρονα συστήματα, η ποσότητα άνθρακα στην εκροή του HRAS στο A – στάδιο μπορεί να αξιοποιηθεί για απονιτροποίηση με αναπνοο βακτήρια¹ στο B – στάδιο. Ο διαχωρισμός των διεργασιών απομάκρυνσης άνθρακα και αζώτου έχει φανεί επίσης ότι οδηγεί σε χαμηλότερες εκλύσεις υποξειδίου του αζώτου (αέριο του θερμοκηπίου) (Jimenez et al., 2013).

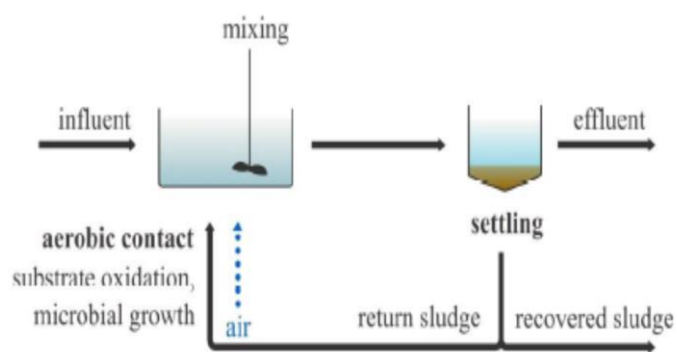
Λόγω του περιορισμού της οξείδωσης και της μικρής ηλικίας της ιλύος, αυτή είναι πλούσια σε οργανικό άνθρακα και μετατρέπεται εύκολα σε βιοαέριο. Γι' αυτό το λόγο η τεχνολογία HRAS επανέρχεται στο προσκήνιο σε μια εποχή που το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην ανάκτηση ενέργειας από τα λύματα και την επίτευξη της ενεργειακής αυτονομίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Τα συστήματα AB, με κάποιες μετατροπές, θα μπορούσαν πράγματι να αποτελέσουν μια μέθοδο επεξεργασίας λυμάτων με μηδενικό ή ακόμη και θετικό ενεργειακό αποτύπωμα (Meerburg, 2016).

¹ Βακτήρια που πραγματοποιούν αναερόβια οξείδωση αμμωνίας.

Συνοψίζοντας, τα πλεονεκτήματα των συστημάτων HRAS αφορούν κυρίως στη βελτιωμένη ενεργειακή τους απόδοση, το μικρό απαιτούμενο όγκο εγκατάστασης, αλλά και το μικρό αποτύπωμα άνθρακα λόγω της μειωμένης οξειδωσης οργανικού υλικού. Στα μειονεκτήματά τους θα πρέπει να αναφερθούν η πιθανή δυσκολία επίτευξης των ορίων εκροής θρεπτικών, το γεγονός ότι η απόδοση τους επηρεάζεται σημαντικά από τις υδραυλικές αιχμές και το ενδεχόμενο να μην επαρκεί ο άνθρακας που εξέρχεται από το Α-στάδιο για την απονιτροποίηση.

1.2.1 HiCAS

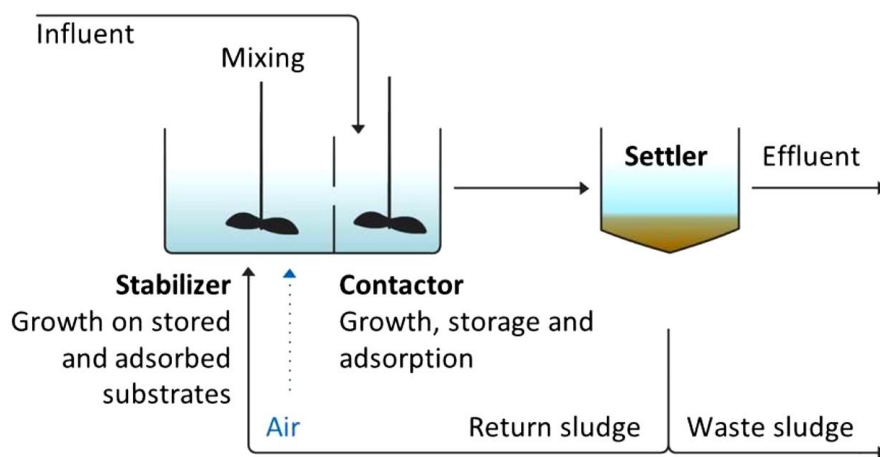
Τα συστήματα υψηλής φόρτισης που περιγράφηκαν νωρίτερα, αναφέρονται στη βιβλιογραφία και ως συμβατικά συστήματα υψηλής φόρτισης (High Rate Conventional Activated Sludge systems – HiCAS), λόγω της ομοιότητας που παρουσιάζουν με τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος. Πράγματι, εισερχόμενα λύματα έρχονται σε επαφή με τη βιομάζα υπό καθεστώς πλήρους μίξης σε ένα στάδιο που ακολουθείται από μία δεξαμενή καθίζησης για το διαχωρισμό του υγρού με τα αιωρούμενα στερεά (Meerburg, 2016). Όλες οι διεργασίες της βιολογικής επεξεργασίας (η προσρόφηση της οργανικής ύλης, η ενδοκυτταρική αποθήκευση, η υδρόλυση, η οξείδωση, η χρήση της για τη σύνθεση νέας βιομάζας, η ενδογενής αναπνοή και η φθορά) λαμβάνουν χώρα μέσα σε αυτό το στάδιο.



Σχήμα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση συμβατικού συστήματος υψηλής φόρτισης (Meerburg, 2016).

1.2.2 HiCS

Το σύστημα υψηλής φόρτισης επαφής – σταθεροποίησης (High Rate Contact Stabilization – HiCS) αποτελεί μια παραλλαγή του συμβατικού συστήματος υψηλής φόρτισης που στοχεύει στη μεγιστοποίηση του ποσοστού του COD που εκτρέπεται στην ανακτώμενη ιλύ. Τα εισερχόμενα λύματα έρχονται σε επαφή με τη βιομάζα του συστήματος σε μία δεξαμενή επαφής (contact tank), υπό καθεστώς πλήρους μίξης σε αναερόβιες συνθήκες ή σε συνθήκες χαμηλού διαλυμένου οξυγόνου, η οποία ακολουθείται από μία δεξαμενή καθίζησης. Το πλεόνασμα της ιλύος απομακρύνεται από τον πυθμένα της δεξαμενής καθίζησης ενώ η υπόλοιπη βιομάζα που καθιζάνει ανακυκλοφορείται σε μία δεξαμενή σταθεροποίησης (stabilization tank) υπό συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου, πριν εισέλθει ξανά στην δεξαμενή επαφής (Σχήμα 1.3.).



Σχήμα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση συστήματος υψηλής φόρτισης επαφής – σταθεροποίησης (Meerburg, 2016).

Η προσθήκη μιας δεξαμενής όπου η ιλύς αερίζεται πριν έρθει σε επαφή με τα λύματα, δημιουργεί μια εναλλαγή φάσεων αφθονίας/έλλειψης τροφής (fest & famine regime). Κατά την επαφή με τα λύματα οι μικροοργανισμοί κυρίως προσροφούν και αποθηκεύουν οργανικό υλικό, ενώ κατά τον αερισμό οξειδώνουν την αποθηκευμένη τροφή και υδρολύουν τα μεγαλύτερα προσροφημένα οργανικά συστατικά. Έτσι δημιουργείται εκ νέου στα κύτταρα χώρος για ενδοκυτταρική αποθήκευση και κενές θέσεις για προσρόφηση. Στη δεξαμενή επαφής δεν δίνεται αρκετός χρόνος στα κύτταρα να μεταβολίσουν το οργανικό φορτίο, το οποίο παγιδεύεται στην ιλύ και ανακτάται ως ενέργεια κατά την παραγωγή βιοαερίου στην αναερόβια χώνευση.

Συστήματα που λειτουργούσαν με τη λογική των HiCS συστημάτων είχαν αρχίσει να εισάγονται τη δεκαετία του '70, κυρίως για την αποφυγή επέκτασης υπαρχουσών εγκαταστάσεων ως ένας τρόπος να βελτιωθεί η εκροή και να αποφεύγονται φαινόμενα διόγκωσης της ιλύος, και όχι ως αυτοτελή HiCS πλήρους κλίμακας. Τέτοιες εφαρμογές μέχρι στιγμής είναι περιορισμένες λόγω της απουσίας ολοκληρωμένου σχεδιασμού, της

πιθανής υποβάθμισης της εκροής τις περιόδους υδραυλικής αιχμής (λόγω αύξησης του HRT) και προβλημάτων στην καθίζηση της ιλύος (λόγω του υψηλού λόγου F/M). Το ενδιαφέρον όμως έχει ανανεωθεί για τέτοιου είδους συστήματα και πιλοτικές μελέτες δίνουν ελπιδοφόρα αποτελέσματα για τις δυνατότητες που παρουσιάζουν στην ανάκτηση της χημικής ενέργειας των λυμάτων (Meerburg, 2016, Rahman, 2017).

1.3 Βιολογικές διεργασίες στα συστήματα HRAS

Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης οργανικού υλικού από τα λύματα στα συστήματα HRAS είναι όμοιοι με των συμβατικών συστημάτων, δηλαδή προσρόφηση, ενδοκυτταρική αποθήκευση, η οξείδωση και η σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού, καθώς και η παραγωγή εξοκυτταρικών πολυμερών (EPS) από τους μικροοργανισμούς. Ενώ στα συμβατικά συστήματα δίνεται έμφαση στην οξείδωση οργανικού υλικού από τα κύτταρα, στα συστήματα HRAS κυριαρχεί το φαινόμενο της βιοπροσρόφησης και της ενδοκυτταρικής αποθήκευσης. Ο ρόλος των EPS επίσης φαίνεται να είναι σημαντικός και η κατανόησή του μπορεί να ωφελήσει ως προς τη συνολικότερη κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε συστήματα HRAS. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στην ενδοκυτταρική αποθήκευση και στην υδρόλυση ως διεργασίες σημαντικές για HRAS συστήματα. Στο επόμενο κεφάλαιο θα αναλυθεί ξεχωριστά η υπό μελέτη διεργασία, η βιοπροσρόφηση.

Ενδοκυτταρική αποθήκευση

Οι μικροοργανισμοί μπορούν, υπό κατάλληλες συνθήκες, να αποθηκεύσουν διαλυτές βιοδιασπάσιμες ενώσεις μετατρέποντάς τις σε αδιάλυτα πολυμερή μέσα στο κύτταρο. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να αποφύγουν την δημιουργία υψηλής οσμωτικής πίεσης ανάμεσα στην κυτταρική μεμβράνη και το περιβάλλον όταν οι συγκεντρώσεις τροφής είναι πολύ υψηλές και να αποθηκεύσουν τροφή για μελλοντική χρήση. Πολυμερή στα οποία μετατρέπεται η διαλυτή τροφή κατά την αποθήκευση είναι πολυ-υδροξυ-αλκανοϊκοί εστέρες (Polyhydroxyalkanoates – PHAs) όπως ο πολυ-υδροξυ-βουτυρικός εστέρας (Poly-3-hydroxybutyrate – PHB), το γλυκογόνο που είναι ένα πολυμερές της γλυκόζης, τα τρι-ακυλογλυκερίδια (τριγλυκερίδια), γλυκερίδια και λιπίδια. Η παρουσία πτητικών λιπαρών οξέων στα λύματα οδηγεί σε σχηματισμό και αποθήκευση PHAs στα κύτταρα, ενώ η παρουσία υδατανθράκων (πχ. γλυκόζης) οδηγεί σε αποθήκευση γλυκογόνου. Η αποθήκευση γλυκεριδίων και λιπιδίων πραγματοποιείται κυρίως από μύκητες (Modin et al., 2016).

Η ενδοκυτταρική αποθήκευση είναι σημαντική σε συστήματα ενισχυμένης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (EBPR) και σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR) που λειτουργούν σε δυναμικές συνθήκες (Modin et al., 2016). Πράγματι, όταν οι μικροοργανισμοί της ιλύος υποβάλλονται σε περιόδους έλλειψης/αφθονίας (feast & famine) τροφής, ενεργοποιείται η τάση να αποθηκεύουν τροφή όταν υπάρχει αφθονία, για να τη χρησιμοποιήσουν αργότερα όταν βρίσκονται σε συνθήκες πείνας. Οι μικροοργανισμοί

που έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν γρήγορα μεγάλες ποσότητες άνθρακα έχουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι των υπόλοιπων σε συνθήκες πείνας (Meerburg, 2016).

Σε συστήματα διαλείποντος έργου, ο αερόβιος συντελεστής μετατροπής τροφής σε ετεροτροφική βιομάζα (Y) είναι συνήθως μεγαλύτερος από τον τυπικό ($0.67 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$). Αυτό συμβαίνει λόγω της απότομης τροφοδοσίας και αύξησης του ρυθμού πρόσληψης υποστρώματος που δε συμβαίνει στα συνεχή συστήματα. Υπό αυτές τις συνθήκες, η τροφή που προσλαμβάνεται μπορεί μόνο να αποθηκευτεί και όχι να χρησιμοποιηθεί για ανάπτυξη, λόγω κινδύνου για την ισορροπία του μεταβολισμού των μικροοργανισμών (Smitshuijzen et al., 2016).

Ένα θέμα υπό μελέτη για την επεξεργασία λυμάτων είναι ποιο ποσοστό του διαλυτού COD αποθηκεύεται στα κύτταρα και συγκεκριμένα κάτω από αερόβιες συνθήκες. Τα ποσοστά που έχουν αναφερθεί είναι 18 – 22% σε πειράματα batch των Carucci et al. (2001), 2% σε σύστημα HiCS (που λειτουργούσε ως SBR) του Meerburg (2016), 8% σε πιλοτικά HRAS συστήματα σε μελέτη των Nogaj et al. (2019). Αποτελεί λοιπόν ακόμη αμφιλεγόμενο θέμα αν η ενδοκυτταρική αποθήκευση συμβάλλει ή όχι στην απομάκρυνση διαλυτού COD σε συνεχή συστήματα και κατά τι ποσοστό. Η ενδοκυτταρική αποθήκευση των PHAs περιλαμβάνεται στις διεργασίες ενεργού ιλύος στα μοντέλα ASM2 και ASM3 (Henze et al., 2000).

Υδρόλυση

Κατά την υδρόλυση, μεγάλου μεγέθους οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε μικρότερες οι οποίες μπορούν να διασπαστούν από τους μικροοργανισμούς. Η υδρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί χάρη στα εξωκυτταρικά ένζυμα που εκκρίνουν τα κύτταρα με στόχο την αποδόμηση σωματιδιακής ύλης σε μικρές διαλυτές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφή. Σωματιδιακές και κολλοειδείς ενώσεις έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από αυτήν που επιτρέπει η κυτταρική μεμβράνη να διέλθει στο κύτταρο, επομένως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσιες (Rahman, 2017).

Η υδρόλυση θεωρείται σημαντική διεργασία στα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων και έχει ενσωματωθεί στα διαθέσιμα μοντέλα της IWA ως η διεργασία απομάκρυνσης αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος. Ο ρυθμός υδρόλυσης είναι μικρότερος από το ρυθμό οξείδωσης διαλυτού COD, επομένως αποτελεί το στάδιο περιοριστικό του ρυθμού για τη βιοαποδόμηση άνθρακα. Στο μοντέλο ASM1 όλες οι διεργασίες υδρόλυσης περιγράφονται με την ίδια εξίσωση, ενώ στο μοντέλο ASM3 η διεργασία διαχωρίζεται σε υδρόλυση πρωτογενούς υποστρώματος (οργανικές ενώσεις των λυμάτων) και δευτερογενούς υποστρώματος (προϊόντα που παράγουν οι μικροοργανισμοί, όπως πολυμερή ενδοκυτταρικής αποθήκευσης και εξωκυτταρικά πολυμερή).

2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

2.1 Εισαγωγή στην προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία με πολλές βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές που χρησιμοποιείται ευρέως για το διαχωρισμό μιγμάτων. Η τεχνολογική της σημασία έγκειται στην ευκολία διαχωρισμού της στερεής με την αέρια ή υγρή φάση. Εφαρμόζεται για την απομάκρυνση ουσιών από ρευστό με στόχο είτε τον καθαρισμό του, ή την ανάκτηση των ουσιών αυτών. Στην περιβαλλοντική τεχνολογία, χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του νερού από οργανικές ενώσεις και τον αποχρωματισμό υδατικών διαλυμάτων, τον καθαρισμό του αέρα από οσμές, καυσαέρια, επικίνδυνες ουσίες. Κοινά είδη προσροφητών είναι ο ενεργός άνθρακας, διάφοροι τύποι ζεόλιθων, η πηκτή του διοξειδίου του πυριτίου, ο βωξίτης, η ενεργή αλούμινα, συνθετικά πολυμερή και ο ζωικός άνθρακας που προέρχεται από την απανθράκωση οστών. Η βιομάζα, ενεργή ή απενεργοποιημένη, είναι μια κατηγορία προσροφητικού που συγκεντρώνει αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των δυνατοτήτων της και του εν δυνάμει χαμηλού κόστους.

Η προσρόφηση αποτελεί μια υποκατηγορία ρόφησης, μαζί με την απορρόφηση. Είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο μεταφοράς μάζας κατά το οποίο μία ή περισσότερες ουσίες συσσωρεύονται εκλεκτικά σε μια διεπιφάνεια, αερίου – στερεού ή υγρού – στερεού. Υπάρχουν δύο είδη προσρόφησης, η φυσική και η χημική προσρόφηση, αν και δεν είναι πάντα εφικτή η διάκριση μεταξύ τους. Κύρια διαφορά είναι ότι στη φυσική προσρόφηση οι ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι ασθενέστερες, τύπου van der Waals, ενώ στη χημική προσρόφηση σχηματίζονται χημικοί δεσμοί μεταξύ του προσροφήματος και της επιφάνειας του προσροφητή.

Δύο είναι τα βασικά πεδία μελέτης των φαινομένων προσρόφησης, η ισορροπία και η κινητική. Στην ισορροπία, εξετάζεται η μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφήματος που μπορεί να προσροφήσει το στερεό στην επιφάνειά του, υπό διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος. Στην κινητική, εξετάζεται πόσο γρήγορα συμβαίνει αυτό, κάτι που επηρεάζεται από το αν το προσροφητικό είναι πορώδες ή όχι. Η πλήρης ερμηνεία ενός φαινομένου προσρόφησης απαιτεί κατανόηση τόσο της ισορροπίας όσο και της κινητικής του.

2.1.1 Ισορροπία

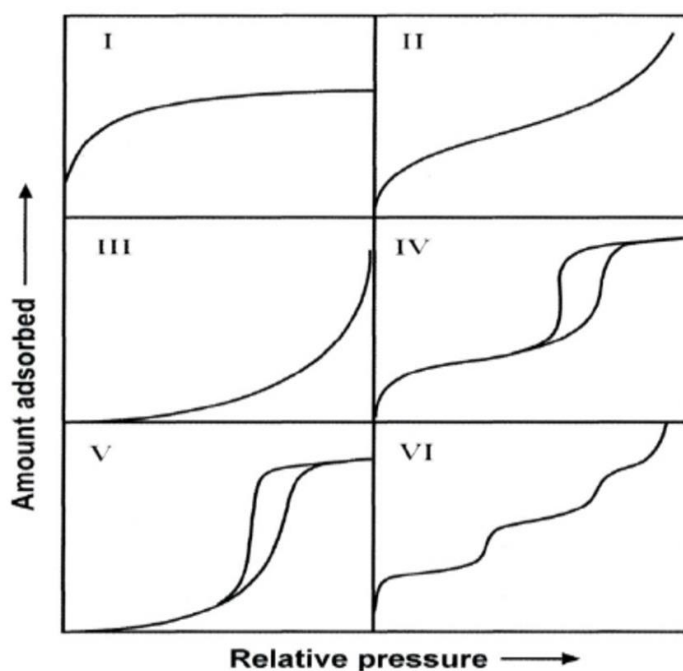
Η μέγιστη ποσότητα μιας ουσίας σε αέρια ή υγρή φάση η οποία μπορεί να προσροφηθεί σε μια κενή στερεή επιφάνεια, είναι ανάλογη του μεγέθους της επιφάνειας. Εξαρτάται όμως και από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η πίεση του αερίου ή συγκέντρωση στο διάλυμα, και τη φύση του στερεού μέσου και του προσροφήματος. Σε ένα συγκεκριμένο σύστημα προσροφήματος – προσροφητικού μέσου σε σταθερή θερμοκρασία, μπορεί να θεωρηθεί ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα εξαρτάται μόνο από την πίεση ή τη συγκέντρωση. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (q) εκφράζεται ως η μάζα του συστατικού που έχει προσροφηθεί στην ισορροπία, προς τη μάζα του

προσοφθητικού μέσου. Η συσχέτιση q και P ή C σε δεδομένη θερμοκρασία ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης και δίνει σημαντικές πληροφορίες για το σύστημα. Στη συνέχεια θα γίνεται αναφορά μόνο σε συστήματα υγρού – στερεού.

Στα διαγράμματα των ισόθερμων προσρόφησης, το q συσχετίζεται με τη συγκέντρωση ισορροπίας C_e , δηλαδή τη συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας. Αξίζει να αναφερθεί ότι η μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης ξεκίνησε σε συστήματα αερίου – στερεού για τα οποία υπάρχουν περισσότερα δεδομένα στη βιβλιογραφία, και επεκτάθηκε σε συστήματα υγρού – στερεού, όπου όμως παρουσιάζονται ορισμένα προβλήματα, π.χ. στον ορισμό της συγκέντρωσης ισορροπίας C_e (Ebadi et al., 2009). Στην πράξη, σπάνια ένα φαινόμενο προσρόφησης αφορά ένα μονοσυστατικό αέριο ή διάλυμα. Η μελέτη πολυσυστατικών συστημάτων είναι περίπλοκη αλλά συνήθως γίνονται απλοποιήσεις ώστε να χρησιμοποιούνται τα διαθέσιμα μοντέλα και τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Όμως, το σχήμα της ισόθερμης προσρόφησης ενός συστατικού σε διάλυμα εξαρτάται έντονα από την ανταγωνιστική προσρόφηση του διαλύτη ή άλλων συστατικών του διαλύματος στο στερεό.

Τα φαινόμενα που παρατηρούνται κατά τη φυσική προσρόφηση είναι η μονομοριακή προσρόφηση, η πολυμοριακή προσρόφηση και η διάχυση στους πόρους ή τριχοειδής συμπύκνωση, ενώ συχνά οι μηχανισμοί αυτοί συνυπάρχουν.

Η IUPAC κατατάσσει τα είδη των ισόθερμων σε 6 κατηγορίες. Τα βασικά μαθηματικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν για να περιγράψουν τα φαινόμενα προσρόφησης αντιστοιχούν σε κάποιον από αυτούς τους τύπους.



Σχήμα 2.1 Ταξινόμηση ισόθερμων φυσικής προσρόφησης κατά την IUPAC² (Thommes et al., 2015).

Ο τύπος I χαρακτηρίζει τη μονομοριακή προσρόφηση. Η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης μέχρι μιας μέγιστης τιμής που αντιστοιχεί θεωρητικά στην πλήρη

² IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

κάλυψη της επιφάνειας του στερεού με μια στιβάδα μορίων του προσροφήματος. Από εκεί και πέρα δεν υπάρχουν άλλες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Αυτό ο τύπος αντιστοιχεί στο μοντέλο προσρόφησης Langmuir. Ο τύπος II είναι χαρακτηριστικός πολυμοριακής προσρόφησης, όπου μέχρι το σημείο καμψής συμπληρώνεται η πρώτη στιβάδα και μετά αρχίζει ο σχηματισμός πολλαπλών στιβάδων (monolayer – multilayer adsorption), με σημαντική αύξηση της προσρόφησης όσο αυξάνεται η πίεση. Αυτός ο τύπος είναι ο πιο συνηθισμένος για την πολυμοριακή φυσική προσρόφηση και αποτελεί τη βάση του μοντέλου BET. Ο τύπος III χαρακτηρίζει μια σχετικά αδύναμη αλληλεπίδραση αερίου – στερεού, όπου το προσρόφημα δεν εξαπλώνεται αποτελεσματικά στη στερεή επιφάνεια σε χαμηλές πιέσεις. Οι τύποι IV και V προκύπτουν όταν το στερεό είναι πορώδες. Στα πορώδη μέσα εμφανίζεται υστέρηση κατά την εκρόφηση (άνω κλάδος) σε σχέση με την προσρόφηση (κάτω κλάδος) των μορίων. Ο τύπος IV αρχικά μοιάζει με τον τύπο II όμως αρχίζει και σταθεροποιείται σε υψηλή πίεση/συγκέντρωση. Το αρχικό τμήμα της ισόθερμης τύπου IV αντιστοιχεί στην κάλυψη της πρώτης στιβάδας και το σχηματισμό των επόμενων, όπως και ο τύπος II. Όταν αρχίζει η τριχοειδής συμπύκνωση στο μικροπορώδες του στερεού η προσρόφηση αυξάνεται ταχέως με την πίεση, μέχρι της πλήρωσης των πόρων όπου η ισόθερμη παρουσιάζει κορεσμό. Η υστέρηση αποδίδεται στο άδειασμα των πόρων που είχαν πληρωθεί με τριχοειδή συμπύκνωση. Ο τύπος V αρχικά μοιάζει με τύπο III, που όμως σταθεροποιείται σε υψηλότερες πιέσεις, και η υστέρηση οφείλεται στο μηχανισμό πλήρωσης των πόρων. Ο τύπος VI είναι αρκετά σπάνιος και αντιπροσωπεύει βηματική πολυμοριακή προσρόφηση σε ομοιόμορφο μη πορώδες μέσο.

Παρόλο που οι ισόθερμες αυτές και τα αντίστοιχα μοντέλα αναπτύχθηκαν αρχικά για την περιγραφή συστημάτων αερίου – στερεού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την περιγραφή συστημάτων υγρού – στερεού. Όμως, το σχήμα της ισόθερμης προσρόφησης ενός συστατικού σε διάλυμα εξαρτάται έντονα από την ανταγωνιστική προσρόφηση του διαλύτη ή άλλων συστατικών του διαλύματος στο στερεό, και μπορεί να διαφέρει αρκετά από τη συμπεριφορά του ατμού του (Thommes et al., 2015, Ben Yahia et al., 2013, Chiu, 2003).

Κάποια από τα βασικά μοντέλα ισορροπίας προσρόφησης είναι το μοντέλο Langmuir, το μοντέλο Freundlich, το μοντέλο BET (Brunauer-Emmett-Teller). Τα μηχανιστικά μοντέλα (πχ. Langmuir) βασίζονται στο μηχανισμό μιας διεργασίας προσρόφησης και λόγω της πολυπλοκότητας του φαινομένου δεν συμβαδίζουν πάντα με τα πειραματικά δεδομένα. Τα εμπειρικά μοντέλα (πχ. Freundlich) δεν αντικατοπτρίζουν το μηχανισμό της διεργασίας αλλά μπορεί να ταιριάζουν και να προβλέπουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Η ισόθερμη BET περιγράφει την πολυμοριακή προσρόφηση και βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας στερεών με χρήση αδρανούς αερίου, πχ. N₂. Άλλα μοντέλα ισορροπίας είναι τα μοντέλα Temkin, Dubinin – Radushkevich, Redlich – Peterson, κ.ά. (Chiu, 2003).

Πίνακας 2.1 Βασικά μοντέλα περιγραφής ισόθερμων και η γραμμικοποιημένη μορφή τους.

Μοντέλο ισορροπίας	Εξίσωση	Γραμμική μορφή εξίσωσης
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
BET	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}, \quad x = \frac{P}{P^S}$	$\frac{x}{q_e(1-x)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c-1)}{q_m c} x, \quad x = \frac{P}{P^S}$

Στον Πίνακα 2.1. παρουσιάζονται οι εξισώσεις τριών από τα βασικότερα μοντέλα προσρόφησης. Το q_e συμβολίζει την ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητή (mg/g). Το C_e είναι η συγκέντρωση προσροφήματος αφού έχει επιτευχθεί η ισορροπία (mg/l). Τα P και P^S στη εξίσωση BET είναι η μερική πίεση και η μερική πίεση κορεσμού του αερίου στο διάλυμα αντίστοιχα. Το q_m , κοινό στις μηχανιστικές εξισώσεις Langmuir και BET, είναι μια σταθερά που παριστά τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση προσροφήματος στο στερεό (mg/g). Το n στην εξίσωση Freundlich είναι αδιάστατη παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του φαινομένου. Τα K_L , K_F , c , είναι σταθερές των μοντέλων Langmuir, Freundlich και BET, αντίστοιχα.

2.1.2 Κινητική

Η επίτευξη της ισορροπίας που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν είναι πάντα άμεση, συχνά απαιτείται αρκετός χρόνος ώστε να αποκατασταθεί. Η κινητική περιγράφει το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η διεργασία και εισάγεται όταν ο στερεός προσροφητής είναι ένα πορώδες μέσο (βλ. ισόθερμες τύπου IV και V). Η ύπαρξη πορώδους και μικροπορώδους σημαίνει ότι τα μόρια πρέπει να διανύσουν μια διαδρομή στο εσωτερικό των πόρων για να καλύψουν την επιφάνεια του στερεού μέσου. Η διαδρομή μέσα στους πόρους είναι ο λόγος που εμφανίζεται η αντίσταση στη διάχυση, που επιβραδύνει την κίνηση των μορίων. Η μεταφορά μορίων μέσα σε πόρους και τριχοειδή συμβαίνει με διάφορους μηχανισμούς διάχυσης μάζας (διάχυση Knudsen, επιφανειακή διάχυση, διάχυση μέσω συγκρούσεων διαφορετικών μορίων, ακόμη και απλή ιξώδη ροή). Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού, το μέγεθος των πόρων, καθώς και το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται. Έτσι ο ρυθμός διάχυσης δεν είναι σταθερός αλλά μπορεί να διαφοροποιείται για το ίδιο σύστημα προσροφητή – προσροφήματος. Για παράδειγμα, η προσρόφηση μπορεί αρχικά να είναι ταχεία, ενώ στη συνέχεια να καθυστερεί λόγω της δυσκολίας στη διάχυση σε μικρότερους πόρους (Κροκίδα και συν., 2015, Do, 1998).

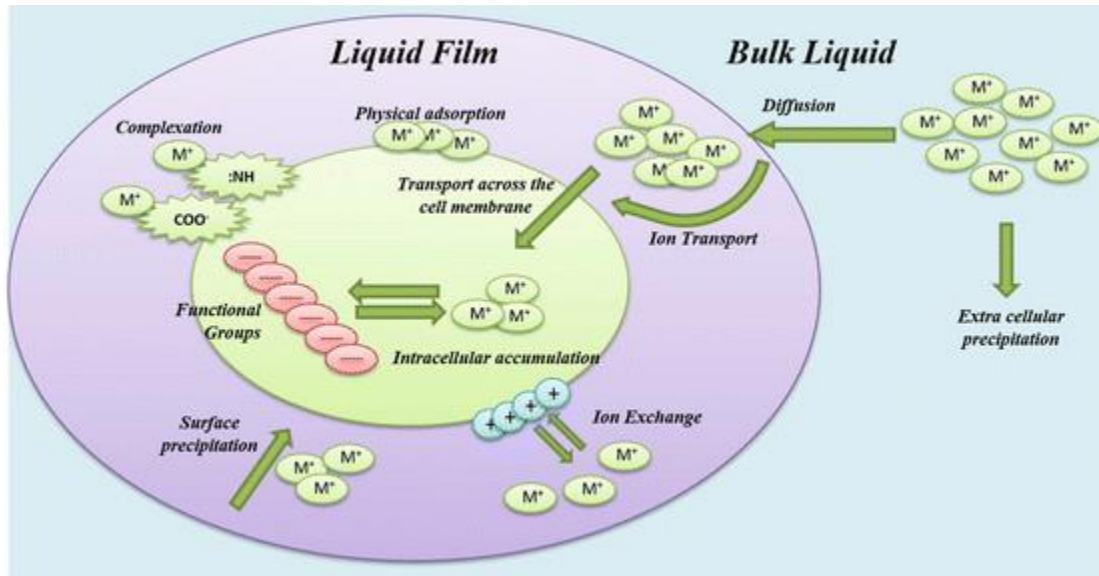
2.2 Βιορόφηση

Η βιορόφηση είναι μια ειδική κατηγορία ρόφησης, όπου η στερεή φάση είναι βιομάζα. Αποτελεί ένα ενεργειακά αυτόνομο σύστημα σύνδεσης ουσιών στο κυτταρικό τοίχωμα μικροοργανισμών (ζωντανών, νεκρών, ακινητοποιημένων ή χημικά προεπεξεργασμένων), ή φυτικής βιομάζας (φύκια, αγροτικά και βιομηχανικά απόβλητα, τμήματα φυτών). Κατά τη βιορόφηση μπορούν να λάβουν χώρα διάφορα φυσικοχημικά φαινόμενα όπως προσρόφηση, ιοντοεναλλαγή, επιφανειακή συμπλοκοποίηση και καθίζηση. Η ενζυμική αντίδραση δεν περιλαμβάνεται στα φαινόμενα βιορόφησης. Σημειώνεται ότι η βιορόφηση αποτελεί διακριτό φαινόμενο από τη βιοσυσσώρευση, η οποία είναι μια μεταβολική διεργασία μεταφοράς και αποθήκευσης της ουσίας στο κύτταρο. (Srinath et al., 2002). Σε αντίθεση με τους ανόργανους προσροφητές, η βιομάζα είναι μια περίπλοκη χημική ουσία με διάφορα είδη δραστικών ομάδων στην επιφάνειά της. Αυτές οι ομάδες μπορεί να έχουν την τάση να έλκουν από ένα διάλυμα μόρια ή ιόντα και να τα δεσμεύουν (Kotrba et al., 2011).



Σχήμα 2.2 Μηχανισμοί βιορόφησης (αναφερόμενοι σε μέταλλα ως προσροφήματα) (Papirio et al., 2017).

Οι μηχανισμοί που δεν εξαρτώνται από το μεταβολισμό του κυτάρου είναι γενικά γρήγορες αντιστρεπτές φυσικοχημικές αντιδράσεις του προσροφήματος με την επιφάνεια του μικροοργανισμού. Οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται από την παρουσία άλλων ουσιών αλλά και την κατάσταση της βιομάζας (ζωντανή/νεκρή). Βιορόφηση μπορεί να πραγματοποιηθεί και πάνω σε εξωκυτταρικά πολυμερή (EPS – Extracellular Polymeric Substances) και διαφέρει από τη βιορόφηση στην επιφάνεια του κυτάρου.



Σχήμα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση των βασικών μηχανισμών βιορόφησης (το M^+ εδώ συμβολίζει κατιόν μετάλλου). Η ανταλλαγή ιόντων, η φυσική προσρόφηση και η συμπλοκοποίηση είναι μηχανισμοί ανεξάρτητοι του κυτταρικού μεταβολισμού, σε αντίθεση με την μεταφορά διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης και την εσωκυτταρική αποθήκευση (Pariño et al., 2017).

Εκτός από το είδος του προσροφητή και του προσροφητικού, περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν τα φαινόμενα βιορόφησης. Το pH είναι σημαντικός ρυθμιστής της βιοροφητικής ικανότητας, καθώς επηρεάζει τη χημεία των ουσιών στα διαλύματα και τη δραστικότητα των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των προσροφητών. Η θερμοκρασία όσο αυξάνεται θεωρείται ότι μειώνει την ικανότητα προσρόφησης, με τη θερμοδυναμική εξήγηση ότι αυξάνει την κινητική ενέργεια του προσροφήματος. Η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος είναι άλλη μια παράμετρος που επηρεάζει την προσρόφηση. Επιπλέον, σε υδατικά συστήματα η αύξηση της ανάδευσης τείνει να βελτιώνει το ρυθμό απομάκρυνσης με προσρόφηση μειώνοντας τις αντιστάσεις στη διάχυση, όχι όμως στην περίπτωση που είναι τόσο έντονη ώστε να καταστρέφει τη δομή του προσροφητή. Τέλος, όταν αυξάνεται η ιοντική ισχύς του διαλύματος η προσροφητική ικανότητα της επιφάνειας ελαττώνεται, καθώς τα διάφορα ιόντα ανταγωνίζονται με την ουσία – στόχο για τις θέσεις προσρόφησης (Fomina & Gadd, 2014).

Η βιορόφηση έχει τυπικά χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από διαλύματα με σκοπό την ανάκτησή τους ή την απορρύπανση. Το μεγαλύτερο μέρος της βιβλιογραφίας για τη βιορόφηση είναι αφιερωμένο σε απορρύπανση υδατικών αποβλήτων από βαρέα μέταλλα και οι αναφερόμενοι μηχανισμοί βιορόφησης εστιάζουν εκεί. Παρόλα αυτά, έχει μελετηθεί και η βιορόφηση ορισμένων οργανικών ρυπαντών, όπως βαφών (κυρίως αζωχρωμάτων), φαινολικών ουσιών, φυτοφαρμάκων, αλλά και του οργανικού φορτίου αστικών λυμάτων στους αντιδραστήρες ενεργού ιλύος. Η χημική δομή οργανικών ρυπαντών έχει μεγάλη ποικιλομορφία και ως εκ τούτου η βιορόφησης τους εξαρτάται από παράγοντες όπως το μοριακό βάρος, η διαλυτότητα, το ηλεκτρικό φορτίο, η υδροφοβικότητα και η δραστικότητα, καθώς και το είδος του προσροφητή και η σύσταση του υγρού αποβλήτου. Για παράδειγμα, όταν υδρόφοβες ουσίες συναντούν βιομάζα, προκύπτει υδροφοβική ρόφηση, και η λιποφιλική τους φύση τους επιτρέπει να διαπερνούν

κυτταρικές μεμβράνες και να εισχωρούν στο εσωτερικό του κυττάρου (βιοαπορρόφηση) (Fomina & Gadd, 2014).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές εφαρμογές βιορόφησης οργανικών βαφών, οι οποίες είναι τοξικές για τα οικοσυστήματα όταν απορρίπτονται από τη βιομηχανία σε υψηλές συγκεντρώσεις. Παραδείγματα είναι η προσρόφηση Reactive Blue 140 σε απενεργοποιημένη βιομάζα μυκήτων, καθώς και η προσρόφηση μπλε, κόκκινου και πορτοκαλί του μεθυλενίου από φυτική βιομάζα. Στις μελέτες αυτές υπήρχε, κατά περίπτωση, καλή εφαρμογή των ισόθερων Langmuir και Freundlich στα πειραματικά δεδομένα. (Argun et al., 2017, Sharma et al., 2014, Aksu et al., 2005). Η βιορόφηση έχει εφαρμοστεί πειραματικά και για την απομάκρυνση φαινολών από τα νερά, οι οποίες θεωρούνται ρύποι προτεραιότητας από την EPA, όπου τόσο η χρήση ζωντανής όσο και απενεργοποιημένης βιομάζας βρέθηκε ικανοποιητική (Gholizadeh et al., 2013, Tsezos et al., 1989).

Τα φυτοφάρμακα (ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα κλπ.) είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις με πολλές διαφορετικές χημικές δομές και ιδιότητες, πολλές από τις οποίες χαρακτηρίζονται ως επίμονοι οργανικοί ρύποι. Η παρουσία φυτοφαρμάκων στις ΕΕΛ (λόγω επιφανειακών απορροών, απόρριψης νερού καθαρισμού εξοπλισμού ψεκάσματος στο αποχετευτικό σύστημα κλπ.) είναι ανησυχητική, καθώς και όταν διαφεύγουν στην εκροή των ΕΕΛ μπορεί να έχουν τοξική επίδραση στους υδρόβιους οργανισμούς. Έτσι έχει εξεταστεί η τύχη κάποιων φυτοφαρμάκων στις ΕΕΛ, πχ. των φυτοφαρμάκων lindane, heptachlor, toxaphene, DDT, DDE, diazinon και malathion. Επειδή τα φυτοφάρμακα δεν βιοαποδομούνται σε μεγάλο βαθμό, θεωρείται πως ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης στις ΕΕΛ είναι η προσρόφηση. Η προσρόφηση φυτοφαρμάκων σε βιομάζα έχει μελετηθεί ερευνητικά περαιτέρω σε μικροοργανισμούς όπως οι *R. arrhizus*, *E. coli*, *Zooglea ramigera*, *Bacillus megaterium*, *B. subtilis*, *R. oryzae*, *Mucor racemosus*, *Sporothrix cyanescens*. (Monteith et al., 1995, Tsezos et al., 1988, Basu, 2014).

Τα λύματα που εισέρχονται στις ΕΕΛ περιέχουν μια πληθώρα οργανικών και ανόργανων ενώσεων οι οποίες έρχονται σε επαφή με την ενεργό ιλύ υπό αερόβιες, ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες. Η μελέτη του φαινομένου προσρόφησης του COD των λυμάτων στη βιομάζα έχει υπάρξει σχετικά περιορισμένη στη βιβλιογραφία, τα τελευταία χρόνια όμως συγκεντρώνει όλο και περισσότερο ενδιαφέρον λόγω της επαναφοράς των HRAS συστημάτων στο προσκήνιο.

2.3 Βιοπροσρόφηση COD λυμάτων

Μόλις τα λύματα εισέλθουν σε έναν αντιδραστήρα και έρθουν επαφή με την ενεργό ιλύ, τα διάφορα συστατικά τους αλληλεπιδρούν με τις βιοκροκίδες και σε μεγάλο βαθμό συγκρατούνται από αυτές. Για την περιγραφή του φαινομένου μεταφοράς οργανικής ύλης από τα λύματα στις βιοκροκίδες της ενεργού ιλύος έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι όροι στη βιβλιογραφία: βιορόφηση (biosorption), βιοκροκίδωση (biofloculation),

συσσωμάτωση (agglomeration, coagulation, enmeshment). Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιείται ο όρος βιοπροσρόφηση, ως ταυτόσημος της βιοκροκίδωσης, για να διαχωριστεί η επιφανειακή προσκόλληση με την ενδοκυτταρική αποθήκευση (απορρόφηση) οργανικών ενώσεων.

Βιοπροσρόφηση ή βιοκροκίδωση λοιπόν, είναι η φυσικοχημική διεργασία σύνδεσης του σωματιδιακού κλάσματος του COD των λυμάτων με τους μικροοργανισμούς της ενεργού ιλύος. Αυτή η σύνδεση γίνεται πάνω στην επιφάνεια των μικροοργανισμών (στην περίπτωση της διασπαρμένης, μη κροκιδωμένης βιομάζας) ή στις βιοκροκίδες (στην περίπτωση της κροκιδωμένης ιλύος). Θεωρητικά, όλες οι οργανικές ουσίες στα λύματα μπορούν να ροφηθούν από τη βιομάζα, τόσο βιοδιασπάσιμες όσο και αδρανείς.

Η βιοπροσρόφηση μπορεί να θεωρηθεί ως το στάδιο που προηγείται της υδρόλυσης του σωματιδιακού COD – το COD πρώτα συνδέεται με τις βιοκροκίδες, στη συνέχεια υδρολύεται από εξωκυτταρικά ένζυμα που παράγονται από τους μικροοργανισμούς και γίνεται άμεσα διαθέσιμο για παραγωγή ενέργειας και νέας βιομάζας. Καθοριστικό ρόλο στη βιοπροσρόφηση φαίνεται να έχουν τα εξωκυτταρικά πολυμερή (Extracellular Polymeric Substances – EPS) που παράγονται από τους μικροοργανισμούς. Αν και είναι γνωστό ότι οργανικές ουσίες προσδένονται στα EPS και κατά συνέπεια στις βιοκροκίδες, η σύσταση των EPS, οι συνθήκες παραγωγής τους και ο τρόπος που συμμετέχουν στη βιοπροσρόφηση είναι αντικείμενο που χρήζει περαιτέρω μελέτης.

Η κροκίδωση της ενεργού ιλύος είναι κρίσιμη για την αποτελεσματική λειτουργία μιας διεργασίας επεξεργασίας λυμάτων, παρόλα αυτά δεν έχει μελετηθεί όσο άλλα φαινόμενα, όπως οι βιολογικές αντιδράσεις ή ο διαχωρισμός ιλύος και υγρού. Οι μηχανισμοί της βιοκροκίδωσης δεν έχουν αναλυθεί διεξοδικά και δεν έχει τυποποιηθεί κάποιο πρωτόκολλο ποσοτικοποίησης της διεργασίας. Είναι όμως γνωστό ότι η ενεργός ιλύς στο ανάμικτο υγρό κροκιδώνεται φυσικά στις περισσότερες λειτουργικές συνθήκες, καθώς και ότι υπάρχουν λειτουργικές παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν το φαινόμενο, όπως η συγκέντρωση MLSS, ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT), το διαλυμένο οξυγόνο (DO) και ο ρυθμός ανάδευσης μετρημένος ως κλίση ταχύτητας (G).

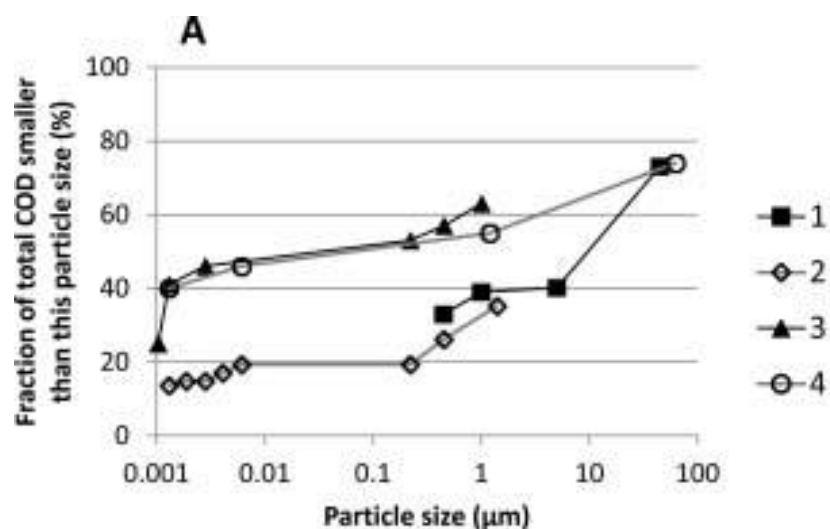
Η καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην βιοκροκίδωση των διάφορων κλασμάτων COD των λυμάτων θα μπορούσε να βοηθήσει στην ανάπτυξη νέων διεργασιών επεξεργασίας τους ή τη βελτιστοποίηση των ήδη υπάρχουσών διεργασιών, καθώς και την ανάπτυξη ή τροποποίηση υφιστάμενων μοντέλων προσομοίωσης. Αυτό θα απαιτούσε τον καθορισμό και την ικανότητα μέτρησης των παραμέτρων που επηρεάζουν το φαινόμενο, και την ανάπτυξη ενός εργαστηριακού πρωτοκόλλου ποσοτικοποίησης της βιοπροσρόφησης.

2.3.1 Σύσταση λυμάτων

Τα αστικά λύματα έχουν περίπλοκη σύσταση, με μια πληθώρα οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Ο χαρακτηρισμός τους μπορεί να γίνει με βάση τη χημική σύσταση, τη βιοδιασπασιμότητα του οργανικού φορτίου και το μέγεθος των σωματιδίων που περιέχουν. Σε αυτή την εργασία θα γίνει μια προσέγγιση των κλασμάτων μεγέθους σωματιδίων των λυμάτων, καθώς αυτά σχετίζονται έντονα με το φαινόμενο της

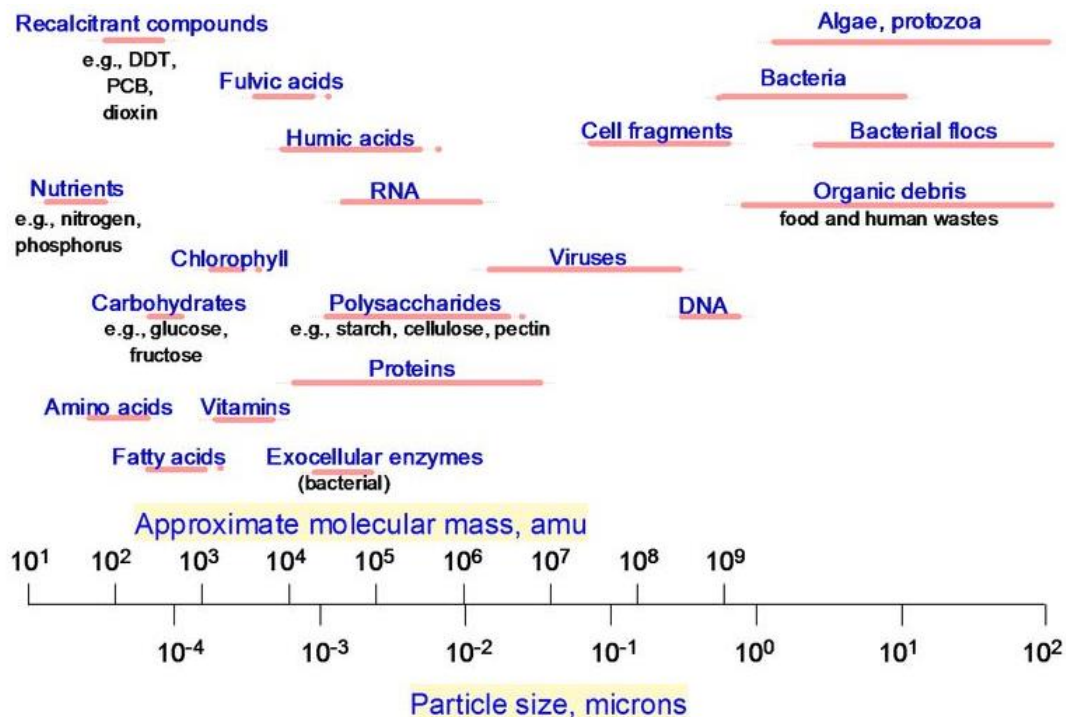
προσρόφησης. Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων στα εισερχόμενα λύματα μπορεί φυσικά να διαφέρει σημαντικά από τόπο σε τόπο και ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο δίκτυο μεταφοράς λυμάτων.

Σε τυπικά αστικά λύματα το μέγεθος των σωματιδίων παρουσιάζει μεγάλο εύρος, από μικρότερα των 0.001 μm έως μεγαλύτερα των 100 μm . Μια σύνοψη 4 μελετών για το μέγεθος των σωματιδίων στα αστικά λύματα φαίνεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4 Κλασματοποίηση μεγέθους σωματιδίων σε αστικά λύματα, 4 μελέτες: (1) van Nieuwenhuijsen et al. (2004), Ολλανδία, ολικό COD λυμάτων 501 mg/l. (2) Dulekgurgen et al. (2006), Τουρκία, 406 mg/l. (3) Hu et al. (2002), USA, 300 mg/L. (4) Sophonsiri and Morgenroth (2004), USA, 309 mg/L (πηγή: Modin et al., 2016).

Όπως φαίνεται, περίπου το 15 – 40% του ολικού COD των λυμάτων αποτελείται από σωματίδια $<0.001 \mu\text{m}$, ενώ το 40 – 80 % από σωματίδια $>1 \mu\text{m}$. Το μεγαλύτερο τμήμα λοιπόν του οργανικού υλικού των λυμάτων βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή, είτε ως αιωρούμενα σωματίδια ή κolloειδή. Σημειώνεται ότι τα ποσοστά αναφέρονται σε ποσοστά μάζας σωματιδίων και όχι αριθμό. Υπάρχουν επίσης μελέτες που συνδέουν κάποια κλάσματα μεγέθους σωματιδίων με μια συγκεκριμένη χημική σύσταση (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5 Κατάταξη οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα λύματα ανά μέγεθος (πηγή: Levine et al., 1985).

Για τα διάφορα συστατικά των λυμάτων χρησιμοποιούνται οι χαρακτηρισμοί σωματιδιακό, κολλοειδές και διαλυτό COD, ανάλογα με το μέγεθός τους. Ο διαχωρισμός όμως του COD σε αυτά τα κλάσματα δεν είναι μια τυποποιημένη διαδικασία και στις διάφορες μελέτες έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές μέθοδοι κλασματοποίησης του COD.

Ο χαρακτηρισμός των λυμάτων με απλό τρόπο μπορεί να γίνει με τη φυσική/φυσικοχημική μέθοδο ή τη μέθοδο της μέτρησης ταχύτητας αποξυγόνωσης (μέθοδος Oxygen Uptake Rate – OUR). Η πρώτη χρησιμοποιεί μεμβράνες και φίλτρα με διαφορετικό μέγεθος πόρων για το διαχωρισμό των σωματιδίων των λυμάτων, ενώ η δεύτερη αξιοποιεί τις διαφορετικές ταχύτητες αποξυγόνωσης που αντιστοιχούν στα διάφορα κλάσματα μεγέθους σωματιδίων.

Με τη μέθοδο OUR, συσχετίζεται η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται για κάθε κλάσμα COD με την ποσότητα του κλάσματος αυτού που περιέχεται στα λύματα. Τα κλάσματα διαχωρίζονται σε αδρανές COD, γρήγορα βιοδιασπάσιμο COD (S_s), αργά βιοδιασπάσιμο COD (X_s) το οποίο με τη σειρά του μπορεί να διαχωριστεί σε εύκολα και δύσκολα υδρολύσιμο. Αυτή είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος κλασματοποίησης του οργανικού φορτίου των λυμάτων και τα κλάσματα που προκύπτουν αντιστοιχούν σε μεταβλητές του μοντέλου ASM της IWA. Μειονέκτημά της ότι απαιτείται πολύς χρόνος για την ολοκλήρωση ενός πειράματος (5 -10 μέρες).

Ο χαρακτηρισμός των λυμάτων με φυσικό τρόπο έχει το πλεονέκτημα της ταχύτητας και απλότητας έναντι της μεθόδου OUR, καθώς μπορεί να ολοκληρωθεί μέσα σε λίγη ώρα με παρόμοια αποτελέσματα. Είναι όμως μια μέθοδος που χρησιμοποιείται σπανιότερα και χωρίς ακριβή τυποποίηση, με αποτέλεσμα στις μελέτες να χρησιμοποιούνται ενίοτε διαφορετικά μεγέθη πόρων φίλτρων και επομένως διαφορετικές

κλασματοποιήσεις. Η ανάπτυξη από τους Mamais et al. (1993) ενός πρωτοκόλλου κροκίδωσης με $ZnSO_4$ – καθίζησης βοήθησε σημαντικά το διαχωρισμό του πραγματικά διαλυτού κλάσματος των λυμάτων (ffCOD – flocculated filtered COD) από τα κολλοειδή ακόμη και του μικρότερου μεγέθους. Στη βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί κλασματοποιήσεις όπως οι παρακάτω, χωρίς όμως η λίστα να είναι εξαντλητική:

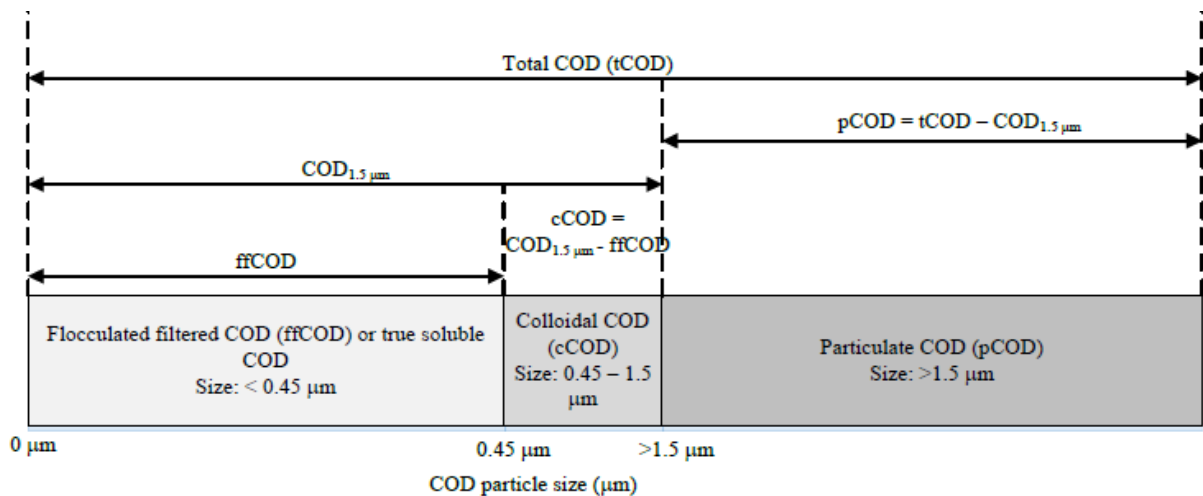
Πίνακας 2.2 Σύνοψη μεθόδων κλασματοποίησης που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

Μελέτη	Διαλυτό COD	Κολλοειδές COD	Σωματιδιακό COD
Bunch and Griffin (1992)	<0.03 μm	0.03 – 1.5 μm	>1.5 μm
Jorand et al. (1995) Modin et al. (2016)	< 0.45 μm		> 0.45 μm
Guellil et al. (2001)	<0.22 μm	(0.22 μm) – (μη καθιζήσιμα στερεά σε δοκιμή καθίζησης Imhoff ³)	Καθιζήσιμα στερεά σε δοκιμή καθίζησης Imhoff
La Motta et al. (2003)	<0.45 μm Μετά από κροκίδωση κολλοειδών με $ZnSO_4$ (=ffCOD)	(Διαλυτό κλάσμα COD με μέθοδο OUR) - (ffCOD)	TCOD – DCOD (Με μέθοδο OUR)
Jimenez et al. (2005)	<0.001 μm	0.001 – 0.45 μm ($LMW_{\text{CCOD}} = 0.001 - 0.01 \mu\text{m}$) ($HMW_{\text{CCOD}} = 0.01 - 0.45 \mu\text{m}$)	>0.45 μm
Meerburg et al. (2015) Meerburg (2016)	<0.45 μm	0.45 μm – 1.5 μm	> 1.5 μm
Jimenez et al. (2013) Jimenez et al. (2015) Jimenez et al. (2017) Rahman (2017) Rahman et al. (2019)	<0.45 μm Μετά από κροκίδωση κολλοειδών με $ZnSO_4$	0.45 μm – 1.5 μm	> 1.5 μm

Παρακάτω φαίνεται σχηματικά μια από τις πιο σύγχρονες θεωρήσεις για την κλασματοποίηση των σωματιδίων των λυμάτων:

³ Καθίζηση Imhoff: Κωνική καθίζηση υπό ανάδευση 1 g για 2 h. Επίσης χρησιμοποιήθηκε από τους Guellil et al. (2001) φυγοκέντρηση των λυμάτων υπό ανάδευση 30 g για 45 min. Η σχέση του COD του υπερκείμενου υγρού στις 2 αυτές μεθόδους βρέθηκε να είναι:

$$COD_{\text{υπερκ.}(φυγoc.)} = 1.09 COD_{\text{υπερκ.}(Imhoff)} - 37.9$$



Σχήμα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση σύγχρονης μεθόδου κλασματοποίησης COD των λυμάτων (πηγή: Rahman, 2017)

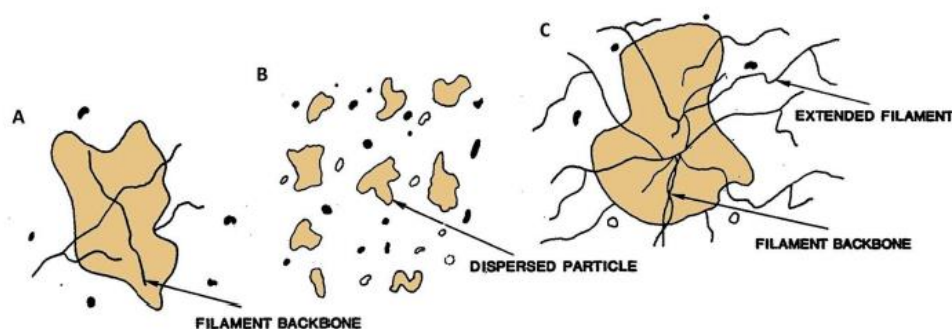
Η σημασία που έχει η κλασματοποίηση των λυμάτων στη μελέτη της προσρόφησης έγκειται στο γεγονός ότι διαφορετικά κλάσματα μεγέθους ανταποκρίνονται διαφορετικά στην προσροφητική ιδιότητα της ιλύος. Πράγματι, μικρά και μεγάλα σωματίδια προσροφούνται σε διαφορετικό βαθμό, ενώ οι μικρές διαλυτές ενώσεις θεωρείται ότι δεν προσροφούνται. Μια σύνοψη πειραματικών μελετών που συσχετίζουν το μέγεθος σωματιδίων των λυμάτων με την ικανότητα να προσροφούνται από την ιλύ παρουσιάζεται στην ενότητα 2.4.1.

2.3.2 Σύσταση βιοκροκίδων

Η ενεργός ιλύς έχει τη χαρακτηριστική ιδιότητα να κροκιδώνεται, χάρη σε μικροοργανισμούς και συγκεκριμένα βακτήρια τα οποία μπορούν να συσσωματώνονται και να προσδίδουν στην ιλύ δομική σταθερότητα. Η κροκιδωσιμότητα της ιλύος έχει μεγάλη σημασία για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία λυμάτων, καθώς μπορεί να επηρεάσει την καθίζηση, τη διαύγαση του υγρού της εκροής, την αφυδάτωση της ιλύος καθώς και την ικανότητα του συστήματος να διατηρεί την απαραίτητη ποσότητα ιλύος στη δεξαμενή επαφής.

Οι κροκίδες αποτελούνται τόσο από μεμονωμένα βακτήρια (ή πρωτογενή σωματίδια) όσο και από αποικίες βακτηρίων. Από τη διαίρεση των μεμονωμένων βακτηρίων προκύπτουν μικροαποικίες με μέγεθος περίπου 2 – 3 μm, οι οποίες συσσωματώνονται σχηματίζοντας κροκίδες. Το σχηματισμό των βιοκροκίδων ευνοούν και τα νηματοειδή βακτήρια, με τα νήματα να αποτελούν τη 'ραχοκοκαλιά' της κροκίδας γύρω από την οποία συγκεντρώνονται τα συσσωματούμενα βακτήρια. Απουσία νηματοειδών, οι

κροκίδες και τα σωματίδια της ιλύος μπορεί να έχουν πιο διεσπαρμένη μορφή, κάτι που επηρεάζει αρνητικά τη διαύγαση του υγρού της εκροής. Παρουσία όμως πολλών νηματοειδών, σχηματίζονται μεγάλες, ακαθόριστου σχήματος κροκίδες με κενά, οι οποίες δεν καθιζάνουν ικανοποιητικά με αποτέλεσμα προβλήματα διόγκωσης και αφρισμού στην καθίζηση. Τα μεγέθη των κροκίδων ποικίλλουν, αλλά μια γενική κατάταξη θεωρεί μικρές τις κροκίδες μεγέθους <150 μm, μεσαίες 150 – 500 μm και μεγάλες >500 μm. Οι κροκίδες μπορεί να είναι στρογγυλές ή ακαθόριστου σχήματος και να περιλαμβάνουν τόσο ανόργανα στερεά όσο και οργανικές ίνες.

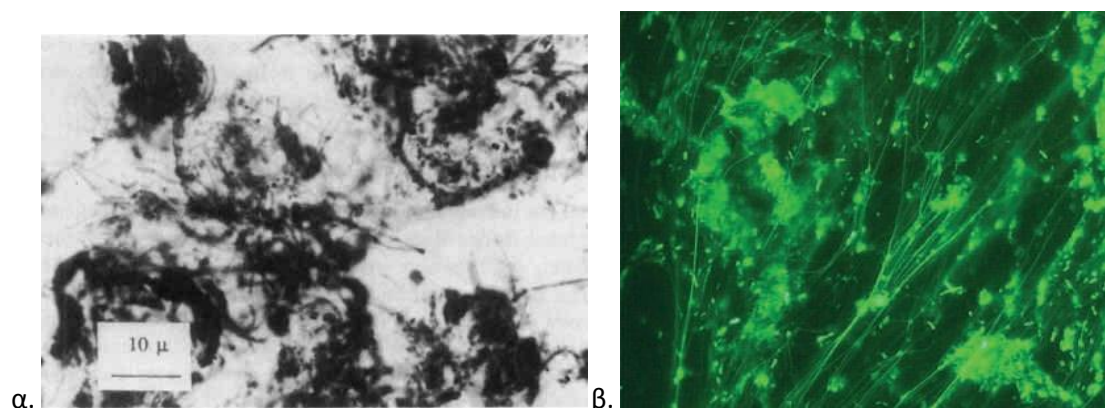


Σχήμα 2.7 Μορφολογία (A) κανονικής κροκίδας, (B) διεσπαρμένης βιομάζας, (C) διογκωμένης κροκίδας λόγω νηματοειδών (πηγή: Jenkins et al., 2004).

Σχετικά με την πανίδα της ιλύος που είναι υπεύθυνη για την κροκιδωτική συμπεριφορά, ο πιο γνωστός μικροοργανισμός είναι η Zoogloea, η οποία αναπτύσσεται καλά σε συστήματα με υψηλή οργανική φόρτιση, παρουσία εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής και χαμηλού pH. Άλλα βακτήρια που έχουν αναφερθεί ως συσσωματούμενα είναι τα *Achromobacter*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*. Η ικανότητα βιολογικής κροκιδωσης οφείλεται στην έκκριση συγκολλητικών ενώσεων έξω από το κυτταρικό τοίχωμα αυτών των βακτηρίων. Αυτές οι ενώσεις αποτελούν τμήμα των εξωκυτταρικών πολυμερών (EPS) που περιβάλλουν τα βακτήρια. Θεωρείται ότι τα EPS είναι αυτά που προσδίδουν στην επιφάνεια της ενεργού ιλύος τις χαρακτηριστικές δομικές και λειτουργικές της ιδιότητες.

Η παρουσία EPS στην ιλύ είναι τόσο κομβική που θεωρούνται από αρκετούς ερευνητές ως ένα από τα κύρια συστατικά των βιοκροκίδων. Οι Li et al. (1990) μελετώντας τη σύσταση βιοκροκίδων στο μικροσκόπιο υποστήριξαν ότι τα EPS είναι το τρίτο βασικό συστατικό τους, πέρα από τους μικροοργανισμούς και το νερό. Οι Frolund et al. (1995) με δοκιμές εκχύλισης των EPS από ενεργό ιλύ έδειξαν ότι τουλάχιστον το 20 – 25% των ολικών στερεών της ιλύος (ή το 33 – 42% των πτητικών στερεών) είναι EPS. Υπάρχουν όμως επιφυλάξεις στη βιβλιογραφία για την αξιοπιστία μετρήσεων EPS. Τα EPS δημιουργούν μια τρισδιάστατη πολυμερική μήτρα με μορφή γέλης, μέσα στην οποία εγκλωβίζονται οι μικροοργανισμοί. Η πολυμερική μήτρα συγκρατεί σημαντικές ποσότητες νερού και συχνά είναι φορτισμένη, καθώς τα EPS είναι έντονα φορτισμένα πολυμερή που συμπεριφέρονται

με τρόπο παρόμοιο με τις γέλες. Τα EPS δημιουργούν γέφυρες ανάμεσα στις επιφάνειες των κυττάρων σχηματίζοντας ένα περίπλοκο δίκτυο, εκκινώντας την κροκίδωση.



α. β. *Σχήμα 2.8 α - β. Αποικίες μικροοργανισμών περιτριγυρισμένες από EPS (α) Li et al., 1990. , ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, Τορόντο (β) Boeckelmann και Szewzyk, Technische Universität Berlin, αποικία βακτηρίου που απομονώθηκε από ποτάμι στον Καναδά.*

Ο ρόλος των εξωκυτταρικών πολυμερών στα βιολογικά συστήματα είναι αντικείμενο έντονης μελέτης στη βιβλιογραφία. Τα EPS γενικά φαίνεται να παράγονται από τα βακτήρια με στόχο την προσαρμογή της επιφάνειάς τους στο εκάστοτε περιβάλλον· σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος για παράδειγμα, όπου μεμονωμένα διεσπαρμένα βακτήρια κινδυνεύουν να εκπλυθούν στην εκροή, ευνοείται η ανάπτυξη βακτηρίων που συσσωματώνονται, άρα παράγουν συγκολλητικά EPS. Τα EPS ευνοούν τη δημιουργία βιοκροκίδων και βιοφίλμ, καθώς και την προσκόλληση των κυττάρων σε επιφάνειες. Η πολυμερική μήτρα δημιουργεί γύρω από τα βακτήρια ένα προστατευτικό τοίχος που αντιστέκεται στη δράση απολυμαντικών και αντιβιοτικών ουσιών και άλλων απειλών. Επιπλέον, επιτρέπει την προσρόφηση οργανικών ενώσεων και άρα τη συσσώρευση θρεπτικών από το περιβάλλον, καθώς και τη ρόφηση ξενοβιοτικών, συμβάλλοντας στην αποτοξίνωση του περιβάλλοντος. Μέσα στην πολυμερική μήτρα, υπάρχει ενισχυμένη ενζυματική δραστηριότητα που επιτρέπει τη διάσπαση μακρομορίων εξωτερικά των κυττάρων, για την ανάκτηση θρεπτικών. Έτσι αποτελεί μια «αποθήκη» θρεπτικών, από όπου τα κύτταρα μπορούν, όταν χρειαστεί, να αποσπάσουν άνθρακα, άζωτο και φώσφορο καταναλώνοντας ροφημένες οργανικές ενώσεις ή και τα ίδια τα EPS.

Τα EPS είναι ενώσεις που προέρχονται από διαφορετικές διεργασίες στην ενεργό ιλύ· μπορεί να είναι προϊόντα λύσης των κυττάρων, προϊόντα υδρόλυσης των προσροφημένων οργανικών ενώσεων ή και εκκρίσεις των μικροοργανισμών. Εξωκυτταρικά πολυμερή μπορεί επίσης να υπάρχουν και στα λύματα και να προσροφηθούν στην κροκίδα. Η σύστασή τους δεν είναι ακόμη απολύτως γνωστή, παρόλο που αρκετές έρευνες έχουν επικεντρωθεί γύρω από την απομόνωση και την χημική τους ανάλυση.

Τα κύρια συστατικά των EPS είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα και τα λιπίδια. Τα πολυσακχαρίδια (μονοσακχαρίδια, αλγινικό οξύ, αμινοσάκχαρα) αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα τμήματα των EPS, αν και συχνά οι πρωτεΐνες υπερβαίνουν σε ποσότητα τα πολυσακχαρίδια ειδικά σε συστήματα ενεργού ιλύος (Willen et al., 2003, Flemming et al., 1999). Οι πρωτεΐνες βρίσκονται στα EPS σε μορφή εξωκυτταρικών ενζύμων, τα οποία εμπλέκονται στη βιοδιάσπαση πολυσακχαριδίων,

πρωτεϊνών, νουκλεϊκών οξέων, λιπιδίων, και άλλων οργανικών ενώσεων που βρίσκονται παγιδευμένες στη βιοκροκίδα. Έτσι η πολυμερική μήτρα αποτελεί ένα εξωτερικό σύστημα πέψης μεγάλων οργανικών ενώσεων σε μικρότερες που μπορούν να προσληφθούν και να χρησιμοποιηθούν από τα κύτταρα ως πηγές άνθρακα και ενέργειας. Κάποια εξωκυτταρικά ένζυμα επίσης ευθύνονται για τη βιοδιάσπαση άλλων εξωκυτταρικών πολυμερών, όταν οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε συνθήκες πείνας. Πέρα από τα ένζυμα, σημαντικό ρόλο έχουν και οι μη ενζυματικές, δομικές πρωτεΐνες οι οποίες συντελούν στη σταθεροποίηση της πολυμερικής μήτρας. Εξωκυτταρικό DNA επίσης βρίσκεται ως συστατικό της πολυμερικής μήτρας και μάλιστα σε σημαντικές ποσότητες στα συστήματα ενεργού ιλύος όπου έχει αναφερθεί ότι καταλαμβάνει το 2 – 15% της μάζας των EPS. Δεν υπάρχει απόλυτη συμφωνία ως προς την προέλευσή του· εικάζεται ότι οφείλεται στη λύση των κυττάρων, αν και υπάρχουν αναφορές ότι προκύπτει και από εκκρίσεις των κυττάρων στο περιβάλλον. Ο ρόλος του DNA στην πολυμερική μήτρα είναι κυρίως δομικός, καθώς λειτουργεί σαν συνδετικό μέσο ανάμεσα στα κύτταρα (Raszka et al., 2006, Flemming et al., 1999).

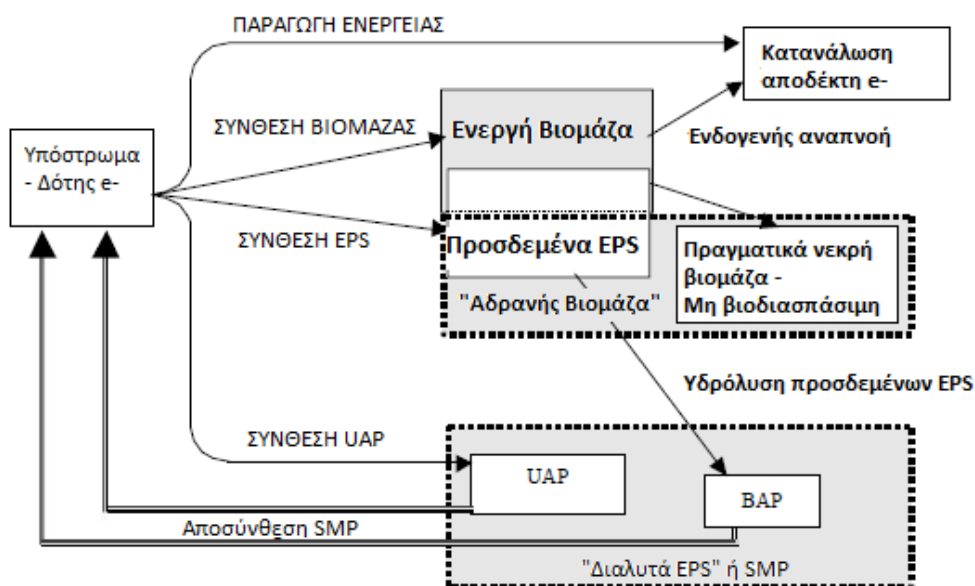
Η σύσταση της πολυμερικής μήτρας εξαρτάται από περιβαλλοντικούς παράγοντες και από τις συνθήκες ανάπτυξης της βιομάζας. (Raszka et al., 2006) Για παράδειγμα, στα συστήματα ενεργού ιλύος, η σύσταση των EPS εξαρτάται από τη σύσταση των εισερχόμενων λυμάτων καθώς και από το είδος της διεργασίας (πχ. αερόβια, αναερόβια). (Willen et al., 2002, Raszka et al., 2006). Οι λειτουργικές παράμετροι ενός συστήματος μπορούν να επηρεάσουν την παραγωγή των EPS. Ο χρόνος παραμονής της ιλύος (SRT) επηρεάζει όχι τόσο την ολική ποσότητα των παραγόμενων EPS όσο την αναλογία ανάμεσα στα συστατικά τους. Η αναλογία πρωτεϊνών:υδατανθράκων είναι μια παράμετρος που έχει χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία και συνήθως κυμαίνεται από 0.2 – 5.0. Έχει βρεθεί ότι η αναλογία αυτή τείνει προς την πλευρά των υδατανθράκων σε μικρά SRT, με πιθανή εξήγηση ότι δεν προλαβαίνουν να καταναλωθούν όλες οι τροφές κι έτσι μετατρέπονται σε EPS (Raszka et al., 2006). Από την άλλη, σε πιλοτικό σύστημα υψηλής φόρτισης HiCAS οι Jimenez et al. (2015) παρατήρησαν ότι αυξανόμενου του χρόνου παραμονής των στερεών από 0.3 – 1.0 ημέρες αυξάνεται και η παραγωγή των EPS.

Σημειώνεται ότι δεν υπάρχει μια τυποποιημένη μέθοδος μέτρησης των EPS στην ιλύ. Για την απομόνωση των EPS χρησιμοποιείται η φυγοκέντρηση, η διήθηση, η θέρμανση, οι υπέρηχοι, η επεξεργασία με συμπλοκοποιητές ή ιοντοεναλλακτικές ρητίνες, κ.ά. Οι ρητίνες ανταλλαγής κατιόντων, οι οποίες απομακρύνουν τα κατιόντα που συνδέουν τις αρνητικά φορτισμένες ομάδες των πολυσακχαριδίων και των πρωτεϊνών των EPS, είναι αρκετά δημοφιλείς. Τα EPS περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να απομονωθούν με την ίδια μέθοδο, ως εκ τούτου η ποσότητα και οι αναλογίες των μετρούμενων EPS εξαρτώνται από το είδος της μεθόδου που επιλέγεται. Στην πραγματικότητα, θεωρείται σχεδόν αδύνατον να ποσοτικοποιηθούν με ακρίβεια τα EPS στη βιοκροκίδα. Ένα τμήμα τους θα παραμένει πάντα συνδεδεμένο με τα βακτήρια, κι επιπλέον η διαδικασία της απομόνωσης των EPS μπορεί να προκαλέσει λύση των κυττάρων και διαρροή εσωκυτταριού υλικού (Flemming et al., 1999). Επιπλέον, κατά την απομόνωση EPS από ενεργό ιλύ δεν είναι εφικτό να διαχωριστούν τα EPS από την προσροφημένη οργανική ύλη των λυμάτων.

Η θέση των EPS στο ανάμικτο υγρό μπορεί να είναι είτε πάνω στα κύτταρα ή χωρίς άμεση επαφή με τα κύτταρα. Τα προσκολλημένα EPS καθιζάνουν μαζί με την ιλύ, ενώ αυτά

που βρίσκονται στο υγρό θεωρούνται διαλυτά και είναι τμήμα του COD της εκροής. Στη βιβλιογραφία γίνεται συχνά αναφορά σε LB-EPS (loosely bound EPS) και TB-EPS (tightly bound EPS) για να διαχωριστούν αυτά τα δύο κλάσματα. Οι Laspidou και Rittman (2001) ανέπτυξαν μια νέα υπόθεση για την παραγωγή εξωκυτταρικών προϊόντων από τους μικροοργανισμούς, συνδυάζοντας δυο διαφορετικές θεωρίες που υπάρχουν για το είδος και την προέλευσή τους. Η «σχολή των EPS», όπως αναφέρουν, λαμβάνει υπόψη την ενεργή βιομάζα και τα EPS, ενώ η «σχολή των SMP» (Soluble Microbial Products, διαλυτά μικροβιακά προϊόντα) λαμβάνει υπόψη ενεργή βιομάζα, SMP και αδρανή βιομάζα. Τα SMP είναι συστατικά που απελευθερώνονται κατά τη λύση των κυττάρων είτε εκκρίνονται από τα κύτταρα, είναι βιοδιασπάσιμα και διαλυτά. Συνήθως αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του COD εκροής σε μια ΕΕΛ. Τα SMP χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: (i) προϊόντα που συνδέονται με τη χρήση υποστρώματος (UAP – substrate-utilization-associated products) η παραγωγή των οποίων γίνεται κατά το μεταβολισμό του υποστρώματος, και (ii) τα προϊόντα που συνδέονται με τη βιομάζα (BAP – biomass-associated products) καθώς παράγονται από την αποσύνθεση της βιομάζας.

Η παραγωγή των EPS/SMP είναι εν δυνάμει σημαντική κατά τη μοντελοποίηση των συστημάτων, καθώς αποτελεί άλλη μια οδό κατανάλωσης ηλεκτρονίων του δότη ηλεκτρονίων, πέρα από τη σύνθεση και την παραγωγή ενέργειας για τα κύτταρα. Η «σχολή των EPS» καταπιάνεται κυρίως με το είδος των βιοκροκίδων ή του βιοφίλμ που σχηματίζεται σε ένα σύστημα, ενώ η «σχολή των SMP» με την πρόβλεψη της ποιότητας εκροής, γι' αυτό και μέχρι στιγμής παρέμεναν ασύνδετες. Στη θεωρία τους, οι Laspidou και Rittman θεωρούν πως τα διαλυτά EPS είναι SMP, και ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (pH και διαθέσιμα κατιόντα) βρίσκονται συνδεδεμένα ή όχι με τα κύτταρα. Ενοποιώντας τις δύο θεωρήσεις, καταγράφουν τις πιθανές οδούς ροής ηλεκτρονίων συμπεριλαμβάνοντας την παραγωγή ενεργής και αδρανούς βιομάζας, EPS και SMP με τον τρόπο που φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση του ενοποιημένου μοντέλου των Laspidou και Rittman (2001) για ενεργή βιομάζα, EPS, SMP και αδρανή βιομάζα.

2.3.3 Μηχανισμοί βιοπροσρόφησης

Ανάμεσα στα μόρια που συνιστούν τις βιοκροκίδες (μικροοργανισμοί, συστατικά των λυμάτων, EPS) λαμβάνουν χώρα διάφορες αλληλεπιδράσεις: δυνάμεις Van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις, υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις, γεφύρωση πολυμερών. Δεν είναι ξεκάθαρο ποια από αυτές είναι η καθοριστική για το σχηματισμό και τη σταθεροποίηση της βιοκροκίδας. Το πιθανότερο είναι πως δρουν ταυτόχρονα και συμβάλλουν σε διαφορετικό βαθμό για κάθε είδος συστατικού. Έτσι οι βιοκροκίδες αποτελούν ένα πιο σταθερό σύστημα απ' ότι οι κροκίδες κολλοειδών στο νερό (Li & Ganczarczyk, 1986). Εξάλλου, τα EPS αποτελούν μεγάλο μέρος της βιοκροκίδας και η επίδραση τους στις επιφανειακές της ιδιότητες πρέπει να θεωρηθεί σημαντική, η οποία περιλαμβάνει διάφορους μηχανισμούς προσκόλλησης. Με βάση τις εκάστοτε αλληλεπιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη, έχουν προταθεί δύο βασικοί μηχανισμοί για την περιγραφή της βιοκροκίδωσης: η θεωρία DLVO και η θεωρία γεφύρωσης πολυμερών (Wilén et al., 2003).

Η θεωρία DLVO είναι η πιο διαδεδομένη για την περιγραφή της συμπεριφοράς κολλοειδών σε διαλύματα. Λαμβάνει υπόψη τις ασθενείς ελκτικές δυνάμεις Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ μορίων που λειτουργούν ως ηλεκτρικά δίπολα, και τις απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται λόγω του επιφανειακού φορτίου των μορίων. Στα υδατικά συστήματα τα φορτία της επιφάνειας των κολλοειδών (βακτήρια ή μικρά σωματίδια) συνήθως είναι αρνητικά. Κατά τη θεωρία DLVO σχηματίζεται γύρω από το σωματίδιο μια διπλοστιβάδα φορτισμένων μορίων. Η πρώτη είναι μια αντίθετα (θετικά) φορτισμένη πρώτη στιβάδα από ιόντα που έλκονται ισχυρά στο σωματίδιο (στιβάδα Stern), και μια δεύτερη στιβάδα (αρνητικά φορτισμένη) η οποία συνδέεται πιο χαλαρά με το σωματίδιο (διάχυτη στιβάδα ή στιβάδα Gouy). Η συγκέντρωση των ιόντων της δεύτερης στιβάδας μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από το σωματίδιο μέχρι η συγκέντρωση των ιόντων να ισούται με αυτή του διαλύματος. Η συσσώρευση θετικών ιόντων της διάχυτης στιβάδας γύρω από τα σωματίδια οδηγεί στην άπωση των κροκίδων και εμποδίζει περαιτέρω συσσωμάτωση.

Στη θεωρία γεφύρωσης πολυμερών τα EPS, που περιέχουν διάφορες αρνητικά φορτισμένες ομάδες, συνδέονται μεταξύ τους ή με άλλα σωματίδια αφού προσδεθούν σε δισθενή ή τρισθενή κατιόντα. Ιδιαίτερο ρόλο κατέχουν τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} , αλλά και τα Fe^{3+} και Al^{3+} . Έχει αποδειχθεί μάλιστα ότι προσθήκη αυτών των ιόντων στο διάλυμα βελτιώνει την κροκίδωση, ενώ αφαίρεσή τους οδηγεί σε αποκροκίδωση και εκρόφηση μακρομορίων στο διάλυμα. Μέσω της γεφύρωσης πολυμερών σχηματίζονται μεγάλα πολυμερικά δίκτυα που περιλαμβάνουν EPS, βακτήρια, βακτηριακές αποικίες και άλλα συστατικά, κι έτσι συντελείται η βιοκροκίδωση. Κατά τη θεωρία των αλάτων του αλγινικού οξέος μάλιστα, η βιοκροκίδωση οφείλεται στην παραγωγή συγκεκριμένα αυτού του συστατικού από τα βακτήρια της ιλύος. Το αλγινικό οξύ είναι εξωκυτταρικός πολυσακχαρίτης που σχηματίζει αλγινικές γέλες παρουσία μονάχα ιόντων Ca^{2+} (Wilén et al., 2003, Raszka et al., 2006).

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοπροσρόφιση COD των λυμάτων

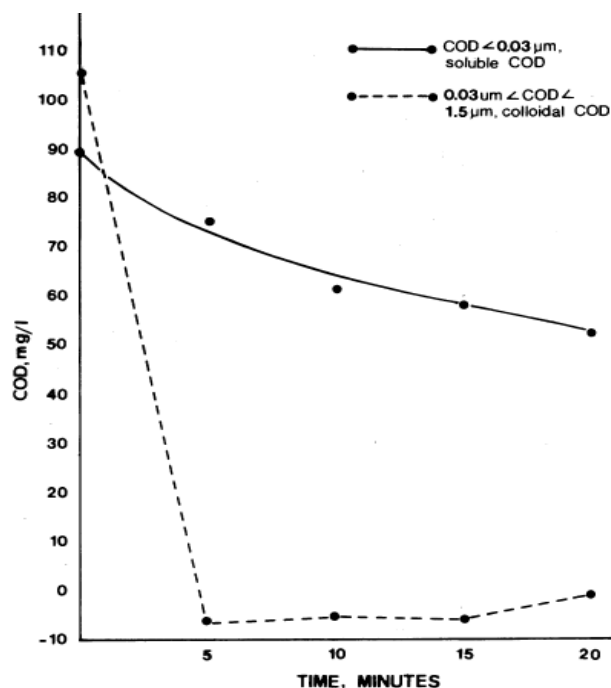
Στο παρόν υποκεφάλαιο εξετάζονται παράμετροι που σχετίζονται με το φαινόμενο της βιοπροσρόφισης, όπως το μέγεθος των σωματιδίων των λυμάτων, η οργανική φόρτιση, το διαλυμένο οξυγόνο, ο χρόνος επαφής λυμάτων – ιλύος, η ανάδευση, η ηλικία ιλύος και τα EPS, ο χρόνος σταθεροποίησης της ιλύος και τέλος η θερμοκρασία. Με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση αναδεικνύεται η σημασία κάθε παραμέτρου στη διεργασία.

2.4.1 Μέγεθος σωματιδίων λυμάτων

Η κατανόηση του φαινομένου της βιοκροκίδωσης ξεκινάει από τον προσδιορισμό των σωματιδίων που μπορούν να προσροφηθούν, και το μέγεθος των σωματιδίων των λυμάτων έχει άμεση σχέση με την ικανότητά τους να προσροφούνται στην ιλύ. Οι ερευνητές που συσχέτισαν την απομάκρυνση COD κατά την επαφή με την ιλύ με το μέγεθος των σωματιδίων τους, έδειξαν ότι σωματίδια μεγαλύτερα από 0.03 μm – 0.45 (ανάλογα με τη μέθοδο κλασματοποίησης σε κάθε μελέτη) απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό μέσα στα πρώτα 5 min επαφής. Από την άλλη, σωματίδια μικρότερα των 0.01 – 0.03 μm , που θεωρούνται διαλυτά ή μικροκolloειδή, απομακρύνονται σε σημαντικά μικρότερο βαθμό σε αυτούς τους μικρούς χρόνους επαφής.

Στη μελέτη των Bunch and Griffin (1992) πραγματοποιήθηκαν batch αερόβια πειράματα⁴ με λύματα και σταθεροποιημένη ιλύ από ΕΕΛ πλήρους κλίμακας, και τα σωματίδια διαχωρίστηκαν σε κλάσματα < 0.03 μm , 0.03 – 1.5 μm και >1.5. Μετρήθηκε το BOD, το COD και τα TSS του υπερκείμενου υγρού μετά από καθίζηση, πριν και μετά την επαφή των λυμάτων με τη βιομάζα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το κλάσμα 0.03 – 1.5 μm , που θεωρήθηκε κolloειδές COD, απομακρυνόταν μέσα στα πρώτα 5 min του πειράματος (Σχήμα 2.10). Λόγω της ταχείας απομάκρυνσης, οι ερευνητές πρότειναν ότι η κινητική αυτή παραπέμπει σε φυσική διεργασία. Αντίθετα, η απομάκρυνση του κλάσματος <0.3 μm που θεωρήθηκε διαλυτό COD, είναι πιο αργή και παραπέμπει σε βιολογική διεργασία. Δεν παρατηρήθηκε αύξηση του διαλυτού COD λόγω ενδεχόμενης διάσπασης κolloειδούς COD.

⁴ Τα πειράματα ήταν διάρκειας 5, 10, 15 και 20 min.

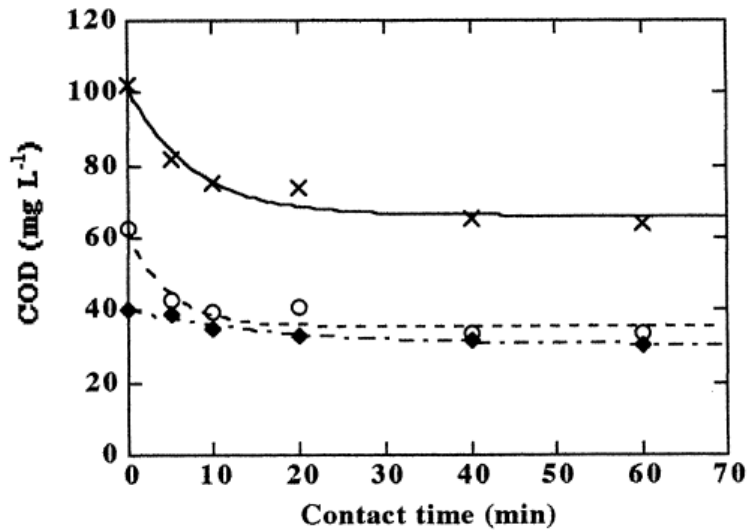


Σχήμα 2.10 Απομάκρυνση cCOD και sCOD με το χρόνο, σε πειράματα διαλείποντος έργου των Bunch & Griffin (1992).

Οι Guellil et al. (2001) επίσης σε αναερόβια batch πειράματα⁵, μελέτησαν την κινητική της βιοπροσρόφησης στερεών των λυμάτων που δεν καθιζάνουν. Συγκεκριμένα, σωματιδιακό COD θεωρήθηκε το κλάσμα COD που καθιζάνει⁶. Διαλυτό COD ορίστηκε το κλάσμα μεγέθους $<0.22 \mu\text{m}$ και κολλοειδές COD το κλάσμα που δεν καθιζάνει μείον το κλάσμα $<0.22 \mu\text{m}$. Σημειώνεται ότι οι ερευνητές δεν έχουν συμπεριλάβει ενδεχόμενη ύπαρξη σωματιδιακού COD στο υπερκείμενο υγρό και θεώρησαν ότι το ολικό COD του υπερκείμενου υγρού που μετρήθηκε αποτελείται από το διαλυτό και το κολλοειδές κλάσμα μόνο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11, η απομάκρυνση COD επιτυγχάνεται κατά κύριο λόγο στα 5 πρώτα min. Από τη μορφή των καμπυλών και τις κινητικές σταθερές που προέκυψαν, οι ερευνητές πρότειναν ότι ο μηχανισμός βιοπροσρόφησης είναι φυσικοχημικής και όχι βιολογικής φύσεως.

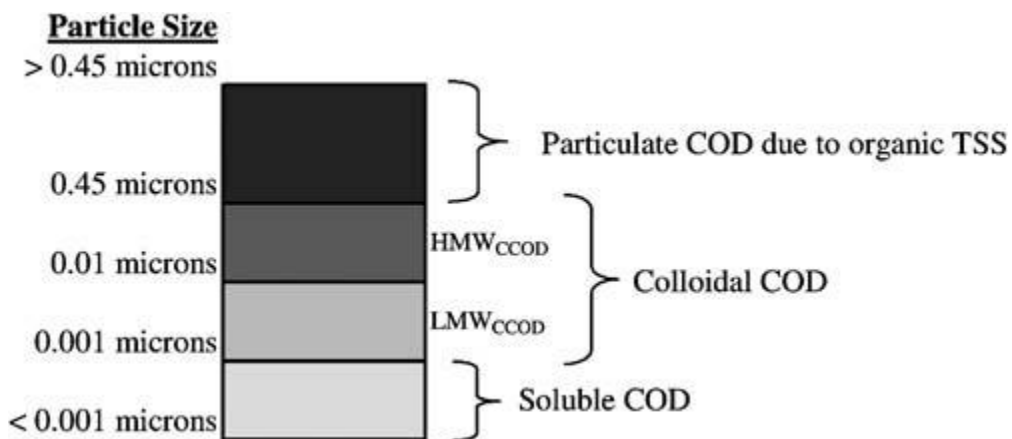
⁵ Πειράματα διάρκειας 5, 10, 20, 40 και 60 min.

⁶ Μέθοδοι καθίζησης: (i) Καθίζηση σε κώνο Imhoff (2h), (ii) φυγοκέντρηση χαμηλού ρυθμού (30g, 45 min).



Σχήμα 2.11 Απομάκρυνση COD με το χρόνο στα πειράματα διαλείποντος έργου των Guellil et al. (2001). tCOD υπερκείμενου υγρού (X), cCOD (O), sCOD (◆).

Οι Jimenez et al. (2005) συσχέτισαν επίσης το μέγεθος των σωματιδίων με την κινητική προσρόφησης τους από τη βιομάζα. Σε πειράματα διαλείποντος έργου⁷ μελέτησαν την περιεκτικότητα του υπερκείμενου υγρού (μετά από καθίζηση 30 min) στα διάφορα κλάσματα COD πριν και μετά την επαφή με τη βιομάζα. Η μέθοδος κλασματοποίησης ήταν διαφορετική:



Σχήμα 2.12 Κλασματοποίηση COD κατά Jimenez et al. (2005)

⁷ Σε χρόνους επαφής 0, 10, 20, 30, 40, 50 και 60 min.

- Ως διαλυτό COD ορίστηκε το ffCOD (αναφερόμενο εδώ ως RBCOD – Readily Biodegradable COD) μετά από διήθηση στα 0.001 μm
- Το κολλοειδές COD διαχωρίστηκε σε:
 - Κολλοειδή υψηλού μοριακού βάρους (HMW_{CCOD}) με διάμετρο 0.01 – 0.45 μm
 - Κολλοειδή χαμηλού μοριακού βάρους (LMW_{CCOD}) με διάμετρο 0.001 – 0.01 μm.⁸
- Το σωματιδιακό COD μετρήθηκε ως στερεά υπερκείμενου υγρού και συμβολίστηκε SSS (Supernatant Suspended Solids).

Οι ερευνητές κατέληξαν ότι τα μεγαλύτερα αιωρούμενα σωματίδια βιοκροκιδώνονται πολύ γρήγορα σε σχέση με τα μικρότερα, και επίσης ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης των κολλοειδών σωματιδίων είναι παρόμοιος με αυτόν του διαλυτού COD. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης κατατάχθηκαν ως εξής:

$$k_{SSS} > k_{LMWCCOD} > k_{CCOD} > k_{RBCOD} > k_{HMWCCOD}$$

Παρατηρείται το παράδοξο ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του LMW_{CCOD} είναι πολύ υψηλός σε σχέση με το ρυθμό απομάκρυνσης του HMW_{CCOD} και του cCOD γενικότερα, το οποίο δεν αντιστοιχεί στην υπόθεση ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια απομακρύνονται γρηγορότερα. Οι ερευνητές διατύπωσαν την υπόθεση ότι το LMW_{CCOD} είναι στην πραγματικότητα EPS και για αυτό το λόγο έχουν μεγαλύτερα ικανότητα πρόσδεσης στους μικροοργανισμούς σε σχέση με άλλες ενώσεις. Παρόλα αυτά, σημειώνεται ότι ο υψηλός ρυθμός απομάκρυνσης των SSS σε σχέση με τα κολλοειδή μπορεί να οφείλεται στο ότι τα αποτελέσματα συλλέγονται σε όρους μάζας (τόσο των SSS όσο και του COD), ενώ οι κινητικές εξισώσεις εκφράζονται θεωρητικά σε όρους αριθμού σωματιδίων. Τα σωματίδια SSS έχουν πολύ μεγαλύτερο βάρος από τα κολλοειδή, ακόμη και σε μικρότερους αριθμούς, οπότε ο ρυθμός αντίδρασής τους εμφανίζεται μεγαλύτερος.

2.4.2 Φόρτιση

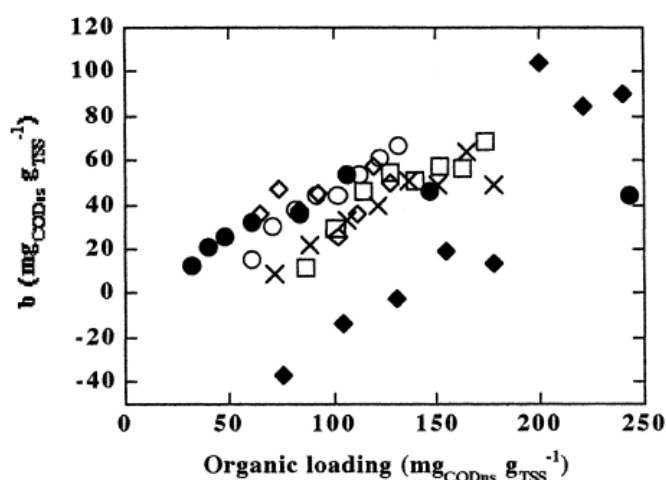
Η φόρτιση ενός συστήματος σε προσροφούμενη ουσία είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την απόδοση μιας διεργασίας προσρόφησης. Είναι πολύ συχνή η χρήση ισόθερμων προσρόφησης και μοντέλων ισορροπίας για την περιγραφή και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς ανόργανων προσροφητών σε μονοσυστατικά κυρίως συστήματα. Στην περίπτωση της προσρόφησης COD λυμάτων σε βιομάζα, έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες προσπάθειες εξαγωγής τέτοιων

⁸ Ο διαχωρισμός αυτός πραγματοποιήθηκε μετρώντας το COD υπερκείμενου υγρού μετά από φυγοκέντρηση στα 20000 g για 30 min, το οποίο αντιστοιχεί στο LMW_{CCOD}, το οποίο επιβεβαιώθηκε με τη βοήθεια υπερδιήθησης στα 55 psi με μεμβράνες μικροπορώδους 0.01 και 0.001 μm.

ισόθερμων. Κοινό αποτέλεσμα τέτοιων ερευνών είναι ότι η απομάκρυνση COD αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής φόρτισης. Οι καμπύλες σε χαμηλές φορτίσεις έχουν μεγαλύτερη θετική κλίση, ενώ σε πιο υψηλές φορτίσεις μειώνεται η κλίση της καμπύλης και θεωρείται ότι από μια μέγιστη φόρτιση κι έπειτα η απομάκρυνση σταθεροποιείται (plateau). Τα μοντέλα σταθερών συνθηκών/ισορροπίας για τα συστήματα λυμάτων – ιλύος αναλύονται στην ενότητα 2.5.2.

Οι Guellil et al. (2001) μελέτησαν την επίδραση της αρχικής φόρτισης στην απομάκρυνση ολικού COD σε batch πειράματα, όπου η ιλύς ήρθε σε επαφή με υπερκείμενο υγρό λυμάτων⁹. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13 η ειδική απομάκρυνση (mg_{COD}/g_{TSS}) αυξάνεται με αύξηση της φόρτισης (mg_{CODNS}/g_{TSS}).

Εύρος φορτίσεων : 0.03 – 0.24 g_{COD}/g_{TSS}
 Χρόνος επαφής : 60 min
 Συνθήκες : Αναερόβιες
 Ρυθμός ανάδευσης : 250 rpm
 Θερμοκρασία : 20 °C
 Παρατηρούμενο plateau απομάκρυνσης: 50 – 70 mg_{COD}/g_{TSS}



Σχήμα 2.13 Ειδική απομάκρυνση tCOD για 6 διαφορετικές σειρές πειραμάτων (M1-M6). Στον κάθετο άξονα βρίσκεται η απομάκρυνση tCOD (b , mg_{COD}/g_{TSS}) και στον οριζόντιο η αρχική οργανική φόρτιση (mg_{CODNS}/g_{TSS}). (Guellil et al., 2001).

M1 (●), M2 (○), M3 (×), M4 (□), M5 (◆), M6 (◇)

Οι Liu et al. (2009) διεξήγαγαν παρόμοια batch πειράματα επαφής λυμάτων - ιλύος¹⁰ και συσχέτισαν το βαθμό απομάκρυνσης ολικού COD $\left(\frac{(C_{αρχικό} - C_{τελικό}) \times 100}{C_{αρχικό}} \% \right)$ και την ειδική απομάκρυνση ή ειδική προσροφητική ικανότητα της ιλύος $\left(q_t = \frac{(C_{αρχικό} - C_{τελικό})}{MLSS}, \frac{g_{COD}}{g_{TSS}} \right)$ με τη συγκέντρωση στερεών του ανάμικτου υγρού, όπου

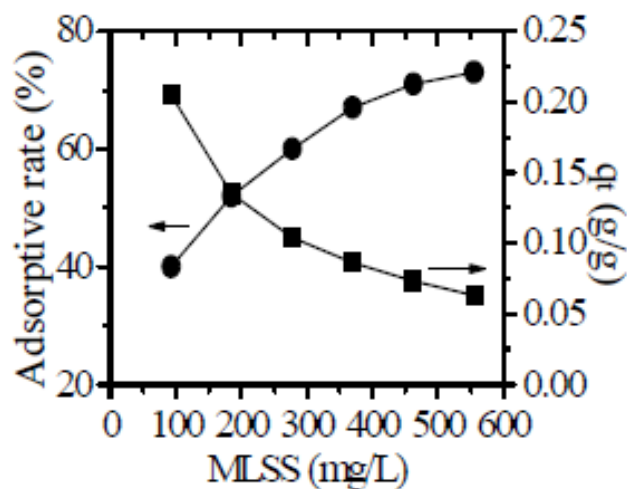
⁹ Η καθίζηση πραγματοποιήθηκε σε κώνο Imhoff (2h) και εξετάστηκε η συμπεριφορά του μη καθιζήσιμου (Non Settleable – NS) κλάσματος COD, το οποίο θεωρήθηκε κολλοειδές.

¹⁰ Πριν την ανάμιξη με τα λύματα η ιλύς φυγοκεντρήθηκε και εκπλύθηκε με νερό 3 φορές.

$C_{\text{αρχικό}}$ και $C_{\text{τελικό}}$ το COD πριν και μετά την επαφή και την προσρόφηση από τη βιομάζα (mg/l).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.14, με αύξηση της συγκέντρωσης MLSS ο βαθμός απομάκρυνσης του COD (%) αυξάνεται, όμως η ειδική προσροφητική ικανότητα της ιλύος q_t ($g_{\text{COD}}/g_{\text{TSS}}$) μειώνεται. Η μεταβολή των MLSS είναι ενδεικτική της μεταβολής της αρχικής φόρτισης (τοποθετήθηκε ίση ποσότητα του ίδιου αποβλήτου σε κάθε batch πείραμα). Δηλαδή, από το διάγραμμα εξάγεται το συμπέρασμα ότι όσο αυξάνεται η αρχική φόρτιση, αυξάνεται η ειδική απομάκρυνση COD από την ιλύ.

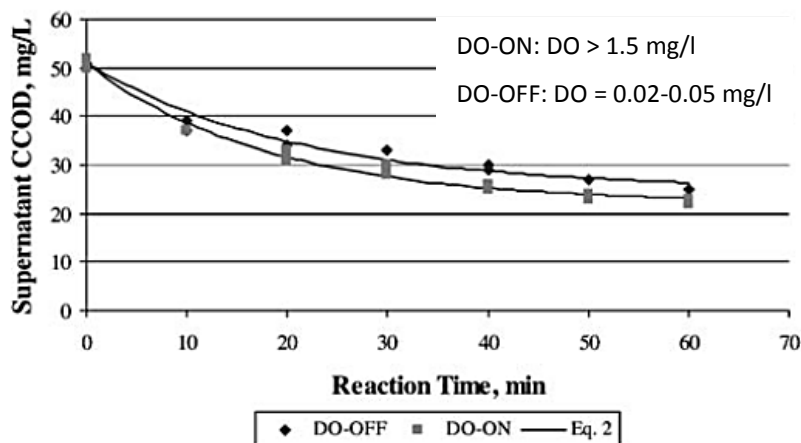
Εύρος φορτίσεων : 0.03 – 0.23 $g_{\text{COD}}/g_{\text{TSS}}$
Χρόνος επαφής : 30 – 40 min
Συνθήκες : Αναερόβιες
Ρυθμός ανάδευσης : 250 rpm
Θερμοκρασία : 20 °C
Παρατηρούμενο plateau απομάκρυνσης: 210 $mg_{\text{COD}}/g_{\text{TSS}}$



Σχήμα 2.14 Επίδραση της συγκέντρωσης στερεών ιλύος στο βαθμό απομάκρυνσης tCOD (%) (●) και στην ειδική προσροφητική ικανότητα της ιλύος q_t ($g_{\text{COD}}/g_{\text{TSS}}$) (■). (Liu et al., 2009).

2.4.3 Διαλυμένο οξυγόνο

Εφόσον η προσρόφηση είναι ένα φυσικοχημικό φαινόμενο, θεωρητικά δεν θα έπρεπε να επηρεάζεται από την παρουσία ή όχι διαλυμένου οξυγόνου στο ανάμικτο υγρό. Αυτή την υπόθεση έλεγξαν πειραματικά οι Jimenez et al. (2005) σε πειράματα batch. Μελέτησαν την αερόβια (DO-ON) και αναερόβια (DO-OFF) απομάκρυνση COD στο υπερκείμενο υγρό των λυμάτων (μετά από 30 min καθίζησης), αφού ήρθαν σε επαφή με αερόβια βιομάζα σε διάφορους χρόνους επαφής.



Σχήμα 2.14 Απομάκρυνση cCOD παρουσία ή μη DO, στα batch πειράματα των Jimenez et al. (2005).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.14 η συγκέντρωση κολλοειδούς COD¹¹ μειώθηκε και στα αερόβια και στα αναερόβια πειράματα στα ίδια περίπου επίπεδα. Στα αναερόβια πειράματα, όπου ο μόνος μηχανισμός απομάκρυνσης cCOD είναι η βιοκροκίδωση, η απομάκρυνση ήταν ελάχιστα πιο αποδοτική απ' ό,τι στα αερόβια πειράματα.¹²

Ελέγχοντας την απομάκρυνση σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες μπορούν να διαχωριστούν οι ρόλοι της οξείδωσης και της προσρόφησης οργανικού υλικού. Οι ερευνητές έδειξαν ότι η απομάκρυνση διαλυτού COD ήταν σημαντική στα αερόβια πειράματα, προφανώς λόγω οξείδωσης από τα βακτήρια (η συγκέντρωση νιτρικών ήταν μη ανιχνεύσιμη επομένως αποκλείστηκε η απονιτροποίηση), ενώ στα αναερόβια πειράματα ήταν περιορισμένη. Επομένως, αναδείχθηκε η βιοκροκίδωση ως η καθοριστική διεργασία για την απομάκρυνση cCOD σε αντιδραστήρες αιωρούμενης βιομάζας και η οξείδωση για την απομάκρυνση sCOD.

2.4.4 Χρόνος επαφής

Η επίδραση του χρόνου επαφής εξετάζεται αναλυτικά στην ενότητα 2.5.1. όπου παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που οδήγησαν τους ερευνητές στην κατάστρωση κινητικών. Οι δυο προσεγγίσεις στη βιβλιογραφία είναι (i) ότι η προσρόφηση είναι στιγμιαία, καθώς πραγματοποιείται στα πρώτα λεπτά (ή δευτερόλεπτα) της επαφής λυμάτων και ιλύος, και (ii) ότι η προσρόφηση είναι χρονικά εξαρτώμενη και αυξάνεται με το χρόνο, μέχρι να φτάσει σε ισορροπία. Ανάλογα με τη μελέτη η ισορροπία θεωρείται ότι επιτυγχάνεται στα 15 min (Liu et al., 2009), τα 60 min (Guellil et al., 2001) ή σε μερικές ώρες (Torrijos et al., 1994).

¹¹ Jimenez et al. (2005): cCOD = 0.001 – 0.45 μm

¹² Σ.σ. Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων, αφαιρέθηκε όλη η ποσότητα οξυγόνου από την ιλύ (τελική συγκέντρωση DO=0.03-0.05 mg/l). Έπειτα προστέθηκαν τα λύματα, και στα αερόβια πειράματα διοχετεύτηκε καθαρό οξυγόνο με παροχή 1 l/min, ενώ στα αναερόβια όχι. Ο ρυθμός διάτμησης που εφαρμόστηκε μηχανικά ήταν μέτριος, $G = 40 \text{ s}^{-1}$. Θα μπορούσε λόγω της παροχής οξυγόνου στα αερόβια πειράματα να υπήρξε κάποιος βαθμός αποκροκίδωσης και γι' αυτό τα αναερόβια πειράματα να παρουσιάζουν μεγαλύτερη απομάκρυνση.

2.4.5 Ρυθμός ανάδευσης

Ο ρυθμός ανάδευσης σε έναν αντιδραστήρα αιωρούμενης βιομάζας είναι παράμετρος που επηρεάζει τη βιοπροσρόφηση, καθώς επιδρά στη συχνότητα συγκρούσεων των μορίων προσροφήματος – βιοκροκίδων. Για να πραγματοποιηθεί η ρόφηση, η σύγκρουση μεταξύ μιας οργανικής ένωσης και μιας βιοκροκίδας θα πρέπει να οδηγήσει σε προσκόλλησή της. Η κροκίδωση στις δεξαμενές επαφής ελέγχεται από 2 βασικούς μηχανισμούς: τη συσσωμάτωση μικροαποικιών βακτηρίων και EPS προς σχηματισμό βιοκροκίδων, και τη διάσπαση αυτών των βιοκροκίδων λόγω διατμητικών τάσεων κατά την ανάδευση του ανάμικτου υγρού. Σε σταθερές συνθήκες ανάδευσης, τα δύο φαινόμενα βρίσκονται σε ισορροπία και οι κροκίδες φτάνουν αυτό που ονομάζεται το μέγεθος σταθερής κατάστασης. Όσο εντονότερη είναι η ανάδευση, τόσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κροκίδων που επιτυγχάνεται. (Biggs and Lant, 1999, Mikkelsen and Keiding, 1999). Όταν η αποκροκίδωση είναι έντονη αυξάνεται ο αριθμός των αιωρούμενων σωματιδίων άρα και το COD της εκροής. Επομένως, η αποτελεσματική βιοκροκίδωση είναι ζητούμενο για την καλή λειτουργία μιας ΕΕΛ.

Έχει αποδειχθεί ότι οι συνθήκες αερισμού επιδρούν στην ανάδευση του ανάμικτου υγρού. Αερισμός χονδρής φυσαλίδας, ειδικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις MLSS, μπορεί να προκαλέσει έντονη αναταραχή και καταστροφή των μεγαλύτερων κροκίδων. Ο αερισμός λεπτής φυσαλίδας, η δημιουργία κλίσης ταχύτητας μίξης και κλίσης αερισμού γενικά ευνοούν τη συσσωμάτωση και την καθιζησησιμότητα της βιομάζας (Das et al., 1993, Jimenez et al., 2015, Rahman et al., 2016). Στη συνέχεια συνοψίζονται κάποιες έρευνες που εστιάζουν στην επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στη βιοκροκίδωση.

Οι Das et al. (1993), ερεύνησαν το φαινόμενο της αποκροκίδωσης σε αντιδραστήρες ενεργού ιλύος αιωρούμενης βιομάζας, συσχετίζοντάς το με τα φαινόμενα διάτμησης στον αντιδραστήρα. Μελέτησαν την εκροή 24 εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων στις ΗΠΑ ως προς τη συγκέντρωση στερεών, συγκρίνοντας τον τρόπο αερισμού και τον τρόπο μεταφοράς του ανάμικτου υγρού. Μετρήθηκαν τα σωματίδια που δεν ενσωματώνονται στις κροκίδες (ως μάζα αιωρούμενων στερεών - SS), μετά από 30 min καθίζησης του ανάμικτου υγρού. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του G στις δεξαμενές αερισμού, η επίδραση των διαφορετικών μεθόδων αερισμού (διάχυση λεπτής/παχιάς φυσαλίδας, μηχανικός αερισμός), η επίδραση του μειούμενου αερισμού και η επίδραση των διάφορων μεθόδων μεταφοράς ανάμικτου υγρού, σε σχέση με την αποκροκίδωση. Για τον υπολογισμό των τιμών G στη δεξαμενή αερισμού και στους σωλήνες μεταφοράς ανάμικτου υγρού, χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις του Πίνακα 2.3.¹³ :

¹³ Η χρήση σχέσεων υπολογισμού του G για την ποσοτικοποίηση της ανάδευσης έχουν αμφισβητηθεί, ειδικά σε συστήματα κροκίδωσης (πχ. λόγω ανομοιογένειας στην ταχύτητα του ρευστού, ή λόγω του γεγονότος ότι διαφορετικοί συνδυασμοί όγκων και παροχών μπορούν να δώσουν τις ίδιες τιμές G). Παρόλα αυτά εφαρμόζονται σε μελέτες αποκροκίδωσης λόγω της απλότητας και της ευρείας αποδοχής τους. Οι τιμές G για κάθε σύστημα αερισμού (λεπτής ή χοντρής φυσαλίδας, επιφανειακού αερισμού) δεν μπορούν να συνδυαστούν και ίδιες τιμές G ανάμεσα στα συστήματα δεν είναι συγκρίσιμες.

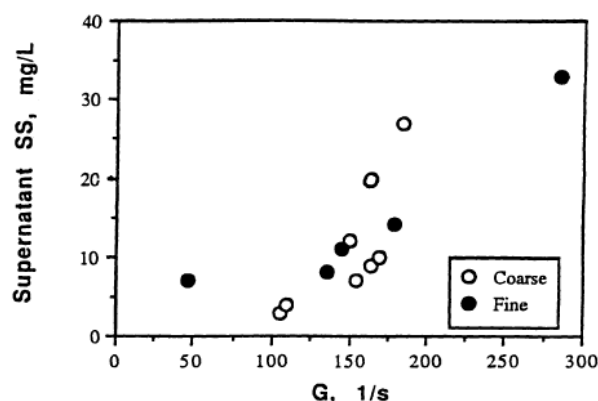
Πίνακας 2.3 Εξισώσεις υπολογισμού του G.

Equation number	Type of system	Expression for determining G	Variable definition, units
1	Diffused air ^a	$G = (Q_a \gamma h / V \mu)^{0.5}$	G = root-mean-square velocity gradient, s ⁻¹ Q _a = airflow rate, m ³ s ⁻¹ γ = liquid specific weight, Nm ⁻³ h = diffuser depth, m V = aeration basin volume, m ³ μ = absolute viscosity, kgm ⁻¹ s ⁻¹
2	Mechanical aeration ^a	$G = (P / V \mu)^{0.5}$	P = power, Nms ⁻¹
3	Pipe flow ^b	$G = 52(f / D)^{0.5} v^{1.5}$	f = Darcy-Weisbach friction factor, dimensionless D = pipe diameter, m v = fluid velocity, ms ⁻¹

^a Parker et al. (1970).

^b Hudson and Wolfner (1967).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει θετική συσχέτιση του ποσού αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο υγρό και της έντασης της ανάδευσης (Σχήμα 2.15). Τα συστήματα λεπτής φυσαλίδας έχουν καλύτερη απόδοση ως προς την κροκίδωση από τα συστήματα χοντρή φυσαλίδας σε υψηλότερες τιμές G, δηλαδή σε μεγαλύτερες παροχές αερισμού.



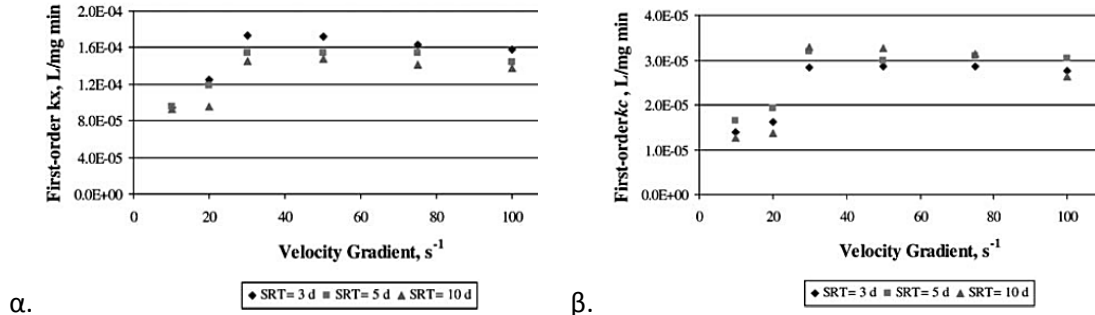
Σχήμα 2.15 Συσχέτιση κλίσης ταχύτητας μίξης (G, s^{-1}) με συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών (SS, mg/l). (Das et al., 1993)

Οι Jimenez et al. (2005) μελέτησαν την απομάκρυνση κολλοειδούς COD¹⁴ σε διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης. Βρήκαν ότι η βιοπροσρόφηση αυξάνεται όσο αυξάνεται ο ρυθμός ανάδευσης μέχρι όμως μια τιμή, από την οποία και έπειτα η απομάκρυνση παραμένει σχεδόν σταθερή. Η κλίση της ταχύτητας μίξης (G) υπολογίστηκε με τις εξισώσεις των Parker et al. (1970) που φαίνονται στον Πίνακα 2.3. Ο ρυθμός απομάκρυνσης στερεών υπερκείμενου υγρού (Supernatant Suspended Solids – SSS) και κολλοειδούς COD εκφράζεται στα διαγράμματα με χρήση σταθεράς k, η οποία προκύπτει από μια κινητική πρώτης τάξης (που αναλύεται στην ενότητα 2.5.1. Κινητικές εξισώσεις βιοπροσρόφησης):

¹⁴ cCOD = 0.001 – 0.45 μm

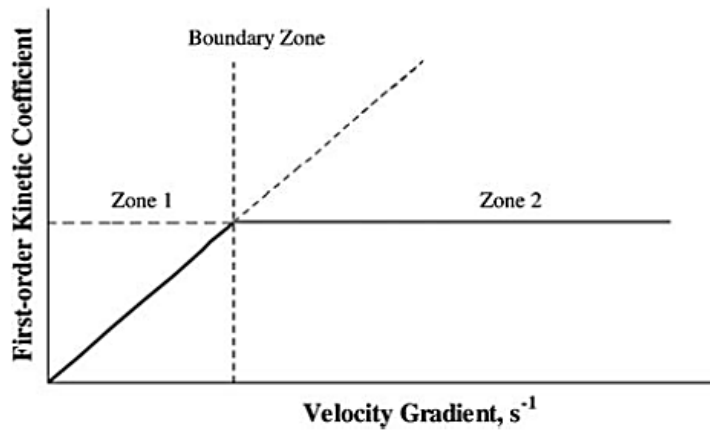
$$C = a + (C_0 - a) \cdot e^{-k \cdot t \cdot X}$$

Η εξίσωση εφαρμόζει καλά στα πειραματικά δεδομένα, με $R^2 > 0.9$ για τα SSS και $R^2 > 0.89$ για το cCOD.



Σχήμα 2.16 α – β. Επίδραση του G (Velocity Gradient, s^{-1}) στη σταθερά k (L/mg/min) του ρυθμού απομάκρυνσης (α) SSS, (β) cCOD, για διαφορετικά SRT (Jimenez et al., 2005).

Η τιμή G στην οποία βελτιστοποιείται η απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και κολλοειδούς COD είναι $30 s^{-1}$. Η κροκιδωτική συμπεριφορά των σωματιδίων ανάλογα με το G απεικονίζεται απλοποιημένα στο Σχήμα 2.17.



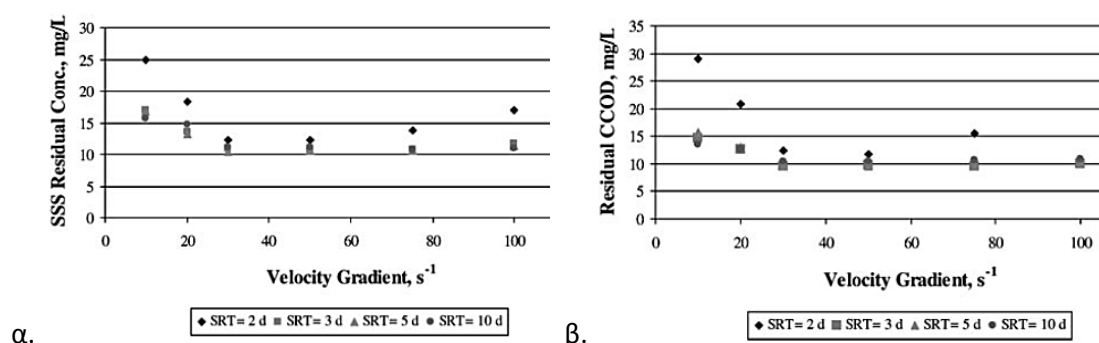
Σχήμα 2.17 Απλοποιημένη συσχέτιση του G με την σταθερά k για την απομάκρυνση σωματιδιακής φύσης COD (Jimenez et al., 2005).

Συνοπτικά, στην Ζώνη 1, τα σωματίδια των λυμάτων και οι κροκίδες της ιλύος δεν έρχονται σε επαφή ικανοποιητικά λόγω μειωμένων τιμών G και ως εκ τούτου η προσρόφηση αυξάνεται ανάλογα με το G . Ο ρυθμός υδρόλυσης είναι ταχύτερος του ρυθμού προσρόφησης και νέες θέσεις προσρόφησης στην κροκίδα προλαβαίνουν να απελευθερωθούν. Επομένως σε αυτή την περιοχή η βιολογική δραστηριότητα δεν επιδρά στο ρυθμό απομάκρυνσης των σωματιδίων. Αντίθετα, στη ζώνη 2 δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ G και ρυθμού απομάκρυνσης COD. Μόλις επιτευχθεί η βέλτιστη ανάμιξη, η απομάκρυνση (όπως εκφράζεται από τη σταθερά k), φτάνει σε plateau. Σε αυτή τη ζώνη, ο

ρυθμός υδρόλυσης ελέγχει πια τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης των σωματιδίων. Αν και μπορεί να αυξηθεί η επαφή (δηλ. οι συγκρούσεις) σωματιδίων-κροκίδων με αύξηση του G , αυτό δε θα οδηγήσει σε περαιτέρω προσρόφηση λόγω απουσίας διαθέσιμων θέσεων. Επομένως ο ρυθμός υδρόλυσης είναι πλέον περιοριστικός του φαινόμενου προσρόφησης.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που απεικονίζονται στα Διαγράμματα 2.10.α. και 2.10.β. ερμηνεύονται από τη θεωρία που προτείνει ότι η απομάκρυνση του COD σωματιδιακής και κολλοειδούς φύσεως από τη βιομάζα είναι μια διεργασία 2 σταδίων. Πρώτα, έρχεται σε επαφή και συνδέεται με την κροκιδωμένη βιομάζα. Στη συνέχεια υδρολύεται σε μικρότερα μόρια (εύκολα βιοδιασπάσιμο COD) τα οποία διέρχονται διαμέσου του κυτταρικού τοιχώματος για να οξειδωθούν από το κύτταρο. Οι δύο διεργασίες (βιοκροκίδωση-υδρόλυση) επιδρούν παράλληλα στην απομάκρυνση COD. Μέσω της υδρόλυσης απελευθερώνονται θέσεις προσρόφησης ώστε τα αιωρούμενα σωματίδια COD (κολλοειδές και σωματιδιακό) να προσδεθούν στην κροκίδα. Όταν οι θέσεις συμπληρωθούν, ο ρυθμός υδρόλυσης γίνεται περιοριστικός της απομάκρυνσης COD. Οι ερευνητές σημειώνουν ότι η σταθερά κινητικής πρώτης τάξης που πρότειναν ανταποκρίνεται μόνο στην κροκίδωση και όχι στις βιολογικές διεργασίες (οξείδωση και υδρόλυση), οι οποίες δε μελετήθηκαν ξεχωριστά.

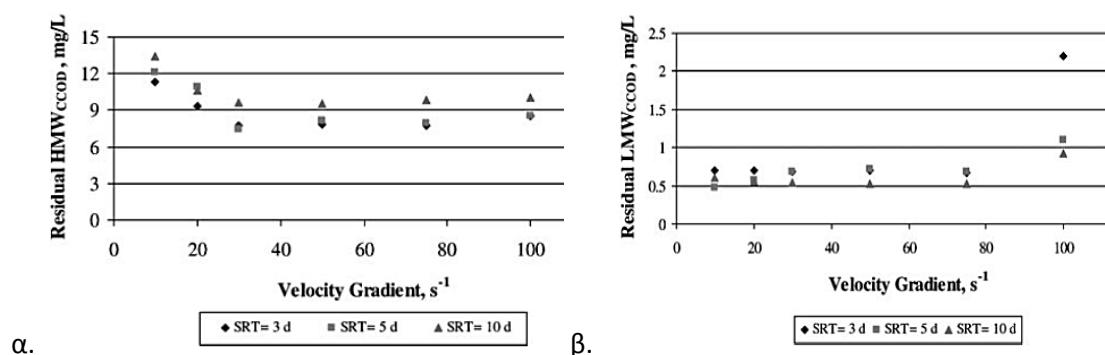
Σε ότι αφορά τις υπολειμματικές συγκεντρώσεις SSS και cCOD, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι αυτές μειώνονταν γραμμικά μέχρι την τιμή $G = 30 \text{ s}^{-1}$, όπου σταθεροποιούνται σχετικά. Όταν όμως το G φτάσει την τιμή 50 s^{-1} , οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις αρχίζουν να αυξάνονται:



α. β. **Σχήμα 2.18 α – β. Επίδραση του G στην υπολειμματική συγκέντρωση (α) SSS (β) cCOD, για διάφορα SRT (Jimenez et al., 2005)**

Η αύξηση των συγκεντρώσεων SSS και cCOD σε G μεγαλύτερα των 50 s^{-1} μπορεί να οφείλεται στην διάβρωση των κροκίδων και την απελευθέρωση σωματιδιακού και κολλοειδούς COD στο διάλυμα λόγω ισχυρής ανάδευσης. Τα υπερκείμενα αιωρούμενα στερεά ενδέχεται να περιλαμβάνουν υλικό που δεν μπορεί να βιοαποδομηθεί από βακτήρια και απελευθερώνεται, καθώς και τμήματα κροκίδων (πχ. βακτήρια) που διέφυγαν από την επιφάνεια την κροκίδας. Τα κολλοειδή στερεά που παραμένουν στο υπερκείμενο υγρό μπορεί να περιλαμβάνουν μη βιοαποδομήσιμο υλικό, βιοαποδομήσιμο υλικό που δεν είχε προσροφηθεί σε κροκίδα, ή μικροβιακά προϊόντα που παράγονται ή απελευθερώνονται στη διεργασία.

Μια πρωτοτυπία στη συγκεκριμένη μελέτη ήταν ο διαχωρισμός του κολλοειδούς COD σε δύο κλάσματα, το υψηλού μοριακού βάρους κολλοειδές COD (High Molecular Weight Colloidal COD – HMW_{CCOD}) με διάμετρο σωματιδίων 0.01 – 0.45 μm , και το χαμηλού μοριακού βάρους κολλοειδές COD (Low Molecular Weight Colloidal COD – LMW_{CCOD}) με διάμετρο σωματιδίων 0.001 – 0.01 μm . Η συμπεριφορά καθενός κλάσματος εξετάστηκε ξεχωριστά και προέκυψε το συμπέρασμα ότι έχουν διαφορετικές δυνατότητες βιοκροκίδωσης (Σχήμα 2.19 α-β).



α. β. **Σχήμα 2.19 α – β. Επίδραση του G στην υπολειμματική συγκέντρωση (α) HMW_{CCOD} , (β) LMW_{CCOD} σε διάφορα SRT (Jimenez et al., 2005).**

Το HMW_{CCOD} αποτελείται από μεγάλα κολλοειδή σωματίδια, βιοαποδομήσιμα και μη, που εισέρχονται με το αρχικό μίγμα λυμάτων και μπορούν εύκολα να συνδεθούν στην κροκίδα με τα EPS. Το HMW_{CCOD} φτάνει μέγιστο βαθμό βιοκροκίδωσης σε $G = 30 \text{ s}^{-1}$, όμοια με τα SSS και το συνολικό $cCOD$. Αντίθετα η προσρόφηση του LMW_{CCOD} δεν παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις για τιμές G από 10 – 75 s^{-1} , σε υψηλά όμως G (100 s^{-1}), η υπολειπόμενη συγκέντρωση υπερκείμενου LMW_{CCOD} αυξάνει έντονα. Η διαφορετική συμπεριφορά του LMW_{CCOD} μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι αυτά τα κολλοειδή σωματίδια διαφέρουν από εκείνα που εισέρχονται με τα λύματα. Οι ερευνητές πιθανολογούν ότι το LMW_{CCOD} αντιπροσωπεύει εξωκυτταρικά μικροβιακά προϊόντα (EPS) τα οποία απελευθερώνονται από την κροκίδα όσο αυξάνεται η ανάδευση, καθώς τα EPS απελευθερώνονται στο υγρό μέσω διάτμησης. Αυτά τα σωματίδια θα εμφανίζονται στην έξοδο της διεργασίας ενεργού ιλύος ως σημαντικό μέρος του COD εκροής.

2.4.6 EPS - Ηλικία ιλύος

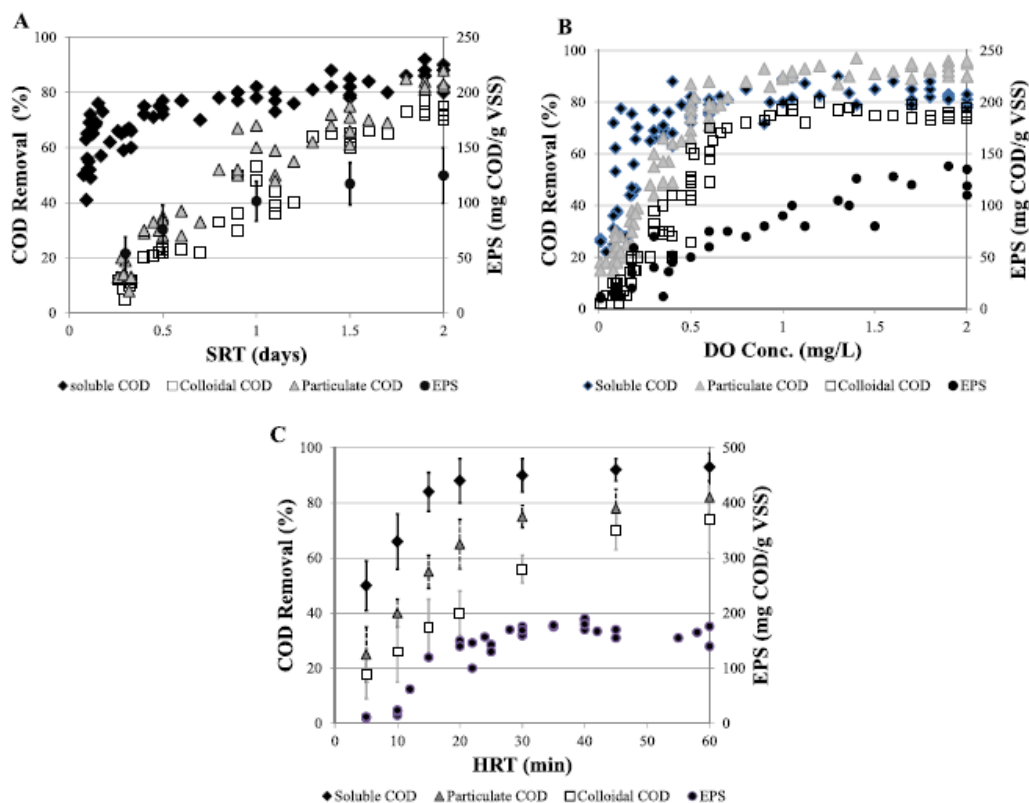
Τα EPS στην ιλύ έχουν σημαντικό ρόλο στη βιοπροσρόφηση του COD όμως ο τρόπος που επηρεάζουν τη διεργασία δεν έχει διασαφηνιστεί πλήρως. Υπάρχουν μελέτες που συσχετίζουν την ποσότητα EPS στο υγρό με διάφορες ιδιότητες της ιλύος που σχετίζονται

με την κροκίδωση, όπως το επιφανειακό φορτίο, η κροκιδωσιμότητα (ως ικανότητα επανακροκίδωσης μετά από σπάσιμο των κροκίδων με υπερήχους), η υδροφοβικότητα, η συγκέντρωση διασπασμένων κατιόντων (Wilén et al., 2002, Liao et al., 2010). Αυτές οι ιδιότητες δρουν συνδυαστικά και καθορίζουν την κροκιδωτική συμπεριφορά της ιλύος. Ενώ υπάρχουν μελέτες που δείχνουν θετική συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης EPS και κροκιδωσιμότητας της ιλύος, υπάρχουν και άλλες που δείχνουν αρνητική συσχέτιση (Meerburg, 2013). Έχει προταθεί επίσης η συσχέτιση της αναλογίας των συστατικών των EPS, αντί της καθαρής τους ποσότητας, με την ικανότητα κροκίδωσης (Liao et al., 2010). Ένας περιορισμός στον καθορισμό μιας συσχέτισης είναι ότι δεν υπάρχει μια καθολικά αποδεκτή μέθοδος απομόνωσής τους από την ιλύ, αφού είναι πιθανόν κάθε μέθοδος να στοχεύει σε διαφορετικά κλάσματα EPS. Παρά τις δυσκολίες αυτές, υπάρχουν μελέτες που παρουσιάζουν μια συσχέτιση της συγκέντρωσης EPS με την απομάκρυνση COD λυμάτων, είτε σε batch (Rahman, 2017) είτε σε πιλοτικά συνεχή συστήματα (Jimenez et al., 2015). Στις μελέτες αυτές φαίνεται πως η απομάκρυνση COD και η συγκέντρωση EPS ακολουθούν παράλληλα αυξητικές τάσεις, κάτι που υποδεικνύει ότι η βιοκροκίδωση μπορεί να ευνοείται από την παραγωγή EPS. Παράλληλα εξετάζονται παράμετροι που ενδέχεται να επηρεάζουν την παραγωγή EPS, όπως το διαλυμένο οξυγόνο και η ηλικία της ιλύος.

Οι Jimenez et al. (2015) μελέτησαν την παραγωγή EPS¹⁵ σε πιλοτικό σύστημα HRAS σε μεταβαλλόμενο SRT, DO, HRT και συσχέτισαν την ειδική συγκέντρωση EPS (mgCOD/gVSS) με την απομάκρυνση σωματιδιακού και κολλοειδούς COD (%).¹⁶ Γενικά, η αύξηση του SRT και του DO φαίνεται να έχει θετική επίδραση στην παραγωγή EPS. Ειδικά σε τιμές SRT μικρότερες της 1 ημέρας η παραγωγή EPS αυξάνεται σχεδόν γραμμικά και μεγιστοποιείται σε SRT 2 d. Η αύξηση του SRT από 0.1 ως 2 d επιδρά θετικά και στην απομάκρυνση σωματιδιακού και κολλοειδούς COD. Η αύξηση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου από 0.1 ως 2 mg/l οδήγησε σε αύξηση των EPS, καθώς και αύξηση της απομάκρυνσης pCOD και cCOD. Η αύξηση του HRT από 5 – 15 min προκαλεί αύξηση της απομάκρυνσης διαλυτού COD και της συγκέντρωσης EPS, όμως πέρα από τα 15 min δεν παρατηρείται κάποια επιπλέον αύξηση αυτών των παραμέτρων (Σχήμα 2.20 A-C).

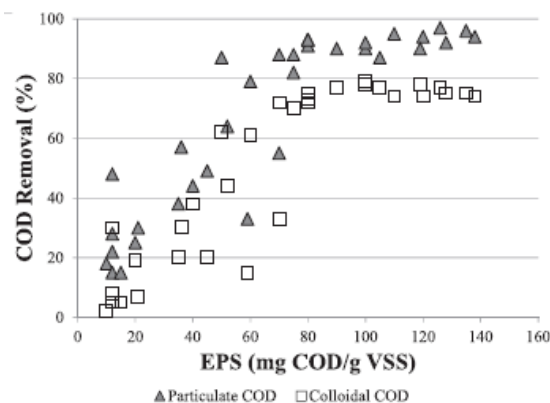
¹⁵ Απομόνωση EPS με τη μέθοδο των Frolund et al. (1996) και μέτρηση ως TOC και ως COD.

¹⁶ Μέθοδος κλασματοποίησης: pCOD > 1.5 μm , sCOD = ffCOD < 0.45 μm , cCOD = 0.45 – 1.5 μm



Σχήμα 2.20 Α – C. Απομάκρυνση των διαφορετικών κλασμάτων COD (%) και συγκέντρωση EPS του ανάμικτου υγρού υπό μεταβαλλόμενο (Α) SRT ($DO=1\text{ mg/l}$, $HRT=30\text{ min}$), (Β) DO ($SRT=1\text{ d}$, $HRT=30\text{ min}$), (C) HRT ($SRT=1\text{ d}$, $DO=1\text{ mg/l}$). (Jimenez et al., 2015).

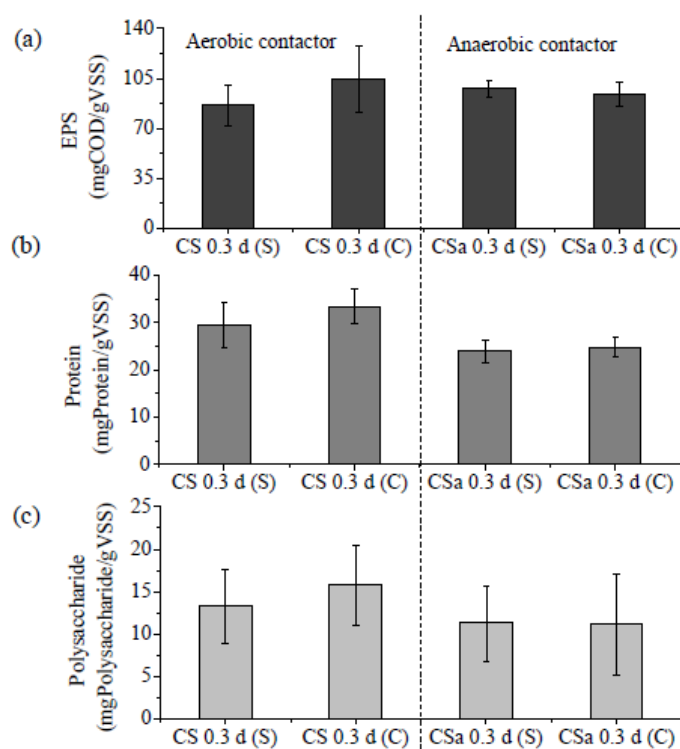
Η αποδοτικότητα του συστήματος στην απομάκρυνση pCOD και cCOD (ως ποσοστό απομάκρυνσης COD στο σύστημα ως προς το αρχικό εισερχόμενο των λυμάτων) παρουσιάζει παρόμοια αυξητική τάση με την ειδική συγκέντρωση EPS (Σχήμα 2.21). Το ποσοστό απομάκρυνσης και των 2 κλασμάτων COD αυξάνεται γραμμικά όσο αυξάνεται η ειδική συγκέντρωση EPS μέχρι μια μέγιστη τιμή απομάκρυνσης pCOD και cCOD που επιτυγχάνεται όταν η παραγωγή EPS είναι περίπου 80 mgCOD/gVSS (όπου και σταθεροποιείται).



Σχήμα 2.21 Επίδραση της συγκέντρωσης EPS στην απομάκρυνση σωματιδιακού και κολλοειδούς COD ($SRT=1\text{ d}$, $DO=1\text{ mg/l}$, $HRT=30\text{ min}$). (Jimenez et al., 2015).

Τέλος, η ειδική συγκέντρωση EPS αυξήθηκε γραμμικά με την αύξηση της ειδικής ταχύτητας κατανάλωσης υποστρώματος (mgCOD/gVSS/d) η οποία αναφέρεται σε κατανάλωση διαλυτού COD. Βάση παρόμοιων παρατηρήσεων στη βιβλιογραφία (πχ. Laspidou & Rittmann, 2002) οι ερευνητές υπέθεσαν ότι η παραγωγή των EPS συνδέεται με τη διαθεσιμότητα διαλυτού υποστρώματος. Χαμηλοί ρυθμοί κατανάλωσης υποστρώματος που αντιστοιχούν σε μικρή παραγωγή EPS, μπορεί να σημαίνουν ότι δεν οδηγείται αρκετό υπόστρωμα στην κυτταρική ανάπτυξη ή ότι η αποθήκευση υπερισχύει της οξείδωσης υποστρώματος. Με την αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης αυξάνεται ανάλογα η παραγωγή των EPS, το οποίο ενδεχομένως σηματοδοτεί την υπερίσχυση των διεργασιών κυτταρικής ανάπτυξης και οξείδωσης.

Ο Rahman (2017) σε batch πειράματα επαφής λυμάτων – υλός διάρκειας 5 min όπου είχε προηγηθεί σταθεροποίηση της υλός (1h), μελέτησε την παραγωγή EPS¹⁷ υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες, πριν και μετά την επαφή με τα λύματα. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι παραγωγή EPS πραγματοποιούνταν μόνο υπό αερόβιες συνθήκες (Σχήμα 2.22 a-c.). Επίσης υπήρχε αυξημένη βιοκροκίδωση σε αερόβιες συνθήκες σε σχέση με αναερόβιες, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 2.4. και τις συγκεντρώσεις VSS της εκροής (αν και το SVI₃₀ υπό αερόβιες συνθήκες ήταν κάπως υψηλότερο, κάτι που μπορεί να οφείλεται σε ισχυρότερες απωστικές δυνάμεις μεταξύ των κροκίδων).



Σχήμα 2.22 a-c. Ειδική συγκέντρωση (a) EPS, (b) πρωτεϊνών, (c) πολυσακχαριτών, σε δοχείο επαφής (C) και σταθεροποίησης (S) της υλός αερόβιου (CSa 0.3d) και αναερόβιου (CSa 0.3d) πιλοτικού συστήματος επαφής – σταθεροποίησης με SRT 0.3 d. (Rahman, 2017).

¹⁷ Απομόνωση EPS με τη θερμική μέθοδο των Li and Yang (2007) - μέτρηση ολικών EPS ως άθροισμα COD των LB-EPS και TB-EPS. Μέτρηση πρωτεϊνών με τη μέθοδο Lowry, μέτρηση πολυσακχαριτών με τη μέθοδο φαινολικού – θειικού οξέος.

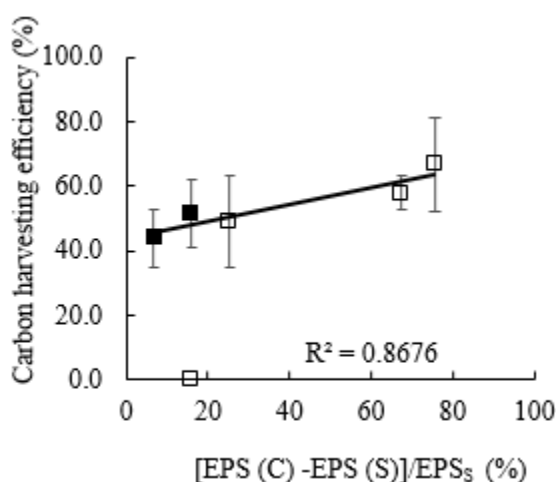
Η ποσοστιαία αύξηση των EPS είναι σχετική τους αύξηση από τη φάση σταθεροποίησης (EPS_S) στη φάση επαφής με τα λύματα (EPS_C). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.4. επιτυγχάνεται υψηλός βαθμός ανακατεύθυνσης COD από τα λύματα στην λύ τόσο υπό αερόβιες όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες επαφής, με καλύτερα αποτελέσματα στις αερόβιες συνθήκες πιθανώς λόγω της αύξησης των EPS που παρατηρείται κατά τη φάση επαφής.

Πίνακας 2.4 Απομάκρυνση ανά κλάσμα COD (%), σχετική αύξηση EPS κατά την επαφή και κροκιδωσιμότητα ιλύος σε αερόβιο (CS 0.3d) και αναερόβιο (CSa 0.3d) πιλοτικό σύστημα επαφής – σταθεροποίησης με SRT 0.3 d.¹⁸ (Rahman, 2017).

	Parameter	Unit	CS 0.3 d	CSa 0.3 d
Carbon diversion	Carbon redirection	% influent tCOD	71±6	67±7
	Carbon harvesting efficiency	% influent redirected COD	52±10	44±9
COD fractions removal efficiency	tCOD	% influent tCOD	52±9	43±9
	pCOD	% influent pCOD	53±13	49±11
	cCOD	% influent cCOD	36±17	28±21
	ffCOD	% influent ffCOD	54±8	41±13
Relative EPS increase	(EPS _C - EPS _S)/EPS _S	%	22	4
Flocculation ability	Threshold of flocculation (TOF)	mg TSS/L	218±115	263±3
	Effluent VSS concentration	mg VSS/L	85±17	114±12
	SVI ₃₀	mL/ gTSS	114±10	98±8
Settleability		> 1.5 m/h (% effluent TSS)	10±14	2±3
	Intrinsic settling characteristics (ISC)	0.6-1.5 m/h (% effluent TSS)	7±5	6±5
		< 0.6 m/h (% effluent TSS)	83±18	91±2

Note: N.M - Not Measured

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα μιας σειράς πειραμάτων, προέκυψε θετική συσχέτιση μεταξύ απόδοσης της απομάκρυνσης COD και (Σχήμα 2.23).



Σχήμα 2.23 Επίδραση της σχετικής αύξησης EPS κατά την επαφή στο βαθμό απομάκρυνσης COD (%). (Rahman, 2017).

¹⁸ Μέθοδος κλασματοποίησης: pCOD > 1.5 μm, sCOD = ffCOD < 0.45 μm, cCOD = 0.45 – 1.5 μm

Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι η συγκέντρωση EPS αποτελεί μια εν δυνάμει σημαντική παράμετρο για τη βελτιστοποίηση συστημάτων επαφής – σταθεροποίησης.

2.4.7 Χρόνος σταθεροποίησης ιλύος

Στα συστήματα επαφής – σταθεροποίησης, ο αερισμός της ιλύος έχει βρεθεί ότι επηρεάζει την απόδοση απομάκρυνσης τόσο του σωματιδιακού/κολλοειδούς όσο και του διαλυτού κλάσματος COD. Οι συνθήκες πείνας που επικρατούν στη δεξαμενή σταθεροποίησης για τους μικροοργανισμούς έχουν ως αποτέλεσμα την κατανάλωση των προσροφημένων οργανικών και ταυτόχρονα επιδρούν στην παραγωγή των EPS. Για να επιτευχθεί η πλήρης απομάκρυνση των αποθηκευμένων και προσροφημένων οργανικών απαιτείται επαρκής χρόνος ώστε να φτάσει η ιλύς σχεδόν σε συνθήκες ενδογενούς αναπνοής. Μόνο τότε η ιλύς ανακτά τη μέγιστη προσροφητική της ικανότητα την οποία αξιοποιεί σε συνθήκες αφθονίας τροφής.

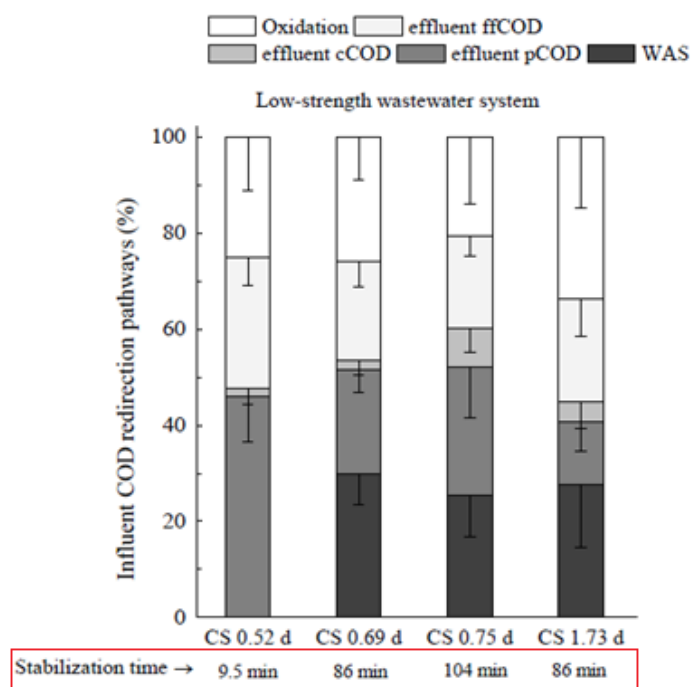
Ο σχεδιασμός λοιπόν των βέλτιστων συνθηκών αφθονίας τροφής/πείνας των μικροοργανισμών (feast/famine) είναι κρίσιμος για την απόδοση ενός HiCS συστήματος. Γι' αυτό στη διαθέσιμη βιβλιογραφία που αφορά τα HiCS συστήματα γίνεται αναφορά στο χρόνο σταθεροποίησης (t_s) σε συνδυασμό με το χρόνο επαφής (t_c), με τη μορφή μιας παραμέτρου $t_c:t_s$. Ο βέλτιστος χρόνος σταθεροποίησης μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη φόρτιση των εισερχόμενων λυμάτων σε COD. Η παρακολούθηση της ιλύος στη δεξαμενή αερισμού (πχ. με τη μέθοδο OUR) είναι χρήσιμη για τον καθορισμό του χρόνου που απαιτείται για την έναρξη του ενδογενούς σταδίου.

Έχει διατυπωθεί από ερευνητές (Huang & Li, 2000, Rahman, 2017, Meerburg, 2016) η υπόθεση ότι υπάρχει ένας ελάχιστος χρόνος αερισμού της ιλύος που επιτρέπει την καλύτερη παραγωγή EPS και προσρόφηση οργανικών από την ιλύ. Ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος σταθεροποίησης θεωρείται ότι είναι 30 min (Huang & Li, 2000), περεταίρω όμως μελέτες έχουν δείξει ότι για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι, πχ. 86 min (Rahman, 2017). Συχνά, αντί του χρόνου σταθεροποίησης, εξετάζεται πειραματικά η παράμετρος $t_c:t_s$.

Μελέτη του Meerburg (2016) πάνω σε πιλοτικό σύστημα HiCS σύγκρινε την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση κολλοειδούς και διαλυτού COD σε λόγους $t_c:t_s = 20:20$ και $t_c:t_s = 5:35$. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλότερη απόδοση (% απομάκρυνσης cCOD+sCOD) στην περίπτωση του μικρού χρόνου επαφής και μεγάλου χρόνου σταθεροποίησης ($t_c:t_s = 5:35$). Αυτό υποδεικνύει ότι η προσρόφηση είναι φυσικοχημική διεργασία που πραγματοποιείται ταχέως κατά την επαφή λυμάτων – ιλύος και ότι ένας χρόνος αερισμού της ιλύος μεγαλύτερος των 30 min προσδίδει στην ιλύ υψηλότερη προσροφητική ικανότητα. Περεταίρω πειράματα πάνω στο ίδιο σύστημα ενίσχυσαν την τελευταία υπόθεση, αφού έδειξαν ότι μείωση του χρόνου αερισμού της ιλύος από 40 σε 15 min οδήγησε σε αύξηση του COD εκροής.

Ο Rahman (2017) εξέτασε πειραματικά την επίδραση του χρόνου αερισμού της ιλύος σε σύστημα CS που επεξεργαζόταν εκροή πρωτοβάθμιας καθίζησης με χημική επεξεργασία (CEPT – Chemically Enhanced Primary Treatment) σε ένα περιορισμένο εύρος

SRT (0.52 – 0.75 d). Οι χρόνοι σταθεροποίησης ήταν 9.5, 86 και 104 min. Σε όλους αυτούς τους χρόνους η απομάκρυνση διαλυτού COD (ffCOD) ήταν παρόμοια, ενδεχομένως λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του αποβλήτου (εκροή CEPT) σε άμεση βιοδιασπάσιμη διαλυτή τροφή για τους μικροοργανισμούς. Η απόδοση στην απομάκρυνση σωματιδιακού και κολλοειδούς COD αυξήθηκε σημαντικά όταν ο χρόνος σταθεροποίησης αυξήθηκε από 9.5 σε 86 min. Με περεταίρω αύξηση από 86 σε 104 min η απόδοση μειώθηκε. Η σχετική αύξηση της συγκέντρωσης EPS ακολούθησε την ίδια τάση, αύξηση από 9.5 – 86 min και μείωση από 86 – 104 min. Ο ερευνητής συμπέρανε ότι τα 9.5 min δεν ήταν επαρκής χρόνος για την επίτευξη συνθηκών πείνας, ώστε να ενεργοποιηθεί η παραγωγή EPS κατά την επαφή. Έτσι μειώθηκε η ικανότητα κροκίδωσης της ιλύος και το περισσότερο pCOD διέφυγε στην εκροή. Στα 104 min σταθεροποίησης ενδέχεται να έχει ξεκινήσει η αποδόμηση της βιομάζας λόγω ενδογενούς αναπνοής. Στα 86 min υπήρξε το μεγαλύτερο ποσοστό ανακατεύθυνσης COD από τα λύματα στην ιλύ (βλ. Σχήμα 2.24) οπότε θεωρήθηκαν ο βέλτιστος χρόνος σταθεροποίησης ιλύος στη συγκεκριμένη μελέτη.



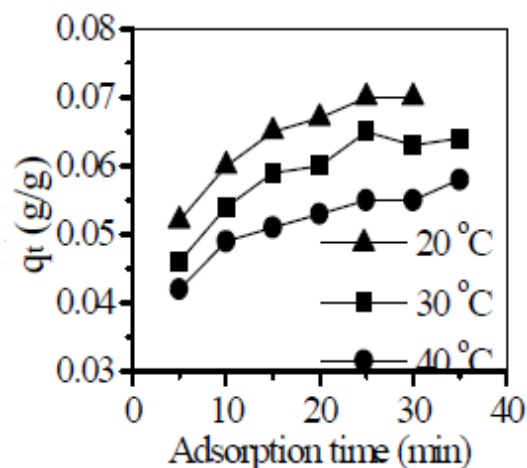
Σχήμα 2.24 Οδοί ανακατεύθυνσης COD εισερχόμενων λυμάτων (CEPT) σε σύστημα επαφής - σταθεροποίησης με μεταβαλλόμενο χρόνο σταθεροποίησης. Η προσρόφηση οργανικών αντικατοπτρίζεται στην οδό WAS (Waste Activated Sludge) όπου το παγιδευμένο COD διαφεύγει με την ιλύ. (Rahman, 2017).

2.4.8 Θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη βιοπροσρόφηση έχει εξεταστεί πειραματικά από ορισμένους ερευνητές, οι οποίοι βρήκαν ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται η προσροφητική ικανότητα της ιλύος. Η συμπεριφορά αυτή παραπέμπει σε φυσικό φαινόμενο και ενδεχομένως έχει θερμοδυναμική εξήγηση, καθώς όσο αυξάνεται η

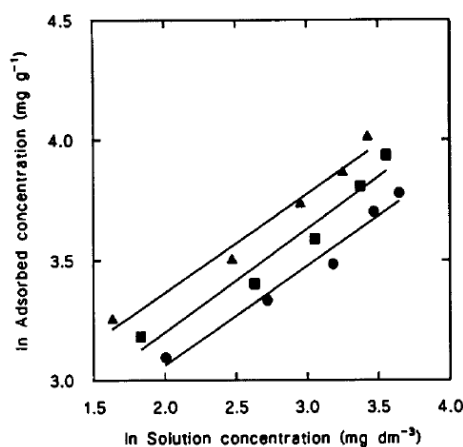
θερμοκρασία αυξάνεται η κινητική ενέργεια των μορίων άρα και η κινητικότητά τους να συγκρατούνται σε προσροφητικές επιφάνειες.

Η εξάρτηση της προσρόφησης ολικού COD των λυμάτων σε ιλύ εξετάστηκε από τους Liu et al. (2009) σε batch πειράματα με εύρος θερμοκρασιών 20 – 40°C. Βρήκαν σημαντική την επίδρασή της, καθώς όσο αυξανόταν η θερμοκρασία μειωνόταν η απομάκρυνση COD:



Σχήμα 2.25 Επίδραση θερμοκρασίας στην απομάκρυνση COD λυμάτων από ιλύ (Liu et al., 2009).

Μια επιπλέον μελέτη που συνάδει με αυτή την παρατήρηση είναι αυτή των Zhou και Banks (1993), η οποία όμως πραγματοποιήθηκε με απενεργοποιημένα κύτταρα (άρα αποκλείεται οποιαδήποτε ενδεχόμενη επίδραση βιολογικών διεργασιών στα αποτελέσματα). Μελέτησαν την προσρόφηση χουμικού οξέος σε απενεργοποιημένη βιομάζα *R. arrhizus* σε εύρος θερμοκρασιών 16 – 36°C. Παρατήρησαν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούνταν η προσρόφηση, ενώ όσο αυξανόταν η θερμοκρασία μειωνόταν η απομάκρυνση (Σχήμα 2.26).



Σχήμα 2.26 Επίδραση θερμοκρασίας στην απομάκρυνση χουμικού οξέος από απενεργοποιημένα κύτταρα *R. arrhizus* (οι συγκεντρώσεις στους άξονες εκφράζονται λογαριθμικά). (Zhou και Banks, 1993) (●) 36°C, (■) 26°C, (▲) 16°C.

Οι ερευνητές υπέθεσαν ότι η συγκεκριμένη προσρόφηση είναι εξώθερμο φαινόμενο και ο μηχανισμός είναι κυρίως φυσική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση ευνοείται γενικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η χημική προσρόφηση ευνοείται σε υψηλότερες καθώς απαιτείται να ξεπεραστεί το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Επίσης, με παρατήρηση των σταθερών Freundlich που προέκυψαν κατέληξαν ότι η θερμοκρασία επηρεάζει περισσότερο την προσροφητική ικανότητα της ιλύος (K_F), παρά την ταχύτητα ($1/n$) του φαινομένου, κάτι που συνέδεσαν με την επίδραση της θερμοκρασίας στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης.

2.5 Μοντέλα βιοπροσρόφησης

Τα μαθηματικά μοντέλα της IWA (International Water Association) που περιγράφουν τις διεργασίες ενεργού ιλύος εστιάζουν στην κινητική της υδρόλυσης του αργά βιοδιασπάσιμου κλάσματος COD και της οξειδωσης του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD, θεωρώντας την προσρόφηση στιγμιαία διεργασία. Στη βιβλιογραφία έχει διατυπωθεί τόσο η υπόθεση της άμεσης προσρόφησης, όσο και εξαρτώμενης από το χρόνο. Τα μοντέλα της IWA ενδεχομένως δεν εστιάζουν στη βιοκροκίδωση λόγω των πολύ υψηλών υδραυλικών χρόνων παραμονής (HRT) που απαιτούνται για τη νιτροποίηση και τη βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Στα συστήματα υψηλής φόρτισης όμως, όπου το HRT είναι σημαντικά μικρότερο (ως 2h) θα είχε νόημα η διερεύνηση της άμεσης ή μη προσρόφησης.

Πράγματι, η προσρόφηση θεωρείται πως λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα, φτάνοντας σε ισορροπία μέσα σε λίγα λεπτά. Οι Henze et al. (2000) διατυπώνοντας τα κλασσικά μοντέλα της IWA, σημειώνουν ότι η προσρόφηση των σωματιδίων στις βιοκροκίδες είναι άμεση επομένως δεν απαιτείται κάποια κινητική για την περιγραφή της προσρόφησης ακόμη και για ένα σύστημα υψηλής φόρτισης. Με αυτήν την παραδοχή, οι Smitshuijzen et al. (2016) τροποποίησαν το κλασσικό μοντέλο ASM 1 της IWA για προσομοίωση συστήματος υψηλής φόρτισης, θεωρώντας την προσρόφηση άμεση. Οι Sarioglu et al. (2003) επίσης δεν συνυπολόγισαν κινητική προσρόφησης στο σχεδιασμό ενός μοντέλου για διεργασίες επαφής – σταθεροποίησης, βασιζόμενοι στο μοντέλο ASM 1 της IWA.

Υπάρχουν όμως και έρευνες με διαφορετικά ευρήματα. Για παράδειγμα, οι Torrijos et al. (1994) υποστήριξαν ότι η ισορροπία επέρχεται μόνο μετά από κάποιες ώρες επαφής λυμάτων – ιλύος, ενώ οι Alexander et al. (1980) έδειξαν ότι σε HRT 20 min μόνο το 50% του pCOD έχει ενσωματωθεί στις βιοκροκίδες και το υπόλοιπο διαφεύγει στην εκροή. Οι Guellil et al. (2001) έδειξαν ότι συνθήκες ψευδοϊσορροπίας στην προσρόφηση COD σε ενεργό ιλύ αποκαθίστανται μετά από 60 min επαφής. Οι Jimenez et al. (2005) έδειξαν ότι μέσα σε 30 min 88% του pCOD και 50% του cCOD απομακρύνεται σε σύστημα HRAS. Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές, διατυπώθηκαν μοντέλα που συνυπολογίζουν κινητικές προσρόφησης πρώτης τάξης κατά την απομάκρυνση οργανικού υλικού από τα λύματα (Guellil et al., 2001, Jimenez et al., 2003, Liu et al., 2010, Nogaj et al., 2013).

Σε ότι αφορά στην κατάσταση ισορροπίας του φαινομένου βιοπροσρόφησης, διάφορες προσεγγίσεις έχουν γίνει κυρίως με χρήση των εξισώσεων Langmuir ή Freundlich.

Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι χρήσιμες για την περιγραφή της ισορροπίας μεταξύ προσροφημένης και μη ύλης στο υγρό και μπορούσαν να αξιοποιηθούν για την πρόβλεψη της προσροφητικής ικανότητας ενός συστήματος σε διάφορες φορτίσεις (F/M). Κάτι τέτοιο όμως δεν έχει υπάρξει εύκολο καθώς η βιοπροσρόφηση είναι ένα πολύ πιο περίπλοκο φαινόμενο από την απλή προσρόφηση, και η οργανική ύλη του προσροφήματος παράλληλα αποδομείται (πχ. μέσω υδρόλυσης). Από τις απόπειρες μοντελοποίησης της ισορροπίας βιοπροσρόφησης λυμάτων-λύος αξίζει να αναφερθεί το τροποποιημένο μοντέλο Freundlich των Crombie-Quilty και McLoughlin (1983) καθώς και το τροποποιημένο μοντέλο Langmuir των Mikkelsen et al. (1999).

2.5.1 Κινητικές εξισώσεις βιοπροσρόφησης

Parker et al. (1970)

Μια αρχική απόπειρα μοντελοποίησης της ενσωμάτωσης σωματιδίων στις βιοκροκίδες της λύσης έγινε από τους Argaman και Kaufman (1968). Μελέτησαν την κροκίδωση καολίνης και ενεργού ιλύος σε χαμηλούς ρυθμούς ανάδευσης, σε πειράματα συνεχούς ροής και βρήκαν σχετική συμφωνία των αποτελεσμάτων με το μοντέλο που πρότειναν. Το ημι-θεωρητικό μοντέλο που ανέπτυξαν συνυπολογίζει το βαθμό προσκόλλησης σωματιδίων στις κροκίδες αλλά και το μέγιστο μέγεθος κροκίδας. Προκειμένου να θεωρηθεί η κροκίδωση ως προσκόλληση (πρωτογενών) σωματιδίων στην επιφάνεια των κροκίδων και η αποκροκίδωση ως αποκόλληση των σωματιδίων από την επιφάνεια των κροκίδων υπέθεσαν δύο κατηγορίες μεγέθους σωματιδίων στο υγρό. Η υπόθεση επιβεβαιώθηκε από τους Parker et al. (1970) και Li και Ganczarczyk (1991) και ήταν σημαντική γιατί μείωνε το πλήθος των ειδών στο υγρό σε δύο μόνο: τις κροκίδες (ενός μεγέθους) και τα πρωτογενή σωματίδια.

Οι Parker et al. (1970) ανέπτυξαν περαιτέρω το μοντέλο των Argaman και Kaufman, ώστε να συσχετίζει το G^{19} με το ρυθμό ενσωμάτωσης σωματιδίων στις κροκίδες (dn/dt). Πρότειναν μια **κινητική πρώτης τάξης** ως προς τη συγκέντρωση πρωτογενών σωματιδίων στο υγρό για την κροκίδωση, με ένα διορθωτικό όρο για την αποκροκίδωση:

$$\frac{dn}{dt} = k_B X G^2 - k_A X n G$$

Όπου:

n = ο αριθμός πρωτογενών σωματιδίων (ως πρωτογενές σωματίδιο ορίζεται το μικρότερο σωματίδιο – η δομική μονάδα του αιωρήματος)

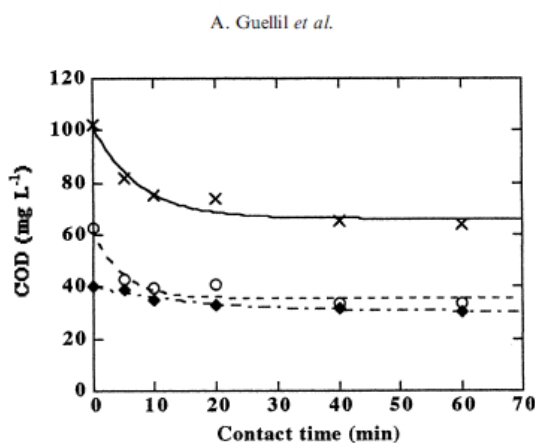
¹⁹ Οι σχέσεις υπολογισμού του G σε ΕΕΛ που πρότειναν οι ερευνητές φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

- X = συγκέντρωση MLSS
- G = κλίση ταχύτητας
- k_A = σταθερά κροκίδωσης
- k_B = σταθερά αποκροκίδωσης

Η εξίσωση αυτή υιοθετήθηκε από τον Wahlberg (1992, 1994) σε μια μελέτη κροκίδωσης 30 ενεργών ιλύων από 21 διαφορετικές ΕΕΛ και βρέθηκε καλή συσχέτιση των αποτελεσμάτων με το μοντέλο, παράγοντας τιμές για τις σταθερές k_A και k_B . Παρ' όλα αυτά η μόνη παράμετρος πέρα από τη συγκέντρωση της βιομάζας που εξετάζει αυτή η εξίσωση είναι η κλίση ταχύτητας και δεν έχει επιβεβαιωθεί η ισχύς της αν μεταβάλλονται άλλες παράμετροι του συστήματος ή ακόμη και σε υψηλές τιμές της κλίσης ταχύτητας. Αυτό που μπορούμε να συγκρατήσουμε είναι ότι μια κινητική πρώτης τάξης φαίνεται να συμφωνεί με κάποια πειραματικά δεδομένα υποδεικνύοντας ότι η βιοπροσρόφηση μπορεί να προσεγγιστεί με αυτόν τον τρόπο.

Guellil et al. (2001)

Οι Guellil et al. (2001) χρησιμοποίησαν μια **κινητική πρώτης τάξης** για να περιγράψουν την προσρόφηση COD σε ενεργό ιλύ από την ΕΕΛ Maxeville (Nancy, Γαλλία), σε μια σειρά batch πειραμάτων. Παρατήρησαν την εξάρτηση της προσρόφησης COD στη βιομάζα από το χρόνο επαφής και πρότειναν κινητική εξίσωση που εφάρμοζε στα αποτελέσματα.



Σχήμα 2.27 Συγκέντρωση (mg/L) με το χρόνο για το ολικό COD (x), το διαλυτό COD (o) και το κολλοειδές COD (•).²⁰ (Guellil et al., 2001).

²⁰ Ολικό COD (COD_{NS}) με μέτρηση COD υπερκείμενου υγρού μετά από καθίζηση 30 min, διαλυτό COD (COD_S) με διήθηση του υπερκείμενου υγρού στα 0.22 μm , κολλοειδές COD = $COD_{NS} - COD_S$

Η κινητική εξίσωση είχε ως εξής:

$$COD_t = COD_{t\infty} + (COD_{t=0} - COD_{t\infty}) \cdot e^{-kt}$$

Όπου:

COD_t	=	Συγκέντρωση COD του υπερκείμενου υγρού σε χρόνο t
$COD_{t\infty}$	=	Συγκέντρωση COD του υπερκείμενου υγρού σε άπειρο χρόνο επαφής
$COD_{t=0}$	=	Συγκέντρωση COD του υπερκείμενου υγρού σε χρόνο t=0
k	=	Κινητική σταθερά πρώτης τάξης
t	=	Χρόνος επαφής

Η εξίσωση του ρυθμού από την οποία προκύπτει με ολοκλήρωση η παραπάνω σχέση θα είναι :

$$r = -k \cdot (COD_{t=0} - COD_{t\infty})$$

Πίνακας 2.5 Κινητικές σταθερές (min^{-1}) και ρυθμοί ($mg_{COD} / g_{TSS} / min$) όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου για κάθε κλάσμα COD (COD_{NS} : COD μη καθιζάνοντων στο υπερκείμενο υγρό, COD_C : κολλοειδές COD, COD_S : διαλυτό COD).

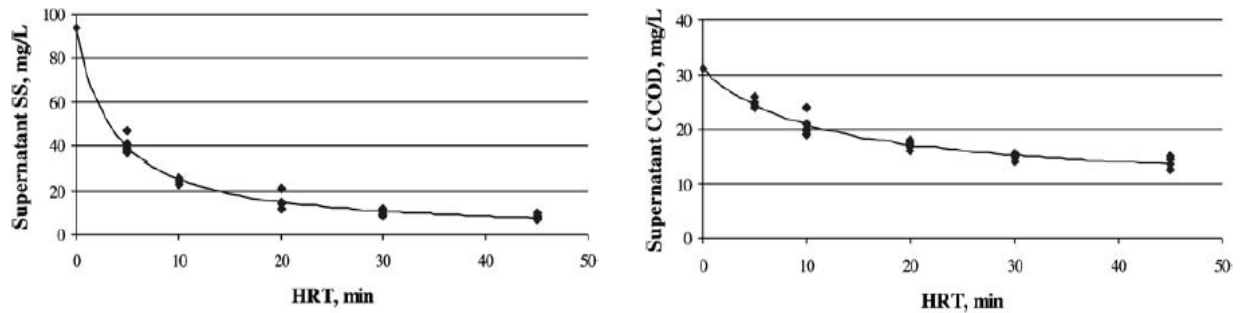
	COD_{NS}	COD_C	COD_S
k	0.20 ± 0.15	0.23 ± 0.16	0.17 ± 0.15
$r_{i,s}$	14 ± 11	8.3 ± 7.2	6.6 ± 6.9

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.5. το κολλοειδές κλάσμα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ταχύτητα απομάκρυνσης.

Jimenez et al. (2003, 2005)

Οι Jimenez et al. (2003) πρότειναν επίσης ένα μοντέλο για την περιγραφή της βιοπροσρόφησης, την οποία δε θεώρησαν άμεση αλλά εξαρτώμενη και από το χρόνο. Το εν λόγω μοντέλο το εφάρμοσαν για να προσομοιώσουν την απομάκρυνση σωματιδιακού COD^{21} τόσο σε πειράματα batch όσο και σε πιλοτικό σύστημα ενεργού ιλύος (Marrero WWTP, Louisiana) (Jimenez et al., 2005).

²¹ Διαλυτό COD < 0.001 μm , Κολλοειδές COD: $HMW_{COD} = 0.01 - 0.45 \mu m$, $LMW_{COD} = 0.001 - 0.01 \mu m$, Σωματιδιακό COD > 0.45 μm .



Σχήμα 2.28 α-β. Μείωση της συγκέντρωσης (α) SS και (β) cCOD με την αύξηση του HRT στο πιλοτικό σύστημα των Jimenez et al. (2003).

Η περιγραφή της βιολογικής προσρόφησης/κροκίδωσης στη δεξαμενή αερισμού έγινε με **κινητική πρώτης τάξης**, με το ρυθμό της διεργασίας να εξαρτάται από τη συγκέντρωση σωματιδίων, τη συγκέντρωση βιομάζας και μια σταθερά κινητικής k :

$$r = -k \cdot (C - a) \cdot X$$

όπου:

- r = ρυθμός βιοπροσρόφησης (mg/l min)
- C = συγκέντρωση μη ροφημένων σωματιδίων στο υπερκείμενο υγρό λυμάτων μετά από καθίζηση 30 min (mg/l)
- a = υπολειπόμενη συγκέντρωση σωματιδίων μετά από επαφή λυμάτων – βιομάζας (mg/l). Περιλαμβάνει το φαινόμενο της αποκροκίδωσης.
- k = σταθερά κινητικής βιοπροσρόφησης πρώτης τάξης (l/mg min)
- X = MLSS κατά τον αερισμό (mg/l)

Η εξίσωση του ρυθμού ολοκληρώνεται με βάση το είδος του αντιδραστήρα:

- Σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ή εμβολικής ροής η εξίσωση θα γίνει:

$$C = a + (C_0 - a) \cdot e^{-k \cdot t \cdot X}$$

- Σε αντιδραστήρα συνεχούς η εξίσωση θα γίνει:

$$C = \frac{C_0 + a \cdot k \cdot \bar{t} \cdot X}{1 + k \cdot \bar{t} \cdot X}$$

όπου:

- C_0 = Συγκέντρωση μη προσροφημένων στερεών στα λύματα εισόδου
- \bar{t} = Μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) στη δεξαμενή αερισμού

Οι χρόνοι επαφής που δοκιμάστηκαν στα πειράματα διαλείποντος έργου (jar tests) ήταν 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 min. Οι μέσοι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής για τα πειράματα συνεχούς έργου (CFSTR) ήταν οι ίδιοι. Η εκροή ελέγχθηκε ως προς τη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο υγρό της εκροής μετά από 30 min καθίζησης (SSS) και ως προς τη συγκέντρωση κolloειδούς COD στην εκροή (cCOD).

Οι προβλέψεις του κινητικού μοντέλου για τη συγκέντρωση στερεών στην εκροή ήταν σύμφωνες σε ικανοποιητικό βαθμό με τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι κινητικές σταθερές α και k που υπολογίστηκαν και η ακρίβεια παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 2.6 Αποτελέσματα πειραμάτων κινητικής των (Jimenez et al., 2005).

Πείραμα	Υπολειπόμενη συγκέντρωση α (mg/l)	Σταθερά κινητικής 1 ^{ης} τάξης (l/mg·min)	R ²
CFSTR – SSS	8.5	1.54×10^{-4}	0.986
CFSTR – cCOD	9.32	4.89×10^{-5}	0.957
Jar tests - SSS	10	1.5×10^{-4}	>0.9
Jar tests - cCOD	10	3×10^{-5}	>0.89

Όπως φαίνεται, οι τάξεις μεγέθους των κινητικών σταθερών k είναι ίδιες στα πειράματα διαλείποντος και συνεχούς έργου. Οι μικρές διαφορές στην τιμή μπορεί να οφείλονται στο διαφορετικό είδος ανάδευσης που επικρατεί (αναδευτήρας για jar test – ανάδευση μέσω αερισμού για CFSTR), ακόμη κι αν το G προκύπτει ίδιο. Επιπλέον, τα α είναι παρόμοια κάτι που υποδεικνύει ότι περίπου 10 mg/l TSS και 10 mg/l cCOD είναι υλικό που δεν μπορεί να απομακρυνθεί και διαφεύγει στην εκροή, τουλάχιστον σε ρυθμούς διάτμησης μικρότερους των 100 s^{-1} .

Οι ερευνητές υπογραμμίζουν ότι η κινητική της βιοκροκίδωσης, η οποία στα κλασσικά μοντέλα ASM έχει αγνοηθεί, μπορεί εν τέλει να είναι το στάδιο που ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας. Συμπεραίνουν ότι σε συστήματα υψηλής φόρτισης και χαμηλών χρόνων παραμονής στερεών όπως τα συστήματα επαφής – σταθεροποίησης και κάποια συστήματα βηματικής τροφοδοσίας, είναι πολύ σημαντική η κατανόηση της κινητικής απομάκρυνσης σωματιδιακής ύλης.

Liu et al. (2011)

Οι Liu et al. (2011) ανέπτυξαν ένα μαθηματικό μοντέλο για την προσομοίωση συστήματος επαφής-προσρόφησης-αναγέννησης ιλύος (Contact-Adsorption-Regeneration, CAR) βασισμένο στο υφιστάμενο μοντέλο της IWA. Ενσωμάτωσαν στο ASM 1 την προσρόφηση και διαφορετικές διεργασίες υδρόλυσης.

Στο μοντέλο των Liu et al. η προσρόφηση COD στη βιομάζα θεωρείται διεργασία με **κινητική πρώτης τάξης** που εξαρτάται από μια κινητική σταθερά (k_{ads}) και τη συγκέντρωση του αργά βιοδιασπάσιμου COD (X_s) υπολογισμένης με τη μέθοδο αποξυγόνωσης (OUR). Το προσροφημένο οργανικό κλάσμα X_s θεωρείται ότι υδρολύεται με ρυθμό που εξαρτάται από την κινητική της αντίδρασης στην επιφάνεια των κυττάρων, υπό αερόβιες, ανοξικές και

αναερόβες συνθήκες. Πιθανολογείται από τους ερευνητές ότι η υδρόλυση είναι το περιοριστικό στάδιο του ρυθμού της διεργασίας απομάκρυνσης X_S και μετατροπής του σε S_S .

Οι κινητικές των επιπλέον διεργασιών που προστέθηκαν στο ASM 1 παρουσιάζονται παρακάτω:

- Προσρόφηση

$$r_{ads} = -k_{ads}X_S$$

- Αερόβια Υδρόλυση

$$r_{HYD,aer} = -k_H \cdot \frac{S_O}{K_{H,O} + S_O} \cdot \frac{\frac{X_{ads}}{X_H}}{K_X + \frac{X_{ads}}{X_H}} \cdot X_H$$

- Ανοξική Υδρόλυση

$$r_{HYD,anox} = -k_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_{H,O}}{K_{H,O} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{\frac{X_{ads}}{X_H}}{K_X + \frac{X_{ads}}{X_H}} \cdot X_H$$

- Αναερόβια Υδρόλυση

$$r_{HYD,anaer} = -k_H \cdot \eta_{Fe} \cdot \frac{K_{H,O}}{K_{H,O} + S_O} \cdot \frac{K_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{\frac{X_{ads}}{X_H}}{K_X + \frac{X_{ads}}{X_H}} \cdot X_H$$

Όπου:

- r_{ads} = Ρυθμός προσρόφησης
- $r_{HYD,aer}$ = Ρυθμός αερόβιας υδρόλυσης
- $r_{HYD,anox}$ = Ρυθμός ανοξικής υδρόλυσης
- $r_{HYD,anaer}$ = Ρυθμός αναερόβιας υδρόλυσης
- X_S = Αργά βιοδιασπάσιμο σωματιδιακό COD
- X_H = Συγκέντρωση ετεροτροφικής βιομάζας
- X_{ads} = Συγκέντρωση προσροφημένου COD
- S_O = Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου
- k_{ads} = Μέγιστος ρυθμός προσρόφησης
- k_H = Μέγιστος ρυθμός υδρόλυσης
- $K_{H,O}, K_{NO}, K_X$ = Συντελεστές ημικορεσμού
- η_{NO}, η_{Fe} = Διορθωτικοί συντελεστές

Πίνακας 2.7 Σταθερές και οι τιμές τους όπως υπολογίστηκαν κατά την εφαρμογή του μοντέλου (Liu et al., 2011).

K_S	Substrate affinity constant of X_{HI}	12.7	g COD/m ³	b
$K_{A,O}$	DO affinity constant of X_A	0.40	g COD/m ³	a
$K_{H,O}$	DO affinity constant of X_{HI}	0.20	g COD/m ³	a
K_{NO}	Biomass S_{NO} affinity constant	0.50	g N/m ³	a
$K_{H,NH}$	Ammonia affinity constant of X_{HI}	0.01	g N/m ³	c
$K_{A,NH}$	Ammonia affinity constant of X_A	1.0	g N/m ³	c
b_A	Decay rate coefficient of X_A	0.006	h ⁻¹	c
b_{HI}	Decay rate coefficient of X_{HI}	0.026	h ⁻¹	a
η_{NO}	Anoxic reduction factor	0.6	-	c
η_{Fe}	Anaerobic reduction factor	0.1	-	c
k_H	Maximum hydrolysis rate	1.14	h ⁻¹	b
K_X	Hydrolysis affinity constant	0.57	g COD/g COD	b
k_{ads}	Maximum adsorption rate	13.5	h ⁻¹	b

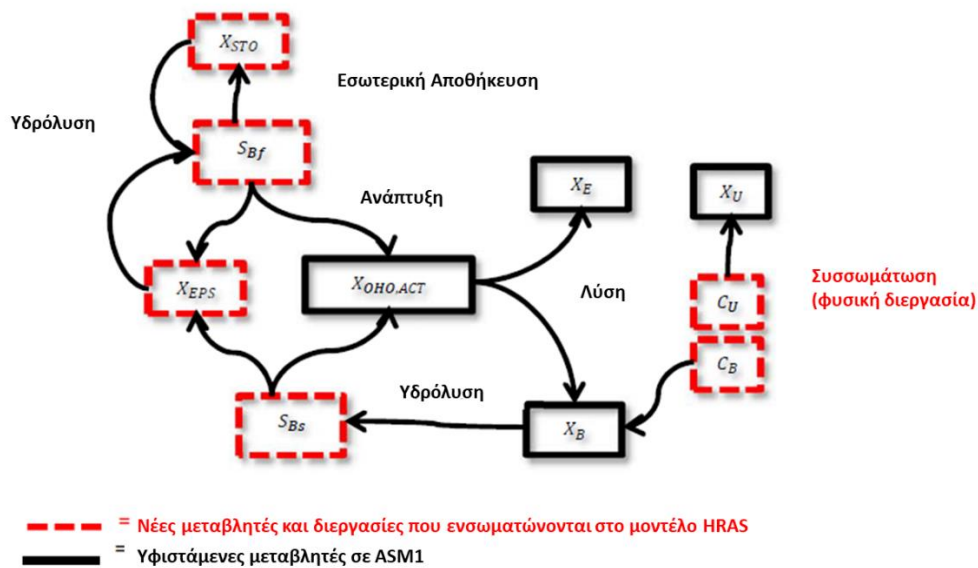
^a Henze et al. (1987).
^b This study.
^c Henze et al. (2000).
^d Karahan et al. (2006).

Οι προβλέψεις του μοντέλου συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα εκροής συστήματος CAR εργαστηριακής κλίμακας με ιλύ από την εγκατάσταση Wangxiaoying WWTP, Hefei, Κίνα. Το σύστημα είχε HRT 30 min, SRT 15 μέρες και MLSS 6000 mg/l. Υπήρχε συμφωνία σε μεγάλο βαθμό μεταξύ πειραματικών αποτελεσμάτων και προβλέψεων του μοντέλου.

Nogaj et al. (2013)

Οι Nogaj et al. (2013) προκειμένου να προσομοιώσουν μαθηματικά τα συστήματα υψηλής φόρτισης ανέπτυξαν ένα μοντέλο βασισμένο στο κλασικό μοντέλο προσομοίωσης ASM 1 με τροποποιήσεις που αφορούν τον ιδιαίτερο τρόπο λειτουργίας αυτών των συστημάτων. Το μοντέλο αυτό εξετάζει λεπτομερώς και περιγράφει μαθηματικά τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα υψηλής φόρτισης. Εισάγονται λοιπόν νέες μεταβλητές στο ASM1, που αφορούν την κλασματοποίηση του COD σε γρήγορα και αργά βιοδιασπάσιμο διαλυτό COD, βιοδιασπάσιμο και μη κολλοειδές COD, συγκέντρωση εξωκυτταρικών πολυμερών, αλλά και εσωτερικών πολυμερικών προϊόντων αποθήκευσης.

Μιας και η συγκεκριμένη διπλωματική εστιάζει στη διεργασία βιοπροσρόφησης, ενώ το μοντέλο περιγράφει συνολικά τη λειτουργία ενός HRAS συστήματος, θα παρουσιαστεί μόνο συνοπτικά και θα δοθεί έμφαση στις πτυχές που αφορούν τη βιοπροσρόφηση και την υδρόλυση προσροφημένης ύλης.



Σχήμα 2.29 Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου των Nogaj et al. (2013).

- $X_{OHO,act}$ = Συγκέντρωση ενεργής ετεροτροφικής βιομάζας
 X_B = Σωματιδιακό βιοδιασπάσιμο COD
 X_U = Σωματιδιακό μη βιοδιασπάσιμο COD
 X_E = Σωματιδιακά μη βιοδιασπάσιμα προϊόντα ενδογενούς αναπνοής
 X_{STO} = Προϊόντα εσωτερικής αποθήκευσης
 S_{Bf} = Γρήγορα βιοδιασπάσιμο διαλυτό COD
 S_{Bs} = Αργά βιοδιασπάσιμο διαλυτό COD
 X_{EPS} = Εξωκυτταρικά πολυμερή
 C_B = Βιοδιασπάσιμο κολλοειδές COD
 C_U = Μη βιοδιασπάσιμο κολλοειδές COD

Στο συγκεκριμένο μοντέλο το κολλοειδές κλάσμα του COD προσροφάται στη βιομάζα και στη συνέχεια είτε υδρολύεται (αν είναι βιοδιασπάσιμο) είτε παραμένει ως αδρανής προσροφημένη ύλη. Η διεργασία της βιοπροσρόφησης εμφανίζεται στο μοντέλο ως βιοκροκίδωση (συσσωμάτωση) κολλοειδούς βιοδιασπάσιμης ουσίας (C_B), με ρυθμό (r_{ads}):

$$r_{ads} = q_{ads} \cdot C_B \cdot (X_{OHO,act} + X_{ANO}) \cdot \left(\frac{K_{SL}}{K_{SL} + \frac{C_B}{X_{OHO,Act} + X_{ANO}}} \right) \left(\frac{X_{EPS}}{K_{EPS} + X_{EPS}} \right)$$

όπου:

$$q_{ads} = \text{Κινητική σταθερά ρυθμού προσρόφησης (d}^{-1}\text{)}$$

X_{ANO} = Συγκέντρωση αυτοτροφικής βιομάζας (gCOD/m³)

K_{SL} = Σταθερά ημικορεσμού για τον περιορισμό της επιφάνειας προσρόφησης (αδιάστατο)

K_{EPS} = Σταθερά ημικορεσμού για τη συγκέντρωση EPS (gX_{EPS}/m³)

Εισάγεται λοιπόν μια **κινητική πρώτης τάξης** ως προς τη συγκέντρωση προσροφήματος (το οποίο θεωρείται εδώ ως το κολλοειδές βιοδιασπάσιμο COD). Ο ρυθμός εξαρτάται όχι μόνο από τη συγκέντρωση του προσροφήματος και της προσροφητικής ουσίας (βιομάζα, ετεροτροφική και αυτοτροφική), αλλά και από τη διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης και τη συγκέντρωση των EPS.

Το q_{ads} είναι μια κινητική σταθερά που εκφράζει την ταχύτητα της προσρόφησης. Ο συντελεστής K_{SL} εκφράζει τον περιορισμό της επιφάνειας προσρόφησης, δηλαδή την ύπαρξη ή μη κενών θέσεων για τη προσκόλληση σωματιδιακού COD στη βιοκροκίδα. Ο παράγοντας $\frac{K_{SL}}{K_{SL} + \frac{C_B}{X_{OHO,Act} + X_{ANO}}}$ μεταβάλλεται με τη φόρτιση ($\frac{C_B}{X_{OHO,Act} + X_{ANO}}$) και συγκεκριμένα όταν η φόρτιση μειώνεται, αυξάνεται αφού αυξάνονται οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, ενώ όταν η φόρτιση αυξάνεται, ο όρος αυτός μειώνεται καθώς μειώνονται οι θέσεις προσρόφησης. Ο παράγοντας $\frac{X_{EPS}}{K_{EPS} + X_{EPS}}$ εκφράζει τη σχέση της συγκέντρωσης των EPS με το ρυθμό προσρόφησης, ο οποίος αυξάνεται όταν αυξάνονται τα EPS. Οι τιμές των σταθερών υπολογίστηκαν κατά την εφαρμογή του μοντέλου ως $q_{ads} = 0.08 \text{ d}^{-1}$, $K_{SL} = 0.002$ (αδιάστατο) και $K_{EPS} = 100 \text{ gX}_{EPS} \cdot \text{m}^3$.

Σημειώνεται ότι, ενώ στην αρχική θεώρηση πέρα από το κολλοειδές βιοδιασπάσιμο COD (C_B) υπάρχει και το κολλοειδές μη βιοδιασπάσιμο COD (C_U), το τελευταίο τελικά δε συμπεριλαμβάνεται στο μοντέλο. Θεωρείται ότι το C_U δε συμμετέχει σε καμία διεργασία του Α ή Β-σταδίου κι επομένως, η εισερχόμενη συγκέντρωση του στο Α-στάδιο θεωρείται αμετάβλητη και ίση με την εξερχόμενη στο Β-στάδιο. Όμως αυτή η θεώρηση θα μπορούσε να οδηγήσει σε υποτίμηση της συγκέντρωσης εισόδου του C_U (αφού μετράται στην έξοδο) καθώς και τα αδρανή κλάσματα του COD προσροφούνται στη βιομάζα. Γι' αυτό το μοντέλο προς το παρόν δεν το συμπεριλαμβάνει.

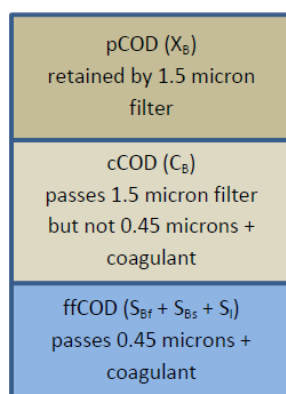
Όπως αναφέρεται και στο κλασικό μοντέλο της IWA, το ASM 1, αφού προσροφηθεί το κολλοειδές COD υδρόλυεται με τον εξής ρυθμό υδρόλυσης:

$$r_{HYD} = q_{XB,HYD} \cdot \frac{X_B}{K_{B,HYD} + \frac{X_B}{X_{OHO,Act}}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O,OHO} + S_{O_2}} + \eta_{HYD} \cdot \frac{K_{O,OHO}}{K_{O,OHO} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \cdot X_{OHO}$$

Η υδρόλυση των παγιδευμένων οργανικών μοντελοποιείται σαν μια μη γραμμική εξίσωση που περιλαμβάνει δύο όρους. Ο πρώτος είναι η σταθερά υδρόλυσης σωματιδιακού βιοδιασπάσιμου $q_{XB,HYD}$ πολλαπλασιασμένη με τους όρους που συνυπολογίζουν τη συγκέντρωση COD και τη συγκέντρωση οξυγόνου. Ο δεύτερος αποτελεί μια διόρθωση της ταχύτητας του ρυθμού υδρόλυσης σε περίπτωση που υφίστανται ανοξικές συνθήκες μέσω του διορθωτικού συντελεστή η_{HYD} .

Είναι σημαντικό να αναφερθεί η μέθοδος κλασματοποίησης στη συγκεκριμένη μελέτη, δηλαδή ποια κλάσματα μεγέθους σωματιδίων του εισερχόμενου COD αντιστοιχούν στις μεταβλητές του μοντέλου. Ως σωματιδιακό βιοδιασπάσιμο κλάσμα (X_B) θεωρείται το

τμήμα του COD που συγκρατείται από φίλτρο μεγέθους πόρων 1.5 μm . Ως κολλοειδές βιοδιασπάσιμο COD (C_B) θεωρείται το κλάσμα που διέρχεται από τα 1.5 μm αλλά συγκρατείται από μεμβράνη 0.45 μm . Τέλος, διαλυτό COD ή πραγματικά διαλυτό COD θεωρείται το κλάσμα που διέρχεται από τα 0.45 μm μετά από χημική κροκίδωση και συμπεριλαμβάνει τις μεταβλητές που αντιστοιχούν στο γρήγορα βιοδιασπάσιμο (S_{Bf}), το αργά βιοδιασπάσιμο (S_{Bs}) και το αδρανές διαλυτό (S_i) COD.



Σχήμα 2.30 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου κλασματοποίησης των Nogaj et al. (2013)

Η υπόθεση της μη στιγμιαίας προσρόφησης βασίστηκε σε μελέτες των Jimenez et al. (2002, 2013) που πραγματοποιήθηκαν σε πιλοτικά συστήματα υψηλής φόρτισης και παρήγαγαν σχετικά αποτελέσματα. Στο μοντέλο επίσης ενσωματώθηκαν στοιχεία για την παραγωγή EPS από τη βιομάζα (Laspidou et al., 2002a) και για την επίδραση των EPS στη βιοπροσρόφηση (Jimenez et al., 2002, 2013).

Για το καλιμπράρισμα του παραπάνω μοντέλου οι (Nogaj, 2015) διεξήγαγαν δυναμικές προσομοιώσεις χρησιμοποιώντας αποτελέσματα του πιλοτικού πειράματος προσομοίωσης Α-σταδίου του (Jimenez, 2002) (μη δημοσιευμένα δεδομένα) ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης του διαλυτού βιοδιασπάσιμου κλάσματος (S_B), του κολλοειδούς COD, και του ρυθμού παραγωγής των EPS. Για την επιβεβαίωση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα μίας πιλοτικής μονάδας στο Hampton Roads Sanitation District, Virginia (Miller M., et al., 2013), από την οποία εβδομαδιαίες μέσες τιμές της εισόδου σε διαλυτό βιοδιασπάσιμο COD χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου στο μοντέλο.

2.5.2 Εξισώσεις συνθηκών ισορροπίας βιοπροσρόφησης

Liu et al. (2009)

Οι Liu et al. (2009) εφάρμοσαν τόσο το **μοντέλο Freudlich** όσο και **Langmuir** για να περιγράψουν την προσρόφηση COD σε ιλύ από πιλοτικό σύστημα επαφής-προσρόφησης-αναγέννησης ιλύος (Contact-Adsorption-Regeneration, CAR). Στη συγκεκριμένη μελέτη

θεωρείται πως η προσρόφηση ολοκληρώνεται στα πρώτα 15 λεπτά της επαφής λυμάτων – υλίου και στη συνέχεια επικρατούν συνθήκες ισορροπίας. Για την κατάστρωση των διαγραμμάτων στην ισορροπία χρησιμοποιήθηκαν οι γραμμικές μορφές των εξισώσεων Langmuir και Freundlich, ως εξής:

- Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

- Freundlich

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

Όπου:

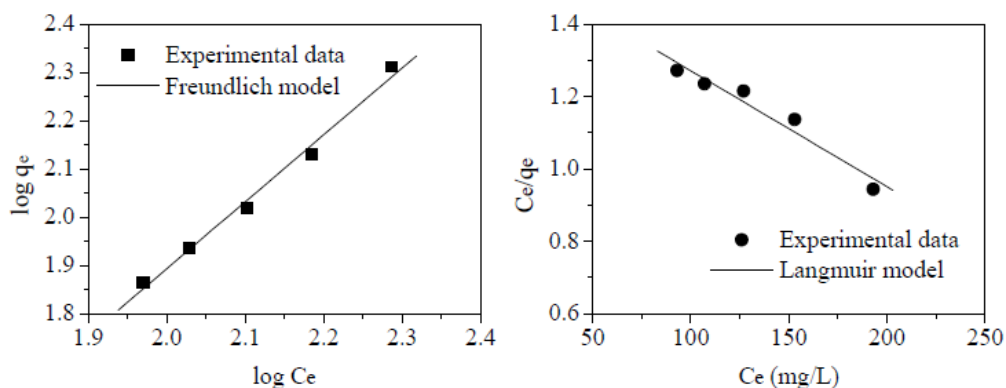
C_e = συγκέντρωση COD στην ισορροπία (mg/L)

q_e = μάζα COD που απομακρύνεται ανά γραμμάριο στερεών (mgCOD/gTSS)

q_m, b = σταθερές της εξίσωσης Langmuir

K_F, n = σταθερές της εξίσωσης Freundlich

Και οι δύο εξισώσεις είχαν καλή εφαρμογή με τα πειραματικά αποτελέσματα:



Σχήμα 2.31 Γραμμικοποιημένες ισόθερμες με τα μοντέλα Freundlich και Langmuir πάνω στα πειραματικά αποτελέσματα των Liu et al. (2009)

Οι παράμετροι υπολογίστηκαν κατά την εφαρμογή του μοντέλου και φαίνονται στον Πίνακα 2.8.

Πίνακας 2.8 Σταθερές και οι τιμές τους όπως υπολογίστηκαν κατά την εφαρμογή του μοντέλου (Liu et al., 2009).

Model	Freundlich model			Langmuir model		
Parameters	K_F	$1/n$	R^2	$b/L \cdot g^{-1}$	$q_m (g \cdot g^{-1})$	R^2
Values	0.1315	1.3872	0.9886	0.0022	0.7209	0.9534

Crombie-Quilty και McLoughlin (1983)

Μια από τις πρώτες προσπάθειες μαθηματικής περιγραφής της ισορροπίας προσρόφησης συγκεκριμένα με ενεργό ιλύ έγινε από τους Crombie-Quilty και McLoughlin (1983). Μελέτησαν τη ρόφηση μιας πρωτεΐνης, της αλβουμίνης ορού βοοειδούς (BSA), σε εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ (πειράματα batch υπό αερισμό διάρκειας 23 h) και κατέληξαν πως μια **τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Freundlich** οδηγούσε σε καλύτερες προβλέψεις απ' ότι οι κλασσικές εξισώσεις Freundlich ή Langmuir. Το μοντέλο αυτό το ονόμασαν εξίσωση προσρόφησης ενεργού ιλύος (ASAE – Activated Sludge Adsorption Equation).

Το μοντέλο ASAE έχει τη μορφή:

$$m = k \cdot \left(\frac{C}{b}\right)^{\frac{1}{n}}$$

Όπου:

m = η ανηγμένη ποσότητα προσροφημένης ύλης
(g οργανικών/g ιλύος)

C = Η συγκέντρωση μη προσροφημένων
οργανικών στο υγρό (g/l)

b = Συγκέντρωση προσροφητικού (ιλύος) (g/l)

k, n = Σταθερές

Η εξίσωση γραμμικοποιείται ως εξής:

$$\log m = \frac{1}{n} \log \left(\frac{C}{b}\right) + \log k$$

Καταστρώνοντας διάγραμμα με άξονες $\log m$ και C/b προκύπτει ευθεία γραμμή (εάν τα πειραματικά δεδομένα συμφωνούν με το μοντέλο) και οι σταθερές $1/n$ και k μπορούν να εξαχθούν από την κλίση της ευθείας και το σημείο τομής με την τετμημένη αντίστοιχα.

Στα πειράματα των Crombie και McLoughlin, με προσρόφημα το BSA, οι τιμές των σταθερών προέκυψαν ως εξής:

$$\frac{1}{n} = 0.5 \pm 0.14$$

$$k = 0.2 \pm 0.03$$

Το μοντέλο είχε ακρίβεια από $R^2=0.87$ ως $R^2=0.999$, ανάλογα με τις συνθήκες των πειραμάτων. Έκτοτε κι άλλοι ερευνητές επιχείρησαν να εφαρμόσουν το μοντέλο ASAE (Banerji et al., 1968b, Guellil et al., 2001) με μικτά αποτελέσματα.

Mikkelsen και Keiding (1999)

Οι Mikkelsen και Keiding (1999), θεώρησαν την ενεργό ιλύ ως ένα κροκιδωμένο αιώρημα και τη βιοκροκίδωση ως ένα φαινόμενο συμπύκνωσης. Αφού το σύστημα είναι κροκιδωμένο, η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη (στην οποία ξεκινά η κροκίδωση) και υπάρχει ισορροπία μεταξύ της κροκιδωμένης και διεσπαρμένης φάσης. Χρησιμοποιώντας αυτή την αναλογία συμπύκνωσης/αυτό-κροκίδωσης διατύπωσαν ότι μια βιοκροκίδα που περιέχει βακτήρια, αποικίες και προσροφημένη ύλη μπορεί να θεωρηθεί ως ένα φαινόμενο πολυμοριακής προσρόφησης και έτσι ανέπτυξαν το μοντέλο ισορροπίας τους.

Παρ' όλα αυτά, υποστήριξαν πως η παραδοχή του μοντέλου BET πολυμοριακής προσρόφησης, που θεωρεί δύο ενέργειες προσρόφησης οι οποίες αντιστοιχούν στην πρώτη και στις επόμενες στιβάδες προσρόφησης δεν είναι δόκιμη για ένα ετερογενές πολυσυστατικό σύστημα όπως το ανάμικτο υγρό. Αναμένονται αντίθετα πολλαπλές ενέργειες προσρόφησης για κάθε στιβάδα. Έτσι θεώρησαν μια μέση ενέργεια προσρόφησης ως προσέγγιση, και έκαναν χρήση του μοντέλου Langmuir.

Επίσης θεώρησαν ότι οι κροκίδες δεν μπορούν να μεγαλώνουν απεριόριστα, όσο προσροφούν υλικό, επομένως υπάρχει ένα κρίσιμο (μέγιστο) επίπεδο προσρόφησης (ή μεγέθους κροκίδας). Έτσι κατέληξαν σε ένα **τροποποιημένο μοντέλο Langmuir** πολυμοριακής προσρόφησης, με τις διακριτές διαφορές ότι η προσρόφηση – εκρόφηση εξαρτάται από (i) την ύπαρξη μιας μέσης ενέργειας προσρόφησης και (ii) ένα κρίσιμο επίπεδο προσρόφησης (πολυμοριακής). Με βάση αυτές τις παραδοχές οι ερευνητές δοκίμασαν την ισόθερμη Langmuir για να περιγράψουν την ισορροπία της μερικής αποκροκίδωσης.

Για συγκεντρώσεις άνω της κρίσιμης συγκέντρωσης αυτό-κροκίδωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι ο αριθμός των κροκίδων (n_f) είναι κατά προσέγγιση σταθερός, έτσι ώστε όταν νέα πρωτογενή σωματίδια προστίθενται στο σύστημα δεν αναπτύσσονται νέες κροκίδες, αλλά οι ήδη υπάρχουσες μεγαλώνουν σε μέγεθος. Επίσης μπορεί να θεωρηθεί ότι οι κροκίδες αποτελούνται από πολυμοριακές στιβάδες προσροφημένων πρωτογενών σωματιδίων, έτσι ώστε η μάζα των κροκίδων μπορεί να αντιπροσωπεύεται από τη συγκέντρωση των προσροφημένων πρωτογενών σωματιδίων.

Ο ολικός αριθμός πρωτογενών σωματιδίων (n_T) θα πρέπει να είναι ίσος με το σύνολο των προσροφημένων (n_a) και διεσπαρμένων πρωτογενών σωματιδίων (n_d) :

$$n_T = n_a + n_d \quad (2.1)$$

C_a θα είναι ο αριθμός των προσροφημένων πρωτογενών σωματιδίων (n_a) δια τον αριθμό των κροκίδων (n_f) :

$$C_a = \frac{n_a}{n_f} \quad (2.2)$$

Συνδυάζοντας την (2.1) και (2.2) παίρνουμε:

$$C_a = \frac{n_T - n_d}{n_f} \quad (2.3)$$

Εισάγοντας την (2.3) στην κλασσική εξίσωση Langmuir:

$$C_a = \frac{C_m \cdot K \cdot n_d}{1 + K \cdot n_d} \quad (2.4)$$

Όπου: C_m : η σταθερά κορεσμού των προσροφημένων σωματιδίων ανά κροκίδα
 K : η σταθερά ισορροπίας

Από τις (2.3) και (2.4) έχουμε:

$$\frac{n_T - n_d}{n_f} = \frac{C_m \cdot K \cdot n_d}{1 + K \cdot n_d} \quad (2.5)$$

Η οποία γίνεται:

$$n_T = n_d + \frac{C_m \cdot n_f \cdot K \cdot n_d}{1 + K \cdot n_d} \quad (2.6)$$

Όμοια με την κλασσική ισόθερμη Langmuir, η σχέση αυτή μπορεί να γραμμικοποιηθεί ως εξής:

$$\frac{1}{n_T - n_d} = \frac{1}{C_m \cdot n_f} + \frac{1}{C_m \cdot n_f \cdot K \cdot n_d} \quad (2.7)$$

Έτσι τα $C_m \cdot n_f$ και K μπορούν να ληφθούν από ένα διάγραμμα με άξονες $1/(n_T - n_d)$ και $1/n_d$.

Σημειώνεται ότι σε αυτό το μοντέλο μεταβολές του C_m ή του n_f δεν επηρεάζουν την ισορροπία εφόσον το γινόμενο τους είναι σταθερό, πχ. δεν κάνει διαφορά αν υπάρχουν πολλές μικρές κροκίδες ή λίγες μεγάλες στο σύστημα, αφού μόνο ο συνολικός αριθμός των πρωτογενών σωματιδίων σε όλες τις κροκίδες μετράει. Αυτό μπορεί να εκφραστεί σε όρους ενός μέγιστου αριθμού προσροφημένων πρωτογενών σωματιδίων, $n_{a,max} = C_m \cdot n_f$.

Για να μπορέσουν να εφαρμόσουν το συγκεκριμένο μοντέλο οι ερευνητές μετέτρεψαν τα δεδομένα συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών (TSS) σε μονάδες θολότητας (FTU) ώστε να υπολογίσουν το n_T . Το συγκεκριμένο μοντέλο προέβλεψε με ακρίβεια ($R^2=0.994$ και $R^2=0.997$) τα πειραματικά αποτελέσματα των ερευνητών.

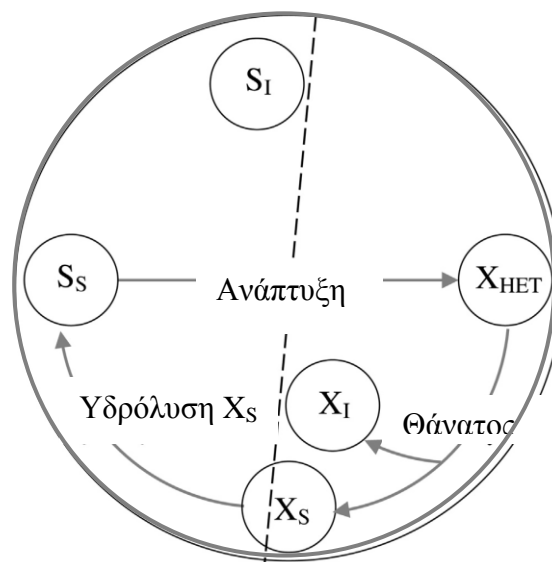
Smitshuijzen et al. (2016)

Οι Smitshuijzen et al. (2016) ανέπτυξαν ένα απλό μοντέλο για να περιγράψουν τη λειτουργία αερόβιου συστήματος υψηλής φόρτισης, βασισμένο στο μοντέλο ASM1. Το

μοντέλο συμπεριλαμβάνει την επίδραση της προσρόφησης στην απομάκρυνση οργανικού υλικού με μια απλή προσέγγιση, θεωρώντας την **προσρόφηση στιγμιαία** διεργασία, εφόσον ολοκληρώνεται μέσα με μερικά λεπτά. Δεν εισάγεται λοιπόν κάποια κινητική για τη βιοπροσρόφηση, θεωρείται όμως ότι ένα (σταθερό) τμήμα του αργά βιοδιασπάσιμου COD (X_S) που εισέρχεται με τα λύματα απομακρύνεται έτσι στο Α-στάδιο. Το τμήμα αυτό περιλαμβάνει την απομάκρυνση X_S (i) μέσω προσρόφησης στο Α-στάδιο και (ii) μέσω καθίζησης στη δεξαμενή καθίζησης που ακολουθεί του Α-σταδίου. Ένας συντελεστής f χρησιμοποιείται για να περιγράψει αυτό το τμήμα, δηλαδή το κλάσμα του X_S που απομακρύνεται στο Α-Στάδιο.

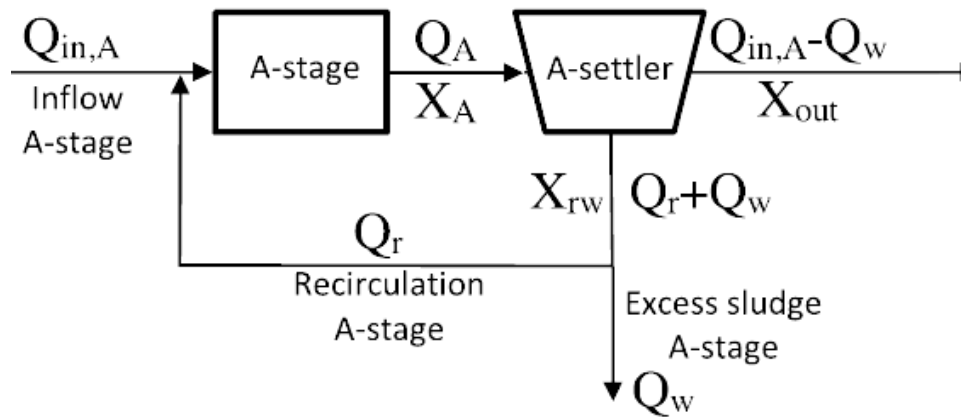
Το πλεονέκτημα της προσέγγισης αυτής είναι ότι ο συντελεστής αυτός μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από τα δεδομένα της εκάστοτε εγκατάστασης. Το μειονέκτημα είναι ότι η επίδραση 2 διαφορετικών διεργασιών (προσρόφησης και καθίζησης) στην απομάκρυνση COD αντιπροσωπεύεται από μία μόνο παράμετρο. Το μοντέλο χαρακτηρίζεται από την απλότητά του ως προς την προσέγγιση της προσρόφησης, καθώς δεν εμπλέκεται ο μηχανισμός της διεργασίας, επομένως δεν απαιτείται η προσθήκη και ο υπολογισμός διάφορων (συχνά άγνωστων) παραμέτρων που την επηρεάζουν.

Στο Σχήμα 2.32 περιγράφονται οι διεργασίες μετατροπής των μεταβλητών κατάστασης του μοντέλου, δηλαδή των διάφορων οργανικών συστατικών του ανάμικτου υγρού. Η διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα διαχωρίζει το διαλυτό και σωματιδιακό COD. Στο σωματιδιακό COD συμπεριλαμβάνονται τα ετεροτροφικά βακτήρια (X_{HET}), τα αδρανή σωματιδιακά οργανικά (X_I) και ένα κλάσμα του X_S . Τέμνει το X_S , καθώς το αργά βιοδιασπάσιμο COD είναι ενδεχομένως μερικώς διαλυτό. Στο διαλυτό COD συμπεριλαμβάνονται τα διαλυτά οργανικά (S_S), τα αδρανή διαλυτά οργανικά (S_I) και τμήμα του X_S .



Σχήμα 2.32 Διεργασίες μετατροπής των οργανικών στο μοντέλο των Smitshuijzen et al. (2016), που αντιπροσωπεύονται από τις εξής μεταβλητές κατάστασης: X_S (Αργά βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη), X_I (Σωματιδιακή αδρανής οργανική ύλη), S_S (Διαλυτή βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη), S_I (Διαλυτή αδρανής οργανική ύλη), X_{HET} (Ετεροτροφικά βακτήρια).

Η διεργασία που μοντελοποιήθηκε ήταν το Α-στάδιο ενός συστήματος ΑΒ και το σχεδιάγραμμα φαίνεται στο Σχήμα 2.33.



Σχήμα 2.33 Α – Στάδιο της διεργασίας 2 σταδίων (ΑΒ).

Όπου:

$Q_{in,A}$: Ογκομετρική παροχή εισόδου στο Α – Στάδιο

Q_w : Ογκομετρική παροχή περίσσειας ιλύος

Q_r : Ογκομετρική παροχή ανακυκλοφορίας

$Q_A = Q_{in,A} + Q_r$

X_A : Συγκέντρωση στερεών στον αντιδραστήρα ($X_A = X_{HET} + X_S + X_I$)

X_{rw} : Συγκέντρωση στερεών στην έξοδο της καθίζησης

X_{out} : Συγκέντρωση στερεών στην εκροή

V_A : Όγκος βιοαντιδραστήρα

Οι βασικές εξισώσεις του μοντέλου παρουσιάζονται παρακάτω:

- Χρόνος παραμονής στερεών (SRT)

$$SRT = \frac{X_A V_A}{Q_w X_{rw} + (Q_A - Q_w - Q_r) X_{out}} \quad (2.8.)$$

- Συγκέντρωση στερεών στο ρεύμα εξόδου της καθίζησης

$$X_{rw} = \frac{Q_A X_A f}{Q_r + Q_w} \quad (2.9.)$$

- ο Συγκέντρωση στερεών στην εκροή

$$X_{out} = \frac{Q_A X_A (1 - f)}{Q_A - Q_w - Q_r} \quad (2.10.)$$

- ο Κλάσμα αργά βιοδιασπάσιμου COD που απομακρύνεται στην καθίζηση, λόγω προσρόφησης στις βιοκροκίδες και απόδοσης της καθίζησης (Συντελεστής f)

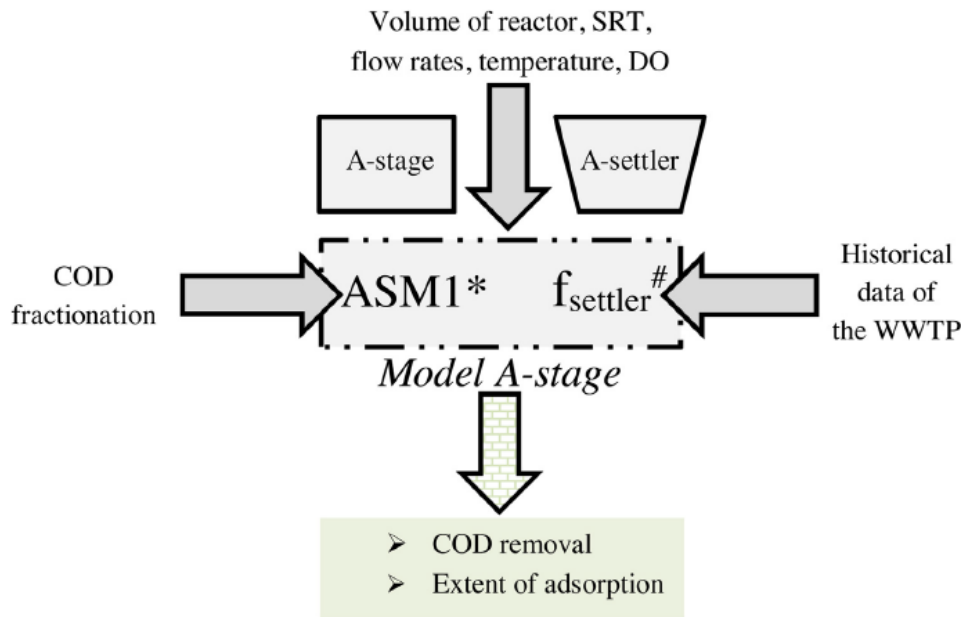
$$f = 1 - \frac{X_{out} (Q_{in,A} - Q_w)}{Q_A X_A} \quad (2.11.)$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (2.9.) και (2.10.) στην (2.8.) προκύπτει η εξίσωση (2.12.).

$$Q_w = Q_r / \left[\frac{f}{(f - 1) + \frac{V_A}{SRT (Q_r + Q_{in,A})} - 1} \right] \quad (2.12.)$$

Το πλεονέκτημά της (2.12.) είναι ότι συσχετίζει την παροχή της περίσσειας υλός με παραμέτρους του συστήματος εύκολα υπολογίσιμες (χρόνος παραμονής στερεών, παροχή εισόδου και ανακυκλοφορίας, όγκος αντιδραστήρα) καθώς και με το συντελεστή f ο οποίος λαμβάνεται σταθερός. Δεν απαιτούνται λοιπόν άλλα ειδικά στοιχεία για την περιγραφή της διεργασίας προσρόφησης (πχ. συγκέντρωση κολλοειδούς COD, συγκέντρωση εξωκυτταρικών πολυμερών κ.ά.).

Το μοντέλο κάνει την παραδοχή ότι η αργά βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη είναι κατά 40% διαλυτή και 60% σωματιδιακή, ενώ κολλοειδές COD δεν έχει εισαχθεί ως ξεχωριστή μεταβλητή χάριν απλότητας. Τόσο ένα μεγάλο ποσοστό του X_s (ανεξάρτητα αν είναι διαλυτό ή σωματιδιακό) όσο και του X_i θεωρείται ότι προσροφώνται στο Α-στάδιο. Το X_s επίσης υδρολύεται προς σχηματισμό S_s . Όπως και στο μοντέλο ASM1, το S_s χρησιμοποιείται από τη βιομάζα ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη, και η βιοαποδόμηση X_{HET} παράγει X_s και X_i . Η αποθήκευση COD και η διαφορά στις ταχύτητες βιοδιάσπασης διαλυτού COD δεν έχουν ληφθεί υπόψη. Εφόσον ένα σταθερό ποσοστό COD προσροφάται στο Α-στάδιο κι έπειτα διαχωρίζεται στη δεξαμενή καθίζησης, δεν είχε τόση σημασία η ακριβής σύσταση του σωματιδιακού COD. Τέλος, θεωρείται ότι δεν υπάρχει βιολογική δραστηριότητα στη δεξαμενή καθίζησης, και η νιτροποίηση θεωρείται ελάχιστη στο Α-στάδιο.



Σχήμα 2.34 Σχεδιάγραμμα της διαδικασίας μοντελοποίησης (τα γκρι βέλη υποδεικνύουν τα δεδομένα που εισάγονται και το κάτω βέλος τα αποτελέσματα του μοντέλου). (Smitshuijzen et al., 2016).

Οι ερευνητές εφάρμοσαν το μοντέλο χρησιμοποιώντας δεδομένα από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων στην Ολλανδία (Dokhaven, Rotterdam). Εισήγαγαν στο μοντέλο στοιχεία όπως τα SRT, ογκομετρικές παροχές εισόδου και εξόδου, συγκεντρώσεις στερεών καθώς και κάποιες παραδοχές για την κλασματοποίηση του COD. Οι παραδοχές αυτές είναι οι εξής:

- Η αργά βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη είναι κατά 60% σωματιδιακό COD και κατά 40% διαλυτό COD
- Το 80% των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) είναι πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS)
- Το 75% των VSS αποτελείται από COD
- Από τα εισερχόμενα VSS, τα 2/8 είναι ετεροτροφικά βακτήρια, τα 3/8 αδρανή σωματίδια, και τα υπόλοιπα 3/8 είναι αργά βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη
- Το COD της εκροής είναι στο σύνολό του αδρανές διαλυτό COD
- Κάποιες επιπλέον παραδοχές για την εκροή του Β-σταδίου που ανακυκλοφορείται στο Α-στάδιο

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.9. όλες οι συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων στο μοντέλο εκφράζονται σε όρους COD (g_{COD}/m^3).

Η παράμετρος f υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση (4) με δεδομένα από την ΕΕΛ. Η τιμή της παραμέτρου παρέμεινε σχετικά σταθερή όλο το χρόνο με κάποια μικρή διακύμανση μεταξύ χειμώνα (0.983) και καλοκαιριού (0.985), αλλά στο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε ένας μέσος όρος για όλο το χρόνο. Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στο Α-στάδιο θεωρήθηκε κατά μέσο όρο 0.5 mg/l.

Πίνακας 2.9 Συγκεντρώσεις εισόδου (μέσοι όροι υπολογισμένοι από στοιχεία της ΕΕΛ) και σχέσεις υπολογισμού των μεταβλητών κατάστασης του μοντέλου με χρήση αυτών των συγκεντρώσεων.

Variable	Sewage + Sidestream		Recirculation (from B-stage)		Inflow A-stage	
	Value(gN/m ³)	Calculation	Value(gN/m ³)	Calculation	Value(gN/m ³)	Calculation
S _{NH4+}	22	Assumed ^a	0		15	$Q_{in} \times S_{NH4,in} / (Q_{in} + Q_{recirc})$
S _{NO2-}	0.7	1 × Influent NO _x	0		0.5	$Q_{in} \times S_{NO2,in} / (Q_{in} + Q_{recirc})$
S _{NO2}	0		12	1 × Effluent NO _x	4.5	$Q_{recirc} \times S_{NO2,recirc} / (Q_{in} + Q_{recirc})$
	(gCOD/m ³)		(gCOD/m ³)		(gCOD/m ³)	
X _S	120	$(3/8 \times \text{Influent VSS}/0.75)/0.6$	0		75	$Q_{in} \times X_{S,in} / (Q_{in} + Q_{recirc})$
X _{HET}	48	$1/4 \times \text{Influent VSS}/0.75$	0		31	$Q_{in} \times X_{HET,in} / (Q_{in} + Q_{recirc})$
X _I	72	$3/8 \times \text{Influent VSS}/0.75$	8	1 × Effluent VSS/0.75	46	$(Q_{in} \times X_{S,in} + Q_{recirc} \times X_{S,recirc}) / (Q_{in} + Q_{recirc})$
S _I	33	1 × Effluent COD	33	1 × Effluent COD	33	$(Q_{in} + Q_{recirc}) \times S_{I,in} / (Q_{in} + Q_{recirc})$
S _S	122	Influent COD – S _I – X _S – X _{HET} – X _I	0		77	$Q_{in} \times S_{S,in} / (Q_{in} + Q_{recirc})$
Total COD	395		41		262	

^a Assumed to fit the measured ammonium concentration in the effluent.

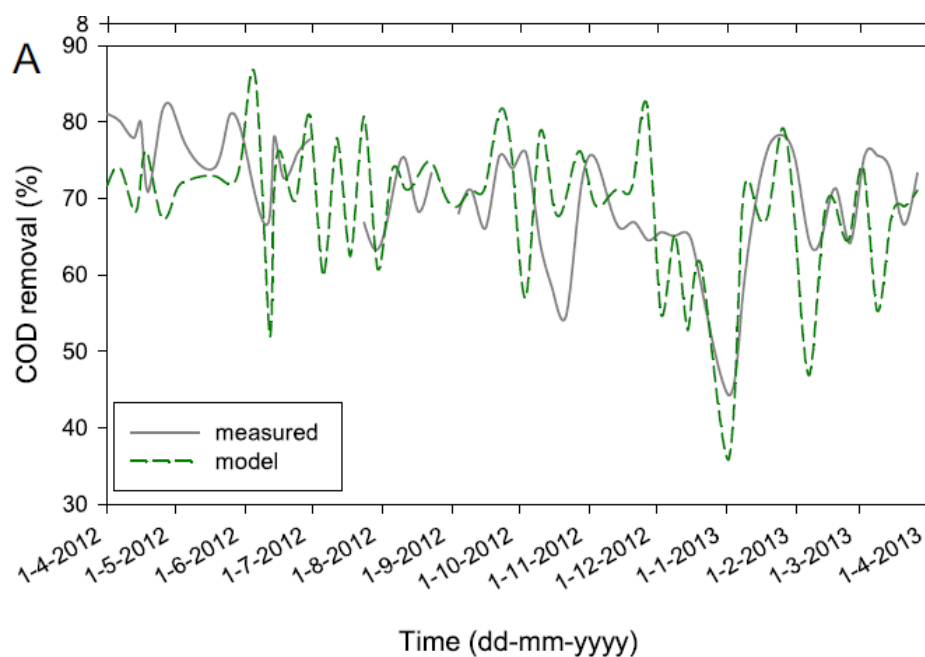
Πίνακας 2.10 Τιμές των παραμέτρων που εισήχθησαν στο μοντέλο των Smitshuijzen et al. (2016).

Parameter	Steady state simulations	Dynamic simulations
Volume A-stage (V _A , m ³)	4790	4790
Solids Retention Time A-stage (SRT _A , d)	0.30	0.30/0.33 ^a
Particulate separation A-stage (f _{settler,A})	0.984	0.985/0.983 ^a
Dissolved oxygen (DO _A , gO ₂ /m ³)	0.5 ^b	0.5 ^b
Temperature (T, °C)	17	variable ^c
Influent (Q _{in} , m ³ /d)	119,363	variable ^c
Recirculation flow (Q _{recirc} , m ³ /d)	71,458	variable ^c
Recirculation flow A-stage (Q _r , m ³ /d)	72,000	variable ^c

^a Summer/winter.

Το μοντέλο έτρεξε σε σταθερές και δυναμικές συνθήκες, με καλά αποτελέσματα αφού η μέση απόκλιση από τις πειραματικά μετρούμενες τιμές ήταν της τάξης του 10 – 12%. Σε δυναμικές συνθήκες εξετάστηκε η απόδοση της ΕΕΛ υπό μεταβαλλόμενη θερμοκρασία, παροχή λυμάτων (τόσο εποχική όσο και ημερήσια) και συγκεντρώσεις στα εισερχόμενα λύματα σε διάρκεια ενός έτους. Ο στόχος της προσομοίωσης σε δυναμικές συνθήκες ήταν να περιγραφεί μαθηματικά η παρατηρούμενη μείωση της απομάκρυνσης COD στο Α-στάδιο κατά τους χειμερινούς μήνες. Η μείωση αυτή συνδέεται με την πτώση στην ετεροτροφική δραστηριότητα λόγω χαμηλής θερμοκρασίας και όχι με μείωση στην απόδοση της βιοπροσρόφησης. Εξάλλου, ο διαχωρισμός της αργά βιοδιασπάσιμης ύλης από το ανάμικτο υγρό, όπως εκφράζεται από το συντελεστή f , φαίνεται ότι είναι σχεδόν σταθερός όλο το χρόνο.

Οι ερευνητές επίσης αναφέρουν ότι σε σταθερές συνθήκες, ακόμη και αν θεωρηθεί ότι το 100% του X_s είναι σωματιδιακό COD, όπως συμβαίνει στα μοντέλα ASM, η περιγραφή της απομάκρυνσης COD στο Α-στάδιο είναι σωστή. Σε δυναμικές συνθήκες είναι ορθότερη η κλασματοποίηση του X_s (πχ. 40% διαλυτό – 60% σωματιδιακό).



Σχήμα 2.35 Σύγκριση του πραγματικού βαθμού απομάκρυνσης της ΕΕΛ Dokhaven και των προβλέψεων του μοντέλου των Smitshuijzen et al. (2016), για ένα έτος.

Το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μαθηματική προσομοίωση σε ΕΕΛ όπου υπάρχουν τα απαραίτητα ιστορικά δεδομένα για τον υπολογισμό της παραμέτρου f . Η επίδραση του SRT στο συντελεστή f μετρήθηκε για χειμώνα και καλοκαίρι, όμως η διαφορά στο SRT ήταν μικρή (0.30d το καλοκαίρι και 0.33d το χειμώνα). Το f προέκυψε λίγο μεγαλύτερο το καλοκαίρι στην περίπτωση του χαμηλότερου SRT ($f = 0.985$ και 0.983 για καλοκαίρι και χειμώνα, αντίστοιχα). Επιπλέον μελέτη θα ήταν χρήσιμη ώστε να διαπιστωθεί αν η μικρή διαφορά στο f μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού συνδέεται πιο

έντονα με την αλλαγή του SRT, απ' ότι τη διαφορά θερμοκρασίας, καθώς και για να βρεθεί μια άμεση μαθηματική συσχέτιση μεταξύ SRT και f.

2.5.3 Σύνοψη μοντέλων βιοπροσρόφησης

Τα μοντέλα που έχουν προταθεί για την περιγραφή της προσρόφησης οργανικού υλικού σε ενεργό ιλύ φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 2.11.

Πίνακας 2.11 Μοντέλα κινητικών και ισορροπίας για τη βιοπροσρόφηση.

Υπόθεση προσρόφησης με κινητική πρώτης τάξης – Εξισώσεις ρυθμού	
Parker et al. (1970)	$\frac{dn}{dt} = k_B X G^2 - k_A X n G$
Guellil et al. (2001)	$\frac{dCOD}{dt} = -k \cdot (COD_{t=0} - COD_{t\infty})$
Jimenez et al. (2003)	$\frac{dC}{dt} = -k \cdot (C - a) \cdot X$
Liu et al. (2010)	$\frac{dX_S}{dt} = -k_{ads} X_S$
Nogaj et al. (2013)	$\frac{dC_B}{dt} = q_{ads} \cdot C_B \cdot (X_{OHO,act} + X_{ANO}) \cdot \left(\frac{K_{SL}}{K_{SL} + \frac{C_B}{X_{OHO,Act} + X_{ANO}}} \right) \left(\frac{X_{EPS}}{K_{EPS} + X_{EPS}} \right)$
Προσρόφηση σε συνθήκες ισορροπίας – Εξισώσεις σε σταθερές συνθήκες	
Crombie et al. (1983)	$m = k \cdot \left(\frac{C}{b} \right)^{\frac{1}{n}}$
Mikkelsen et al. (1999)	$n_T = n_d + \frac{C_m \cdot n_f \cdot K \cdot n_d}{1 + K \cdot n_d}$
Smitshuijzen et al. (2016)	$f = 1 - \frac{X_{out} (Q_{in,A} - Q_w)}{Q_A X_A} ,$ $Q_w = Q_r / \left[\frac{f}{(f-1) + \frac{V_A}{SRT (Q_r + Q_{in,A})}} - 1 \right]$

Τα μοντέλα κινητικής των Parker et al. (1970), των Guellil et al. (2001) και των Jimenez et al. (2003) είναι παρόμοια με την έννοια ότι προτείνουν μια κινητική πρώτης τάξης που συνυπολογίζει το τμήμα των σωματιδίων που δεν προσροφάται, είτε ως υπολειμματική συγκέντρωση COD ή ως αποκροκιδωμένα αιωρούμενα σωματίδια. Αν και οι εξισώσεις κινητικής αναπτύσσονται θεωρητικά σε όρους αριθμού σωματιδίων, πρακτικά χρησιμοποιούνται σε όρους συγκεντρώσεων. Αν η εξίσωση των Parker et al. εκφραστεί σε όρους συγκέντρωσης, μπορούμε να συγκρίνουμε τις εξισώσεις ρυθμού που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μελέτη:

- Guellil et al. (2001) : $r = -k \cdot (C - a)$
- Jimenez et al. (2003) : $r = -k \cdot (C - a) \cdot X$
- Parker et al. (1970) : $r = k_{\text{αποκρ.}} XG^2 - kCXG$

Όπου:

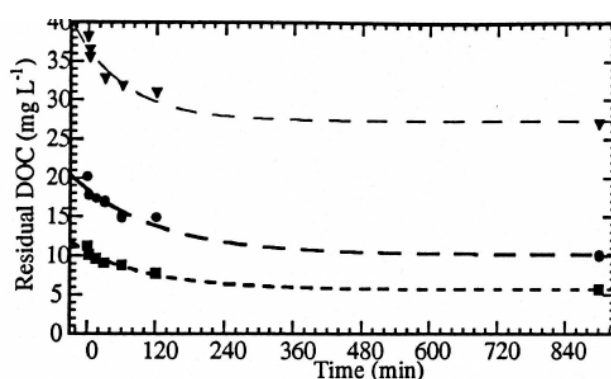
- r = ρυθμός βιοπροσρόφησης, dC/dt
- C = συγκέντρωση μη προσροφημένων σωματιδίων σε χρόνο t (σε όρους SS ή COD)
- a = υπολειμματική συγκέντρωση σωματιδίων σε άπειρο χρόνο (σε όρους SS ή COD)
- k = σταθερά κινητικής βιοπροσρόφησης πρώτης τάξης
- $k_{\text{αποκρ.}}$ = σταθερά κινητικής αποκροκίδωσης
- X = MLSS
- G = κλίση ταχύτητας

Η πρώτη εξίσωση (Guellil et al., 2001) είναι η απλούστερη καθώς προτείνει εξάρτηση του ρυθμού μόνο από τη συγκέντρωση μη προσροφημένων σωματιδίων στο υγρό. Η δεύτερη εξίσωση (Jimenez et al., 2003) απλά εισάγει στην πρώτη την εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση στερεών του αντιδραστήρα, ουσιαστικά δηλαδή την επίδραση της οργανικής φόρτισης στο φαινόμενο. Και οι δύο εξισώσεις συνυπολογίζουν την υπολειμματική συγκέντρωση σωματιδίων, εισάγοντας μια σταθερά a στην κλασική πρώτης τάξης εξίσωση ρυθμού $r = -kC$. Η τρίτη εξίσωση (Parker et al., 1970) εισάγει στον όρο της κροκίδωσης πέρα από τα MLSS και την κλίση ταχύτητας. Επίσης, με την εισαγωγή ενός ξεχωριστού όρου για την αποκροκίδωση συνδέει το ρυθμό παραγωγής αποκροκιδωμένων σωματιδίων με την κλίση ταχύτητας (με εξάρτηση δεύτερης τάξης από το G).

Τα μοντέλα των Liu et al. (2010) και Nogaj et al. (2013) περιγράφουν επίσης κινητικές προσρόφησης 1^{ης} τάξης, ενσωματωμένες στο μοντέλο ASM 1 που περιγράφει το σύνολο των διεργασιών σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος. Στο πρώτο μοντέλο (Liu et al., 2010) ο ρυθμός προσρόφησης εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση αργά βιοδιασπάσιμου σωματιδιακού COD (X_s), το προσροφημένο όμως κλάσμα υδρολύεται με 3 διαφορετικούς ρυθμούς που αντιστοιχούν σε αερόβια, ανοξική και αναερόβια υδρόλυση. Στο δεύτερο μοντέλο (Nogaj et al., 2013) θεωρείται ότι προσροφάται μόνο το βιοδιασπάσιμο κολλοειδές COD (C_b). Ο ρυθμός προσρόφησης εξαρτάται, πέρα από το C_b , από τη συγκέντρωση της βιομάζας, τη συγκέντρωση των EPS, αλλά και από τις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις

προσρόφησης. Τα προσροφημένα οργανικά απομακρύνονται με υδρόλυση, η οποία περιγράφεται με μία μόνο εξίσωση που συμπεριλαμβάνει την αερόβια και ανοξική υδρόλυση.

Γενικά μπορεί να ειπωθεί ότι αν και στα κλασσικά μοντέλα ASM της IWA η βιοπροσρόφηση θεωρείται άμεση, οι πιο σύγχρονες (θεωρητικές, εργαστηριακές ή πιλοτικές) μελέτες έχουν εστιάσει στη μοντελοποίηση της κινητικής της διεργασίας. Από την άλλη, τα διαθέσιμα μοντέλα ισορροπίας (Langmuir, Freundlich) αλλά και το μοντέλο ισορροπίας ASAE έχουν εξεταστεί αλλά δεν έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την προσομοίωση της βιοπροσρόφησης. Η επίδραση της συγκέντρωσης οργανικού φορτίου σε σχέση με τη συγκέντρωση προσροφητή (ιλύος) συνήθως συνυπολογίζεται στην εξίσωση της κινητικής προσρόφησης, δίνοντας μια εικόνα στο διάγραμμα απομάκρυνσης – χρόνου όπως η παρακάτω:



Σχήμα 2.36 Απομάκρυνση DOC συναρτήσει του χρόνου για 3 διαφορετικές οργανικές φορτίσεις: ▼ 40 mg/g • 20 mg/g ▪ 10 mg/g. (Πηγή: Jorand et al., 1995).

Με την ανανέωση του ενδιαφέροντος για τα AB συστήματα, οι Smitshuijzen et al. (2016) πρότειναν το μοντέλο προσομοίωσης του Α-σταδίου όπου η προσρόφηση θεωρείται στιγμιαία διεργασία και τη χρήση ενός συντελεστή απόδοσης απομάκρυνσης αργά βιοδιασπάσιμου COD με προσρόφηση (f) (που όμως συμπεριλαμβάνει την επίδραση της καθίζησης και της υδρόλυσης). Παρά το πλεονέκτημα της απλότητας, καθώς αξιοποιεί δεδομένα εύκολα προσβάσιμα σε ΕΕΛ, το μοντέλο αυτό δε συνυπολογίζει την επίδραση των παραγόντων που αναπτύχθηκαν στο Υποκεφάλαιο 2.4. στη βιοπροσρόφηση και κυρίως της οργανικής φόρτισης. Οι ίδιοι ερευνητές σημειώνουν ότι για την ευρύτερη εφαρμογή του μοντέλου θα ήταν επιθυμητή μια συσχέτιση του f με το SRT, την παράμετρο δηλαδή που καθορίζει την οργανική φόρτιση και επιδρά στη συγκέντρωση των EPS στο υγρό, κάτι που βέβαια θα οδηγούσε σε μια πιο μηχανιστική προσέγγιση του f .

Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως μέχρι στιγμής έχουν αναπτυχθεί από πιο εμπειρικά έως πιο μηχανιστικά μαθηματικά μοντέλα για την προσομοίωση της βιοπροσρόφησης, τα οποία συμπεριλαμβάνουν κάποιους από τους παράγοντες που θεωρείται ότι επιδρούν στη διεργασία (χρόνος επαφής, οργανική φόρτιση, κλίση ταχύτητας, συγκέντρωση EPS κλπ.). Όμως ακόμη και στη σύγχρονη βιβλιογραφία παραμένει ανοιχτό ζήτημα της θεώρησης της βιοπροσρόφησης ως στιγμιαίας ή εξαρτώμενης από το χρόνο, όπως και το ποιοι παράγοντες τελικά είναι ουσιαστικό να συνυπολογιστούν σε ένα μοντέλο για την προσομοίωσή της σε συστήματα υψηλής φόρτισης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στο υποκεφάλαιο 3.1. παρουσιάζεται η μεθοδολογία των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ικανότητας της ιλύος να απομακρύνει οργανικό φορτίο υπό μεταβαλλόμενες παραμέτρους (φόρτιση, χρόνος επαφής, συνθήκες αερισμού, χρόνος προγενέστερης σταθεροποίησης της ιλύος). Η επιλογή των παραγόντων που εξετάστηκαν έγινε με βάση τη σημασία τους όπως έχει αναδειχθεί στη διαθέσιμη βιβλιογραφία. Η ιλύς που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προερχόταν από πιλοτικό σύστημα HiCS το οποίο δέχεται λύματα που φτάνουν στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ). Σκοπός των πειραμάτων ήταν να σχηματιστεί μια υπόθεση για τους μηχανισμούς που συντελούν στην απομάκρυνση COD από την ιλύ και να γίνει μια πρώτη διερεύνηση των πιθανών τρόπων μαθηματικής περιγραφής του φαινομένου. Η συνολική διάρκεια των πειραμάτων ήταν 9 μήνες (Νοέμβριος 2018 – Ιούλιος 2019).

Στο υποκεφάλαιο 3.2. περιγράφονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της απομάκρυνσης κάθε κλάσματος COD.

Στο υποκεφάλαιο 3.3. αναλύεται η διαδικασία επεξεργασίας των αποτελεσμάτων με τα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich.

Τέλος, στο υποκεφάλαιο 3.4. γίνεται σύντομη αναφορά στις συνθήκες λειτουργίας του HiCS συστήματος του οποίου η ενεργός ιλύς χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα.

3.1 Πειράματα διαλείποντος έργου (batch)

Στόχος

Κατά τα πειράματα batch ήρθε σε επαφή η ενεργός ιλύς με τα λύματα υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες, αλλάζοντας μία παράμετρο του πειράματος κάθε φορά. Στόχος ήταν να προσδιοριστεί η επίδραση της αρχικής οργανικής φόρτισης, του χρόνου επαφής λυμάτων – ιλύος, των συνθηκών αερισμού του ανάμικτου υγρού και του χρόνου προγενέστερης σταθεροποίησης στην ικανότητα της ιλύος να απομακρύνει COD. Η μελέτη κάθε παραμέτρου βασίστηκε στα εξής:

- **Μέγεθος σωματιδίων του οργανικού φορτίου των λυμάτων.** Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει την ικανότητά τους να προσροφηθούν, γι' αυτό και σημείο εστίασης των πειραμάτων αποτέλεσε η συμπεριφορά κάθε κλάσματος COD όταν έρχεται σε επαφή με την ιλύ στους μικρούς χρόνους επαφής που εφαρμόστηκαν.
- **Οργανική φόρτιση.** Στα συστήματα προσροφητή – προσροφήματος η φόρτιση σχετίζεται άμεσα με την ένταση της προσρόφησης, καθώς αποτελεί τη διαφορά συγκέντρωσης του προσροφήματος στο περιβάλλον και στην επιφάνεια του προσροφητή· ουσιαστικά τη διαφορά δυναμικού που ωθεί το φαινόμενο μεταφοράς

μάζας. Η αρχική οργανική φόρτιση στα batch πειράματα συνδέεται με το λόγο τροφής προς μικροοργανισμούς (F/M), σημαντική παράμετρο των συνεχών συστημάτων όπως το πιλοτικό σύστημα HiCS στην Ψυττάλεια.

- **Χρόνος επαφής.** Η επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση COD (σε μικρούς χρόνους επαφής) καθορίζει την κινητική του φαινομένου, η οποία είναι έντονα αμφιλεγόμενη στη βιβλιογραφία. Ο χρόνος επαφής στα batch πειράματα συνδέεται με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) στα συνεχή συστήματα.
- **Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου.** Η διενέργεια πειραμάτων τόσο υπό αερόβιες όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες έγινε για να διαπιστωθεί αν και σε τι βαθμό η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου επηρεάζει τις διεργασίες που πραγματοποιούνται στα αρχικά στάδια επαφής λυμάτων – ιλύος και επομένως, αν αυτές οι διεργασίες είναι περισσότερο φυσικής ή βιολογικής φύσεως (δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκε ιλύς εγκλιματισμένη σε αερόβιες συνθήκες). Η απάντηση στο συγκεκριμένο ερώτημα θα μπορούσε να έχει σημαντικό αντίκτυπο για το κόστος λειτουργίας του HiCS συστήματος.
- **Χρόνος σταθεροποίησης ιλύος.** Η προϊστορία της ιλύος (αερισμός) εξετάζεται σαν πιθανή παράμετρος που επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα της ιλύος, καθώς με τον αερισμό ενδέχεται να απομακρύνονται προσροφημένα οργανικά αφήνοντας χώρο για νέα πάνω στις κροκίδες, ή και να ευνοείται η παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών (EPS) με θετική συνεπαγόμενη επίδραση στην προσρόφηση.

Όργανα

- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Αντλία αέρα HAILEA ACO-208
- Δοχεία 250 – 500 ml
- Parafilm
- Οξυγονόμετρο Multi 3510 IDS SET 4 της WTW

Αντιδραστήρια

- Λύματα από το κανάλι προσαγωγής του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ)
- Ενεργός ιλύς από πιλοτικό σύστημα επαφής – σταθεροποίησης (HiCS) στο ΚΕΛΨ
- Καθαρό άζωτο

Διαδικασία

Η διαδικασία των batch πειραμάτων παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.1. Συνοπτικά, λύματα και ιλύς αναμιγνύονται και αναλύεται το οργανικό φορτίο του μίγματος πριν και μετά την επαφή, ώστε να καθοριστεί η ποσότητα που απομακρύνεται. Στα πειράματα δεν χρησιμοποιήθηκαν αυτούσια τα λύματα αλλά το υπερκείμενο υγρό τους μετά από καθίζηση 30 min, ώστε να μην συνυπολογιστεί το τμήμα που καθιζάνει σε αυτό

που απομακρύνεται με άλλες διεργασίες (πχ. προσρόφηση). Για την ανάλυση της συμπεριφοράς κάθε κλάσματος COD (σωματιδιακό, κολλοειδές, διαλυτό) ξεχωριστά, έγινε χαρακτηρισμός πριν και μετά την ανάμιξη.

Η προετοιμασία των πειραμάτων έχει δύο σκέλη: ανάλυση των λυμάτων και ανάλυση της ιλύος. Στα υπερκείμενα λύματα (ΥΛ στο εξής) γίνεται μέτρηση στερεών, ολικού COD και χαρακτηρισμός των κλασμάτων COD. Στην ιλύ πραγματοποιείται μέτρηση στερεών και μια μικρή ποσότητα τίθεται για καθίζηση 30 min, ώστε να γίνει μέτρηση ολικού COD αλλά και χαρακτηρισμός κλασμάτων στο υπερκείμενο υγρό ιλύος (ΥΙ στο εξής). Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση ολικού COD και στερεών στο ΥΛ και την ΥΙ καθορίζεται η αρχική φόρτιση των πειραμάτων, δηλαδή το οργανικό φορτίο ανά βιομάζα σε όρους g_{COD}/g_{VSS} :

$$\text{Οργανική Φόρτιση} \left(\frac{g_{COD}}{g_{VSS}} \right) = \frac{COD_{ΥΛ} \cdot V_{ΥΛ} + COD_{ΥΙ} \cdot V_{Ιλύος}}{VSS_{ΥΛ} \cdot V_{ΥΛ} + VSS_{Ιλύος} \cdot V_{Ιλύος}}$$

Κατά τα batch πειράματα μια ποσότητα ιλύος αναμιγνύεται με σταθερή ποσότητα λυμάτων υπό ανάδευση. Η επίτευξη αερόβιων ή αναερόβιων συνθηκών γίνεται με διοχέτευση σταθερής παροχής αέρα ή καθαρού N_2 αντίστοιχα. Αφού περάσει συγκεκριμένος χρόνος, η διοχέτευση αέρα/ N_2 σταματάει και το μίγμα αφήνεται να καθιζάνει για 30 min, καλυμμένο με parafilm για να αποφεύγονται οι βιολογικές διεργασίες. Έπειτα λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό του σύνθετου δείγματος (ΥΣ στο εξής) στο οποίο γίνεται μέτρηση ολικού COD και κλασματοποίηση. Η μάζα οργανικού φορτίου που απομακρύνεται υπολογίζεται τόσο για το ολικό COD, όσο και για το σωματιδιακό, κολλοειδές και διαλυτό κλάσμα, μέσω του ισοζυγίου μάζας:

$$\begin{aligned} \text{Μάζα COD που απομακρύνεται (mg}_{COD}) &= \\ &= COD_{ΥΛ} \cdot V_{ΥΛ} + COD_{ΥΙ} \cdot V_{Ιλύος} - COD_{ΥΣ} \cdot (V_{ΥΛ} + V_{Ιλύος}) \end{aligned}$$

Η συγκέντρωση ιλύος στα πειράματα δεν είναι σταθερή, επομένως υπολογίζεται η ειδική απομάκρυνση, δηλαδή η μάζα COD που απομακρύνεται ανά ποσότητα βιομάζας, σε όρους mg_{COD}/g_{VSS} .

$$\text{Ειδική απομάκρυνση COD} \left(\frac{mg_{COD}}{g_{VSS}} \right) = \frac{\text{Μάζα COD που απομακρύνεται}}{VSS_{ΥΛ} \cdot V_{ΥΛ} + VSS_{Ιλύος} \cdot V_{Ιλύος}} \cdot 10^3$$

Τα πειράματα και οι μετρήσεις COD και στερεών διεξάγονταν μία φορά, όμως πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων (αερόβιων και αναερόβιων) για τον έλεγχο της βασιμότητας των αποτελεσμάτων. Η κάθε σειρά περιλάμβανε ένα πείραμα που πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν στις ίδιες συνθήκες (αρχική φόρτιση, χρόνος επαφής, συνθήκες αερισμού και ανάδευσης) και εξετάστηκε σε τι βαθμό συνέκλιναν οι ειδικές απομακρύνσεις ολικού COD και των κλασμάτων COD.

3.1.1 Πειράματα με μεταβλητή οργανική φόρτιση

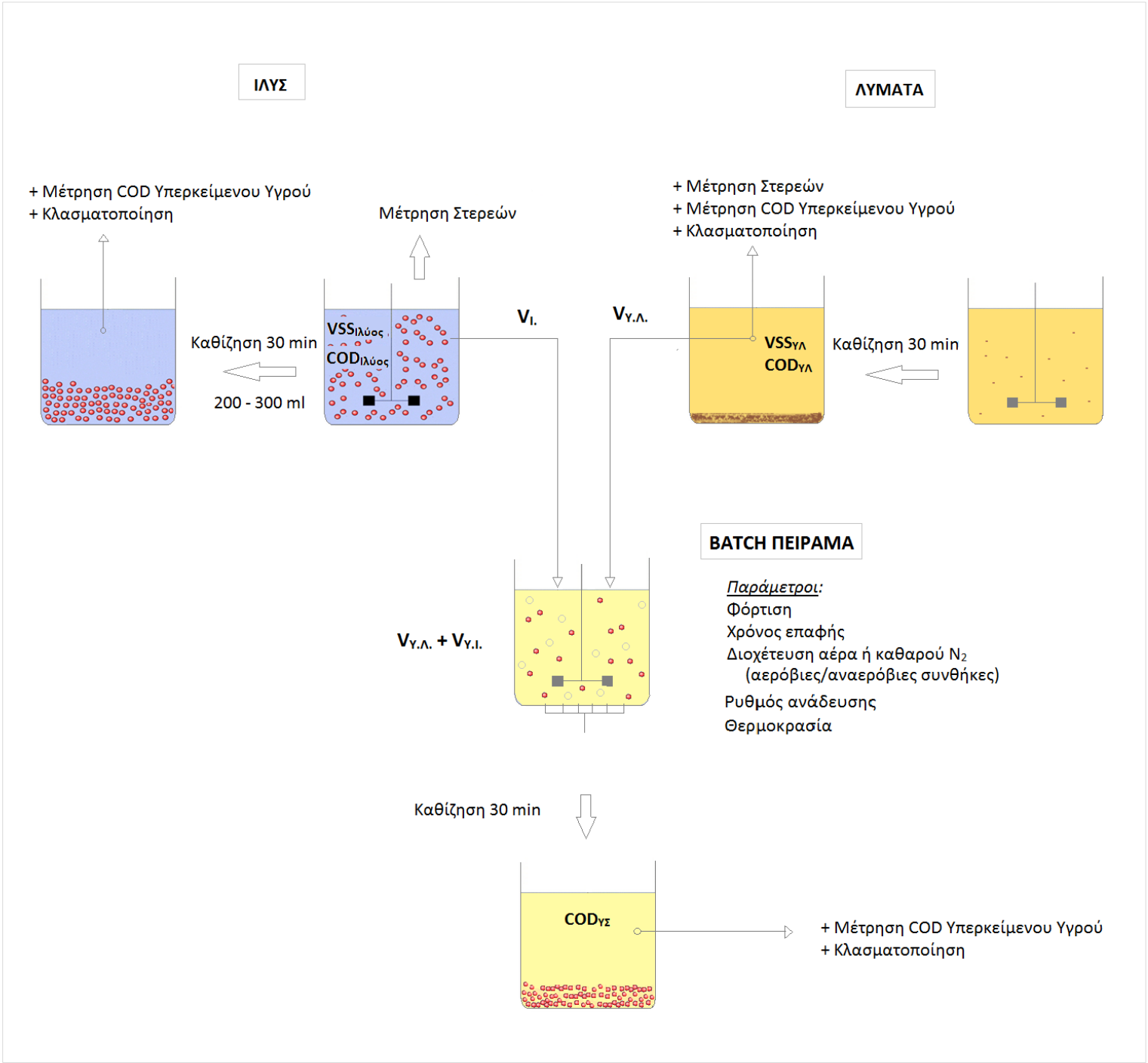
Σε πειράματα με σταθερό όγκο ΥΛ, προστέθηκαν διαφορετικοί όγκοι ιλύος για την εξέταση ενός εύρους φορτίσεων ($\sim 0.02 - 3 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$). Πραγματοποιήθηκαν 3 σειρές αερόβιων πειραμάτων και 3 σειρές αναερόβιων πειραμάτων, με χρόνους επαφής 5, 10, 15 min. Το διαλυμένο οξυγόνο μετρήθηκε στα 8 – 9 mg/l στα αερόβια πειράματα και κάτω από 0.05 mg/l στα αναερόβια πειράματα.

3.1.2 Πειράματα με μεταβλητό χρόνο επαφής

Σε πειράματα με σταθερό όγκο ΥΛ και ιλύος, έγινε διοχέτευση αέρα ή N_2 και ανάδευση για ένα εύρος χρόνων επαφής (0 – 35 min).

3.1.3 Πειράματα με μεταβλητό χρόνο σταθεροποίησης ιλύος

Τα πειράματα της ενότητας (i) επαναλήφθηκαν με ιλύ που είχε υποστεί αερισμό 24h (CT – 24h), καθώς και με ιλύ που είχε υποστεί αερισμό 1h (CT – 1h). Σε δύο από τα πειράματα με ιλύ CT – 24h μετρήθηκαν ενδεικτικά και τα EPS της ιλύος πριν και μετά τον 24ωρο αερισμό ώστε να διερευνηθεί η επίδρασή του στη συγκέντρωσή EPS.



Σχήμα 3.1 Πρωτόκολλο batch πειραμάτων.

3.2 Αναλυτικές μέθοδοι

➤ Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS)

Η διαδικασία προσδιορισμού των ολικών αιωρούμενων στερεών και των πτητικών αιωρούμενων στερεών έγινε με τη μέθοδο 2540 D και 2540E, αντίστοιχα, του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012.

➤ Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand – COD)

Οι μετρήσεις COD (τόσο ολικού όσο και των κλασμάτων) πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο 5220 D “Closed Reflux Colorimetric Method” του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Χρησιμοποιήθηκαν φιαλίδια HACH LCK314 (εύρος 15 – 150 mg_{COD}/l) και HACH LCK114 (εύρος 150 – 1000 mg_{COD}/l).

➤ Χαρακτηρισμός κλασμάτων COD

Όργανα

- Πεχάμετρο Multi 3110 της εταιρείας WTW
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Φίλτρα GF/C Whatman με πόρους διαμέτρου 1.2 μm
- Μembrάνη ME 25/21 ST Whatman με πόρους διαμέτρου 0.45 μm
- Συσκευή διήθησης κενού
- Κωνικές φιάλες 250 ml
- Ποτήρια ζέσεως 500 ml, 1 l
- Πλαστικοί περιέκτες 50 ml

Αντιδραστήρια

- Λύματα από το κανάλι προσαγωγής του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ)
- Ενεργός ιλύς από πιλοτικό σύστημα επαφής – σταθεροποίησης (HiCS) στο ΚΕΛΨ
- Διάλυμα θειικού ψευδαργύρου (ZnSO₄) συγκέντρωσης 100 g/l
- Διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) περιεκτικότητας 1M

Διαδικασία

Η κλασματοποίηση των λυμάτων πραγματοποιήθηκε με διήθηση για το σωματιδιακό κλάσμα (pCOD) και με συνδυασμό κροκίδωσης και διήθησης για το πραγματικά διαλυτό

κλάσμα (sCOD ή flocculated filtered COD - ffCOD) σύμφωνα με τη μέθοδο των Mamais et al. (1993). Συγκεκριμένα:

a. *Μέτρηση σωματιδιακού κλάσματος (pCOD)*

- Διήθηση περίπου 40 ml υπερκείμενου υγρού λυμάτων με φίλτρο 1.2 μm
- Μέτρηση COD διηθήματος. Το διήθημα περιέχει το κολλοειδές και διαλυτό κλάσμα, και το σωματιδιακό προκύπτει με αφαίρεση αυτής της τιμής από το ολικό COD του υπερκείμενου υγρού (σε mg/l).

b. *Μέτρηση (πραγματικά) διαλυτού κλάσματος (sCOD ή ffCOD)*

- Λήψη και τοποθέτηση 100 ml υπερκείμενου υγρού σε κωνική φιάλη
- Προσθήκη 1 ml διαλύματος $ZnSO_4$ και ανάδευση για περίπου 1 min
- Ρύθμιση του pH σε τιμή 10.5 με διάλυμα καυστικού νατρίου
- Καθίζηση για λίγα λεπτά
- Λήψη περίπου 40 ml υπερκείμενου υγρού και διήθησή του με μεμβράνη 0.45 μm
- Μέτρηση COD διηθήματος. Το διήθημα περιέχει το πραγματικά διαλυτό κλάσμα (σε mg/l).

c. *Υπολογισμός κολλοειδούς κλάσματος (cCOD)*

- Το κολλοειδές κλάσμα προκύπτει με αφαίρεση του σωματιδιακού και διαλυτού από το ολικό COD (σε mg/l).

➤ **Προσδιορισμός εξωκυτταρικών πολυμερών (Extracellular Polymeric Substances – EPS)**

Όργανα

- Φούρνος των 105 °C και των 550 °C
- Συσκευή διήθησης
- Αφυγραντήρας
- Συσκευή φυγοκέντρωσης Centrifuge της Fisher
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας ABS 120-4N
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Συσκευή διήθησης
- Πλαστικοί περιέκτες των 50 ml
- Θερμόμετρο

Αντιδραστήρια

- Ρυθμιστικό διάλυμα 2 mM Na_3PO_4 , 4 mM Na_2HPO_4 , 9 mM NaCl, 1mM KCl, σε pH 7.5

Διαδικασία

- Προσδιορισμός των πτητικών αιωρούμενων στερεών VSS
- Φυγοκέντρωση 400 mL δείγματος για 15 λεπτά στα 3500 g

- Απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού και επανα-αιώρηση του συμπυκνώματος βιομάζας σε ίση ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος
- Στο μίγμα ιλύος – ρυθμιστικού διαλύματος προστίθεται 70 gr CER ανά γραμμάριο βιομάζας
- Ανάδευση του μίγματος για 2h στα 800 rpm σε θερμοκρασία 4 °C με μαγνητικό αναδευτήρα.
- Φυγοκέντριση για 15 λεπτά στα 3500 g και στη συνέχεια διήθηση από μεμβράνη 0.45 μm. Στο τελικό διήθημα περιέχονται τα EPS σε διαλυτή μορφή.
- Η ποσοτικοποίηση των EPS γίνεται σε όρους COD σύμφωνα με τη διαδικασία προσδιορισμού COD.

3.3 Μαθηματική προσομοίωση της απομάκρυνσης COD

Μετά τη λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων, παρατηρώντας τη μορφή των καμπυλών απομάκρυνσης και υποθέτοντας ότι στους μικρούς χρόνους επαφής λυμάτων – ιλύος που εφαρμόστηκαν η κυρίαρχη διεργασία που λαμβάνει χώρα είναι η προσρόφηση, επιλέχθηκαν τα μοντέλα ισορροπίας προσρόφησης Langmuir και Freundlich για να προσομοιωθεί μαθηματικά η απομάκρυνση του COD.

Μοντέλο Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir έχει σχέση:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

όπου

q_e = Η ειδική απομάκρυνση COD μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/g

C_e = Η συγκέντρωση COD στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/l

K_L = Παράμετρος της ισοθέρμου, mg/g. Παριστά τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση.

q_m = Παράμετρος της ισοθέρμου, l/mg

Η εξίσωση της ισόθερμης Langmuir μπορεί να μετασχηματισθεί ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή, $y = ax + \beta$, όπου $y = \frac{C_e}{q_e}$,
 $x = C_e$, $a = \frac{1}{a_m}$ και $\beta = \frac{1}{a_m K_L}$.

Από τα πειραματικά δεδομένα για την C_e και την q_e καταstrώνεται το διάγραμμα της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Langmuir στο οποίο, με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση της ευθείας, δηλαδή το a , και το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y , δηλαδή το β . Με βάση αυτές τις τιμές υπολογίζονται οι σταθερές a_m και K_L .

Μοντέλο Freundlich

Η ισόθερμος Freundlich έχει σχέση:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

όπου

K_F = Παράμετρος που σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί, mg/g.

n = Αδιάστατη παράμετρος

Η εξίσωση της ισόθερμης Freundlich μπορεί να μετασχηματισθεί ως εξής:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή, $y = ax + \beta$, όπου $y = \ln q_e$,
 $x = \ln C_e$, $a = \frac{1}{n}$ και $\beta = \ln K_F$. Με αντίστοιχο τρόπο με την εξίσωση Langmuir υπολογίζονται οι σταθερές n και K_F .

3.4 Λειτουργικά χαρακτηριστικά συστήματος HiCS

Παρακάτω φαίνονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος HiCS κατά τους κύκλους λειτουργίας από τους οποίους ελήφθη ιλύς. Τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ιλύ από τον 2^ο και 3^ο κύκλο λειτουργίας. Μόνο το πείραμα της ενότητας 4.1.1. (χρόνος επαφής 15 min) πραγματοποιήθηκε με ιλύ από τον 4^ο κύκλο.

Πίνακας 3.1 Λειτουργικές παράμετροι συστήματος HiCS κατά τους κύκλους λειτουργίας ενδιαφέροντος.

Παράμετρος	2 ^{ος} Κύκλος	3 ^{ος} Κύκλος	4 ^{ος} Κύκλος
Q (L / d)	360	360	720
DO (mg / L)	> 2	> 2	> 1
T (°C)	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 2
r (%)	150	150	150
MLSS (g / L)	5 (± 1) / 7,8 (± 1,2)*	1,8 (± 0,4) / 2,9 (± 0,7)*	3,4 (± 0,8) / 6,1 (± 1)*
MLVSS (g / L)	3,41 (± 0,25) / 6 (± 1)*	1,25 (± 0,2) / 2,36 (± 0,5)*	2,62 (± 0,55) / 4,7 (± 1,5)*
MLVSS / MLSS (%)	68 / 77	69,5 / 81	77 / 77
HRT (h)	1/1*	1/1*	0,5/0,5*
SRT (d)	2	1	1
Organic Loading Rate - OLR (kg COD / kg VSS * d)	4,67/2,66*	10,9 / 5,77*	11,36/6,33*
Surplus Activated Sludge - SAS (L / d)	23 ± 2	42,4 ± 7	32 ± 4,5

*Δεξαμενή επαφής (Contact Tank - CT) / Δεξαμενή σταθεροποίησης (Stabilization Tank - ST)

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Επίδραση της φόρτισης στην απομάκρυνση COD

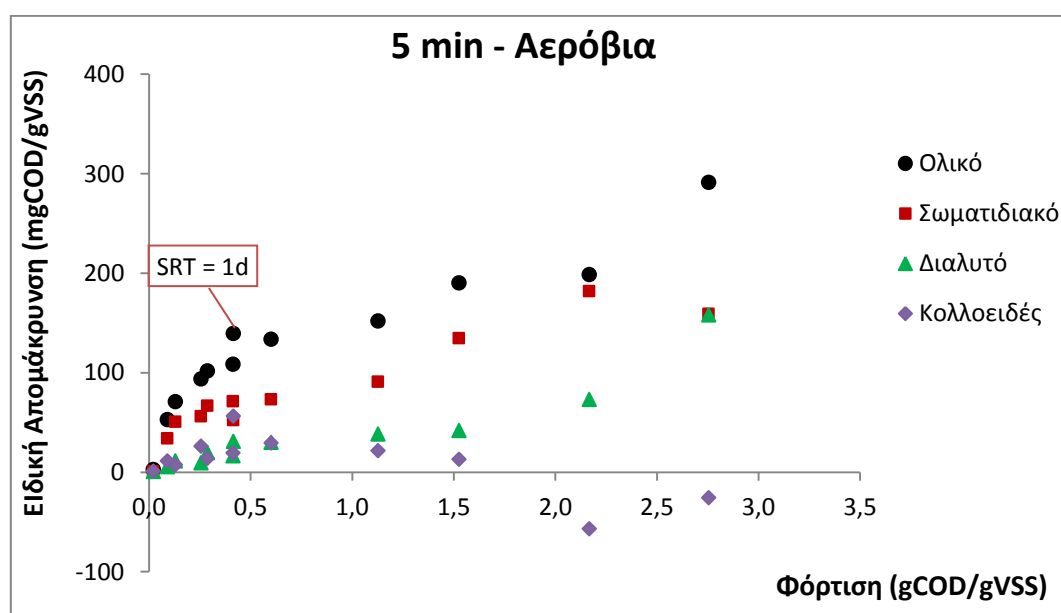
Τα εύρη των φορτίσεων που εξετάστηκαν στα αερόβια και αναερόβια batch πειράματα φαίνονται στον Πίνακα 4.1., όπου για λόγους σύγκρισης φαίνονται τα εύρη σε παρόμοια πειράματα στη βιβλιογραφία (βλ. ενότητα 2.4.2. «Παράμετροι που επηρεάζουν τη βιοπροσρόφηση COD των λυμάτων – Φόρτιση»). Η μετατροπή των φορτίσεων της παρούσας διπλωματικής από g_{COD}/g_{VSS} σε g_{COD}/g_{TSS} έγινε με τη σχέση $VSS \approx 0.8 \times TSS$ η οποία βρέθηκε να ισχύει γενικά για την ιλύ του συγκεκριμένου συστήματος.

Σημειώνεται επίσης ότι οι φορτίσεις που εφαρμόζονταν στο πιλοτικό HiCS σύστημα του οποίου η ιλύς χρησιμοποιήθηκε, κατά τη διάρκεια των batch πειραμάτων ήταν από 4.1 – 11.4 $kg_{COD}/kg_{VSS}/d$ (ή 0.003 – 0.008 $kg_{COD}/kg_{VSS}/min$ κατά μέσο όρο).

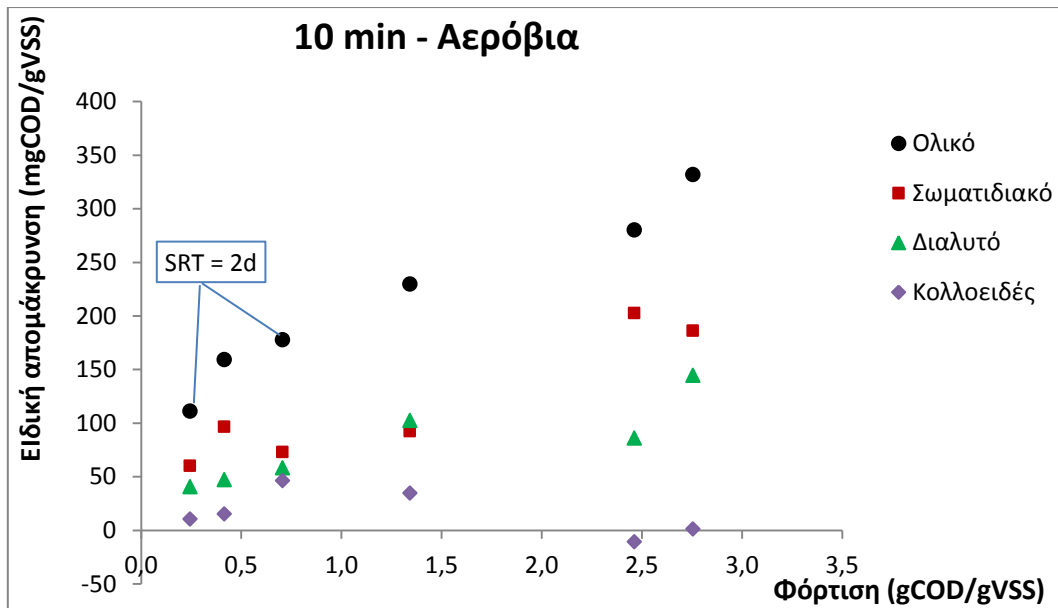
Πίνακας 4.1 Εύρη φορτίσεων σε batch πειράματα απομάκρυνσης COD – φόρτισης.

Μελέτη / Εύρος φορτίσεων	Αερόβια πειράματα	Αναερόβια πειράματα
Παρούσα εργασία	0.01 – 2.8 g_{COD}/g_{VSS} ή 0.01 – 2.2 g_{COD}/g_{TSS}	0.6 – 3.4 g_{COD}/g_{VSS} ή 0.5 – 2.7 g_{COD}/g_{TSS}
Guellil et al. (2001)	–	0.03 – 0.24 g_{COD}/g_{TSS}
Liu et al. (2009)		0.03 – 0.23 g_{COD}/g_{TSS}

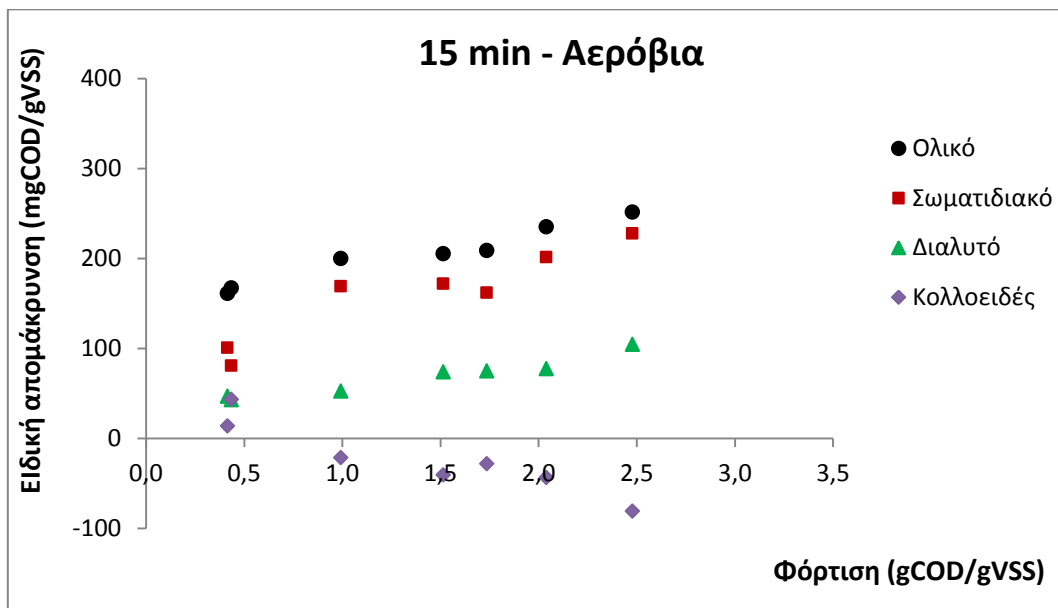
4.1.1 Αερόβια πειράματα απομάκρυνσης – φόρτισης



Σχήμα 4.1 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 5 min και αερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 2d).



Σχήμα 4.2 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 10 min και αερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).



Σχήμα 4.3 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 15 min και αερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).

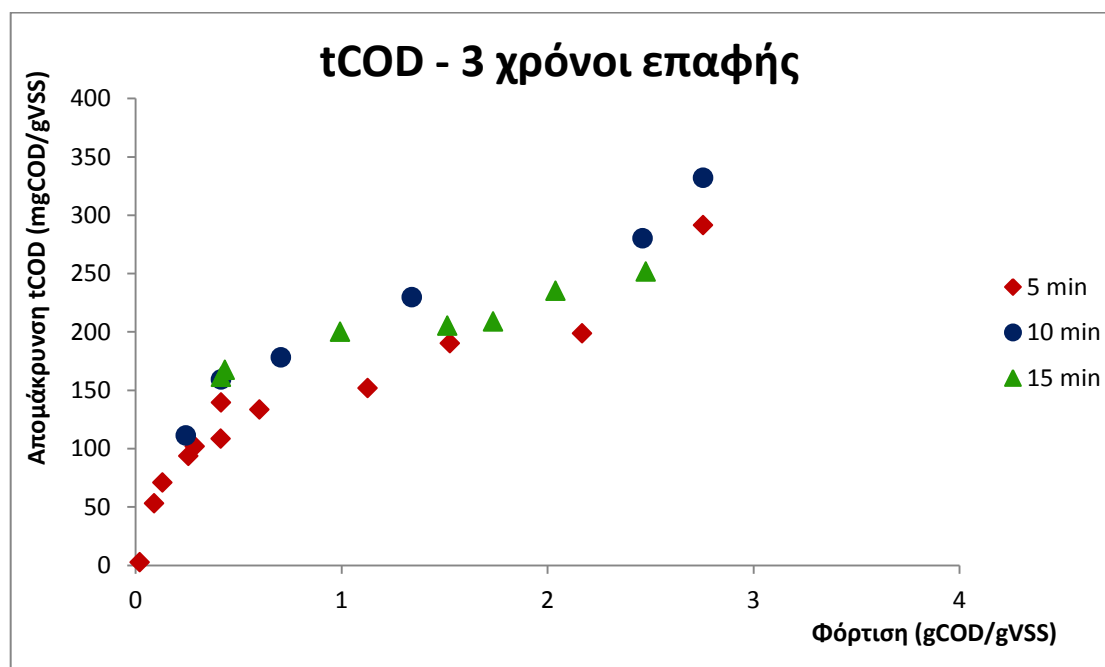
Η απομάκρυνση του ολικού COD αυξάνεται όσο αυξάνεται η αρχική οργανική φόρτιση σε όλους τους χρόνους επαφής λυμάτων – ιλύος που εξετάστηκαν. Το ίδιο ισχύει και για την απομάκρυνση του σωματιδιακού COD. Σε πολύ μικρές φορτίσεις (<0.24 g_{COD}/g_{VSS}) υπάρχει μια σχεδόν γραμμική σχέση της απομάκρυνσης tCOD και pCOD με τη φόρτιση. Σε μεγαλύτερες φορτίσεις η επίδραση αυτής της παραμέτρου φαίνεται ότι μειώνεται, αφού σχηματίζεται καμπύλη στο διάγραμμα κι έπειτα υπάρχει μια σχετική σταθεροποίηση (>0.4 g_{COD}/g_{VSS}). Στις υψηλότερες φορτίσεις που εξετάστηκαν (>1.5 – 2 g_{COD}/g_{VSS}) μπορεί να ειπωθεί ότι η απομάκρυνση του tCOD και pCOD παρουσιάζει μια εκ

νέου αύξηση. Το sCOD ακολουθεί παρόμοια τάση απομάκρυνσης, αλλά σε αρκετά μικρότερες τιμές συγκριτικά με το pCOD.

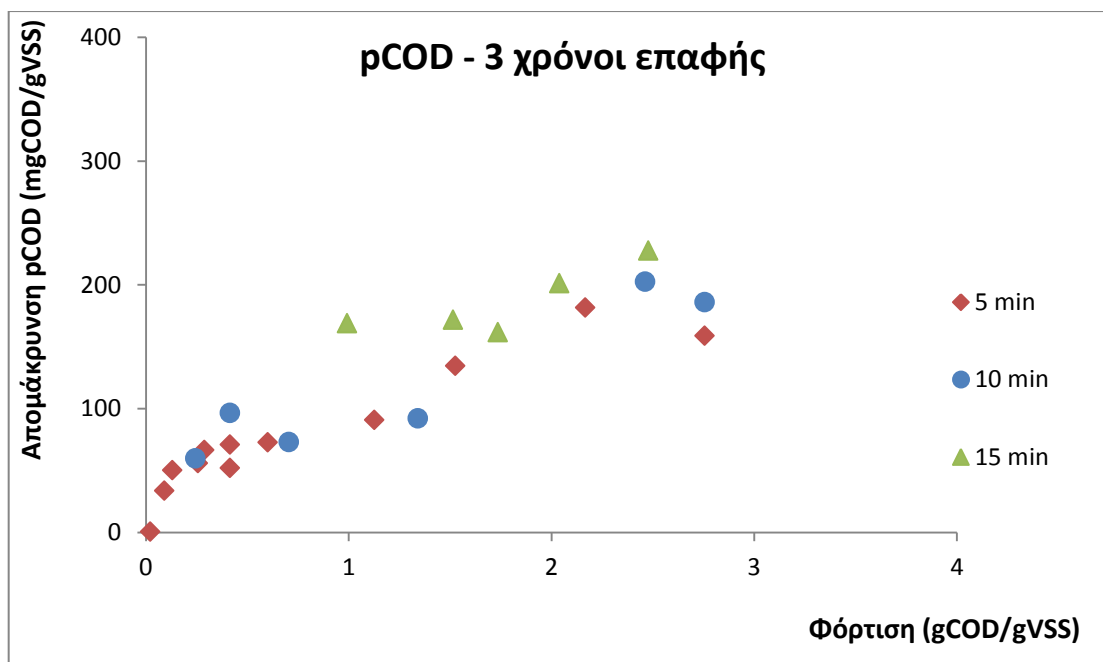
Το κολλοειδές COD παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά από τα άλλα κλάσματα. Η απομάκρυνση cCOD διατηρεί σταθερά χαμηλές τιμές, και σε υψηλότερες φορτίσεις (>2 g_{COD}/g_{VSS}) ή μεγαλύτερο χρόνο επαφής (15 min) φαίνεται να είναι αρνητική, δηλαδή υπάρχει απελευθέρωση/παραγωγή cCOD. Ιδιαίτερα σε χρόνο επαφής 15 min παρατηρείται ξεκάθαρα η αύξηση του κολλοειδούς COD στο υπερκείμενο υγρό η οποία μάλιστα αυξάνεται όσο αυξάνεται η φόρτιση.

Η αύξηση του κολλοειδούς COD στο υπερκείμενο υγρό μπορεί ενδεχομένως να ερμηνευθεί λαμβάνοντας υπόψη την υδρόλυση του σωματιδιακού COD μετά την παγίδευσή του στις βιοκροκίδες. Το pCOD απομακρύνεται περισσότερο από όλα τα άλλα κλάσματα COD καθώς η προσρόφηση είναι πιο σημαντική από την οξείδωση του διαλυτού COD σε αυτούς τους μικρούς χρόνους επαφής. Μπορούμε όμως να υποθέσουμε ότι μέσα σε αυτό το διάστημα έχει ξεκινήσει η επίδραση της υδρόλυσης από τα εξωκυτταρικά ένζυμα των μικροοργανισμών, έτσι το pCOD μετατρέπεται σε cCOD και απελευθερώνεται στο υπερκείμενο υγρό αυξάνοντας τις μετρούμενες συγκεντρώσεις cCOD. Το φαινόμενο αυτό μάλιστα παρατηρείται πιο έντονα στο χρόνο επαφής 15 min, οπότε μπορεί να γίνει επιπλέον η υπόθεση ότι τόσο περίπου διάστημα απαιτείται για να αρχίσει να υδρολύεται σημαντικά το pCOD ή ότι τότε αρχίζουν να υδρολύονται οι μεγαλύτερες ενώσεις του pCOD.

Στη συνέχεια τοποθετούνται συνδυαστικά οι απομακρύνσεις του ολικού και σωματιδιακού COD στους 3 χρόνους επαφής που εξετάστηκαν.



Σχήμα 4.4 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με τη φόρτιση για 3 χρόνους επαφής σε αερόβιες συνθήκες.



Σχήμα 4.5 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης ρCOD σε σχέση με τη φόρτιση για 3 χρόνους επαφής σε αερόβιες συνθήκες.

Είναι εμφανές από το Σχήμα 4.4. ότι στο εύρος αυτού του χρονικού διαστήματος (5 – 15 min) δεν υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις στην απομάκρυνση tCOD. Αυτό είναι μια αρχική ένδειξη ότι το σύστημα προσροφητή – προσροφήματος φτάνει σε ισορροπία μέσα στα πρώτα 5 min. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε με τα πειράματα απομάκρυνσης – χρόνου (Υποκεφάλαιο 4.2).

Στο Σχήμα 4.5. φαίνεται επίσης η αυξητική τάση και η ομοιότητα των αποτελεσμάτων για το ρCOD ανάμεσα στους χρόνους επαφής. Επίσης παρατηρείται ότι στα 15 min η απομάκρυνση ρCOD είναι ελαφρώς μεγαλύτερη σε σχέση με τα 5 και 10 min, το οποίο ενισχύει την υπόθεση της αυξημένης υδρόλυσης στα 15 min.

Η εξάρτηση της προσρόφησης από τη φόρτιση και όχι από το χρόνο δείχνει ότι οι καμπύλες αυτές παραπέμπουν σε ισόθερμες προσρόφησης. Σημειώνεται ότι στα παρόντα διαγράμματα η τετμημένη είναι η αρχική φόρτιση σε προσρόφημα ($g_{\text{COD}}/g_{\text{VSS}}$) και όχι η τελική συγκέντρωση στο υπερκείμενο υγρό ή συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφήματος (C_e , mg/l), όπως συνηθίζεται στα διαγράμματα των ισόθερμων. Τα διαγράμματα των ισόθερμων θα παρουσιαστούν στην ενότητα 4.5.1. «Διερεύνηση τύπου ισόθερμης προσρόφησης» και παρουσιάζουν παρόμοια εικόνα.

Η μορφή των καμπυλών φαίνεται ότι είναι σιγμοειδής. Δηλαδή, παρουσιάζεται μια αρχική έντονη θετική κλίση, μετά η έναρξη ενός plateau και στη συνέχεια αύξηση ξανά. Το plateau που εμφανίζεται θα μπορούσε να θεωρηθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα της ιλύος στα εύρη φορτίσεων που αφορούν ένα HRAS - HiCS σύστημα²². Μια αρχική, πολύ προσεγγιστική εκτίμηση, από το συνδυασμό των πειραμάτων στους 3 χρόνους επαφής (εφόσον θεωρείται ότι ο χρόνος δεν επηρεάζει την απομάκρυνση), είναι ότι η απομάκρυνση του tCOD για φορτίσεις 0.4 – 2 $g_{\text{COD}}/g_{\text{VSS}}$ κυμαίνεται περίπου στα 110 – 230 $mg_{\text{COD}}/g_{\text{VSS}}$ και η

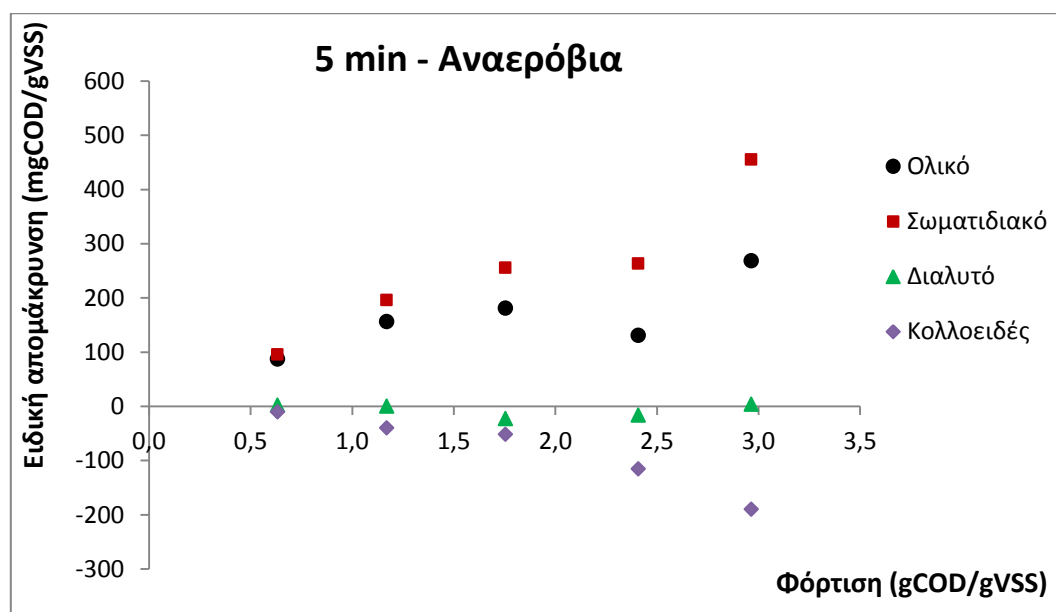
²² 2 - 10 $g_{\text{BOD}}/g_{\text{VSS}}/d$

απομάκρυνση του pCOD για φορτίσεις 0.4 – 1.5 $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ κυμαίνεται περίπου στα 70 – 170 $\text{mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$. Θα απαιτούνταν περαιτέρω πειράματα σε φορτίσεις εύρους 0.25 – 2.5 $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ για τον ακριβή καθορισμό του plateau απομάκρυνσης COD.

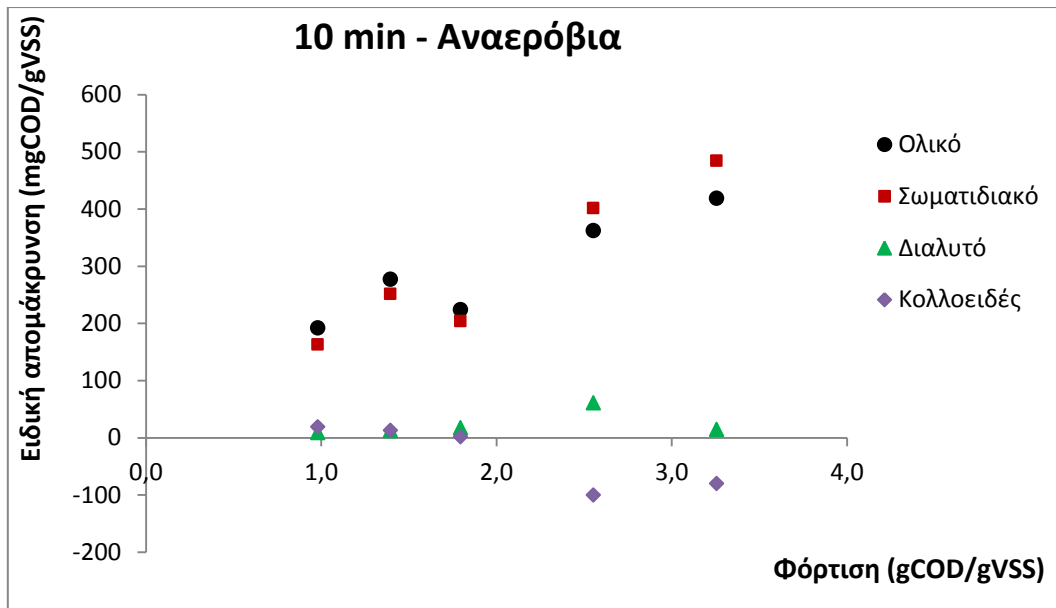
Σημειώνεται ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ιλύ με διαφορετικό SRT (κατά κύριο λόγο SRT 2d για χρόνο επαφής 5 min, SRT 1d για χρόνο επαφής 10 και 15 min). Στα Σχήματα 4.1., 4.2. και 4.4. φαίνονται κάποιες διαφορές στα σημεία με ίδια ή παρόμοια φόρτιση όταν η ιλύς έχει διαφορετικό SRT. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.4. στα 5 min επαφής η απομάκρυνση εμφανίζεται ελαφρώς μικρότερη από τα 10 και 15 min. Επίσης στο Σχήμα 4.1. των 5 min επαφής για την ίδια φόρτιση (0,4 $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$) η απομάκρυνση είναι μικρότερη με την ιλύ μεγαλύτερου SRT (138 $\text{mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ με SRT = 1d και 108 $\text{mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ με SRT = 2d).

Οι διαφορές όμως είναι πολύ μικρές και θα απαιτούνταν επιπλέον πειράματα για να εξαχθεί κάποια συσχέτιση μεταξύ απομάκρυνσης – χρόνου παραμονής ιλύος, στα οποία πέρα από το ολικό SRT της ιλύος (χρόνος παραμονής στερεών σε δεξαμενή επαφής και δεξαμενή σταθεροποίησης) θα πρέπει να συσχετιστεί η απομάκρυνση και με την παράμετρο t_c/t_s . Στη συγκεκριμένη εργασία δεν έχει ελεγχθεί η εξάρτηση της βιοπροσρόφησης από αυτή την παράμετρο του συστήματος HiCS.

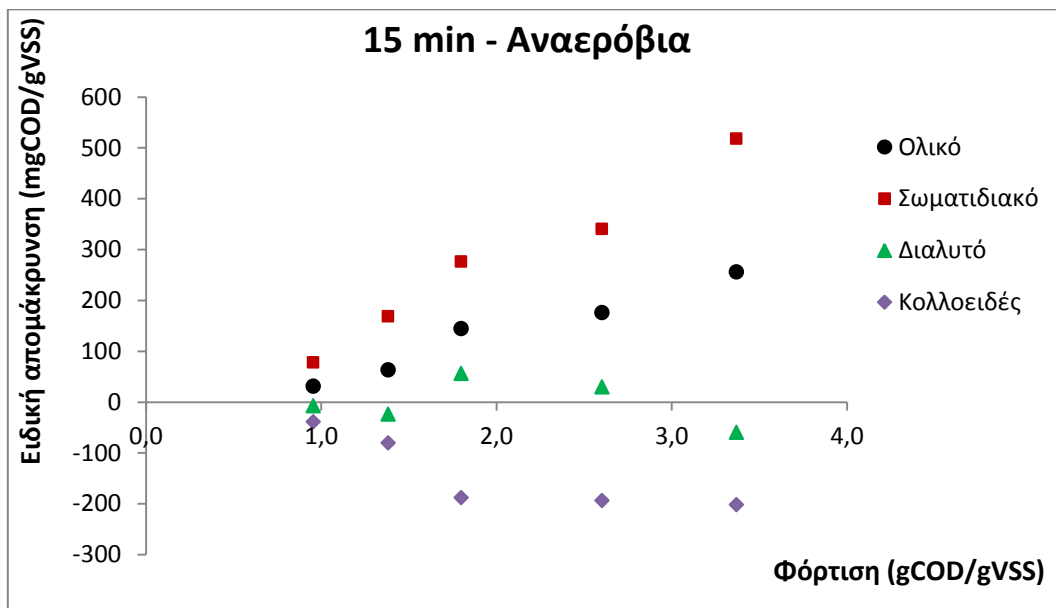
4.1.2 Αναερόβια πειράματα απομάκρυνσης – φόρτισης



Σχήμα 4.6 Ειδική απομάκρυνση COD ($\text{mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$) σε σχέση με την αρχική φόρτιση ($\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$) σε χρόνο επαφής 5 min και αναερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).



Σχήμα 4.7 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 10 min και αναερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).



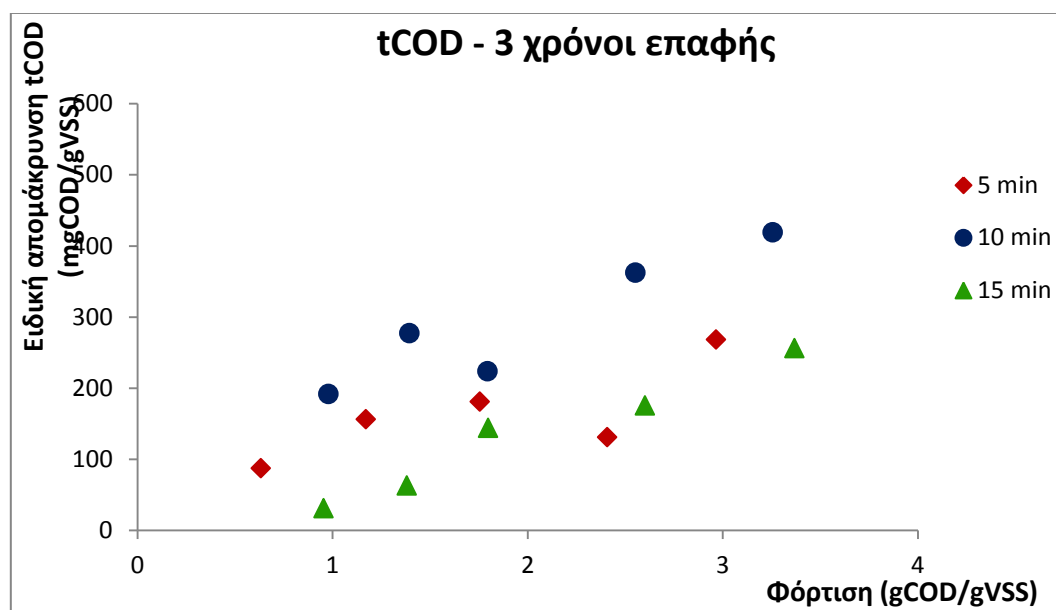
Σχήμα 4.8 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με την αρχική φόρτιση (g_{COD}/g_{VSS}) σε χρόνο επαφής 15 min και αναερόβιες συνθήκες (Ηλικία ιλύος 1d).

Αντίστοιχα με τα αερόβια πειράματα φόρτισης – απομάκρυνσης, η απομάκρυνση του ολικού COD σε αναερόβιες συνθήκες αυξάνεται όσο αυξάνεται η φόρτιση. Τα αποτελέσματα των αναερόβιων πειραμάτων είναι ενδεικτικά ως προς τη συμπεριφορά των διάφορων κλασμάτων COD. Αρχικά, παρατηρείται ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού COD είναι μικρή στα περισσότερα πειράματα, όπως είναι αναμενόμενο σε αναερόβιες συνθήκες όπου δεν πραγματοποιείται οξείδωση (στο συγκεκριμένο σύστημα δε ευνοούν οι συνθήκες την ανάπτυξη πολυφωσφορικών βακτηρίων που αποθηκεύουν sCOD). Έπειτα, φαίνεται και στους 2 χρόνους επαφής μια απελευθέρωση/παραγωγή κολλοειδούς

COD στα περισσότερα πειράματα, η οποία φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης. Στα 15 min μάλιστα η παραγωγή cCOD είναι μεγαλύτερη και φαίνεται να αυξάνεται με τη φόρτιση, καθώς επίσης παρατηρείται και μικρή παραγωγή sCOD. Ο Meerburg (2016) σε μελέτη πιλοτικού SBR HiCS αντιδραστήρα με αναερόβια φάση επαφής ($t_c:t_s = 20:20$ και $5:35$ min), βρήκε επίσης ότι απελευθερώνονταν κολλοειδές COD²³ κατά την επαφή (αν και οι συγκεντρώσεις cCOD ήταν γενικά μικρές). Επίσης, οι Guellil et al. (2001) σε αναερόβια batch πειράματα βιοπροσρόφησης λυμάτων σε υλύ παρατήρησαν απελευθέρωση κολλοειδούς COD²⁴ που έφτανε τα 30 mg/g_{TSS}.

Η υψηλή παραγωγή cCOD που παρατηρείται στα batch πειράματα συνοδεύεται από μια μεγάλη απομάκρυνση pCOD, μεγαλύτερη από τη συνολική απομάκρυνση του tCOD. Επομένως είναι λογικό να γίνει η υπόθεση ότι καθώς το pCOD προσροφάται στη βιομάζα καθιζάνει και απομακρύνεται, όμως ένα σημαντικό μέρος του υδρολύεται σε cCOD το οποίο δεν καθιζάνει αλλά απελευθερώνεται από την κροκίδα και παραμένει στο υπερκείμενο υγρό. Στο πείραμα των 10 min σε φορτίσεις 1 – 2 g_{COD}/g_{VSS} δεν παρατηρείται παραγωγή cCOD (το cCOD παραμένει σταθερό όπως και το sCOD) με αποτέλεσμα η ολική απομάκρυνση να οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση του pCOD.

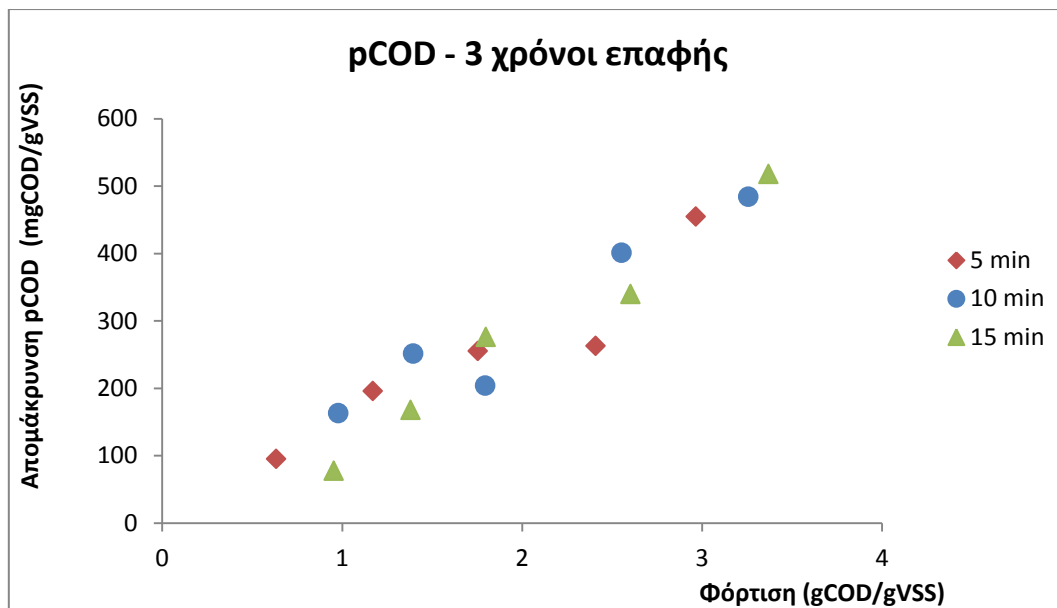
Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται συνδυαστικά οι απομακρύνσεις του tCOD στους 3 διαφορετικούς χρόνους επαφής:



Σχήμα 4.9 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με τη φόρτιση για 3 χρόνους επαφής σε αναερόβιες συνθήκες.

²³ cCOD: 0.45 μm – 1.5 μm (Meerburg, 2016)

²⁴ cCOD: 0.22 μm – μη καθιζήσιμα στερεά (Guellil et al., 2001)



Σχήμα 4.10 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης pCOD σε σχέση με τη φόρτιση για 3 χρόνους επαφής σε αναερόβιες συνθήκες.

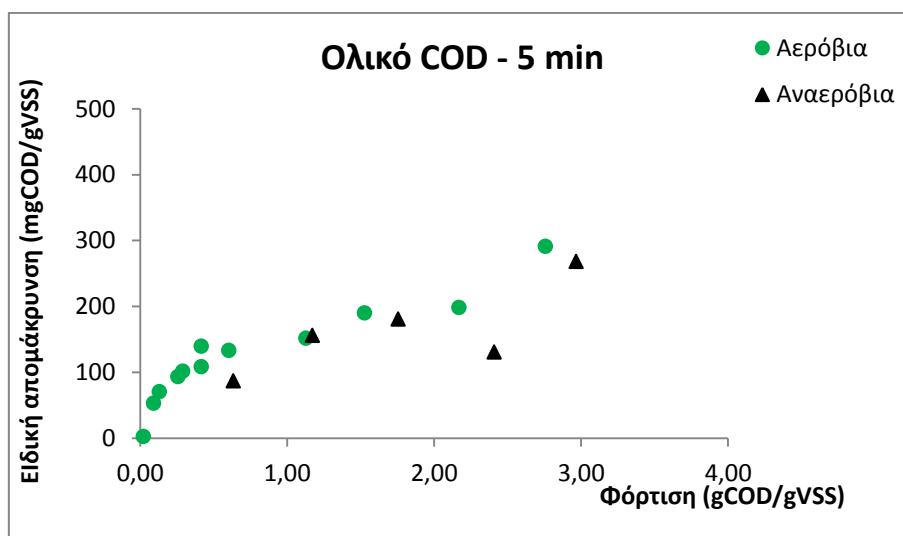
Οι καμπύλες απομάκρυνσης του tCOD και του pCOD ακολουθούν την ίδια αυξητική τάση και στους 3 χρόνους επαφής. Δεν είναι ευδιάκριτο κάποιο plateau στην απομάκρυνση COD σε κανέναν από τους χρόνους επαφής, όμως τα σημεία είναι πιο λίγα από ό,τι στα αερόβια πειράματα. Θα απαιτούνταν λοιπόν περαιτέρω πειράματα για τον καθορισμό ενός αναερόβιου plateau. Ανάλογα με το χρόνο επαφής και για φορτίσεις 0.6 – 3.4 g_{COD}/g_{VSS}, οι απομακρύνσεις του tCOD κυμαίνονται από περίπου 30 – 420 mg_{COD}/g_{VSS}, του pCOD από 80 – 480 mg_{COD}/g_{VSS}, ενώ το cCOD παρουσιάζει από ελάχιστη απομάκρυνση έως παραγωγή/απελευθέρωση 200 mg_{COD}/g_{VSS}.

Αν και οι 3 χρόνοι επαφής παρουσιάζουν διαφορετικά επίπεδα απομάκρυνσης tCOD, η καμπύλες απομάκρυνσης pCOD και στους 3 χρόνους είναι πολύ κοντά. Επομένως οι διαφορές στο tCOD μπορεί να οφείλονται σε άλλες διεργασίες πέραν της προσρόφησης pCOD. Πράγματι, στα 10 min επαφής φαίνεται ότι υπάρχει μικρότερη ή και καμία παραγωγή cCOD ενώ στα 15 min επαφής η παραγωγή cCOD είναι σχετικά μεγάλη, κάτι που επηρεάζει την παρατηρούμενη απομάκρυνση tCOD θετικά στην πρώτη περίπτωση και αρνητικά στη δεύτερη.

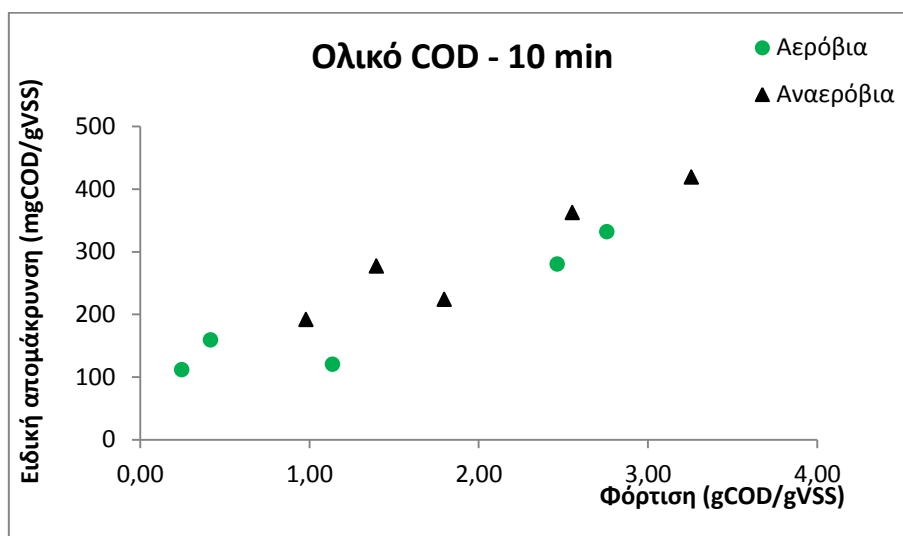
Η μεγάλη παραγωγή cCOD στα 15 min επαφής ενισχύει την υπόθεση ότι τόσοσ χρόνος απαιτείται για να γίνει σημαντική η επίδραση της υδρόλυσης. Παρόλα αυτά πρέπει να αναφερθεί ότι η μεγαλύτερη παραγωγή cCOD δε συνοδεύεται από μεγαλύτερη απομάκρυνση pCOD, όπως φαίνεται στο συνδυαστικό Σχήμα 4.10.

4.1.3 Σύγκριση αερόβιων/αναερόβιων πειραμάτων απομάκρυνσης – φόρτισης

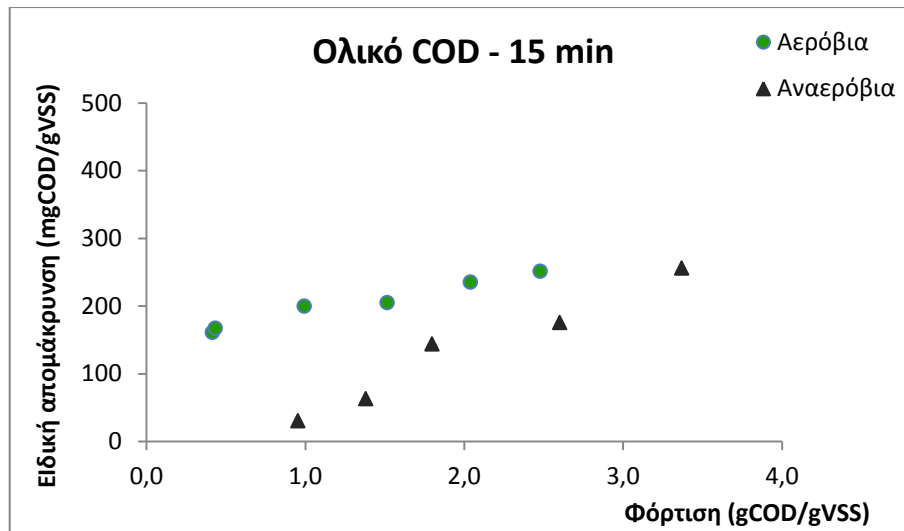
Στη συνέχεια συγκρίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων φόρτισης – απομάκρυνσης σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες.



Σχήμα 4.11 Σύγκριση της ειδικής απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με τη φόρτιση σε αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες στα 5 min επαφής.

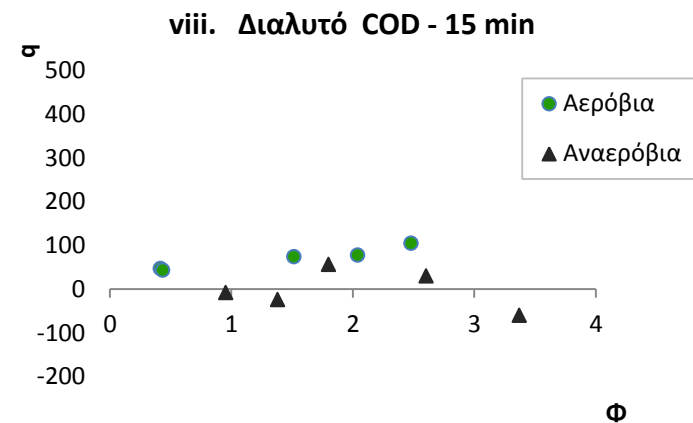
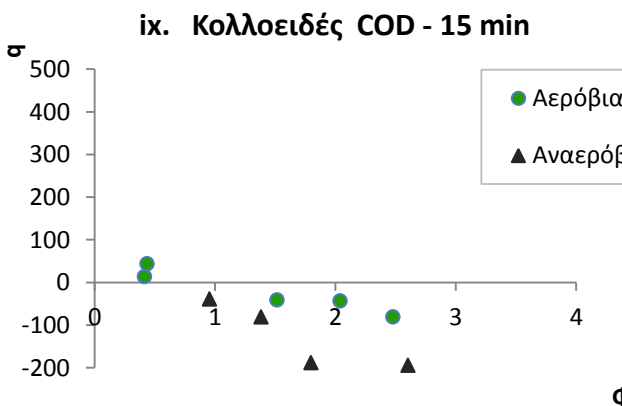
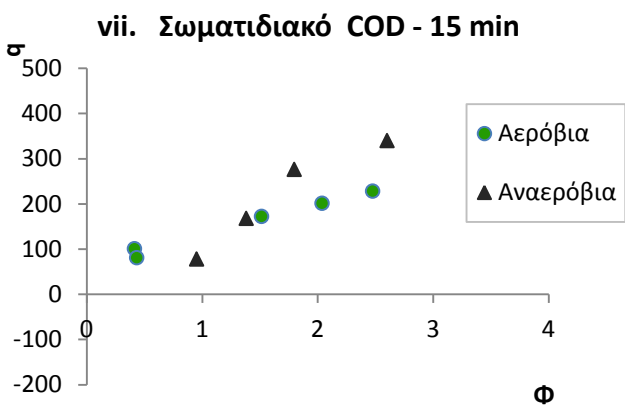
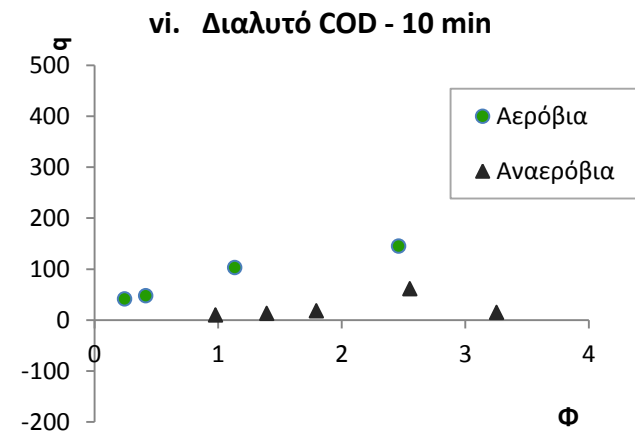
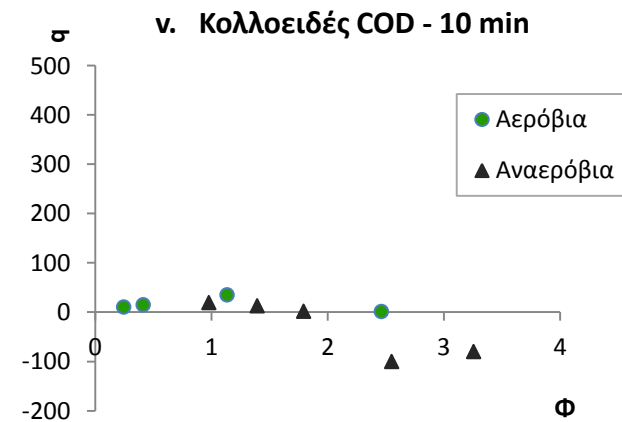
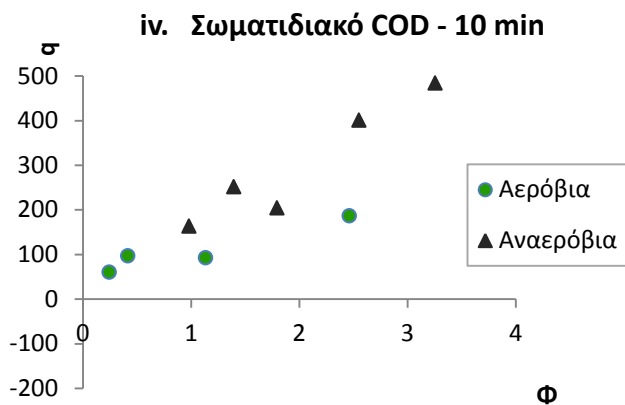
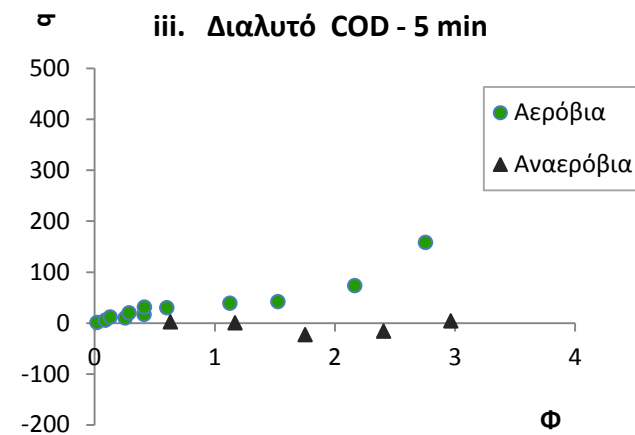
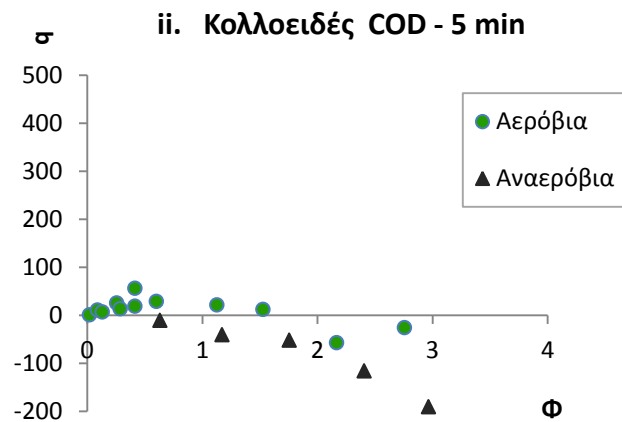
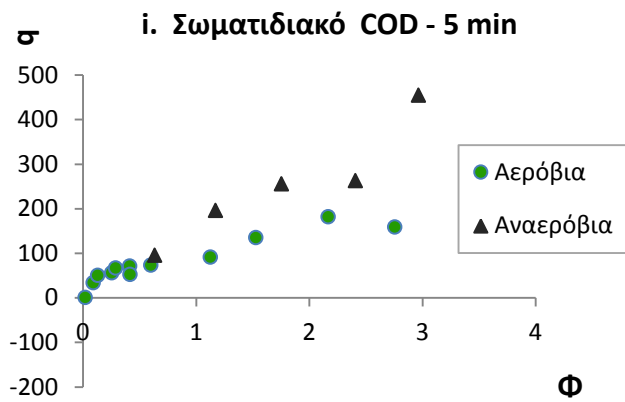


Σχήμα 4.12 Σύγκριση της ειδικής απομάκρυνση tCOD σε σχέση με τη φόρτιση σε αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες στα 10 min επαφής.



Σχήμα 4.13 Σύγκριση της ειδικής απομάκρυνση tCOD σε σχέση με τη φόρτιση σε αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες στα 15 min επαφής

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι υπάρχουν μικρές διαφοροποιήσεις στην αερόβια και αναερόβια απομάκρυνση tCOD, εκτός από το πείραμα των 15 min. Στα 5 min επαφής δεν φαίνεται να αλλάζει κάτι είτε οι συνθήκες είναι αερόβιες είτε αναερόβιες. Στα 10 min είναι λίγο υψηλότερη η αναερόβια απομάκρυνση, όμως είναι το αναερόβιο πείραμα που σχολιάστηκε παραπάνω ότι εμφανίζει υψηλότερη απομάκρυνση tCOD λόγω χαμηλότερης παραγωγής cCOD (συγκριτικά με τα 5 min αναερόβιας επαφής). Στα 15 min η αναερόβια απομάκρυνση tCOD είναι αρκετά μικρότερη της αερόβιας συγκρίνοντας όμως παρακάτω την αερόβια και αναερόβια απομάκρυνση pCOD που φαίνεται ότι έχουν μικρές διαφορές (στο αναερόβιο πείραμα των 15 min υπήρχε μεγάλη παραγωγή cCOD). Παρακάτω φαίνεται η σύγκριση για όλα τα κλάσματα του COD αναλυτικά.



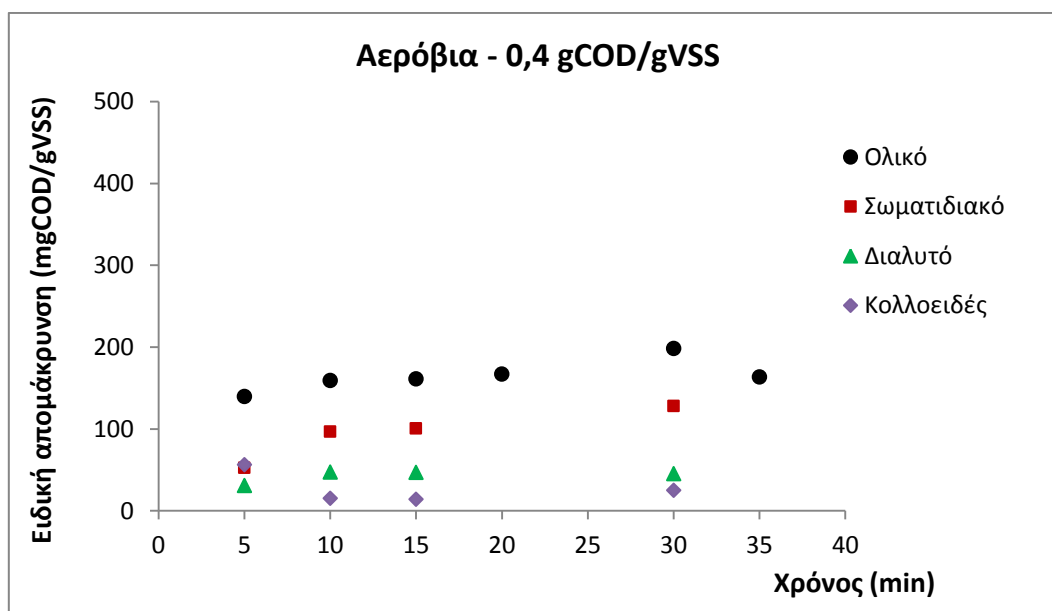
Σχήμα 4.14 (i –ix) Σύγκριση αερόβιας και αναερόβιας απομάκρυνσης σωματιδιακού, κολλοειδούς, διαλυτού COD σε batch πειράματα 5, 10, 15 min επαφής. Ιλύς CT, SRT 1-2 d. Τετμημένη: Φόρτιση, Φ (g_{COD}/g_{VSS}). Τεταγμένη: Απομάκρυνση, q (mg_{COD}/g_{VSS}).

Οι διαφορές που γίνονται εμφανείς στη συμπεριφορά των κλασμάτων COD υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες, είναι ότι η αναερόβια απομάκρυνση pCOD είναι μεγαλύτερη από την αερόβια, η αναερόβια απελευθέρωση cCOD είναι μεγαλύτερη από την αερόβια, ενώ η αναερόβια απομάκρυνση sCOD είναι αμελητέα (έως και αρνητική) σε αντίθεση με την αερόβια.

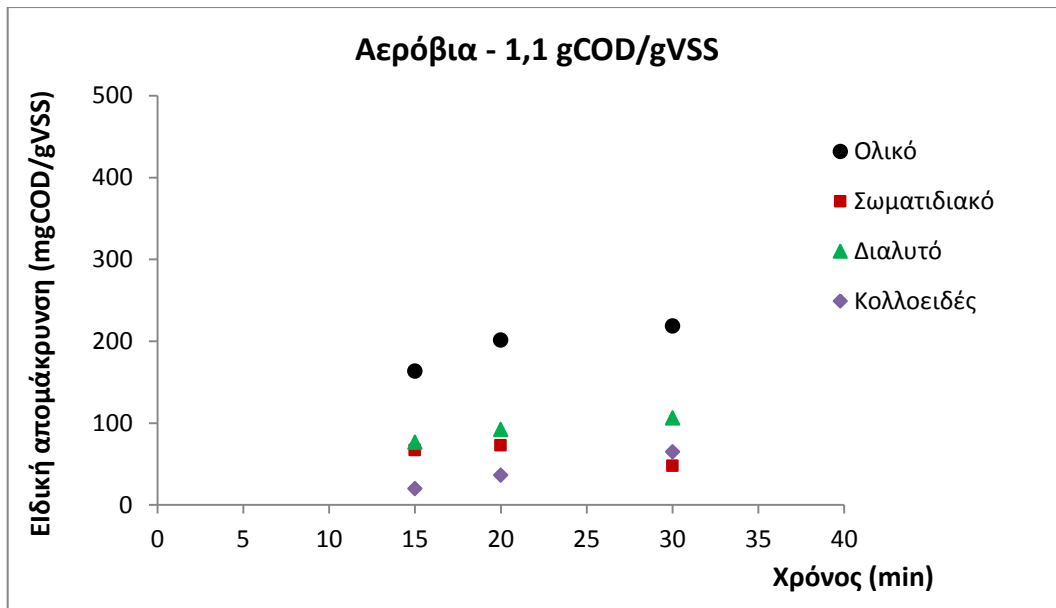
4.2 Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση COD

4.2.1 Αερόβια πειράματα απομάκρυνσης – χρόνου

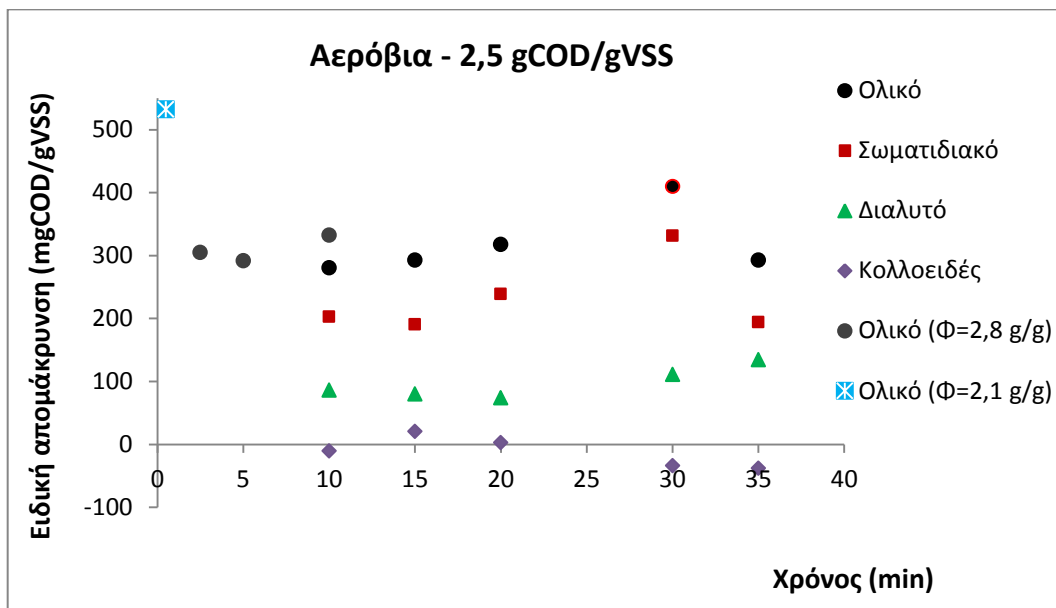
Η επίδραση του χρόνου επαφής λυμάτων – ιλύος, σε 3 διαφορετικές φορτίσεις και αερόβιες συνθήκες, εξετάζεται στα παρακάτω διαγράμματα:



Σχήμα 4.15 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με το χρόνο επαφής σε αρχική φόρτιση $0.4 g_{COD}/g_{VSS}$ και αερόβιες συνθήκες.



Σχήμα 4.16 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με το χρόνο επαφής σε αρχική φόρτιση $1.1 g_{COD}/g_{VSS}$ και αερόβιες συνθήκες.

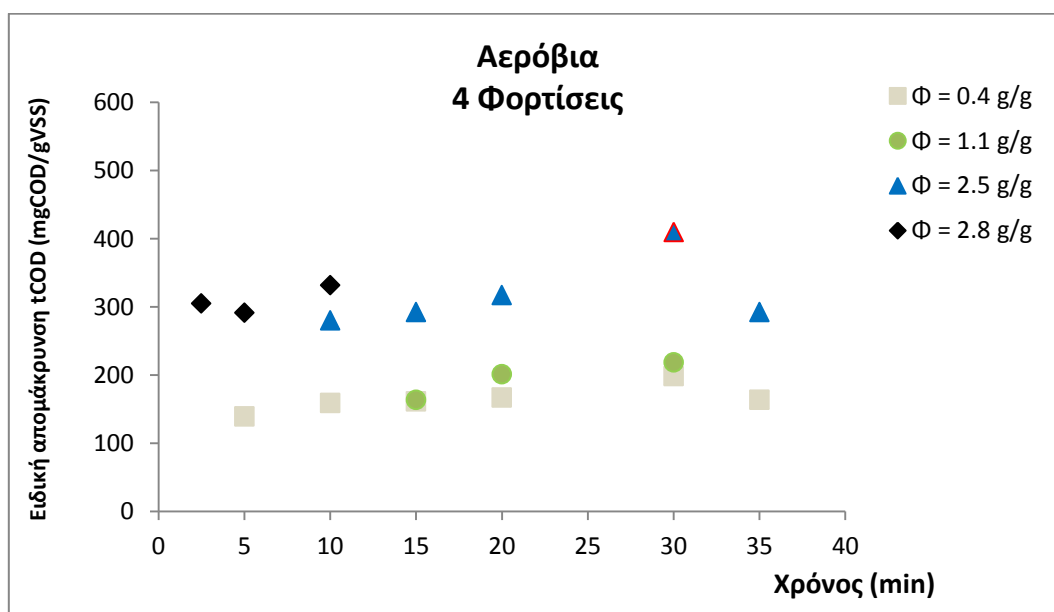


Σχήμα 4.17 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με το χρόνο επαφής σε αρχική φόρτιση $2.5 g_{COD}/g_{VSS}$ και αερόβιες συνθήκες.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, για το εξεταζόμενο διάστημα 5 – 35 min, φαίνεται ότι υπάρχουν μικρές διαφοροποιήσεις στην απομάκρυνση σε σχέση με το χρόνο. Συγκεκριμένα τα εύρη απομακρύνσεων είναι: 139 – 198 mg_{COD}/g_{VSS} για φόρτιση $0.4 g_{COD}/g_{VSS}$, 163 – 219 mg_{COD}/g_{VSS} για φόρτιση $1.1 g_{COD}/g_{VSS}$, και 280 – 293 mg_{COD}/g_{VSS} για φόρτιση $2.5 g_{COD}/g_{VSS}$. Επομένως δεν εμφανίζονται διαφορές στην απομάκρυνση πάνω από 56 mg_{COD}/g_{VSS} στα πειράματα με ίδιο χρόνο επαφής, που είναι αρκετά μικρή διαφορά και επιτρέπει τη διαπίστωση ότι σε χρόνους επαφής ως 35 min η προσρόφηση δεν είναι

χρονικά εξαρτώμενη. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι σε χρόνο επαφής 2.5 min, ακόμη και 30 sec, μετρήθηκε απομάκρυνση σε βαθμό αντίστοιχο (και μεγαλύτερο) με τους μεγαλύτερους χρόνους επαφής (βλ. Σχήμα 4.17.). Κάποιες μικρές αυξήσεις στην απομάκρυνση με το χρόνο, θα μπορούσαν να συνδέονται επίσης με την επίδραση της υδρόλυσης, καθώς όσο πραγματοποιείται υδρόλυση απελευθερώνονται θέσεις προσρόφησης για νέα μόρια σωματιδιακού COD

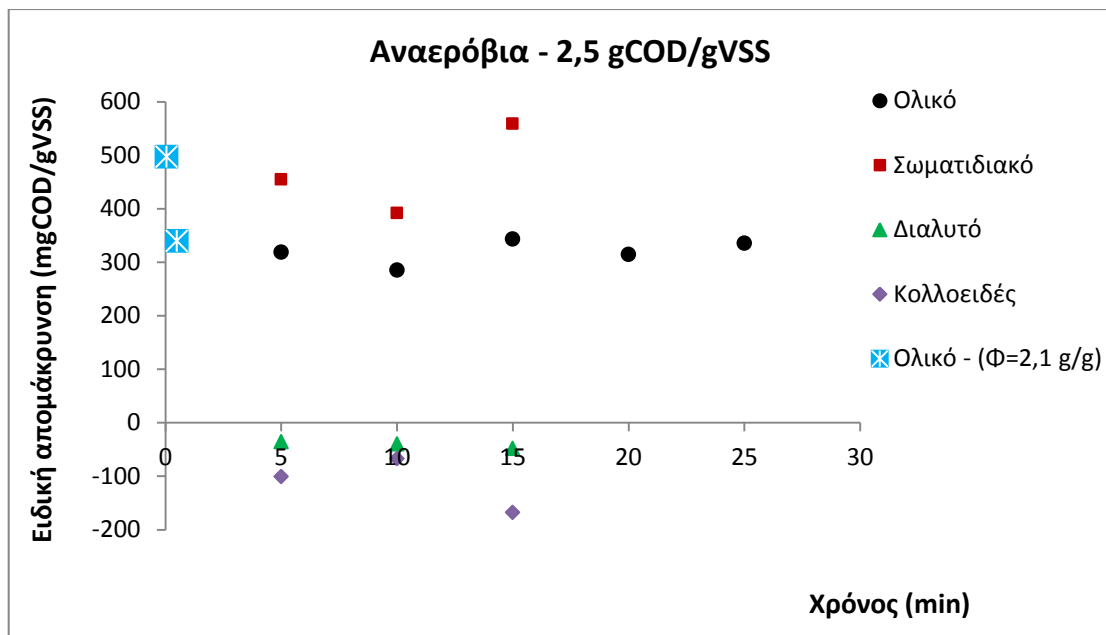
Στο Σχήμα 4.18. τοποθετούνται συνδυαστικά τα αποτελέσματα απομάκρυνσης COD – χρόνου επαφής για τις σταθερές φορτίσεις που εξετάστηκαν. Είναι εμφανές ότι όσο μεγαλύτερη είναι η φόρτιση, αυξάνεται ο βαθμός απομάκρυνσης.



Σχήμα 4.18 Συνδυασμός αποτελεσμάτων απομάκρυνσης tCOD σε σχέση με το χρόνο επαφής για 4 διαφορετικές σταθερές φορτίσεις σε αερόβιες συνθήκες.

4.2.2 Αναερόβια πειράματα απομάκρυνσης – χρόνου

Η επίδραση του χρόνου επαφής λυμάτων – υλός σε αναερόβιες συνθήκες, φαίνεται παρακάτω:

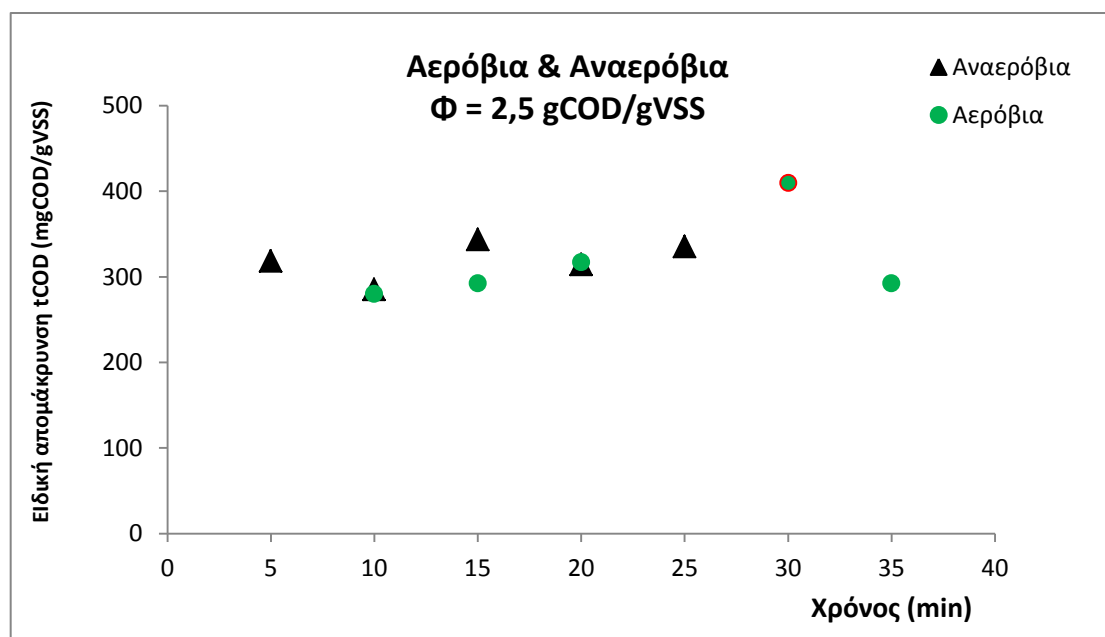


Σχήμα 4.19 Ειδική απομάκρυνση COD (mg_{COD}/g_{VSS}) σε σχέση με το χρόνο επαφής σε αρχική φόρτιση $2.5 g_{COD}/g_{VSS}$ και αναερόβιες συνθήκες.

Η απομάκρυνση ολικού COD ($285 - 335 mg/g$) και σωματιδιακού COD ($455 - 600 mg/g$) πραγματοποιήθηκε σε όλους τους χρόνους επαφής, χωρίς να διαφαίνεται κάποια συσχέτιση βαθμού απομάκρυνσης – χρόνου. Η απομάκρυνση σωματιδιακού COD είναι υψηλή, όμως ταυτόχρονα αυξάνεται το κολλοειδές COD στο υπερκείμενο υγρό με αποτέλεσμα η απομάκρυνση ολικού COD να εμφανίζεται μικρότερη από του σωματιδιακού. Επιπλέον, έχουν τοποθετηθεί στο διάγραμμα και δύο σημεία (γαλάζια) που αντιστοιχούν σε φόρτιση $2.1 g/g$ και χρόνο επαφής μικρότερο του $1 min$ (5 και $30 sec$), όπου επίσης υπάρχει υψηλή απομάκρυνση tCOD. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι προσρόφηση πραγματοποιείται σε μερικά δευτερόλεπτα και άρα μπορεί να θεωρηθεί στιγμιαία διεργασία και υπό αναερόβιες συνθήκες.

Τέλος, επιβεβαιώνεται με αυτά τα πειράματα η παραγωγή κολλοειδούς COD, της τάξεως των $70 - 170 mg/g$. Υπάρχει επίσης μια ένδειξη ότι στα $15 min$ γίνεται μεγαλύτερη παραγωγή κολλοειδούς, το οποίο συνάδει με το σχόλιο του Υποκεφαλαίου 4.1., ότι η υδρόλυση γίνεται πιο σημαντική στα $15 min$ επαφής. Το διαλυτό COD φαίνεται σχετικά αμετάβλητο, με μια μικρή παραγωγή που όμως δεν ξεπερνάει τα $50 mg_{COD}/g_{VSS}$.

4.2.3 Σύγκριση αερόβιων /αναερόβιων πειραμάτων απομάκρυνσης – χρόνου



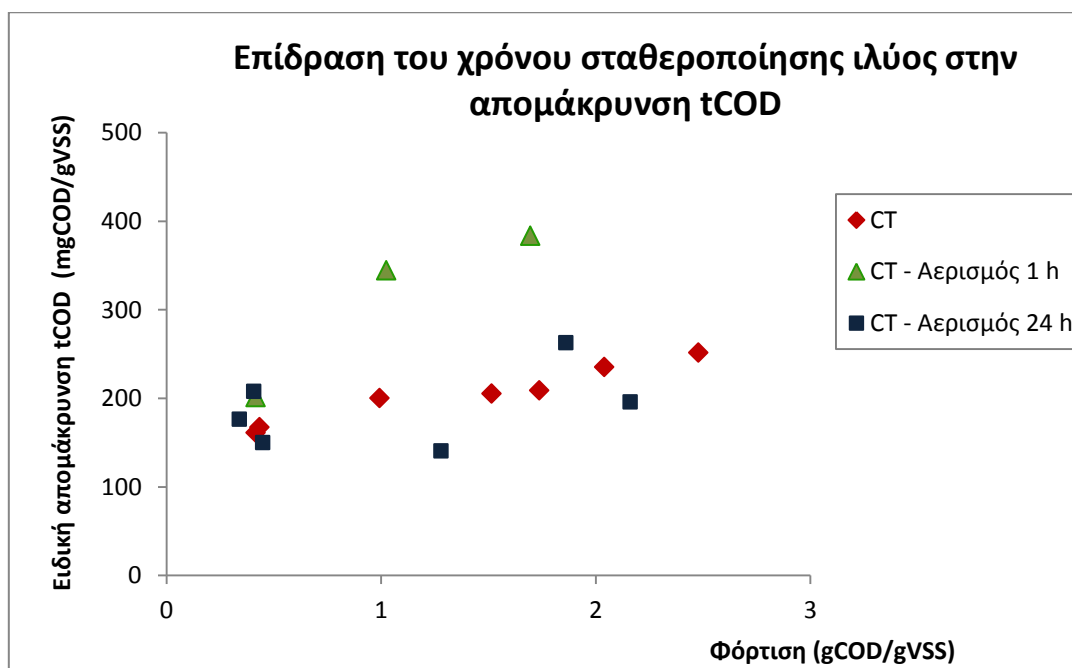
Σχήμα 4.20 Σύγκριση της ειδικής απομάκρυνσης tCOD με το χρόνο σε αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες σε φόρτιση 2.5 g_{COD}/g_{VSS}.

Για τη φόρτιση 2.5 g_{COD}/g_{VSS} που ήταν κοινή στα αερόβια και αναερόβια πειράματα, πραγματοποιήθηκε η σύγκριση της ειδικής απομάκρυνσης tCOD με το χρόνο. Από το Σχήμα 4.20. είναι φανερό ότι η απομάκρυνση ολικού COD σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται σε παρόμοιο βαθμό (280 – 340 mg_{COD}/g_{VSS}), χωρίς διαφοροποιήσεις με το χρόνο επαφής.

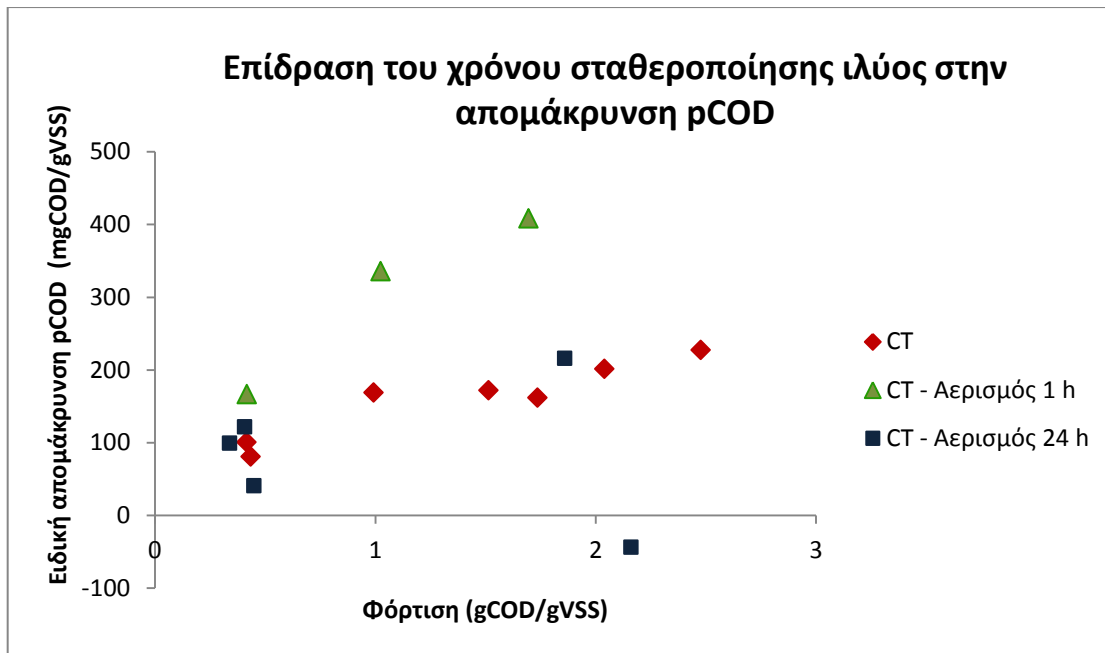
4.3 Επίδραση της σταθεροποίησης ιλύος στην απομάκρυνση COD

4.3.1 Σύγκριση 3 χρόνων σταθεροποίησης ιλύος ως προς την απομάκρυνση COD

Στα Σχήματα 4.21 και 4.22 φαίνονται συνδυαστικά τα αποτελέσματα απομάκρυνσης – φόρτισης, με ιλύ που έχει υποστεί 1h αερισμό (CT – 1h), 24h αερισμό (CT – 24h) και για ιλύ που προέρχεται απευθείας από τη δεξαμενή αερισμού (CT).



Σχήμα 4.21 Σύγκριση ειδικής απομάκρυνσης tCOD σε batch πειράματα με ιλύ κατευθείαν από τη δεξαμενή επαφής, με ιλύ με προγενέστερη σταθεροποίηση 1h, με ιλύ με προγενέστερη σταθεροποίηση 24h. (Αερόβιες συνθήκες, χρόνος επαφής 15 min, SRT συστήματος 1)



Σχήμα 4.22 Σύγκριση ειδικής απομάκρυνσης pCOD σε batch πειράματα με ιλύ κατευθείαν από τη δεξαμενή επαφής, με ιλύ με προγενέστερη σταθεροποίηση 1h, με ιλύ με προγενέστερη σταθεροποίηση 24h. (Αερόβιες συνθήκες, χρόνος επαφής 15 min, SRT συστήματος 1)

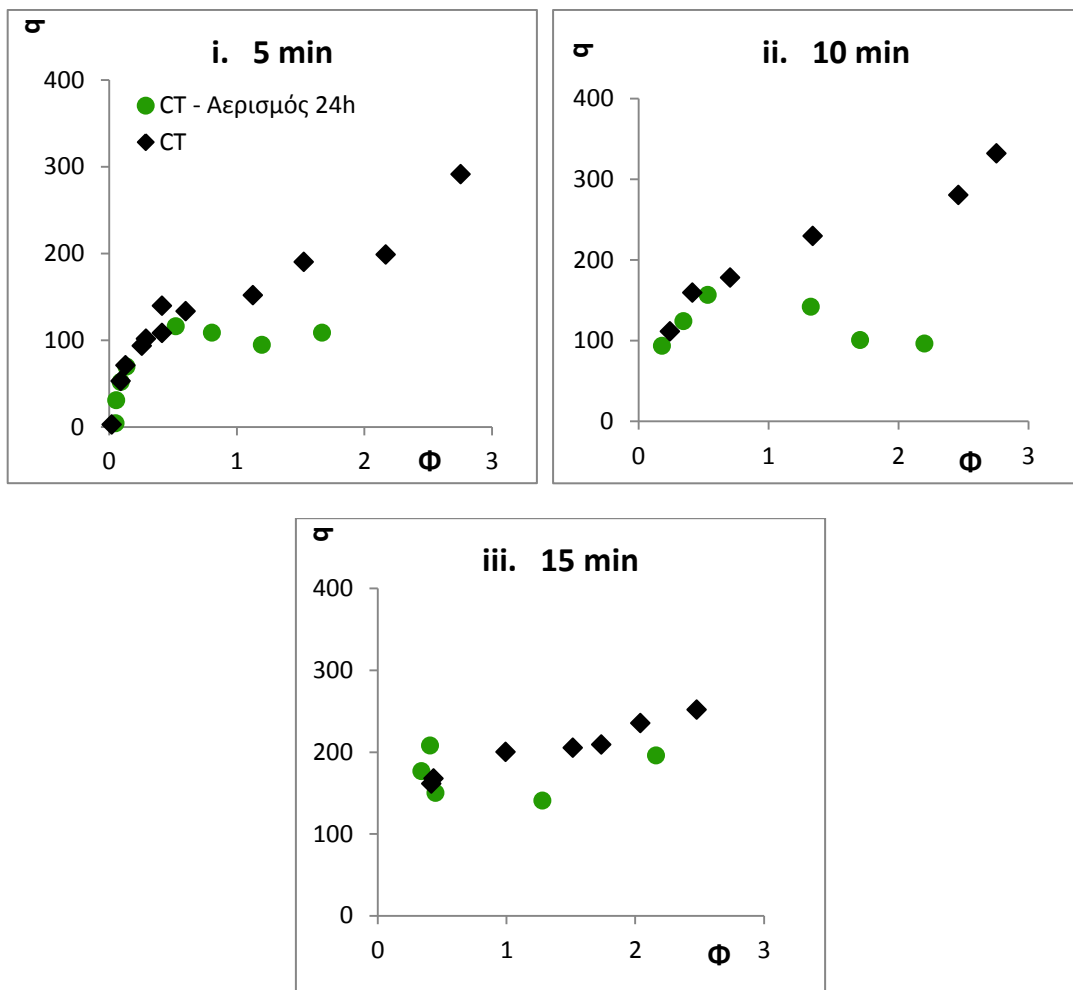
Ο βέλτιστος χρόνος σταθεροποίησης ιλύος ως προς την απομάκρυνση tCOD και pCOD από όσους εξετάστηκαν (0, 1, 24 h) είναι η 1h. Ειδικά σε υψηλότερες φορτίσεις (>1 g/g) η ιλύς CT – 1h επιτυγχάνει κατά 40 – 45% υψηλότερη απομάκρυνση tCOD από τους άλλους τύπους ιλύος.

Η ιλύς CT – 24h εμφανίζει παρόμοιες ή χαμηλότερες απομακρύνσεις από την ιλύ που προέρχεται απευθείας από τη δεξαμενή επαφής. Ενδέχεται μετά από 24h αερισμού η ιλύς να βρίσκεται σε συνθήκες πείνας, να καταναλώνει EPS και γι' αυτό να έχει μειωμένη προσροφητική ικανότητα. Αντίθετα, στην ιλύ CT – 1h μπορεί να έχουν καταναλωθεί με τα προσροφημένα οργανικά αδειάζοντας θέσεις προσρόφησης, δεν έχουν όμως προλάβει να καταναλωθούν τα EPS, πράγμα που αυξάνει την απόδοσή της σε σχέση με την ιλύ που προέρχεται απευθείας από τη δεξαμενή επαφής.

Περαιτέρω ανάλυση της ιλύος και των EPS στους αντίστοιχους χρόνους αερισμού θα ήταν απαραίτητη για τη διερεύνηση της σχέσης του αερισμού και της ποιότητας ιλύος με την προσροφητική της ικανότητα. Ο βέλτιστος χρόνος σταθεροποίησης θα μπορούσε να καθοριστεί με την εξέταση της απόδοσης της ιλύος σε διάφορους χρόνους αερισμού.

4.3.2 Επίδραση της σταθεροποίησης 24h στην απομάκρυνση COD

Παρακάτω φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από τα αερόβια batch πειράματα με ιλύ σταθεροποιημένη για 24h (CT – 24h) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειράματα με ιλύ απευθείας από τη δεξαμενή επαφής (CT), όχι μόνο για τα 15 min (όπως παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο 4.3.1.) αλλά και για 5 και 10 min επαφής.



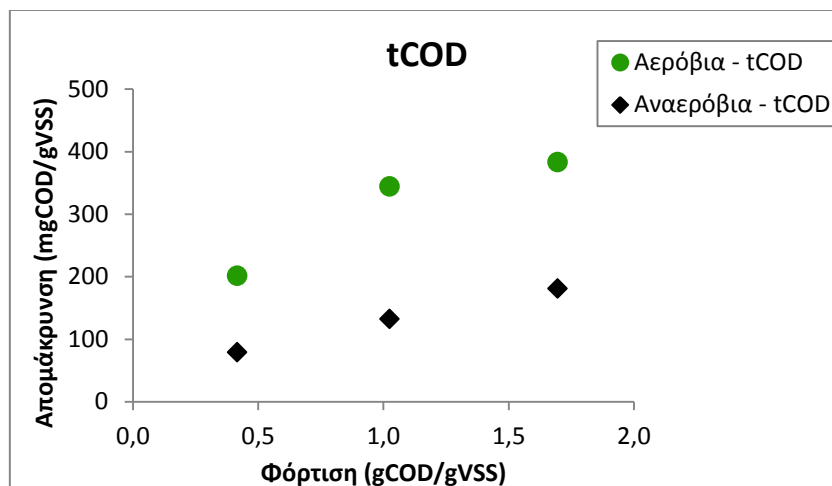
Σχήμα 4.23(i – iii). Σύγκριση της αερόβιας απομάκρυνσης tCOD με ιλύ σταθεροποιημένη (για 24h) και μη, σε χρόνο επαφής (i) 5 min, (ii) 10 min, (iii) 15 min. Τετμημένη: Φόρτιση (Φ), g_{COD}/g_{VSS} . Τεταγμένη: Απομάκρυνση (q), mg_{COD}/g_{VSS} .

Σε χαμηλές φορτίσεις ($<0.5 g_{COD}/g_{VSS}$) όπου υπάρχει μικρή κλίση συγκέντρωσης προσροφήματος ανάμεσα στο υγρό και την κροκίδα, οι δύο τύποι ιλύος παρουσιάζουν την ίδια ειδική απομάκρυνση COD. Σε μεγαλύτερες όμως φορτίσεις φαίνεται ότι η ειδική ικανότητα απομάκρυνσης της ιλύος «CT – 24h» σταθεροποιείται σε μικρότερες τιμές και κατά περίπτωση μειώνεται κιόλας (Σχήμα 4.23.i και ii). Η χειρότερη απόδοση της ιλύος που έχει αεριστεί 24h μπορεί να οφείλεται στην κατανάλωση EPS κατά το μεγάλο διάστημα σταθεροποίησης και τη μείωση των θέσεων προσρόφησης της ιλύος.

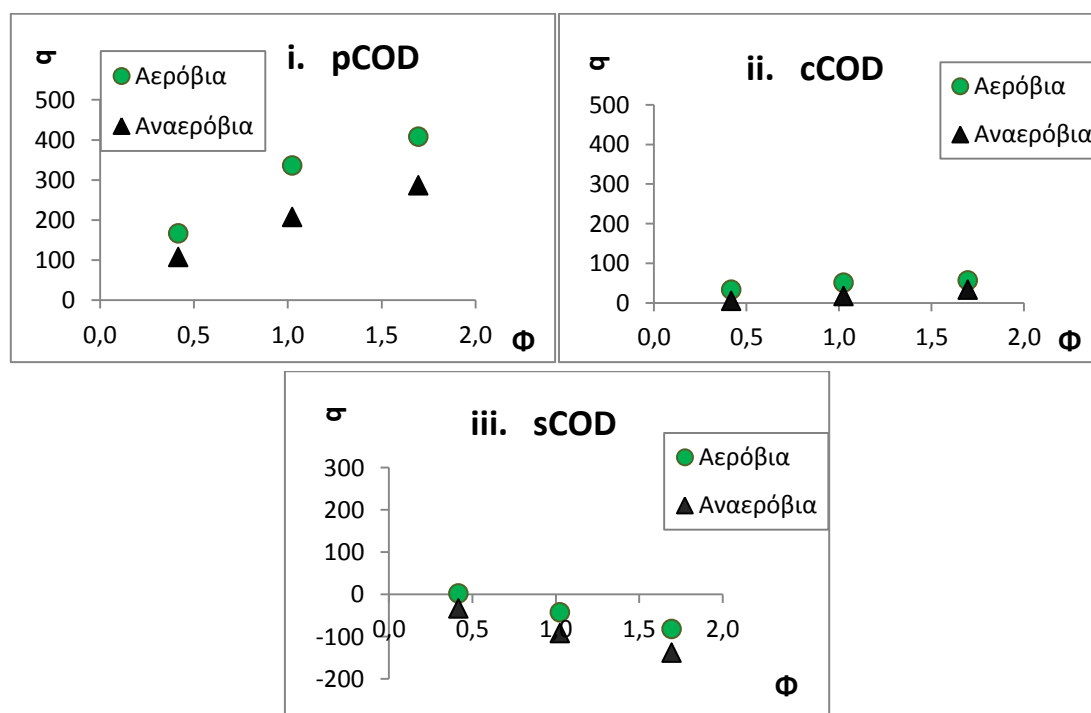
Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο 24ωρος αερισμός δεν προκαλεί κάποια βελτίωση στην προσροφητική ικανότητα της ιλύος. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ιλύ αερισμένη για 1h για να ελεγχθεί η συμπεριφορά της ιλύος σε μικρότερους χρόνους αερισμού.

4.3.3 Επίδραση της σταθεροποίησης 1h στην απομάκρυνση COD

Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα από τα αερόβια και αναερόβια batch πειράματα με ιλύ αερισμένη για 1h (CT – 1h), σε χρόνο επαφής 15 min.



Σχήμα 4.24 Σύγκριση της αερόβιας και αναερόβιας ειδικής απομάκρυνσης tCOD με ιλύ από τη δεξαμενή σταθεροποίησης (1h).



Σχήμα 4.25 (i – iii). Σύγκριση της αερόβιας και αναερόβιας απομάκρυνσης του (i) σωματιδιακού (ii) κολλοειδούς (iii) διαλυτού COD με ιλύ από δεξαμενή σταθεροποίησης. Τετμημένη: Φόρτιση (Φ), g_{COD}/g_{VSS} . Τεταγμένη: Ειδική απομάκρυνση (σ), mg_{COD}/g_{VSS} .

Από τα Σχήματα 4.24. και 4.25. φαίνεται ότι η ιλύς CT – 1h εμφανίζει υψηλότερες τιμές ειδικής απομάκρυνσης tCOD και pCOD υπό αερόβιες συνθήκες συγκριτικά με τις αναερόβιες. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αντίθετο με της Ενότητας 4.1.3., όπου με χρήση ιλύος CT η αναερόβια απομάκρυνση ήταν υψηλότερη.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η φόρτιση αυξάνεται και η διαφορά στην απομάκρυνση. Στο κολλοειδές COD πραγματοποιήθηκε πολύ μικρή απομάκρυνση και στις 2 περιπτώσεις, ενώ υπήρχε παραγωγή διαλυτού COD η οποία ήταν μεγαλύτερη υπό αναερόβιες συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτό επίσης είναι σε αντίθεση με την ιλύ CT (Ενότητα 4.1.3.) όπου υπάρχει κυρίως παραγωγή cCOD και απομάκρυνση sCOD σε αερόβιες συνθήκες ή αμελητέες μεταβολές σε αναερόβιες συνθήκες.

Η ιλύς που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα έχει τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από όσες εξετάστηκαν, σύμφωνα με το Σχήμα 4.22 (η σύγκριση έγινε μόνο υπό αερόβιες συνθήκες). Τα αποτελέσματα επομένως είναι ενδεικτικά για τη λειτουργία της ιλύος υπό βέλτιστες συνθήκες σταθεροποίησης.

Οι διαφορές στην απομάκρυνση tCOD και pCOD σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες είναι εύρημα που αξίζει περεταίρω μελέτης. Αν η απομάκρυνση οφειλόταν καθαρά σε φυσικοχημική διεργασία δεν θα αναμενόταν διαφορά, καθώς οι υπόλοιπες παράμετροι (φόρτιση, χρόνος επαφής, θερμοκρασία, μηχανική ανάδευση και ανάδευση λόγω αερισμού – είτε με αέρα είτε με καθαρό άζωτο) ήταν ίδιες ανάμεσα στα πειράματα. Ένα βιοχημικό φαινόμενο που αναμένεται να επηρεάζει τη διεργασία απομάκρυνσης COD είναι η υδρόλυση, η οποία στα μοντέλα της IWA (και σε μετέπειτα μοντέλα συστημάτων υψηλής φόρτισης) θεωρείται ότι έχει διαφορετική κινητική υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Η υψηλότερη παραγωγή sCOD που παρατηρείται σε αναερόβιες συνθήκες μπορεί να οφείλεται στην αερόβια οξείδωση του sCOD.

4.3.4 EPS και ειδική απομάκρυνση COD σταθεροποιημένης και μη ιλύος

Ιλύς 1α: Ιλύς που προέρχεται από τη δεξαμενή επαφής λυμάτων – ιλύος του συστήματος, χωρίς αερισμό πριν από το πείραμα. Χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα Batch 1α.

Ιλύς 1β: Ιλύς 1α, μετά από αερισμό 24 h. Χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα Batch 1β.

Ιλύς 2α: Ιλύς που προέρχεται από τη δεξαμενή επαφής λυμάτων – ιλύος του συστήματος, χωρίς αερισμό πριν από το πείραμα. Χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα Batch 2α.

Ιλύς 2β: Ιλύς 2α, μετά από αερισμό 24 h. Χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα Batch 2β.

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων για την επίδραση 24ωρου αερισμού στα VSS, τα SMP, τα EPS και την προσροφητική ικανότητα ιλύος από το CT (SRT = 1 d, HRT = 1h).

Χαρακτηριστικά Ιλύος				
	Ιλύς 1α	Ιλύς 1β	Ιλύς 2α	Ιλύς 2β
VSS (mg/l)	1255	1250	800	685
SMP (mg/l)	167	23,9	64,3	53
SMP (mgCOD/gVSS)	133,1	19,1	80,4	77,4
EPS (mg/l)	179	164	70,1	58,9
EPS (mgCOD/gVSS)	142,6	131,2	87,6	86,0
Πειράματα Batch				
	Batch 1α	Batch 1β	Batch 2α	Batch 2β
Χρόνος Επαφής:	15 min	15 min	15 min	15 min
Φόρτιση (mgCOD/gVSS):	0,4	0,4	2,1	2,1
Απομάκρυνση COD (mg _{cod} /g _{vss})	Ολικό	161	208	344
	Σωματιδιακό	101	122	340
	Διαλυτό	47	72	74
	Κολλοειδές	14	14	-73

Παρατηρείται ότι η ειδική συγκέντρωση EPS (mg_{cod}/g_{vss}) παραμένει σχετικά σταθερή και στα δύο πειράματα πριν και μετά τον αερισμό, στο πρώτο επειδή δεν υπάρχουν σημαντικές μεταβολές στη συγκέντρωση των EPS και VSS, ενώ στο δεύτερο επειδή οι συγκεντρώσεις των EPS και των VSS μειώνονται ανάλογα μετά τον αερισμό.

Στο 1^ο πείραμα (Batch 1α, 1β) μετά τον αερισμό η συγκέντρωση των SMP μειώνεται (~86%)· η ειδική απομάκρυνση tCOD αυξάνεται, αλλά με μικρή αύξηση 47 mg_{cod}/g_{vss} (~29%). Σημειώνεται ότι το πείραμα 1 πραγματοποιήθηκε σε χαμηλή φόρτιση (0.4 g_{cod}/g_{vss}). Όπως φάνηκε στα αποτελέσματα της ενότητας 4.3.2. σε χαμηλές φορτίσεις ο 24ωρος αερισμός δεν προκαλεί σημαντικές διαφορές στην απομάκρυνση COD.

Στο 2^ο πείραμα (Batch 2α, 2β) η συγκέντρωση των SMP επίσης μειώνεται μετά τον αερισμό αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό (~18%) σε σχέση με το πείραμα 1. Η ειδική απομάκρυνση tCOD αυξάνεται μετά τον αερισμό κατά 145 mgCOD/gVSS (~42%). Σημειώνεται ότι το πείραμα 2 πραγματοποιήθηκε σε υψηλή φόρτιση (2.1 g_{cod}/g_{vss}). Με βάση τα αποτελέσματα της ενότητας 4.3.2. θα αναμενόταν μικρότερη απομάκρυνση COD μετά τον αερισμό, ενώ παρατηρείται το αντίθετο. Επίσης η απομάκρυνση COD είναι συνολικά αυξημένη σε σχέση με αντίστοιχα πειράματα²⁵.

²⁵ Εύρος αερόβιας απομάκρυνσης tCOD (ιλύ από CT): 110 – 230 mgCOD/gVSS σε φορτίσεις 0.4 – 2 g_{cod}/g_{vss}.

Τα αποτελέσματα χρήζουν προβληματισμού, καθώς μετρήθηκε ιλύς του ίδιου κύκλου με διαφορά μιας εβδομάδας και η ειδική συγκέντρωση EPS ήταν πολύ διαφορετική (142.6 και 87.6 mg_{COD}/g_{VSS}). Αυτό αφήνει χώρο για αμφισβήτηση της αξιοπιστίας των μετρήσεων των EPS. Η τιμή 87.6 mg_{COD}/g_{VSS} είναι πάντως πιο πιθανή με βάση μετρήσεις άλλων κύκλων λειτουργίας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ενότητας 4.3.1. θα αναμενόταν η ιλύς μετά τον 24ωρο αερισμό να πραγματοποιεί μικρότερη απομάκρυνση κάτι που δε φαίνεται να συμβαίνει. Επίσης αναμενόμενη θα ήταν η πτώση των VSS εάν η ιλύς είχε εισέλθει στη φάση ενδογενούς αναπνοής, η οποία παρατηρείται μόνο στο 2^ο πείραμα. Τα παραπάνω θεωρητικά θα συνοδεύονταν από πτώση της ειδικής συγκέντρωσης EPS λόγω κατανάλωσής τους από τους μικροοργανισμούς μετά την πολύωρη σταθεροποίηση. Το γεγονός ότι η ειδική συγκέντρωση EPS δε μεταβάλλεται σημαντικά μετά τον αερισμό και στα 2 πειράματα, δημιουργεί προβληματισμούς για την αξιοπιστία των μετρήσεων. Κάποια σχόλια που μπορούν να γίνουν για την ασυμφωνία των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα θεωρητικά αναμενόμενα είναι τα εξής:

- i. Η μέθοδος απομόνωσης των EPS ενδεχομένως αδυνατεί να διαχωρίσει το προσροφημένο οργανικό υλικό από τα EPS που παράγονται από τους μικροοργανισμούς. Έτσι, κατά τον αερισμό μπορεί κάποια από τα προσροφημένα οργανικά να μετατρέπονται σε EPS από τη βιομάζα, όμως η συνολική ποσότητα COD δεν αλλάζει σημαντικά.
- ii. Μέσω της παραπάνω σειράς πειραμάτων έγινε προσπάθεια κατανόησης της τύχης των EPS κατά τη σταθεροποίηση της λάσπης, χωρίς να είναι βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής. Βάσει των αποτελεσμάτων δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα. Επιπλέον πειράματα κρίνονται αναγκαία και συγκεκριμένα προτείνεται ο αερισμός της λάσπης για διαφορετικά χρονικά διαστήματα και σύγκριση έπειτα της συγκέντρωσης των EPS σε αυτά, καθώς και επίσης η μέτρηση των EPS μετά το πέρας των πειραμάτων προσρόφησης.
- iii. Στο πείραμα 1 κατά τον αερισμό της λάσπης σημειώθηκε σημαντική κατανάλωση των SMP (από 133.1 mg_{COD}/g_{VSS} σε 19.12 mg_{COD}/g_{VSS}). Το κλάσμα των SMP αποτελεί 'ευκολοδιασπάσιμη' τροφή σε σχέση με τα EPS δικαιολογώντας ενδεχομένως τη μείωση αυτού του κλάσματος αντί των EPS που ίσως αναμενόταν μετά τη σταθεροποίηση.

4.4 Έλεγχος της βασιμότητας των αποτελεσμάτων απομάκρυνσης

Στους Πίνακες 4.3 και 4.4 φαίνονται τα αποτελέσματα και τα στατιστικά στοιχεία των πειραμάτων που έγιναν εις τριπλούν με ιλύ απευθείας από τη δεξαμενή αερισμού και με ιλύ σταθεροποιημένη για 1h.

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα πειραμάτων εις τριπλούν (ιλύς CT, Φόρτιση 1.59 g_{COD}/g_{VSS}, αερόβιες συνθήκες, χρόνος επαφής 15 min)

Φ = 1,6 g _{COD} /g _{VSS}	Μη Σταθεροποιημένη Ιλύς						
	Απομάκρυνση COD (mgCOD/gVSS)	Σύνθετο 1	Σύνθετο 2	Σύνθετο 3	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	95% Διάστημα εμπιστοσύνης
	Ολικό	235,8	261,4	278,5	259	21	24
	Σωματιδιακό	144,6	187,3	187,3	173	25	28
	Διαλυτό	155,5	147,0	168,3	157	11	12
	Κολλοειδές	-64,3	-72,9	-77,1	-71	7	7

Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα πειραμάτων εις τριπλούν (ιλύς CT – 1h, Φόρτιση 1.43 g_{COD}/g_{VSS}, αερόβιες συνθήκες, χρόνος επαφής 15 min)

Φ = 1,4 g _{COD} /g _{VSS}	Σταθεροποιημένη Ιλύς (24h)						
	Απομάκρυνση COD (mgCOD/gVSS)	Σύνθετο 1	Σύνθετο 2	Σύνθετο 3	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	95% Διάστημα εμπιστοσύνης
	Ολικό	219,0	263,2	263,2	248	26	29
	Σωματιδιακό	133,4	144,4	173,9	151	21	24
	Διαλυτό	52,0	103,6	122,0	93	36	41
	Κολλοειδές	33,6	15,2	-32,6	5	34	39

Στην περίπτωση της ιλύος CT η ακρίβεια των αποτελεσμάτων είναι αρκετά καλή για όλα τα κλάσματα του COD. Επομένως τα πειράματα με ιλύ CT μπορούν να θεωρηθούν επαναλήψιμα.

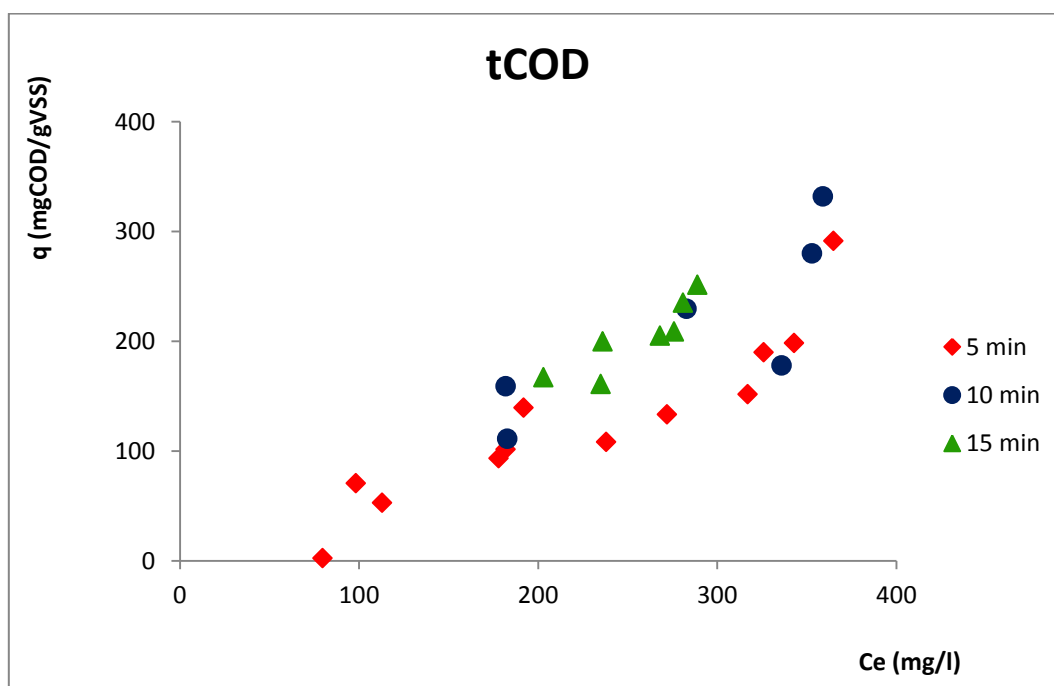
Η ιλύς CT – 1h εμφανίζει σχετική συνοχή στα αποτελέσματα της απομάκρυνσης ολικού COD, λίγο χαμηλότερη ακρίβεια για το σωματιδιακό COD, και ανακρίβεια στην περίπτωση του διαλυτού COD, κάτι που επηρεάζει και την ακρίβεια των αποτελεσμάτων του κολλοειδούς COD (το οποίο προκύπτει από το ισοζύγιο).

4.5 Επεξεργασία αποτελεσμάτων – Διερεύνηση τύπου ισόθερμης

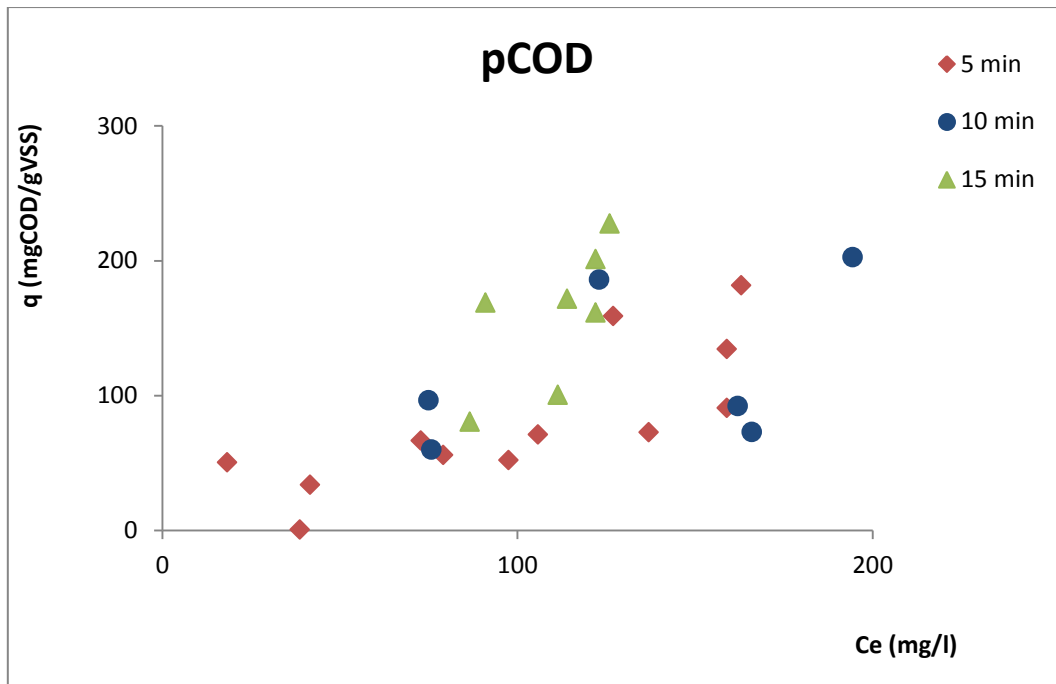
Τα διαγράμματα των ισόθερμων καταστρώνονται συσχετίζοντας την ειδική απομάκρυνση του προσροφήματος (ή ειδική προσροφητική ικανότητα του προσροφητή) q_e (mg_{COD}/g_{VSS}) με τη συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφήματος, C_e (mg/l). Σε αυτή την

ενότητα, θα συγκριθούν οι ισόθερμες που προέκυψαν πειραματικά με τους τύπους ισόθερμων που ορίζει η IUPAC και θα επιχειρηθεί η προσομοίωσή τους με κάποια διαθέσιμα μοντέλα ισόθερμων (Langmuir, Freundlich). Οι ισόθερμες εξετάστηκαν με βάση τον αερόβιο χρόνο επαφής 5 min, όπου θεωρείται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τους υπόλοιπους χρόνους και τα σημεία ήταν περισσότερα.

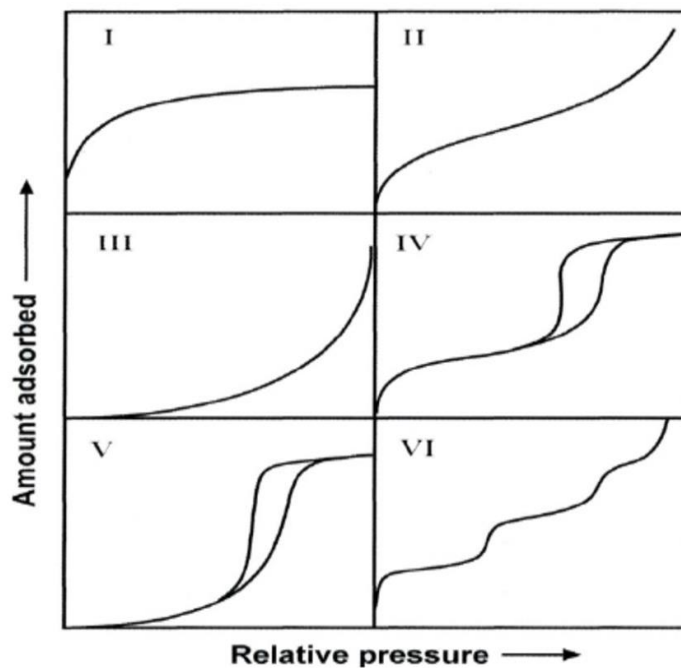
Υπογραμμίζεται ότι οι τύποι των ισόθερμων της IUPAC αναφέρονται μόνο σε φυσική προσρόφηση. Στις ισόθερμες όμως του υπό εξέταση συστήματος λυμάτων – ιλύος δεν αντικατοπτρίζεται μόνο η διεργασία της προσρόφησης. Συνυπάρχουν και βιοχημικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση του σωματιδιακού COD σε κολλοειδές (ή και διαλυτό) COD. Επιπλέον στην καμπύλη απομάκρυνσης του ολικού COD συμπεριλαμβάνεται η οξείδωση του διαλυτού COD από τα κύτταρα. Επομένως η χρήση του όρου ισόθερμη γίνεται σε ένα βαθμό καταχρηστικά, κυρίως για το tCOD (όπου περιλαμβάνεται και η οξείδωση) αλλά και για το rCOD, όπου στο συγκεκριμένο σύστημα δεν μπορεί να διαχωριστεί η προσρόφηση από άλλες διεργασίες, ούτε να καθοριστεί ο βαθμός στον οποίον αυτές επιδρούν στην απομάκρυνση.



Σχήμα 4.26 Ισόθερμες προσρόφησης ολικού COD σε 3 χρόνους επαφής, αερόβιες συνθήκες.



Σχήμα 4.27 Ισόθερμες προσρόφησης σωματιδιακού COD σε 3 χρόνους επαφής, αερόβιες συνθήκες.



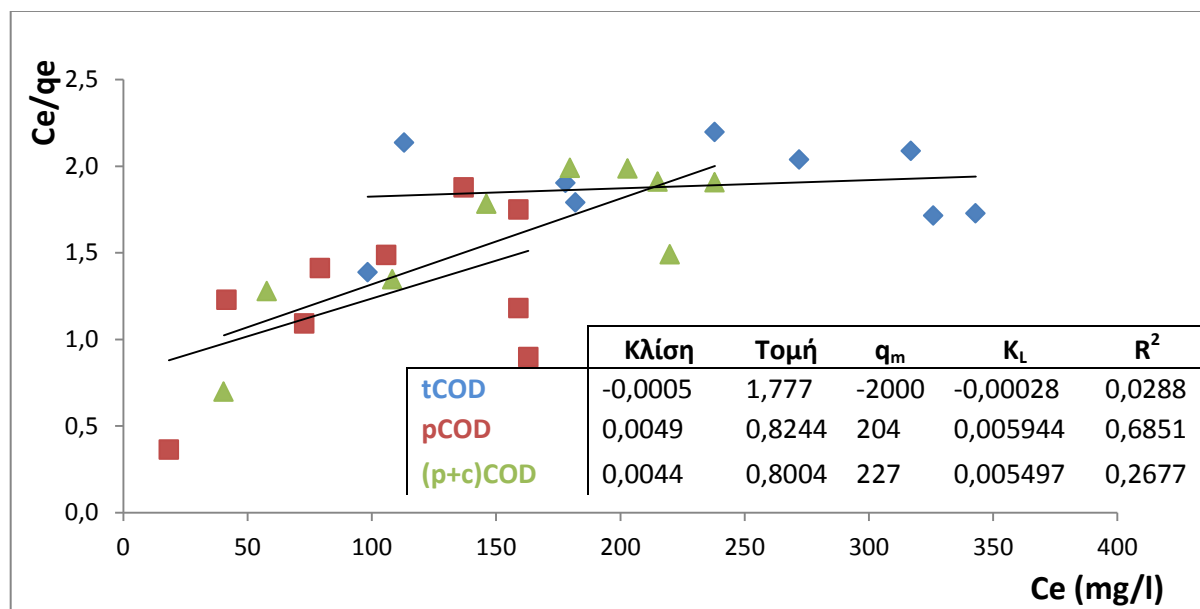
Σχήμα 4.28 Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης (φυσικής) κατά την IUPAC.

4.5.1 Ισόθερμη τύπου I – μοντέλα Langmuir και Freundlich

Όπως φαίνεται πιο καθαρά στο Σχήμα 4.26 (tCOD) και λιγότερο καθαρά στο Σχήμα 4.27 (pCOD) το πρώτο τμήμα της καμπύλης μοιάζει με τον τύπο I ισόθερμης, ταχεία

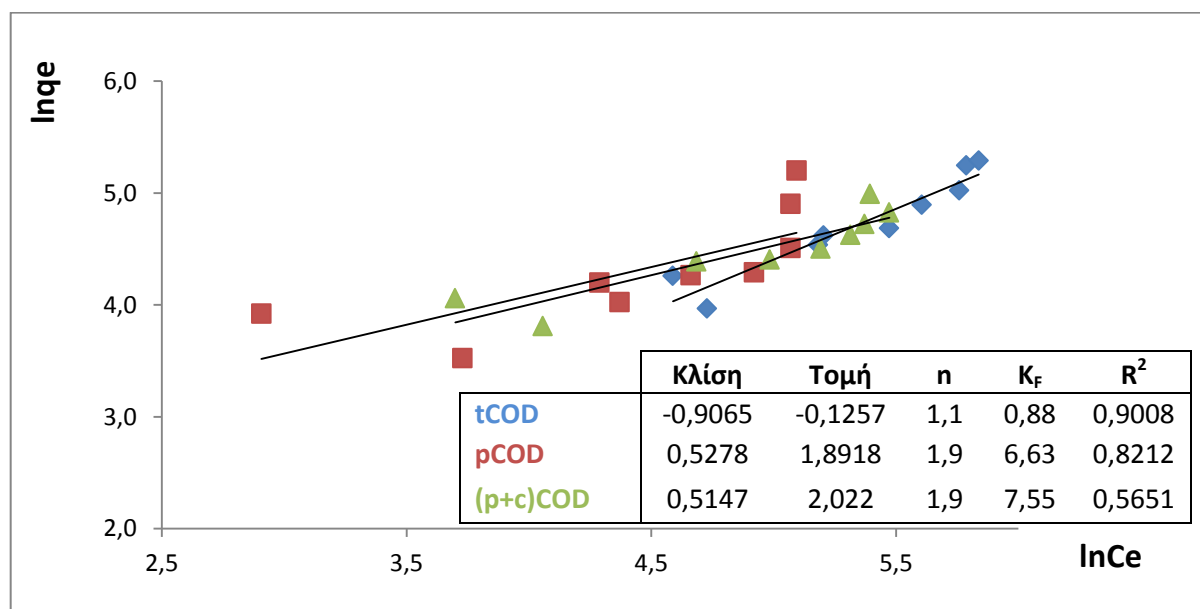
αύξηση αρχικά και έπειτα σταθεροποίηση. Ο τύπος αυτός προσομοιώνεται από το μηχανιστικό μοντέλο μονομοριακής προσρόφησης Langmuir ή το εμπειρικό μοντέλο μονομοριακής προσρόφησης Freundlich. Επομένως επιχειρήθηκε ενδεικτικά η μοντελοποίηση της διεργασίας με τις εξισώσεις Langmuir και Freundlich, για χρόνο επαφής 5 min σε αερόβιες συνθήκες.

i. Langmuir



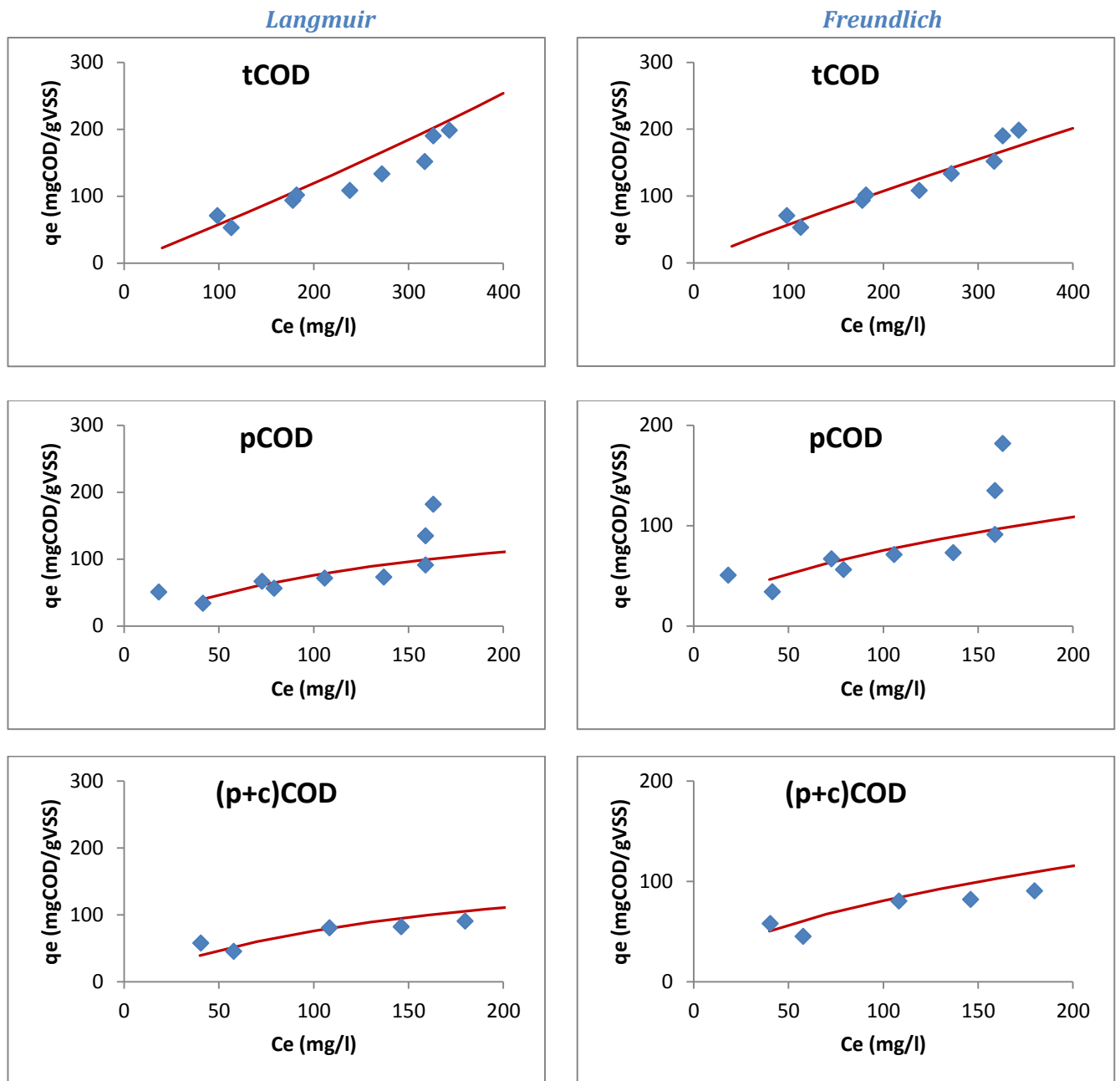
Σχήμα 4.29 Γραμμικοποιημένη ισόθερμη προσρόφησης Langmuir, αερόβια απομάκρυνση ολικού COD σε 5 min επαφής.

ii. Freundlich



Σχήμα 4.30 Γραμμικοποιημένη ισόθερμη προσρόφησης Freundlich, αερόβια απομάκρυνση ολικού COD σε 5 min επαφής.

Με τη χρήση των σταθερών που προέκυψαν από τα παραπάνω διαγράμματα είναι δυνατή η σύγκριση των προβλέψεων κάθε μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα:



Σχήμα 4.31(i-vi) Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων και αποτελεσμάτων μοντέλου *Langmuir* (αριστερά) και μοντέλου *Freundlich* (δεξιά).

Η εφαρμογή των παραπάνω μοντέλων στα πειραματικά αποτελέσματα δεν έχει πολύ μεγάλη ακρίβεια. Αξίζει να αναφερθεί ότι το μοντέλο Langmuir είναι ένα απλό μοντέλο για τη μονομοριακή προσρόφηση ενός συστατικού σε μικροπορώδες στερεό. Οι παραδοχές που γίνονται είναι οι εξής:

- Η στερεή επιφάνεια έχει ένα καθορισμένο αριθμό θέσεων προσρόφησης
- Η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου είναι ομοιογενής, δηλαδή όλες οι θέσεις προσρόφησης είναι ενεργειακά ισοδύναμες
- Κάθε θέση προσρόφησης μπορεί να δεχτεί ένα μόνο μόριο προσροφήματος (μονομοριακή κάλυψη)
- Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων σε διαφορετικές θέσεις.

Στο μοντέλο Freundlich γίνονται όλες οι παραπάνω παραδοχές πέρα από την παραδοχή της ομοιογενούς επιφάνειας στερεού. Είναι πολύ πιθανό σε ένα σύστημα λυμάτων – ιλύος να μην ισχύουν οι παραπάνω παραδοχές και γι' αυτό τα δυο μοντέλα να αποτυγχάνουν να περιγράψουν το φαινόμενο.

4.5.2 Διερεύνηση άλλων τύπων ισόθερμων

Παρατηρώντας ξανά τα Σχήματα 4.26. και 4.27. φαίνεται ότι στις μεγάλες φορτίσεις υπάρχει μια εκ νέου αύξηση της απομάκρυνσης. Δεδομένου ότι το σύστημα προσροφητή – προσροφήματος είναι ένα πολυσυστατικό υγρό μίγμα οργανικών και ανόργανων ενώσεων και βιομάζας είναι πολύ πιο πιθανό να ακολουθεί κάποιο περιπλοκότερο είδος προσρόφησης. Για παράδειγμα, πολυμοριακή προσρόφηση με φαινόμενα όπως αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διάφορων συστατικών, επίδραση της πολικότητας των οργανικών μορίων (Chen et al., 2007) και ανταγωνισμό ανάμεσα στα προσροφήματα για τις διαθέσιμες θέσεις. Πράγματι, στα διαγράμματα φαίνεται μια σιγμοειδής μορφή ισόθερμης προσρόφησης (πιο εμφανής στην περίπτωση του ολικού COD) η οποία έχει συσχετιστεί με πλευρικές ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων προσροφήματος (Buttersack, 2019).

Η σιγμοειδής μορφή μοιάζει με ισόθερμη τύπου II ή τύπου IV. Αν η ισόθερμη ήταν τύπου IV μετά τη δεύτερη αύξηση θα ακολουθούσε ένα δεύτερο plateau, όμως οι αρχικές φορτίσεις θα ήταν πολύ υψηλές και έξω από το πεδίο ενδιαφέροντος της συγκεκριμένης μελέτης. Παρόλα αυτά μπορεί να καταδειχθεί ως πιο πιθανός ο ένας από τους δύο τύπους με βάση τη θεωρία. Είναι γνωστό ότι η ισόθερμη τύπου II αντιστοιχεί σε πολυμοριακή προσρόφηση, όπου η δεύτερη αύξηση αντιστοιχεί στο σχηματισμό πολλαπλών στιβάδων. Η ισόθερμη τύπου IV αντιστοιχεί σε προσρόφηση σε πορώδες μέσο και το δεύτερο plateau αντιστοιχεί στην πλήρωση πόρων και τριχοειδών. Σε αυτή την περίπτωση όμως θα υπήρχε θεωρητικά χρονική εξάρτηση της προσρόφησης, λόγω αντίστασης στην κίνηση των μορίων κατά τη διάχυση στους πόρους. Χρονική εξάρτηση της απομάκρυνσης COD δεν έχει

παρατηρηθεί στα παρόντα πειράματα. Επομένως τείνουμε προς την ισόθερμη προσρόφησης τύπου II ως αντιπροσωπευτική του φαινομένου. Η ισόθερμη II περιγράφεται από το μοντέλο πολυμοριακής προσρόφησης BET.

Το μοντέλο BET περιγράφει την προσρόφηση ενός συστατικού κατά την οποία, όταν πληρωθεί η πρώτη στιβάδα κάλυψης του στερεού αρχίζουν και σχηματίζονται οι επόμενες, χωρίς να υπάρχει περιορισμός στον αριθμό των στιβάδων που μπορούν να σχηματιστούν. Κατά τα άλλα κάνει τις ίδιες παραδοχές με το μοντέλο Langmuir (ενεργειακά ομοιογενής επιφάνεια, απουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων προσροφήματος) (Do, 1998). Σημειώνεται πως το μοντέλο BET χρησιμοποιείται κυρίως κατά την προσρόφηση αερίων. Στην περίπτωση της προσρόφησης από υγρή φάση η άμεση εφαρμογή του μοντέλου μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα αποτελέσματα. Το βασικό σημείο προβληματισμού στη βιβλιογραφία είναι η μετατροπή του όρου P^S (πίεση κορεσμού αερίου) στον όρο C_s , στην εξίσωση BET. Οι Ebadi et al. (2009) προσέγγισαν θεωρητικά την ισόθερμη BET προσαρμόζοντας την εξίσωση ώστε να μπορεί να αντιπροσωπεύει την πολυμοριακή προσρόφηση σε συστήματα υγρού – στερεού, έχοντας καλά αποτελέσματα στις πειραματικές δοκιμές που πραγματοποίησαν. Μια χρήσιμη υπόδειξη που προέκυψε από τη μελέτη αυτή είναι η χρήση του C_s ως μεταβλητή που εξάγεται από το διάγραμμα της ισόθερμης (και όχι από υπάρχοντα δεδομένα διαλυτότητας) όταν η C_e τείνει στη μέγιστη τιμή της, δηλαδή στο σημείο όπου η ισόθερμη τείνει στο άπειρο. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση BET και για ένα πολυσυστατικό υγρό μίγμα όπως τα λύματα με μόνες άγνωστες παραμέτρους τα q_m και c που προκύπτουν από το διάγραμμα της γραμμικοποιημένης εξίσωσης BET.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο μηχανισμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου από τα λύματα σε μικρούς χρόνους επαφής, οι οποίοι ευνοούν την προσρόφηση και την αποθήκευση περισσότερο από την οξείδωση. Στόχος ήταν η περιγραφή του φαινομένου απομάκρυνσης και των παραγόντων που το επηρεάζουν, εκτελώντας πειράματα με ιλύ όμως από πιλοτικό σύστημα HiCS (υψηλής φόρτισης επαφής – σταθεροποίησης) του οποίου επιχειρείται η βελτιστοποίηση. Τα συμπεράσματα από τα πειράματα που έλαβαν χώρα σε συνδυασμό με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση ήταν τα εξής:

- 1) Ένα από τα σημαντικότερα σημεία για την περιγραφή της απομάκρυνσης COD σε μικρούς χρόνους επαφής είναι ο καθορισμός του ρυθμού προσρόφησης, καθώς συνδέεται άμεσα με τη ρύθμιση του HRT (υδραυλικού χρόνου παραμονής) ενός HRAS (συστήματος ενεργού ιλύος υψηλής φόρτισης). Στα πειράματα του πραγματοποιήθηκαν φάνηκε ότι η απομάκρυνση μεγάλου μέρους του εισερχόμενου COD είναι άμεση.
- 2) Εξίσου σημαντική με το ρυθμό προσρόφησης, είναι και η ισορροπία του φαινομένου στις διαφορετικές οργανικές φορτίσεις που εφαρμόζονται, καθώς συνδέεται με τη ρύθμιση του θ_c (χρόνου παραμονής στερεών). Η υπάρχουσα βιβλιογραφία συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας στο γεγονός ότι η ειδική απομάκρυνση COD αυξάνεται γενικά με την αύξηση της φόρτισης, ότι αυτή η αύξηση αρχικά είναι ταχεία και στη συνέχεια σταθεροποιείται σε ένα βαθμό. Από τα παραπάνω δεδομένα φάνηκε ότι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης στους χρόνους επαφής που εξετάστηκαν ήταν η βιοπροσρόφηση.
- 3) Μια πρωτοτυπία των πειραμάτων ήταν η εφαρμογή από χαμηλών έως πολύ υψηλών φορτίσεων, στις οποίες φάνηκε για τα αερόβια πειράματα ότι:
 - i. Η βιοπροσρόφηση COD έχει σχεδόν γραμμική εξάρτηση της από τη φόρτιση σε χαμηλές φορτίσεις, μικρότερες των $0.2 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$.
 - ii. Μείωση του ρυθμού αύξησης απομάκρυνσης σε φορτίσεις μεγαλύτερες των $0.2 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ και να έπειτα σχετική σταθεροποίηση (plateau). Πολύ προσεγγιστικά, το plateau αυτό τοποθετείται για το tCOD στα $110 - 230 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ για φορτίσεις $0.4 - 2 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$. Για το pCOD τοποθετείται στα $70 - 170 \text{ mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ για φορτίσεις $0.4 - 1.5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$.
 - iii. Μια εκ νέου αύξηση της βιοπροσρόφησης σε φορτίσεις μεγαλύτερες των $2 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$ περίπου. Λόγω αυτής της αύξησης παρατηρείται σιγμοειδής μορφή και

στις ισόθερμες καμπύλες του tCOD και pCOD η οποία παραπέμπει σε μηχανισμό πολυμοριακής προσρόφησης τύπου II.

Στα αναερόβια πειράματα παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής απομάκρυνσης με τη φόρτιση χωρίς τη φανερή παρουσία plateau, χρειάζεται όμως μεγαλύτερος αριθμός πειραμάτων για να επιβεβαιωθεί αυτή η παρατήρηση. Στη βιβλιογραφία έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη αναερόβιου plateau.

- 4) Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έδειξαν ότι το κλάσμα που προσροφάται από την ιλύ είναι κυρίως το σωματιδιακό (>1.2 μm) ενώ το κολλοειδές κυρίως απελευθερώνεται/παράγεται. Στη βιβλιογραφία έχει διαπιστωθεί πειραματικά τόσο η απελευθέρωση cCOD, όσο και η απομάκρυνσή του σε πειράματα βιοπροσρόφησης.

Συγκεκριμένα οι τάσεις των 3 κλασμάτων του COD στα πειράματα με ιλύ CT ήταν:

- i. **Σωματιδιακό COD (pCOD)**. Σημαντική απομάκρυνση σωματιδιακού COD η οποία αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης, τόσο αερόβια όσο και αναερόβια. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη βιοπροσρόφηση του pCOD.
- ii. **Διαλυτό COD (sCOD)**. Πιο μικρή απομάκρυνση διαλυτού COD η οποία αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης στα αερόβια πειράματα. Οι μεταβολές sCOD στα αναερόβια πειράματα ήταν αμελητέες. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται με βάση την αερόβια μόνο οξείδωση του sCOD.
- iii. **Κολλοειδές COD (cCOD)**. Διαφορετική συμπεριφορά κολλοειδούς COD σε σχέση με τα άλλα κλάσματα:
 - Στα αερόβια πειράματα υπήρξε μικρή ή αμελητέα απομάκρυνση σε χρόνο επαφής έως 10 min, ενώ στα 15 min υπήρξε κυρίως παραγωγή/απελευθέρωση.
 - Στα αναερόβια πειράματα υπήρξε παραγωγή/απελευθέρωση κολλοειδούς COD ήδη από τα 5 min, η οποία όμως ήταν πιο υψηλή στα 15 min. Η παραγωγή/απελευθέρωση cCOD αυξανόταν με τη φόρτιση.
 - Σημειώνεται επίσης ότι στα πειράματα με ιλύ CT – 1h (ιλύς σταθεροποιημένη 1h) το cCOD παρέμεινε σχετικά αμετάβλητο και παρατηρήθηκε παραγωγή sCOD, τόσο αερόβια όσο και αναερόβια.

Σχολιάζοντας τη συμπεριφορά του cCOD μπορούμε να πούμε ότι χρησιμοποιώντας πραγματικά λύματα τα οποία περιέχουν τόσο μικροκολλοειδή όσο και μεγαλύτερα κολλοειδή δε γίνεται να οριστούν με απόλυτη ακρίβεια οι μηχανισμοί απομάκρυνσης του pCOD και απομάκρυνσης/απελευθέρωσης του cCOD. Πράγματι, το cCOD θα μπορούσε να προσροφάται, να υδρολύεται ταχέως (μικροκολλοειδή) προς sCOD, να παράγεται με υδρόλυση του pCOD ή να απελευθερώνεται από τις ήδη κατειλημμένες από οργανικό φορτίο θέσεις της βιομάζας κατά την ανάδευση.

5) Υπάρχουν διαφορές στη βιοπροσρόφηση μεταξύ αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών, αλλά οι διαφορές αυτές εξαρτώνται από το χρόνο σταθεροποίησης της ιλύος. Η σύγκριση γίνεται παρακάτω με βάση το κλάσμα που θεωρείται ότι απομακρύνεται κυρίως με προσρόφηση, το $pCOD$. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι:

- i. Η ιλύς που προέρχεται απευθείας από τη δεξαμενή επαφής (ιλύς CT) παρουσιάζει υψηλότερη ειδική απομάκρυνση $pCOD$ υπό αναερόβιες συνθήκες από ότι σε αερόβιες (με διαφορές που κυμαίνονται περίπου μεταξύ 20 – 100 mg_{COD}/g_{VSS}).
- ii. Αντίθετα η ιλύς που έχει υποστεί αερισμό 1h (ιλύς CT – 1h) έχει υψηλότερη ειδική απομάκρυνση $pCOD$ υπό αερόβιες συνθήκες από ότι σε αναερόβιες (με διαφορές που κυμαίνονται περίπου μεταξύ 60 – 120 mg_{COD}/g_{VSS}).

Οι διαφορές που παρουσιάζονται στην αερόβια και αναερόβια απομάκρυνση υποδεικνύουν ότι ενδεχομένως στο μηχανισμό βιοπροσρόφησης παίζουν ρόλο και βιοχημικές διεργασίες και ότι δεν πρόκειται απλά για φυσική προσρόφηση. Σε αντίθετη περίπτωση δε θα έπρεπε να παρατηρούνται διαφορές. Αν η αερόβια υδρόλυση είναι ταχύτερη της αναερόβιας τότε ερμηνεύεται η παρατήρηση (ii), αλλά όχι η (i).

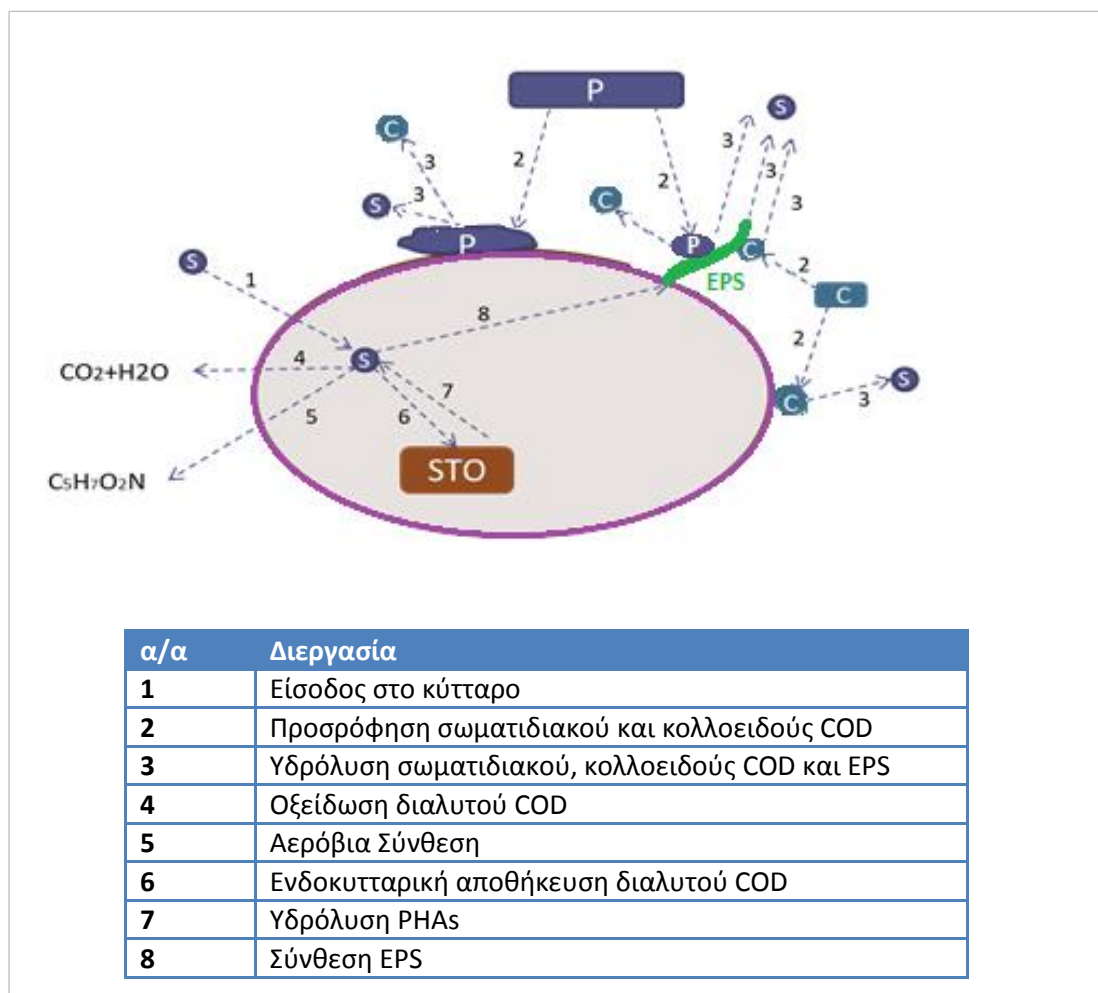
6) Ένα συμπέρασμα ακόμη που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ότι ο χρόνος προγενέστερης σταθεροποίησης επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα της ιλύος. Οι χρόνοι που ελέγχθηκαν ήταν 0, 1, 24h αερισμού πριν το πείραμα και τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψαν για τη 1h αερισμού. Συγκεκριμένα, η ειδική απομάκρυνση $tCOD$ ευνοείται από τον αερισμό της ιλύος για 1h (κατά περίπου 50 – 170 mg_{COD}/g_{VSS}), αλλά μειώνεται μετά από αερισμό της ιλύος για 24h, σε σχέση με την ιλύ που προέρχεται απευθείας από τη δεξαμενή επαφής. Πιθανή αιτία γι' αυτό είναι ότι με τον αερισμό 1h απελευθερώνονται θέσεις προσρόφησης στην ιλύ χωρίς να αλλοιώνεται η δομή της, ή ενδεχομένως και να ευνοείται η παραγωγή νέων EPS. Αντίθετα, με αερισμό 24h ενδέχεται να έχει αρχίσει η κατανάλωση των EPS μειώνοντας έτσι την προσροφητική ικανότητα της ιλύος.

7) Η συμπεριφορά της προσροφητικής ικανότητας της ιλύος είναι χρήσιμη γνώση κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος υψηλής φόρτισης. Θεωρώντας ότι η ιλύς έχει μια μέγιστη προσροφητική ικανότητα στα εύρη φορτίσεων που αφορούν τα HRAS συστήματα (βλ. αερόβιο plateau ειδικής απομάκρυνσης – φόρτισης), συμπεραίνεται ότι πέραν μιας συγκεκριμένης φόρτισης η ιλύς δεν μπορεί να προσροφήσει άλλο COD και δεν έχει νόημα η περαιτέρω αύξηση της φόρτισης. Η φόρτιση αυτή σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αλλά και τα παρόντα αερόβια πειράματα τείνει να τοποθετηθεί περίπου στα 0.2 g_{COD}/g_{VSS} . Σε μικρότερες φορτίσεις φαίνεται ότι η ειδική απομάκρυνση εξαρτάται σχεδόν γραμμικά από τη φόρτιση, επομένως η προσροφητική ικανότητα της ιλύος θα μειώνεται με μείωση της φόρτισης.

8) Τα απλά μοντέλα μονομοριακής προσρόφησης ενός συστατικού (Langmuir, Freundlich) δεν κατάφεραν να περιγράψουν την ισορροπία του συστήματος. Η ισόθερμη BET ίσως

μπορεί να περιγράψει το φαινόμενο, θα χρειαζόταν όμως μια ακριβής εκτίμηση για τη συγκέντρωση ισορροπίας κορεσμού του COD στο υγρό.

- 9) Βάση των πειραματικών παρατηρήσεων και βιβλιογραφικής ανασκόπησης γίνεται η υπόθεση ότι οι διεργασίες που συντελούνται πάνω και μέσα στο κύτταρο είναι οι εξής:



Σχήμα 5.1 Βιολογικές διεργασίες στην ιλύ.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- 1) Ένα από τα σημεία που θα αξίζουν περαιτέρω έρευνα είναι η συμπεριφορά του σωματιδιακού κλάσματος του COD κατά τη σύντομη επαφή με την ιλύ. Μια πρόταση είναι η εκτέλεση batch πειραμάτων με συνθετικό απόβλητο που περιέχει οργανικές ενώσεις συγκεκριμένου μεγέθους, της τάξεως του σωματιδιακού COD (>1.2 μm). Έτσι θα μπορούσε να μελετηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η συμπεριφορά του rCOD κατά την

επαφή με την ιλύ, δηλαδή οι ισόθερμες προσρόφησης και η κινητική της υδρόλυσης προς cCOD ή sCOD.

- 2) Στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών απομάκρυνσης COD θα μπορούσε να ωφελήσει η διεξαγωγή πειραμάτων με απενεργοποιημένη βιομάζα. Με χρήση νεκρών κυττάρων αποκλείεται η συμμετοχή βιολογικών παραγόντων κατά τη βιοπροσρόφηση οργανικού υλικού και η απομάκρυνση μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στην προσρόφηση από την κυτταρική επιφάνεια. Με αυτό τον τρόπο θα μπορούσε ενδεχομένως να δοθεί μια ερμηνεία για τις διαφορές ανάμεσα στην αερόβια και την αναερόβια προσρόφηση.
- 3) Εφόσον ο χρόνος σταθεροποίησης επιδρά στην προσροφητική ικανότητα, ένα ζητούμενο είναι για ποιό χρόνο σταθεροποίησης αυτή μεγιστοποιείται. Εκτελώντας batch πειράματα βιοπροσρόφησης με ιλύ που έχει υποστεί διάφορους χρόνους αερισμού (0, 1, 2,..., 24 h) θα είναι δυνατή η βελτιστοποίηση του χρόνου σταθεροποίησης ιλύος.
- 4) Σημαντικό βήμα για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας προσρόφησης θα είναι ο ακριβής καθορισμός μιας μέγιστης αερόβιας προσροφητικής ικανότητας της ιλύος με πειράματα σε φορτίσεις μεγαλύτερες των $0.2 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$, καθώς και η αναζήτηση αναερόβιας μέγιστης προσροφητικής ικανότητας. Επίσης ερευνητικό ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη της συμπεριφοράς σε υψηλές φορτίσεις ($> 2 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{VSS}}$) όπου παρατηρήθηκε εκ νέου αύξηση της απομάκρυνσης μετά το plateau.
- 5) Μια επιπλέον πρόταση είναι η εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης των EPS και της ηλικίας της ιλύος στην προσροφητική της ικανότητα. Λόγω των αμφιβολιών για την ακρίβεια των μετρήσεων των EPS, έχει προταθεί από ερευνητές (Wilén et al., 2003) ότι η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των συστατικών της ιλύος²⁶ παρέχει περισσότερες πληροφορίες για το μηχανισμό της βιοπροσρόφησης σε σύγκριση με την ανάλυση των απομονωμένων EPS.
- 6) Στα παρόντα πειράματα υπήρχαν ενδείξεις αυξημένης απελευθέρωσης/παραγωγής cCOD στα 15 min επαφής. Η περαιτέρω παρατήρηση αυτού του φαινομένου σε συνδυασμό με τη μελέτη της υδρόλυσης του pCOD θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει στο σχεδιασμό μιας διεργασίας με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται υψηλός βαθμός προσρόφησης και χαμηλός βαθμός υδρόλυσης, πχ. με την επιλογή κατάλληλου υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT) για τη βέλτιστη εκροή σε σύστημα υψηλής φόρτισης.

²⁶ Ιλύς που ομογενοποιείται με υπερήχους και αναλύεται στα συστατικά της με τις ίδιες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τα EPS.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>
- Alexander, W. V., Ekama, G. A., and Marais, G. v. R. (1980). The activated sludge process part 2. Application of the general kinetic model to the contact stabilization process. *Water Research*, 14, 1737–1747.
- Argun, Y., Karacalı Tunç, A., Çalışır, U., Kılınc, N., & Irak, H. (2017). Biosorption method and biosorbents for dye removal from industrial wastewater: A review. *International Journal of Advanced Research*, 5, 707–714. <https://doi.org/10.21474/IJAR01/5110>
- Basu, A. (2014). Kinetic biosorption studies of chemical pesticides by microbial biomass isolated from agricultural soils. MSc Dissertation, KIIT School of Biotechnology, KIIT University, India, p.22-3.
- Ben Yahia, M., Ben Torkia, Y., Knani, S., Hachicha, M. A., Khalfaoui, M., & Ben Lamine, A. (2013). Models for type VI adsorption isotherms from a statistical mechanical formulation. *Adsorption Science and Technology*, 31(4), 341–357. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.4.341>
- Bunch, B. W., & Griffin, D. M. (1992). Rapid removal of colloidal organics from domestic wastewater. *Water Science and Technology*, 26(9–11), 2433–2436.
- Buttersack, C. (2019). Modeling of type IV and V sigmoidal adsorption isotherms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(10), 5614–5626. <https://doi.org/10.1039/c8cp07751g>
- Chen, W., Duan, L., & Zhu, D. (2007). Adsorption of Polar and Nonpolar Organic Chemicals to Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8295–8300. <https://doi.org/10.1021/es071230h>
- Chiou, C. T. (2003). Fundamentals of the Adsorption Theory. In *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. <https://doi.org/10.1002/0471264326.ch4>
- Crombie-Quilty, M. B., & McLoughlin, A. J. (1983). The adsorption of bovine serum albumin by activated sludge. *Water Research*, 17(1), 39–45. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90284-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90284-1)
- Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics: (With CD Containing Computer Matlab Programs)*, Imperial College Press, vol. 2

- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*, *15*(1), 65–73. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>
- Flemming, H. C., & Wingender, J. (1999). The biofilm matrix. *Nature Reviews Microbiology*, *8*(9), 623–633. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2415>
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, *160*, 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>
- Frolund, B., Palmgren, R., Keiding, K., & Nielsen, P. H. (1996). Fronlund et al., 1996 - EPS extraction.pdf. *Water Research*, *30*(8).
- Gandiglio, M., Lanzini, A., Soto, A., Leone, P., & Santarelli, M. (2017). Enhancing the energy efficiency of wastewater treatment plants through co-digestion and fuel cell systems. *Frontiers in Environmental Science*, *5*(October), 1–21. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2017.00070>
- Gholizadeh, A., Kermani, M., Gholami, M., & Farzadkia, M. (2013). Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: Comparative study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-29>
- Guellil, A., Thomas, F., Block, J. C., Bersillon, J. L., & Ginestet, P. (2001). Transfer of organic matter between wastewater and activated sludge flocs. *Water Research*, *35*(1), 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00240-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00240-2)
- Guellil, A., Thomas, F., Block, J. C., Bersillon, J. L., & Ginestet, P. (2001). Transfer of organic matter between wastewater and activated sludge flocs. *Water Research*, *35*(1), 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00240-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00240-2)
- Haugaard Mikkelsen, L., & Keiding, K. (1999). Equilibrium aspects of the effects of shear and solids content on aggregate deflocculation. *Advances in Colloid and Interface Science*, *80*(2), 151–182. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00078-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00078-5)
- Henze, M., Gujer, W., Loosdrecht, M. van, & Mino, T. (2000). ASM: IWA Task Group on Mathematical Modelling for Design and. *IWA Publishing*.
- Huang, J.-C., & Li, L. (2000). An innovative approach to maximize primary treatment performance. *Water Science and Technology*, *42*. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0274>
- Jimenez, J. A., La Motta, E. J., & Parker, D. S. (2005). Kinetics of Removal of Particulate Chemical Oxygen Demand in the Activated-Sludge Process. *Water Environment Research*, *77*(5), 437–446. <https://doi.org/10.2175/106143005x67340>

- Jimenez, J. A., La Motta, E. J., & Parker, D. S. (2005). Kinetics of Removal of Particulate Chemical Oxygen Demand in the Activated-Sludge Process. *Water Environment Research*, 77(5), 437–446. <https://doi.org/10.2175/106143005x67340>
- Jorand, F., Block, J.C., Palmgren, R., Nielsen, Ph., Urbain, V., Manem, J. (1995). *Biosorption of wastewater organics by activated sludges*. (January), 61–67. Retrieved from http://www.researchgate.net/publication/236671398_Biosorption_of_wastewater_organics_by_activated_sludges
- Kotrba, P., Mackova, M., & Macek, T. (2011). *Microbial Biosorption of Metals*. Retrieved from <https://books.google.gr/books?id=RyYg2Urj0sgC>
- La Motta, E., Jiménez, J., Parker, D., & McManis, K. (2003). Removal of particulate COD by bioflocculation in the activated sludge process. *Progress in Water Resources*, 9, 349–358.
- La Motta, E., Jiménez, J., Parker, D., & McManis, K. (2003). Removal of particulate COD by bioflocculation in the activated sludge process. *Progress in Water Resources*, 9, 349–358.
- Lapidou, C. S., & Rittmann, B. E. (2002). Non-steady state modeling of extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research*, 36(8), 1983–1992. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00414-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00414-6)
- Levine A.D., Tchobanoglous G. and Asano T. (1985) Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse implications, *Journal WPCF* 57 (7), 805-816.
- Li, D., Ganczarczyk, J. J., & Ms, C. (n.d.). *Structure of Activated Sludge Flocs*.
- Liu, S. G., Ni, B. J., Li, W. W., Sheng, G. P., Tang, Y., & Yu, H. Q. (2011). Modeling of the Contact-Adsorption-Regeneration (CAR) activated sludge process. *Bioresour Technol*, 102(3), 2199–2205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.003>
- Liu, S.-G., Ni, B.-J., Wel, L., Tang, Y., & Yu, H.-Q. (2009). Contact-Adsorption-Regeneration-Stabilization Process for the Treatment of Municipal Wastewater. *Journal of Water and Environment Technology*, 7(2), 83–90. <https://doi.org/10.2965/jwet.2009.83>
- Maktabifard, M., Zaborowska, E., & Makinia, J. (2018). Achieving energy neutrality in wastewater treatment plants through energy savings and enhancing renewable energy production. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 17). <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9478-x>
- Mamais, D., Jenkins, D., Pitt, P. (1993). A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Wat. Res.*, 27(1), 195–197.

- Meerburg, F. A., Boon, N., Van Winckel, T., Vercamer, J. A. R., Nopens, I., & Vlaeminck, S. E. (2015). Toward energy-neutral wastewater treatment: A high-rate contact stabilization process to maximally recover sewage organics. *Bioresource Technology*, *179*, 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.018>
- Meerburg, F. A., (2016). High-rate activated sludge systems to maximize recovery of energy from wastewater. PhD, Ghent University, Faculty of Bioscience Engineering
- Modin, O., Alam, S. S., Persson, F., & Wilén, B. M. (2015). Sorption and release of organics by primary, anaerobic, and aerobic activated sludge mixed with raw municipal wastewater. *PLoS ONE*, *10*(3), 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0119371>
- Modin, O., Persson, F., Wilén, B. M., & Hermansson, M. (2016). Nonoxidative removal of organics in the activated sludge process. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *46*(7), 635–672. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1149903>
- Monteith, H. D., Parker, W. J., Bell, J. P., & Melcer, H. (1995). Modeling the fate of pesticides in municipal wastewater treatment. *Water Environment Research*. <https://doi.org/10.2175/106143095x133194>
- Nogaj, T. M., Rahman, A., Miller, M. W., Jimenez, J. A., Bott, C., & Randall, A. A. (2019). Soluble substrate removal determination through intracellular storage in high-rate activated sludge systems using stoichiometric mass balance approach. *New Biotechnology*, *52*(January), 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2019.05.005>
- Nogaj, T. M., Randall, A. A., Jimenez, J. A., Takacs, I., Bott, C. B., Miller, M. W., Wett, B. (2014). Mathematical Modeling of Carbon Removal in the High-Rate Activated Sludge System: Model Presentation and Application. *Proceedings of the Water Environment Federation*, *2013*(16), 2452–2471. <https://doi.org/10.2175/193864713813673730>
- Nogaj, T., Randall, A., Jimenez, J., Takacs, I., Bott, C., Miller, M., Wett, B. (2015). Modeling of organic substrate transformation in the high-rate activated sludge process. *Water Science and Technology*, *71*(7), 971–979. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.051>
- Papirio, S., Frunzo, L., Mattei, M. R., Ferraro, A., Race, M., D'Acunto, B., Esposito, G. (2017). *Heavy Metal Removal from Wastewaters by Biosorption: Mechanisms and Modeling BT - Sustainable Heavy Metal Remediation: Volume 1: Principles and Processes* (E. R. Rene, E. Sahinkaya, A. Lewis, & P. N. L. Lens, eds.). https://doi.org/10.1007/978-3-319-58622-9_2
- Rahman, A., (2017). High-rate activated sludge systems: A promising technology to harvest organic carbon from municipal wastewater. *phD Thesis*, 85 – 86.
- Rahman, A., De Clippeleir, H., Thomas, W., Jimenez, J. A., Wett, B., Al-Omari, A., Bott, C. (2019). A-stage and high-rate contact-stabilization performance comparison for carbon and nutrient redirection from high-strength municipal wastewater. *Chemical*

- Raszka, A., Chorvatova, M., & Wanner, J. (2006). The role and significance of extracellular polymers in activated sludge. Part I: Literature review. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 34(5), 411–424. <https://doi.org/10.1002/aheh.200500640>
- Ruthven, D. M. (1985). Principles of adsorption and adsorption processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.
- Sarioğlu, M., Orhon, D., Görgün, E., & Artan, N. (2004). Design procedure for carbon removal in contact stabilization activated sludge process. *Water Science and Technology*, 48(11–12), 285–292. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0862>
- Sharma, S., Saxena, R., & Gaur, G. (2014). Study of Removal Techniques for Azo Dyes by Biosorption: A Review. *IOSR Journal of Applied Chemistry*. <https://doi.org/10.9790/5736-071010621>
- Smitshuijzen, J., Pérez, J., Duin, O., & Loosdrecht, M. C. M. va. (2016). A simple model to describe the performance of highly-loaded aerobic COD removal reactors. *Biochemical Engineering Journal*, 112(April), 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.04.004>
- Snidaro, D., Zartarian, F., Jorand, F., Bottero, J. Y., Block, J. C., & Manem, J. (1997). Characterization of activated sludge flocs structure. *Water Science and Technology*, 36(4), 313–320. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00447-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00447-2)
- Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P., & Garg, S. K. (2002). Chromium(VI) Biosorption and Bioaccumulation by Chromate Resistant Bacteria. *Chemosphere*, 48, 427–435. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00089-9)
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Torrijos, M., Cerro, R. M., Capdeville, B., Zeghal, S., Payraudeau, M., and Lesouef, A. (1994). Sequencing batch reactor: A tool for wastewater characterization for the IAWPRC model. *Water Science & Technology*, 29, 81–90.
- Tsezos, M., & Bell, J. P. (1988). Significance of biosorption for the hazardous organics removal efficiency of a biological reactor. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(88\)90320-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(88)90320-X)
- Wilén, B. M., Jin, B., & Lant, P. (2003). The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties. *Water Research*, 37(9), 2127–2139. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00629-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00629-2)

Κροκίδα, Μ., Μιχαηλίδης, Π. 2015. Προσρόφηση. [Κεφάλαιο Συγγράμματος]. Στο Κροκίδα, Μ., Μιχαηλίδης, Π. 2015. *Σχεδιασμός φυσικών διεργασιών*. [ηλεκτρ. βιβλ.] Αθήνα:Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. κεφ 7. Διαθέσιμο στο: <http://hdl.handle.net/11419/4210>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. Απομάκρυνση με τη φόρτιση

1.1. Αερόβιες συνθήκες

1.1.1. Ιλύς CT

$t_c=5 \text{ min}$	Αρχική Φόρτιση (gCOD/gVSS)	0,02	0,09	0,13	0,26	0,29	0,41	0,42	0,60	1,13	1,53	2,17	2,76
Συγκέντρωση Ισορροπίας Ce (mg/l)	Ολικό	79,6	113	98,3	178	182	238	192	272	317	326	343	365
	Σωματιδιακό	38,7	41,6	18,3	79,1	72,8	105,8	97,5	137	159	159	163	127
	Κολλοειδές	8,7	16,2	22,1	67	35,5	74	12,9	66	56	61	75	52
	Σωμ. + Κολ.	47,4	57,8	40,4	146,1	108,3	179,8	110,4	203	215	220	238	179
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	2	53	71	94	102	108	139	133	152	190	199	291
	Σωματιδιακό	1	34	50	56	67	71	52	73	91	135	182	159
	Διαλυτό	1	5	11	9	20	16	31	30	38	42	73	158
	Κολλοειδές	1	11	7	26	14	19	56	29	22	13	-57	-26

$t_c = 10 \text{ min}$	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	0,24	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,7	2,2	2,5	2,8
Συγκέντρωση Ισορροπίας Ce (mg/l)	Ολικό	183	182	239	336	273	358	283	262	287	353	359
	Σωματιδιακό	76	75	134	166	163	164	162	129	153	194	123
	Κολλοειδές	20	34	42	14	36	65	40	63	44	55	52
	Σωμ. + Κολ.	96	109	176	180	199	229	202	192	196	249	175
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	111	159	49	178	64	120	230	445	448	280	332
	Σωματιδιακό	60	97	17	73	-9	9	92	311	266	203	186
	Διαλυτό	41	47	47	58	54	78	103	195	128	86	145
	Κολλοειδές	10	15	8	46	38	33	35	-61	54	-11	1

$t_c = 15 \text{ min}$	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	0,4	0,4	1,0	1,5	1,7	2,0	2,48
Συγκέντρωση Ισορροπίας Ce (mg/l)	Ολικό	235	203	236	268	276	281	289
	Σωματιδιακό	111	87	91	114	122	122	126
	Κολλοειδές	41	22	43	46	43	45	49
	Σωμ. + Κολ.	152	108	145	154	154	159	163
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	161	167	200	205	209	235	252
	Σωματιδιακό	101	81	169	172	162	201	228
	Διαλυτό	47	43	53	74	75	77	105
	Κολλοειδές	14	43	-22	-41	-28	-43	-81

1.1.2. Ιλύς CT – 1h

t= 15 min	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	0,4	1,0	1,7
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	201	344	383
	Σωματιδιακό	167	336	408
	Διαλυτό	2	-43	-82
	Κολλοειδές	33	51	57

1.1.3. Ιλύς CT – 24h

t_c= 5 min	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	0,06	0,05	0,09	0,14	0,5	0,8	1,2	1,7
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	31	4	52	69	116	109	94	109
	Σωματιδιακό	15	1	28	38	24	16	-30	-54
	Διαλυτό	5	2	6	11	39	51	60	81
	Κολλοειδές	10	1	17	21	53	42	64	81

$t_c = 10 \text{ min}$	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	0,2	0,3	0,3	0,5	0,8	0,9	1,3	1,7	2,2
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	94	23	124	157	-8	272	142	101	96
	Σωματιδιακό	42	-15	77	42	-68	184	21	-20	-1
	Διαλυτό	46	21	33	98	30	36	-25	-19	-60
	Κολλοειδές	6	16	14	17	30	52	146	139	158

$t_c = 15 \text{ min}$	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	0,34	0,41	0,45	1,3	1,9	2,2	1,5	2,1
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	176	208	150	141	263	196	0	489
	Σωματιδιακό	99	122	41	-125	216	-44	-172	455
	Διαλυτό	61	72	56	105	130	110	108	116
	Κολλοειδές	16	14	53	161	-83	130	64	-82

1.2. Αναερόβιες συνθήκες

1.2.1. Ιλύς CT

$t_c = 5 \text{ min}$	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0
Συγκέντρωση Ισορροπίας Ce (mg/l)	Ολικό	392	448	490	533	521
	Σωματιδιακό	184	202	226	254	233
	Κολλοειδές	89	111	115	129	140
	Σωματ. + Κολλ.	273	313	341	383	373
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	87	156	181	131	268
	Σωματιδιακό	95	196	255	263	455
	Διαλυτό	2	0	-23	-16	4
	Κολλοειδές	-10	-40	-52	-115	-190

$t_c = 10 \text{ min}$	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	1,0	1,4	1,8	2,6	3,3
Συγκέντρωση Ισορροπίας Ce (mg/l)	Ολικό	348	365	410	414	427
	Σωματιδιακό	153	152	186	169	175
	Κολλοειδές	73	83	90	113	108
	Σωματ. + Κολλ.	226	235	276	282	283
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	192	277	224	362	419
	Σωματιδιακό	163	252	204	401	484
	Διαλυτό	9	12	18	61	15
	Κολλοειδές	19	13	2	-100	-80

$t_c = 15 \text{ min}$	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	1,0	1,4	1,8	2,6	3,4
Συγκέντρωση Ισορροπίας C_e (mg/l)	Ολικό	502	526	524	550	555
	Σωματιδιακό	288	285	277	301	293
	Κολλοειδές	68	81	110	95	88
	Σωματ. + Κολλ.	356	366	387	396	381
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	31	63	144	176	256
	Σωματιδιακό	78	168	276	340	518
	Διαλυτό	-8	-24	56	30	-60
	Κολλοειδές	-39	-81	-188	-194	-202

1.2.2. Ιλύς CT – 1h

$t_c = 15 \text{ min}$	Φόρτιση (gCOD/gVSS)	0,4	1,0	1,7
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	79	132	181
	Σωματιδιακό	107	207	286
	Διαλυτό	-34	-92	-138
	Κολλοειδές	5	17	33

2. Απομάκρυνση με το χρόνο

2.1. Αερόβιες συνθήκες – Ιλύς CT

Φόρτιση = 0,4 g_{COD}/g_{VSS}	Χρόνος (min)	5	10	15	20	30	35
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	139	159	161	167	198	164
	Σωματιδιακό	52	97	101	-	128	-
	Διαλυτό	31	47	47	-	45	-
	Κολλοειδές	56	15	14	-	25	-

Φόρτιση = 1,1 g_{COD}/g_{VSS}	Χρόνος (min)	10	15	20	30
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	120	163	201	219
	Σωματιδιακό	9	67	73	48
	Διαλυτό	78	77	92	106
	Κολλοειδές	33	20	36	65

Φόρτιση = 2,1 g_{COD}/g_{VSS}	Χρόνος (min)	0,5
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	532
	Σωματιδιακό	600
	Διαλυτό	66
	Κολλοειδές	-134

Φόρτιση = 2,5 g _{COD} /g _{VSS}	Χρόνος (min)	10	15	20	30	35
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	280	293	317	410	293
	Σωματιδιακό	203	190	239	331	194
	Διαλυτό	86	80	74	111	134
	Κολλοειδές	-11	20	3	-34	-38

Φόρτιση = 2,8 g _{COD} /g _{VSS}	Χρόνος (min)	2,5	5	10
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	305	291	332
	Σωματιδιακό	-	159	186
	Διαλυτό	-	158	145
	Κολλοειδές	-	-26	1

2.2. Αναερόβιες συνθήκες – Ιλύς CT

Φόρτιση = 2,1 g _{COD} /g _{VSS}	Χρόνος (min)	0	0,5
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	497	340
	Σωματιδιακό	602	398
	Διαλυτό	61	38
	Κολλοειδές	-167	-96

Φόρτιση = 2,53 g _{COD} /g _{VSS}	Χρόνος (min)	5	10	15	20	25
Απομάκρυνση (mgCOD/gVSS)	Ολικό	319	285	344	315	335
	Σωματιδιακό	455	392	559	-	-
	Διαλυτό	-35	-39	-48	-	-
	Κολλοειδές	-101	-67	-167	-	-