



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**«Διερεύνηση της επεξεργασίας
συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών
λυμάτων σε αναερόβιο αντιδραστήρα
ανοδικής ροής, τύπου UASB»**

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια: Μαρία Κωστάκη,
Πολιτικός Μηχ. ΕΜΠ

Επιβλέπων: Συμεών Μαλαμής,
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

**Επιστήμη και
Τεχνολογία
Υδατικών Πόρων**

Αθήνα, Ιούλιος 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)**

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**«Διερεύνηση της επεξεργασίας
συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών
λυμάτων σε αναερόβιο αντιδραστήρα
ανοδικής ροής, τύπου UASB»**

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια: Μαρία Κωστάκη,

Πολιτικός Μηχ. ΕΜΠ

Επιβλέπων: Συμεών Μαλαμής,

Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2022

Πρόλογος

Έχοντας ολοκληρώσει την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα, Αναπληρωτή Καθηγητή της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κύριο Συμεών Μαλαμή, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος και τη βοήθεια που μου παρείχε.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Σταυρούλα Κάππα, για την εξαιρετική συνεργασία, τις γνώσεις της καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, μέσω της συνεχούς καθοδήγησής της. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νίκο Κουρή για την εργαστηριακή εκπαίδευσή μου και τη βοήθεια του κατά τη διάρκεια της εργασίας μου.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και στους φίλους μου, που στάθηκαν στο πλευρό μου, με υποστήριξαν, ενώ μου έδωσαν αισιοδοξία και θάρρος να συνεχίσω την πορεία μου.

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα επεξεργασίας συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών λυμάτων σε αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής, τύπου UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Τα συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB, προσομοίωναν την έξοδο ενός συστήματος Φυσικής Ώσμωσης (Φ.Ω.), εργαστηριακής κλίμακας, στο οποίο τα συνθετικά αστικά λύματα συμπυκνώθηκαν με υπερτονικό διάλυμα NaCl (1.2, 2.7 και 3.0 M).

Συγκεκριμένα, αρχικά διερευνήθηκε η απόδοση του αναερόβιου συστήματος τύπου UASB, υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων οργανικού υλικού που δύναται να επιτευχθούν μέσω του συστήματος προ-επεξεργασίας με Φ.Ω.. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η παρουσία των ανάλογων συγκεντρώσεων χλωριούχου νατρίου που απαντώνται στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω. και δύναται να επηρεάσουν τη μεθανογόνο δραστηριότητα του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB.

Η επικρατούσα θερμοκρασία κυμάνθηκε κοντά στους 20°C, καθώς ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος σε χώρο ελεγχόμενων θερμοκρασιακών συνθηκών. Επιπλέον, το pH διατηρήθηκε στα επιτρεπτά όρια (6.3 - 7.8) για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, μέσω της προσθήκης ρυθμιστικού διαλύματος στα εισερχόμενα συνθετικά αστικά λύματα. Η διάρκεια λειτουργίας του συστήματος ήταν 332 ημέρες και διακρίνεται σε 5 διαφορετικές φάσεις, ανάλογα με τα βασικά λειτουργικά τους χαρακτηριστικά.

Στην 1^η φάση λειτουργίας εφαρμόστηκε εισερχόμενη συγκέντρωση COD ίση με 1.5±0.04 g/L, για την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 2.7 M. Η οργανική φόρτιση (1.18±0.03 gCOD/L-d) διατηρήθηκε σταθερή και ο HRT ίσος με 28.8 h. Η ταχύτητα ανοδικής ροής (0.34 m/h) παρέμεινε σταθερή με ρύθμιση της ανακυκλοφορίας στα 10Q, ενώ δεν προστέθηκε αλατότητα προκειμένου η παρούσα φάση να λειτουργήσει ως control για τις ακόλουθες φάσεις. Η απομάκρυνση ολικού COD που επιτεύχθηκε είναι ίση με 83.8±2.7%, ενώ η ποσοστιαία ανάκτηση του μεθανίου έλαβε τιμή ίση με 65.6±3.8%. Η μέση παραγωγή μεθανίου για την προκειμένη φάση ανήλθε σε 0.24±0.01 L/gCOD_{απομ.}.

Για τη 2^η φάση λειτουργίας εφαρμόστηκε εισερχόμενη συγκέντρωση COD ίση με 2.0±0.04 g/L, με σκοπό την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 3.0 M. Η οργανική φόρτιση (1.18±0.04 gCOD/L-d) παρέμεινε σταθερή μέσω της εφαρμογής υψηλότερης εισερχόμενης συγκέντρωσης COD και HRT ίσου με 41.7 h. Η ταχύτητα ανοδικής ροής (0.34 m/h) παρέμεινε σταθερή με ρύθμιση της ανακυκλοφορίας στα 15Q, ενώ και πάλι δεν προστέθηκε αλατότητα προκειμένου η παρούσα φάση να λειτουργήσει ως control για τις ακόλουθες φάσεις. Η ποσοστιαία

απομάκρυνση του ολικού COD που καταγράφη είναι ίση με $87.5 \pm 2.1\%$, η ποσοστιαία ανάκτηση του παραγόμενου μεθανίου είναι ίση με $75.0 \pm 2.2\%$ και η μέση παραγωγή μεθανίου ίση με 0.28 ± 0.01 L/gCOD_{απομ.}.

Η εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.0 ± 0.04 g/L και η προσθήκη αλατότητας σε συγκέντρωση ίση με 0.3 gNaCl/L, για την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 1.2 M, έγινε στην 3^η φάση λειτουργίας. Η οργανική φόρτιση διατηρήθηκε σταθερή (1.14 ± 0.05 gCOD/L-d) μέσω της εφαρμογής εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.0 ± 0.04 g/L και HRT ίσου με 20.5 h. Αντίστοιχα, η ταχύτητα ανοδικής ροής (0.34 m/h) ρυθμίστηκε με την εφαρμογή ανακυκλοφορίας ίσης με $7Q$. Στην 3^η φάση λειτουργίας, το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού COD είναι ίσο με $83.9 \pm 4.0\%$ και η ανάκτηση του μεθανίου είναι ίση με $51.4 \pm 4.6\%$. Η μέση παραγωγή μεθανίου ανήλθε σε 0.19 ± 0.01 L/gCOD_{απομ.}.

Στην 4^η φάση διερευνήθηκε η εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.5 ± 0.05 g/L και η προσθήκη αντίστοιχης συγκέντρωσης αλατότητας (1.2 gNaCl/L), για την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 2.7 M. Η οργανική φόρτιση (1.29 ± 0.05 gCOD/L-d) ρυθμίστηκε με την εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.5 ± 0.05 g/L και HRT ίσου με 28.8 h. Η ταχύτητα ανοδικής ροής (0.34 m/h) παρέμεινε σταθερή μέσω της ρύθμισης της ανακυκλοφορίας σε $10Q$. Το ποσοστό απομάκρυνσης ολικού COD προέκυψε ίσο με $89.4 \pm 1.6\%$, το ποσοστό ανάκτησης μεθανίου ίσο με $66.7 \pm 6.9\%$ και η μέση παραγωγή μεθανίου ίση με 0.25 ± 0.03 L/gCOD_{απομ.}.

Στην 5^η φάση λειτουργίας εφαρμόστηκε εισερχόμενη συγκέντρωση COD ίση με 2.0 ± 0.04 g/L και προστέθηκε αντίστοιχη συγκέντρωση αλατότητας (2.0 g NaCl/L), για την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 3.0 M. Η οργανική φόρτιση (1.19 ± 0.03 gCOD/L-d) ρυθμίστηκε μέσω της εφαρμογής εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 2.0 ± 0.04 g/L και HRT ίσο με 41.7 h. Η ταχύτητα ανοδικής ροής παρέμεινε σταθερή (0.34 m/h) με ρύθμιση της ανακυκλοφορίας σε $15Q$. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού COD που καταγράφηκε είναι ίση με $93.3 \pm 0.9\%$, ενώ η ποσοστιαία ανάκτηση του παραγόμενου μεθανίου είναι ίση με $71.4 \pm 4.3\%$. Η μέση παραγωγή μεθανίου για την πέμπτη φάση είναι ίση με 0.26 ± 0.02 L/gCOD_{απομ.}.

Σε όλες τις υπό εξέταση φάσεις, η ρύθμιση της οργανικής φόρτισης έγινε μέσω της αύξησης της εισερχόμενης συγκέντρωσης COD με επακόλουθη την αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν καταδεικνύουν ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση COD δεν διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των φάσεων. Ωστόσο, η απόδοση του αντιδραστήρα ως προς την ανάκτηση μεθανίου παρατηρείται πως αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η συμπύκνωση των εισερχόμενων λυμάτων. Αντίστοιχα, καταγράφεται μείωση στις αποκλίσεις των ισοζυγίων μάζας του COD μεταξύ των διαφορετικών λειτουργικών φάσεων, οι οποίες πιθανώς οφείλονται στη συγκεντρωση του διαλυτού

μεθανίου, η οποία, στην παρούσα διπλωματική, υπολογίστηκε θεωρητικά βάσει της επικρατούσας θερμοκρασίας (20°C). Καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος καταγράφονταν οι τιμές των λόγων IA/PA και VFAs/TA για την διασφάλιση της ομαλής λειτουργίας του συστήματος και βρέθηκαν για όλες τις φάσεις εντός του επιθυμητού εύρους τιμών. Η μεθανογόνος δραστηριότητα στον αναερόβιο αντιδραστήρα τύπου UASB παρέμεινε υψηλή καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χωρίς να παρατηρείται έντονη διαφοροποίηση της απόδοσης του αντιδραστήρα μεταξύ των φάσεων όπου προστέθηκε αλατότητα. Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι ο συνδυασμός του υπό μελέτη αναερόβιου συστήματος UASB με το σύστημα της Φ.Ω. παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς για τις συγκεντρώσεις αλατότητας που διερευνήθηκαν (από 0.3 έως 2.0 gNaCl/L) και απαντώνται στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω., δεν επηρεάστηκε η δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών και κατ' επέκταση η συνολική λειτουργία του αναερόβιου συστήματος UASB. Ως αποτέλεσμα, η ανάκτηση μεθανίου είναι παρόμοια όταν εφαρμόζονται συμπυκνωμένα αστικά λύματα με αλατότητα σε σύγκριση με τα συμπυκνωμένα αστικά λύματα χωρίς αλατότητα.

Abstract

This master thesis aims to investigate the possibility of treating concentrated synthetic municipal wastewater in an anaerobic up-flow sludge blanket (UASB) reactor. The concentrated synthetic municipal wastewater was used as influent into the UASB reactor, simulating the effluent of a laboratory-scale Forward Osmosis (F.O.) system operated with different concentrations of NaCl as draw solution (1.2, 2.7 and 3.0 M).

Specifically, the performance of the UASB reactor was initially investigated, under the application of different influent COD concentrations that can be achieved by the pre-treatment system of the F.O. Subsequently, the effect of different NaCl concentrations on the concentrated FO effluent was investigated, since the presence of NaCl can act as an inhibitor for the methanogenic microorganisms of the anaerobic system.

The prevailing temperature was close to 20°C, as the reactor was placed in a controlled room temperature. In addition, the pH was maintained within the permissible limits (6.3 - 7.8) for methanogenic activity by adding a buffer to the incoming synthetic municipal wastewater. The operating time of the system was 332 days and is divided into 5 different phases, depending on their basic operational characteristics.

In the 1st operational phase, an influent COD concentration of 1.5 ± 0.04 g/L was applied to the UASB reactor, to simulate the concentrated FO effluent operated with NaCl 2.7M as draw solution. The organic loading rate (OLR) (1.18 ± 0.03 gCOD/L-d) remained constant and the HRT equal to 28.8 h. The up-flow velocity (0.34 m/h) was adjusted by applying a recirculation rate of 10Q, while no salinity was added for the current phase to serve as control for the following studies. The UASB reactor achieved an average COD_{total} removal rate of $83.8\pm 2.7\%$, while the average methane recovery rate and yield were 65.6 ± 3.8 and 0.24 ± 0.01 L/gCOD_{rem}, respectively.

In the 2nd operational phase, an increased COD concentration of 2.0 ± 0.04 g/L was used as influent to simulate the concentrated FO effluent operating with a 3M NaCl as draw solution. The OLR (1.18 ± 0.04 gCOD/L-d) remained constant with the previous phase by applying a higher influent COD concentration and the HRT of 41.7 h. The up-flow velocity (0.34 m/h) was adjusted by applying 15Q as recirculation rate, while no salinity was added for the current phase, in order to act as control for the following studies. The UASB reactor achieved an average COD_{total} removal rate of $87.5\pm 2.1\%$, while the average methane recovery rate and yield were $75.0\pm 2.2\%$ and 0.28 ± 0.01 L/gCOD_{rem}, corresponding.

During the 3rd phase, the influence of salinity on the anaerobic system was investigated for the first time. Specifically, the effluent from the pre-concentration system, which was operated with a 1.2M NaCl as draw solution, was simulated and used as influent into the UASB reactor. The salt concentration detected in the FO effluent and added to the UASB influent was equivalent to 0.3 g NaCl/L. The OLR was regulated by implementing a COD

concentration of 1.0 ± 0.04 g/L and a HRT value of 20.5 h. The up-flow velocity remained at the same level as in the previous phases (0.34 m/h) by applying 7Q recirculation rate. The UASB reactor reached an average COD_{total} removal rate of $83.9\pm 4\%$, while the average methane recovery rate and yield were $51.4\pm 4.6\%$ and 0.19 ± 0.01 L/gCOD_{rem}, respectively.

In the 4th phase, the concentration of both COD and salinity in the incoming wastewater was increased. Specifically, the concentration of the former and the latter parameter was set to 1.5 ± 0.05 g/L and 1.2 g NaCl/L, respectively, to simulate the FO effluent under the operation of 2.7 M NaCl as draw solution. Consistent with the previous phases, the OLR (1.29 ± 0.05 gCOD/L-d) was adjusted by increasing the influent COD concentration and the HRT (28.8 h). The up-flow velocity (0.34 m/h) remained constant by adjusting the recirculation to 10Q. In this phase, the UASB reactor achieved an average COD_{tot} removal rate of $89.4\pm 1.6\%$, and an average methane recovery rate of $66.7\pm 6.9\%$. The average methane yield was 0.25 ± 0.03 L/gCOD_{rem}.

In the final phase, both the COD (2.0 ± 0.04 g/L) and NaCl (2 g/L) concentrations were further increased to simulate the concentrated FO effluent under the operation of 3 M NaCl as draw solution. As in previous phases, the OLR parameter (1.19 ± 0.03 gCOD/L-d) was adjusted by applying an increased COD influent concentration of 2.0 ± 0.04 g/L and an HRT of 41.7 h. The up-flow velocity remained constant (0.34 m/h) with the recirculation adjusted to 15Q. During the 5th phase, the UASB reactor achieved a significant performance in terms of COD removal, methane recovery rates and yield by recording an average percentage of $93.3\pm 0.9\%$ and $71.4\pm 4.3\%$ and 0.25 ± 0.03 L/gCOD_{rem}, respectively.

As mentioned above, the OLR was regulated to be relatively constant by adjusting the HRT value in all operational phases of this master thesis. Regarding the COD removal, the performance of the UASB remained relatively stable in the different operating phases. However, the efficiency of the reactor in terms of methane recovery showed an uptrend with the increase of the influent COD concentration and the HRT. Accordingly, a decrease in the discrepancies of the COD mass balances was recorded in the aforementioned conditions. These discrepancies are probably due to the soluble methane fraction, as it was theoretically calculated in the present thesis based on the prevailing temperature (20°C). Throughout the operation of the system, the values of the IA/ PA and VFAs/ TA ratios were recorded to control the stability of the reactor and were found within the desired limits for all phases. The methanogenic activity in the UASB reactor remained high throughout the study, with no significant change in reactor efficiency between phases when salt was added.

Based on the above, it is concluded that the combination of the UASB reactor with the pre-treatment F.O. step is of particular interest, since for the salinity concentrations (from 0.3 to 2.0 gNaCl/ L) found in the FO effluent, the activity of the methanogenic microorganisms and consequently the overall function of the anaerobic system was not affected.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	4
2.1. Αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων	4
2.1.1. Γενικά στοιχεία	4
2.1.2. Στάδια και μικροβιολογικά στοιχεία αναερόβιας επεξεργασίας	4
2.1.3. Αξιολόγηση των αναερόβιων συστημάτων (πλεονεκτήματα/ μειονεκτήματα)	9
2.1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων	11
2.1.5. Τύποι αναερόβιων αντιδραστήρων	20
2.2. Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (UASB)	26
2.2.1. Γενικά στοιχεία	26
2.2.2. Περιγραφή διαδικασίας	28
2.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του αντιδραστήρα	30
2.2.4. Αναχαίτιση διεργασιών λόγω αλατότητας	35
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ – ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	40
3.1. Εισαγωγή	40
3.2. Χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα UASB	40
3.2.1. Χαρακτηριστικά των συνθετικών λυμάτων	43
3.2.2. Σύστημα προ-συμπύκνωσης των λυμάτων με Φυσική Ώσμωση	44
3.2.3. Περιγραφή λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB	47
3.2.4. Φάσεις λειτουργίας συστήματος	48
3.3. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων	51
3.3.1. Προσδιορισμός στερεών (TS/VS & TSS/VSS)	51
3.3.2. Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού COD	53
3.3.3. Προσδιορισμός pH και θερμοκρασίας	54

3.3.4. Προσδιορισμός αλκαλικότητας.....	54
3.3.5. Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (NH ₄ -N)	55
3.3.6. Προσδιορισμός ορθοφωσφορικών	57
3.3.7. Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs).....	57
3.3.8. Προσδιορισμός χλωριόντων (Cl ⁻)	58
3.3.9. Προσδιορισμός θειικών (SO ₄ ²⁻).....	59
3.3.10. Προσδιορισμός νατρίου (Na ⁺)	59
4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	61
4.1. Εισαγωγή	61
4.2. Αποτελέσματα 1 ^{ης} φάσης λειτουργίας	63
4.3. Αποτελέσματα 2 ^{ης} φάσης λειτουργίας	69
4.4. Αποτελέσματα 3 ^{ης} φάσης λειτουργίας	77
4.5. Αποτελέσματα 4 ^{ης} φάσης λειτουργίας	84
4.6. Αποτελέσματα 5 ^{ης} φάσης λειτουργίας	91
4.7. Ισοζύγιο COD.....	98
4.8. Συγκριτικά αποτελέσματα των 5 διαφορετικών φάσεων λειτουργίας	105
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	109
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	113

Λίστα πινάκων

Πίνακας 2.1: Πλεονεκτήματα αναερόβιας επεξεργασίας (Lettinga et al., 1980; Van Lier et al., 2010; Bal and Dhagat, 2001; Chernicharo, 2007; Latif et al., 2011; Chong et al., 2012; Chernicharo et al., 2015).	10
Πίνακας 2.2: Μειονεκτήματα αναερόβιας επεξεργασίας (Lettinga et al., 1980; Van Lier et al., 2010; Chernicharo, 2007; Latif et al., 2011; Chong et al., 2012; Chernicharo et al., 2015).	11
Πίνακας 2.3: Κατηγοριοποίηση συμβατικών αναερόβιων συστημάτων και συστημάτων υψηλού ρυθμού (Chernicharo, 2007).	21
Πίνακας 2.4: Αποτελέσματα πειραμάτων αναχαίτισης αναερόβιων μικροοργανισμών παρουσία αλατότητας.....	38
Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις των επιμέρους συστατικών για την παρασκευή των συνθετικών αστικών λυμάτων.	43
Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων που προστέθηκαν για την παραγωγή των συνθετικών αστικών λυμάτων.....	44
Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα πειράματος προ - συμπύκνωσης με την εφαρμογή του συστήματος Φ.Ω.. Μέσοι όροι της συγκέντρωσης NaCl (M) στο υπερτονικό διάλυμα, της ωσμωτικής πίεσης του υπερτονικού διαλύματος (Π), της ροής διήθησης νερού (J_w , LMH), της συγκέντρωση COD (mg/L) στην έναρξη και τη λήξη κάθε κύκλου συμπύκνωσης, της συγκέντρωση NaCl (g/L) στα συνθετικά λύματα και του συντελεστή συμπύκνωσης συνθετικών λυμάτων.....	47
Πίνακας 3.4: Βασικές λειτουργικές παράμετροι πριν την έναρξη της παρούσας διπλωματικής και κατά την 1 ^η λειτουργική φάση.....	49
Πίνακας 3.5: Βασικές λειτουργικές παράμετροι κατά την 1 ^η λειτουργική φάση και την 2 ^η λειτουργική φάση.	49
Πίνακας 3.6: Βασικές λειτουργικές παράμετροι πριν την έναρξη της παρούσας διπλωματικής και κατά την 3 ^η λειτουργική φάση.....	50
Πίνακας 3.7: Βασικές λειτουργικές παράμετροι κατά την 1 ^η και την 4 ^η λειτουργική φάση. ..	51
Πίνακας 3.8: Βασικές λειτουργικές παράμετροι κατά την 2η και την 5η λειτουργική φάση. .	51
Πίνακας 3.9: Χρόνοι έκλυσης και ποσότητες πρότυπων διαλυμάτων (Ac: Οξικό οξύ, Pr: Προπιονικό οξύ, isoBut: Ισοβουτυρικό οξύ, But: Βουτυρικό οξύ).....	58

Πίνακας 4.1: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας.....	63
Πίνακας 4.2: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά τη 2 ^η φάση λειτουργίας.....	70
Πίνακας 4.3: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας.....	77
Πίνακας 4.4: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας.....	84
Πίνακας 4.5: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας.....	91
Πίνακας 4.6: Ισοζύγιο μάζας COD υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων (1.0 gCOD/L (Χατζημιτσή, 2021), 1.5 gCOD/L και 2.0 gCOD/L), ίδιας οργανικής φόρτισης και διαφορετικών υδραυλικών χρόνων παραμονής (HRT) στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB.	99
Πίνακας 4.7: Ισοζύγιο μάζας COD υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD και NaCl (1.0 gCOD/L + 0.3 gNaCl/L, 1.5 gCOD/L + 1.2 gNaCl/L και 2.0 gCOD/L + 2.0 gNaCl/L), ίδιας οργανικής φόρτισης και διαφορετικών υδραυλικών χρόνων παραμονής (HRT) στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB.....	102

Λίστα σχημάτων

Σχήμα 2.1: Μετατροπή του οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σε αναερόβιες συνθήκες.....	5
Σχήμα 2.2: Διαδρομές για το σχηματισμό του μεθανίου (Chernicharo, 2007).....	8
Σχήμα 2.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών (Kanafin et al., 2022).	13
Σχήμα 2.4: Διάγραμμα κατανομής για το υδρόθειο (H ₂ S) για θερμοκρασία ίση με 25°C (Chernicharo, 2007).....	17
Σχήμα 2.5: Απεικόνιση του αντιδραστήρα AF (Chernicharo, 2007).	22
Σχήμα 2.6: Απεικόνιση του αντιδραστήρα AnRBC (Chernicharo, 2007).....	23
Σχήμα 2.7: Απεικόνιση του αντιδραστήρα FBR/EBR (Chernicharo, 2007).....	23
Σχήμα 2.8: Απεικόνιση αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (Chernicharo, 2007).	24
Σχήμα 2.9: Απεικόνιση αναερόβιου βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Abuabdou et al., 2018).	25
Σχήμα 2.10: Απεικόνιση αναερόβιου αντιδραστήρα διαστελλόμενης κλίνη κοκκώδους ιλύος (Chernicharo, 2007).....	26
Σχήμα 2.11: Αναερόβιος Αντιδραστήρας Ανοδικής Ροής Ιλύος (UASB).	30
Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα UASB (Χατζημιτσή, 2021).....	41
Σχήμα 3.2: Διάταξη συστήματος προ-συμπύκνωσης με Φ.Ω. εργαστηριακής κλίμακας.....	45
Σχήμα 3.3: Ενδεικτικές πρότυπες καμπύλες α)Οξικό οξύ, b) Προπιονικό οξύ, c) Ισοβουτυρικό οξύ και d) Βουτυρικό οξύ.....	58
Σχήμα 3.4: Μέθοδος προσδιορισμού Na ⁺	60
Σχήμα 4.1: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας.	64
Σχήμα 4.2: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας.	65
Σχήμα 4.3: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας.	66
Σχήμα 4.4: Λόγος ΙΑ/ΡΑ κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας.	67

Σχήμα 4.5: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας.	68
Σχήμα 4.6: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας.....	69
Σχήμα 4.7: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά τη 2 ^η φάση λειτουργίας.	71
Σχήμα 4.8: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά τη 2 ^η φάση λειτουργίας.....	72
Σχήμα 4.9: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά τη 2 ^η φάση λειτουργίας.	73
Σχήμα 4.10: Λόγος IA/PA κατά την 2 ^η φάση λειτουργίας.	74
Σχήμα 4.11: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά τη 2 ^η φάση λειτουργίας.	75
Σχήμα 4.12: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά τη 2 ^η φάση λειτουργίας.	76
Σχήμα 4.13: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας.....	79
Σχήμα 4.14: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας.....	79
Σχήμα 4.15: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας.	80
Σχήμα 4.16: Λόγος IA/PA κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας.	81
Σχήμα 4.17: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας.	82
Σχήμα 4.18: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας.....	83
Σχήμα 4.19: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας.....	86
Σχήμα 4.20: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας.....	86

Σχήμα 4.21: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας.	87
Σχήμα 4.22: Λόγος IA/PA κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας.	88
Σχήμα 4.23: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας.	89
Σχήμα 4.24: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας.....	90
Σχήμα 4.25: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας.....	93
Σχήμα 4.26: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας.....	93
Σχήμα 4.27: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας.	94
Σχήμα 4.28: Λόγος IA/PA κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας.	95
Σχήμα 4.29: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας.	96
Σχήμα 4.30: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας.....	97
Σχήμα 4.31: Αποτύπωση ισοζυγίου μάζας COD υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων (1.0 gCOD/L (Χατζημιτσή,2021), 1.5 gCOD/L και 2.0 gCOD/L), ίδιας οργανικής φόρτισης και διαφορετικών HRT στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB....	100
Σχήμα 4.32: Αποτύπωση ισοζυγίου μάζας COD υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD και NaCl (1.0 gCOD/L + 0.3 gNaCl/L, 1.5 gCOD/L + 1.2 gNaCl/L και 2.0 gCOD/L + 2.0 gNaCl/L), ίδιας οργανικής φόρτισης και διαφορετικών HRT στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB.	103
Σχήμα 4.33: Ποσοστιαία απομάκρυνση COD _{tot} , ποσοστιαία ανάκτηση μεθανίου και οργανική φόρτιση καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB.	106
Σχήμα 4.34: Αποδόσεις παραγωγής μεθανίου προς COD που απομακρύνεται από το αναερόβιο σύστημα με την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD και τιμών HRT, απουσία αλατότητας και σε δεύτερο στάδιο υπό την εφαρμογή συγκεντρώσεων ίσων με 0.3 gNaCl/L, με 1.2 gNaCl/L και με 2.0 gNaCl/L.....	108

Πίνακας Συντομογραφιών

<i>Πλήρες όνομα</i>	<i>Συντομογραφίες</i>
Άζωτο	N
Αιωρούμενα στερεά	SS
Αμμωνία	NH ₃
Αμμωνιακό άζωτο	NH ₄ ⁺ -N
Αναερόβια φίλτρα προσκολλημένης βιομάζας σταθερής κλίνης	AF
Αναερόβιοι αντιδραστήρες προσκολλημένης βιομάζας ρευστοποιημένης και διαστελλόμενης κλίνης	FBR/EBR
Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος	UASB
Αναερόβιος αντιδραστήρας διαστελλόμενης κλίνης κοκκώδους ιλύος	EGSB
Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες	ABR
Αναερόβιος αντιδραστήρας περιστρεφόμενης κλίνης	AnRBC
Αναερόβιος βιοαντιδραστήρας μεμβρανών	AnMBR
Ανάμικτο υγρό	MLSS
Άνθρακας	C
Ανθρακικό ασβέστιο	CaCO ₃
Ανθρακικά	CO ₃ ²⁻
Αρσενικό	As
Ασβέστιο	Ca ²⁺
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο	BOD
Γλυκόζη	C ₆ H ₁₂ O ₆
Δεξαμενή τελικής καθίζησης	ΔTK
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂
Διττανθρακικό αμμώνιο	NH ₄ HCO ₃
Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων	ΕΕΛ
Ειδική μεθανογόνος δραστηριότητα (Specific Methanogenic Activity)	SMA
Ενδιάμεση αλκαλικότητα	ΙΑ
Εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες	EPS
Θείο	S
Θειικά ιόντα	SO ₄ ²⁻
Κάλιο	K ⁺
Μαγνήσιο	Mg ²⁺
Μεθάνιο	CH ₄
Μερική αλκαλικότητα	PA
Νάτριο	Na ⁺

Νερό	H ₂ O
Νικέλιο	Ni
Όξινα ανθρακικά ιόντα	HCO ₃ ⁻
Οξικό οξύ	CH ₃ COOH
Οξυγόνο	O ₂
Ολικά αιωρούμενα στερεά	TSS
Ολικά στερεά	TS
Ολική αλκαλικότητα	TA
Οργανική φόρτιση	OLR
Πτητικά αιωρούμενα στερεά	VSS
Πτητικά λιπαρά οξέα	VFAs
Πτητικά στερεά	VS
Ταχύτητα ανοδικής ροής	V _{up}
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	HRT
Υδρογόνο	H
Υδρόθειο	H ₂ S
Υδροξείδιο	OH ⁻
Υδροξείδιο του νατρίου	NaOH
Υδροχλώριο	HCl
Φώσφορος	P
Χαλκός	Cu
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο	COD
Χλωριόντα	Cl ⁻
Χλωριούχο Νάτριο	NaCl
Χρόνος παραμονής στερεών	SRT
Χρώμιο	Cr
Ψευδάργυρος	Zn

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής και η διαρκής βελτίωση του βιοτικού επιπέδου έχουν ως απόρροια την έντονη αύξηση της κατανάλωσης αγαθών και ενέργειας. Επακόλουθο αυτού είναι η υπερεκμετάλλευση των φυσικών πόρων και η διαταραχή της οικολογικής ισορροπίας. Η περιβαλλοντική συνείδηση και η ανάγκη μείωσης του περιβαλλοντικού αποτυπώματος οδηγούν την Ευρωπαϊκή Ένωση και κατ' επέκταση την Ελλάδα στην κατάσχεση σχεδίων δράσης ως μια προσπάθεια άμβλυσης του προβλήματος. Το γραμμικό μοντέλο διαχείρισης πρέπει να αντικατασταθεί με ένα κυκλικό μοντέλο που θα επιτρέψει την επαναχρησιμοποίηση και ανάκτηση υλικών και τη μείωση της χρήσης τους. Οι τομείς των υδάτων και των θρεπτικών υλών παρουσιάζουν αυξημένη χρήση πόρων και υψηλό δυναμικό κυκλικότητας. Η ορθή διαχείριση των κατάλληλα επεξεργασμένων λυμάτων δύναται να συμβάλλει στην εξοικονόμηση των υδατικών πόρων, την προστασία του περιβάλλοντος, την παραγωγή ενέργειας και την οικονομία.

Βάσει του ισχύοντος θεσμικού πλαισίου τα υγρά απόβλητα υπόκεινται σε κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μπορούν να διατεθούν ασφαλώς στο περιβάλλον. Στις περισσότερες Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) εφαρμόζεται το σύστημα ενεργού ιλύος για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Το εν λόγω σύστημα επιτυγχάνει υψηλή ποιότητα εκροής, αλλά η παραγόμενη ιλύς είναι αυξημένη με αποτέλεσμα τη δυσχερή διαχείριση και διάθεσή της, οι απαιτήσεις σε ενέργεια σημαντικές (απαιτούνται περίπου 0.3 έως 0.5 kWh για την επεξεργασία 1m³ αστικών λυμάτων), η αξιοποίηση των θρεπτικών ουσιών των λυμάτων μηδαμινή και η ανάκτηση της ενέργειας ελάχιστη. Στις ΕΕΛ όπου εφαρμόζεται αναερόβια χώνευση της πρωτοβάθμιας και της δευτεροβάθμιας ιλύος, εκτιμάται ότι περίπου το 30-40% της περιεχόμενης χημικής ενέργειας των λυμάτων μπορεί να ανακτηθεί (Kappa and Malamis, 2021).

Η κοινωνική και πολιτική τάση προς την περιβαλλοντική αειφορία ωθεί στην υιοθέτηση μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων που ελαχιστοποιούν τις αρνητικές συνέπειες και τις ενεργειακές απαιτήσεις και στοχεύουν στην αξιοποίηση της χημικής ενέργειας και των θρεπτικών συστατικών των υγρών αποβλήτων. Προς αυτή την κατεύθυνση, μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική είναι η εφαρμογή αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων. Τα αναερόβια συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, σε σύγκριση με τα αερόβια, επιτυγχάνουν μικρή παραγωγή ιλύος λόγω του χαμηλού ρυθμού παραγωγής βιομάζας σε αναερόβιες συνθήκες αλλά και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, καθώς δεν απαιτείται αερισμός της βιομάζας. Επίσης, μέσω των αναερόβιων διεργασιών παράγεται μεθάνιο (CH₄), το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων της εγκατάστασης αλλά και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Το άζωτο και ο φώσφορος που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα δεν απομακρύνονται μέσω των αναερόβιων διεργασιών και κατά συνέπεια, η επεξεργασμένη εκροή είναι πλούσια σε θρεπτικά, τα οποία δύνανται να

ανακτηθούν μέσω εφαρμογής κατάλληλων τεχνολογιών. Επιπλέον, έναντι των αερόβιων συστημάτων χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο αποτύπωμα άνθρακα (Mamais et al., 2015).

Μεταξύ των συστημάτων υψηλής φόρτισης (high rate systems), ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής κλίνης ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB) έχει τις περισσότερες εφαρμογές παγκοσμίως, ιδίως σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές. Ο UASB σχεδιάστηκε τη δεκαετία του 1970 λόγω των περιβαλλοντικών ανησυχιών που προκλήθηκαν από την ενεργειακή κρίση εκείνης της περιόδου (Lettinga et al, 1980; Ying et al., 2004). Τα σημεία, στα οποία ο UASB υπερτερεί έναντι των άλλων αναερόβιων συστημάτων, είναι η υψηλή αποτελεσματικότητά του στην απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) σε μικρότερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT), το χαμηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας του, οι μικρότερες απαιτήσεις σε χώρο και η απλή λειτουργία του (Van Haandel and Lettinga, 1994; Ying et al., 2004; Singh et al., 2013). Η μικρή παραγωγή ιλύος που επιτρέπει τη διατήρηση υψηλής συγκέντρωσης βιομάζας στον αντιδραστήρα αλλά και η δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας μέσω της αξιοποίησης του παραγόμενου βιοαερίου αποτελούν τα βασικά πλεονεκτήματα του συστήματος (Ying et al., 2004).

Ωστόσο, κατά την εφαρμογή αναερόβιων συστημάτων για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, όπως ο αντιδραστήρας UASB, εμφανίζεται ένα ιδιαίτερα σημαντικό μειονέκτημα σε χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες, το οποίο σχετίζεται με τη διαλυτότητα του μεθανίου. Συγκεκριμένα, το μεθάνιο είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό (22,7 mg/L για $T=20^{\circ}\text{C}$), με αποτέλεσμα ένα σημαντικό ποσοστό της παραγόμενης ενέργειας (έως και 45%), να διαφεύγει με τα επεξεργασμένα λύματα και η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου να περιορίζεται σημαντικά. Επιπλέον, η εξαιρετικά αραιή σύνθεση των αστικών λυμάτων (χαμηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου) αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια εφαρμογής των αναερόβιων συστημάτων, με αποτέλεσμα την αναστολή της αξιοποίησης της περιεχόμενης χημικής ενέργειας σε συμβατικά συστήματα επεξεργασίας.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν προταθεί ποικίλες μέθοδοι για τη συμπύκνωση των αστικών λυμάτων, οι οποίες κατά κύριο λόγο βασίζονται σε διεργασίες μεμβρανών. Μεταξύ των διαφορετικών συστημάτων συμπύκνωσης των λυμάτων διαμέσου μεμβρανών που έχουν διερευνηθεί παγκοσμίως η φυσική ώσμωση υπερτερεί. Βασικό πλεονέκτημα του συστήματος φυσικής ώσμωσης είναι η απουσία εφαρμογής εξωτερικής υδραυλικής πίεσης κατά τη λειτουργία της και κατ' επέκταση η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας για τη μεταφορά του νερού μέσω της ημιπερατής μεμβράνης. Πιο συγκεκριμένα, η ροή του νερού προκαλείται από τη διαφορά ωσμωτικής πίεσης μεταξύ των λυμάτων και ενός υπερτονικού διαλύματος με υψηλή συγκέντρωση σε αλατότητα, όπως θαλασσινό νερό ή άλμη (brine). Αποτέλεσμα αυτού, αποτελεί η μείωση του όγκου των λυμάτων και η ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού υλικού και των θρεπτικών που διαθέτουν τα αστικά λύματα. Συνεπώς, ο συνδυασμός ενός συστήματος προ-επεξεργασίας με φυσική ώσμωση με επακόλουθη αναερόβια επεξεργασία, επιτρέπει την αξιοποίηση της περιεχόμενης

χημικής ενέργειας αλλά και των θρεπτικών που περιέχονται στα λύματα. Ωστόσο, ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που μπορεί να εμποδίσουν το συνδυασμό αυτών των μεθόδων, αποτελεί η παρουσία αλατότητας στη συμπυκνωμένη έξοδο του συστήματος ώσμωσης. Συγκεκριμένα, κατά τη λειτουργία ενός συστήματος φυσικής ώσμωσης, παράλληλα με τη διάχυση των μορίων του νερού των αστικών λυμάτων προς το υπερτονικό διάλυμα, λαμβάνει χώρα μια αντίστροφη ροή αλάτων από το υπερτονικό διάλυμα προς τα αστικά λύματα, εξαιτίας της απουσίας εξωτερικής υδραυλικής πίεσης. Η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης αλάτων στη συμπυκνωμένη έξοδο του συστήματος φυσικής ώσμωσης μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στο κατάντη αναερόβιο σύστημα, αναχαιτίζοντας τη δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών και κατ' επέκταση την παραγωγή ενέργειας.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας επεξεργασίας συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών λυμάτων σε αναερόβιο αντιδραστήρα, τύπου UASB. Τα συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα προσομοιώνουν την έξοδο ενός συστήματος προ-επεξεργασίας με φυσική ώσμωση (Φ.Ω.), το οποίο λειτούργησε με τη χρήση χλωριούχου νατρίου διαφορετικών συγκεντρώσεων (1.2 έως 3 M) ως υπερτονικό διάλυμα και με την εφαρμογή ημιπερατής μεμβράνης φυσικής ώσμωσης από τριοξική κυτταρίνη. Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία σκοπεύει αρχικά στην αξιολόγηση της απόδοσης του αναερόβιου αντιδραστήρα υπό την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων οργανικού υλικού που δύναται να επιτευχθούν μέσω του συστήματος Φ.Ω. και στη συνέχεια, στη διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας των ανάλογων συγκεντρώσεων χλωριούχου νατρίου που βρίσκονται στην έξοδο του συστήματος ώσμωσης και μπορεί να επηρεάσουν τη μεθανογόνο δραστηριότητα του συστήματος UASB.

Συγκεκριμένα, η διάρθρωση των κεφαλαίων είναι η εξής:

- Στο Κεφάλαιο 1 δίνονται γενικά εισαγωγικά στοιχεία για την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων και τον αντιδραστήρα UASB και αναλύεται ο σκοπός της παρούσας.
- Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται στοιχεία για την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων αλλά και για τον αντιδραστήρα ανοδικής ροής τύπου UASB βασισμένα σε εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση.
- Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφεται η πειραματική διάταξη του συστήματος και αναλύονται οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για την επίτευξη των αναλύσεων.
- Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα εργαστηριακά αποτελέσματα που προέκυψαν.
- Στο Κεφάλαιο 5 συνοψίζονται τα βασικά συμπεράσματα.
- Στο Κεφάλαιο 6 παρατίθενται οι βιβλιογραφικές αναφορές.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1. Αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων

2.1.1. Γενικά στοιχεία

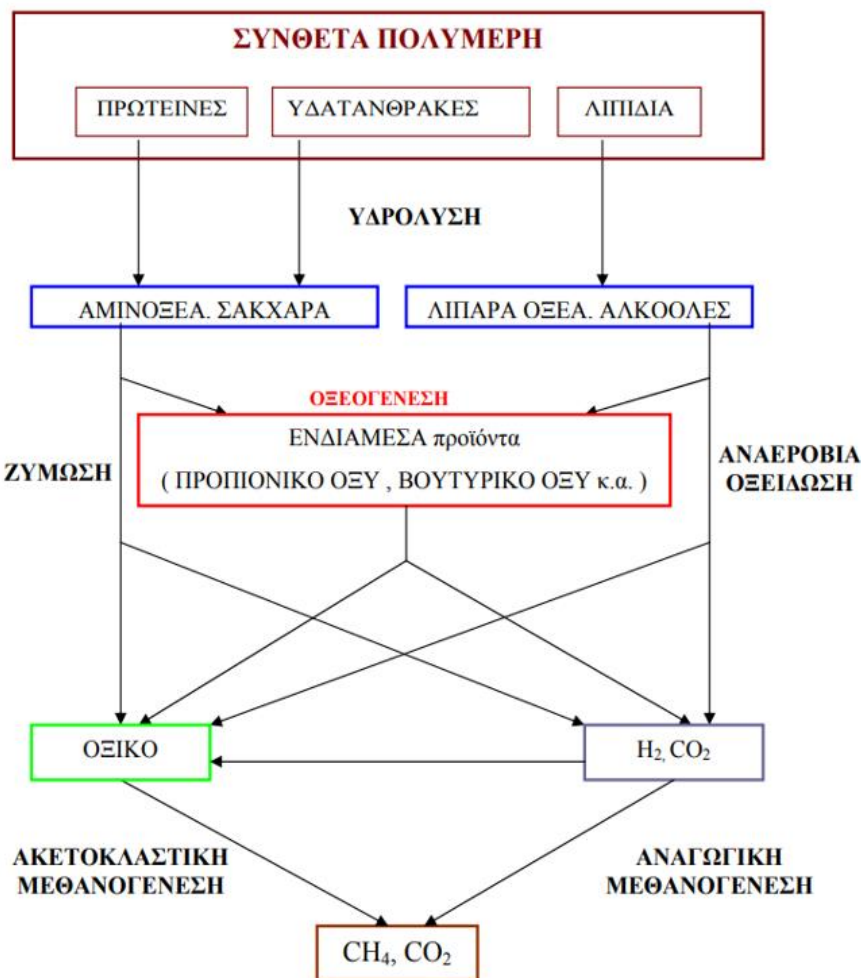
Η αναερόβια βιο-αποδόμηση περιγράφεται ως η διαδικασία κατά την οποία αποδομείται οργανικό υλικό απουσία οξυγόνου. Αποτέλεσμα της αναερόβιας βιοαποδόμησης είναι η παραγωγή μεθανίου (CH_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) (Bal and Dhagat, 2001).

Ο Alessandro Volta (1776) ήταν ο πρώτος που παρατήρησε την παραγωγή ενός εύφλεκτου αερίου σε ιζήματα βαλτωδών περιοχών (Keeling et al., 2006). Ακολούθησαν επιστημονικές μελέτες που επιβεβαίωναν την ύπαρξη αναερόβιων μικροοργανισμών έως το 1862, οπότε και ο Louis Pasteur πιστοποίησε την ύπαρξη βακτηρίων που ζουν και αναπαράγονται σε αναερόβιες συνθήκες.

Η αναερόβια επεξεργασία χρησιμοποιείται ευρέως για την χώνευση της παραγόμενης ιλύος στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Αναερόβια Χώνευση). Η εν λόγω διεργασία επιτρέπει την παραγωγή μεθανίου, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά. Επιπλέον, σε αναερόβια επεξεργασία υπόκεινται τόσο στερεά, όσο και υγρά απόβλητα.

2.1.2. Στάδια και μικροβιολογικά στοιχεία αναερόβιας επεξεργασίας

Η αναερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης γίνεται σε στάδια μέσω παράλληλων ή ταυτόχρονων αντιδράσεων (Bal and Dhagat, 2001). Η αναερόβια επεξεργασία αποτελείται από τέσσερα στάδια: α) υδρόλυση, β) οξεογένεση, γ) οξικογένεση, δ) μεθανογένεση (Bal and Dhagat, 2001; Henze et al., 2015). Στο Σχήμα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η σταδιακή αναερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης.



Σχήμα 2.1: Μετατροπή του οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σε αναερόβιες συνθήκες.

α) Υδρόλυση

Αποτελεί το πρώτο στάδιο της αναερόβιας οδού, κατά τη διάρκεια του οποίου οι σύνθετες πολυμερικές ενώσεις, όπως οι πολυσακχαρίτες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια, υδρολύονται σε διαλυτά προϊόντα (μονομερή) μέσω εξωκυτταρικών ενζύμων με σκοπό να διευκολυνθεί η διάχυσή τους εντός του κυττάρου μέσω των πόρων της κυτταρικής μεμβράνης που το περιβάλλει (Bal and Dhagat, 2001; Henze et al., 2015). Τα μονομερή, προϊόντα της υδρόλυσης, είναι τα αμινοξέα, τα σάκχαρα και τα λιπαρά οξέα.

Η υδρόλυση σε αναερόβιες συνθήκες είναι μια αργή διαδικασία. Ο ρυθμός και ο βαθμός της εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως (Chernicharo, 2007; Henze et al., 2015):

- τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα,
- τον χρόνο παραμονής του υποστρώματος στον αντιδραστήρα,
- τη σύνθεση του υποστρώματος,
- το μέγεθος των μορίων,
- το pH του μέσου,

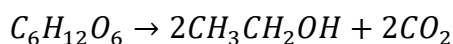
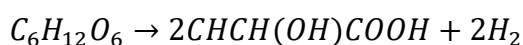
- τη συγκέντρωση του $\text{NH}_4^+\text{-N}$,
- τη συγκέντρωση των προϊόντων της υδρόλυσης (π.χ. πτητικά λιπαρά οξέα - VFAs).

β) Οξεογένεση

Η οξεογένεση έπεται της υδρόλυσης και αποτελεί μια διαδικασία ζύμωσης των μικρών διαλυτών ενώσεων, προϊόντων της υδρόλυσης. Σε αυτό το στάδιο, τα προϊόντα της υδρόλυσης μετατρέπονται εντός των κυττάρων σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και αμμωνία (Henze et al., 2015). Τα κύρια προϊόντα της οξεογένεσης είναι το οξικό οξύ, το προπιονικό οξύ, το βουτυρικό οξύ, το υδρογόνο, η αιθανόλη και το γαλακτικό οξύ (Bal and Dhagat, 2001; Chernicharo, 2007). Επίσης, παράγονται διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και νέο κυτταρικό υλικό.

Όταν ένα αναερόβιο σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού υλικού μετατρέπεται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ περί το 30% αυτού μετατρέπεται σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs). Το οξικό οξύ, το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα, όταν παράγονται, παραλείπουν το στάδιο της οξεογένεσης και χρησιμοποιούνται απευθείας κατά το στάδιο της μεθανογένεσης.

Οι αντιδράσεις που ακολουθούν περιγράφουν την μετατροπή της γλυκόζης σε οξικό οξύ, γαλακτικό οξύ και αιθανόλη, αντίστοιχα.



γ) Οξικογένεση

Η οξικογένεση είναι το στάδιο κατά το οποίο τα προϊόντα της οξεογένεσης (εκτός του οξικού οξέος) μετατρέπονται σε οξικό οξύ (CH_3COOH), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και αέριο υδρογόνο (H_2) (Bal and Dhagat, 2001; Chernicharo, 2007). Τα προϊόντα της οξικογένεσης είναι το απαραίτητο υπόστρωμα για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς (Chernicharo, 2007).

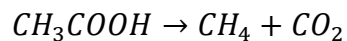
Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του οξικού και του προπιονικού οξέος, παράγεται μεγάλη ποσότητα υδρογόνου με συνέπεια τη μείωση του pH. Οι μικροοργανισμοί που πραγματοποιούν την οξικογένεση αναχαιτίζονται παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων H_2 και επομένως, η οξικογένεση γίνεται δυνατή μέσω συντροφικής αντίδρασης με υδρογονοτροφική μεθανογένεση κατά την οποία καταναλώνεται το H_2 . Επιπλέον, το υδρογόνο καταναλώνεται κατά το σχηματισμό προπιονικού και βουτυρικού οξέος μέσω της αντίδρασης του υδρογόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και του οξικού οξέος (Chernicharo, 2007).

Τα ακετογόνα βακτήρια μεταβολίζουν πολλά προϊόντα αλλά μόνο το υδρογόνο και το οξικό οξύ χρησιμοποιούνται απευθείας από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Το βιοδιασπάσιμο COD σε ποσοστό τουλάχιστον 50% μετατρέπεται σε προπιονικό και βουτυρικό οξύ, τα οποία μετατρέπονται σε οξικό οξύ και υδρογόνο από τα ακετογόνα βακτήρια (Chernicharo, 2007).

δ) Μεθανογένεση

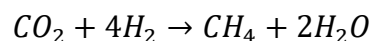
Η μεθανογένεση είναι το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας βιοαποδόμησης του οργανικού υλικού και είναι είτε οξικοτροφική, είτε υδρογονοτροφική. Επιτελείται από αυστηρά αναερόβιους μικροοργανισμούς, τα μεθανογενή αρχαία, που χρησιμοποιούν λίγα υποστρώματα. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούν είναι οξικό οξύ, υδρογόνο (H₂)/διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μεθανόλη, φορμικό οξύ, μεθυλαμίνη, διμεθυλοσουλφίδιο (Chernicharo, 2007). Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι ένα σύνολο ομάδων μικροοργανισμών, καθεμία από τις οποίες έχει τη δυνατότητα να παράγει μεθάνιο χρησιμοποιώντας διαφορετικό υπόστρωμα.

Η οξικοτροφική μεθανογένεση περιγράφεται ως εξής:



Παρόλο που περιορισμένος αριθμός μεθανογόνων βακτηρίων μπορούν να παράγουν μεθάνιο με υπόστρωμα το οξικό οξύ, είναι αυτά που υπερσχύουν στην αναερόβια επεξεργασία. Υπολογίζεται ότι περίπου το 70% του παραγόμενου μεθανίου είναι αποτέλεσμα της οξικοτροφικής μεθανογένεσης, καθώς το οξικό οξύ, που αποτελεί το υπόστρωμα, βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα σε σύγκριση με το υπόστρωμα της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης.

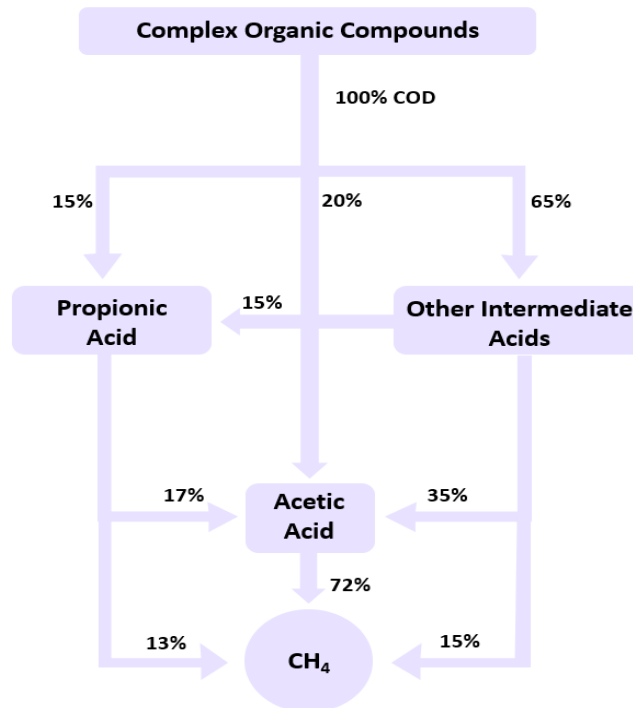
Η υδρογονοτροφική μεθανογένεση περιγράφεται ως εξής:



Οι υδρογονογονοτροφικοί μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα υδρογόνο (H₂) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) για τη σύνθεση μεθανίου (CH₄).

Η υδρογονοτροφική μεθανογένεση είναι απαραίτητη για την ορθή λειτουργία της αναερόβιας επεξεργασίας, καθώς μέσω αυτής καταναλώνεται το υδρογόνο, το οποίο αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα για τους μικροοργανισμούς που επιτελούν την οξεογένεση και την οξικογένεση.

Το μεθάνιο σχηματίζεται από διάφορες διαδρομές οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Διαδρομές για το σχηματισμό του μεθανίου (Chernicharo, 2007).

Οι μικροοργανισμοί που λαμβάνουν μέρος στην αναερόβια επεξεργασία λυμάτων διαφέρουν, ανάλογα με τη φυσιολογία τους, τις ανάγκες τους σε θρεπτικά συστατικά και τη λειτουργία τους. Οι βασικές ομάδες μικροοργανισμών που λαμβάνουν μέρος στην αναερόβια επεξεργασία λυμάτων είναι οι ακόλουθοι (Henze et al., 2015):

- ✓ Βακτήρια υδρόλυσης και ζύμωσης
- ✓ Οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο
- ✓ Ομοακετογόνα βακτήρια
- ✓ Ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια
- ✓ Υδρογονοφιλικά μεθανογόνα βακτήρια
- ✓ Βακτήρια που συνθέτουν λιπαρά οξέα.

Γενικώς, οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες με κριτήριο τον αποδέκτη ηλεκτρονίων κατά το μεταβολισμό τους. Συγκεκριμένα, οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε αερόβιους, προαιρετικά αναερόβιους και υποχρεωτικά αναερόβιους. Η διαφορά μεταξύ των δύο τελευταίων κατηγοριών είναι η ανοχή τους και η δυνατότητα επιβίωσής τους παρουσία οξυγόνου. Στα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας μπορούν να επιβιώσουν διάφορων ειδών μικροοργανισμοί πέραν των αναφερόμενων.

Τα είδη των μικροοργανισμών που επιτελούν αναερόβια αναπνοή είναι:

- οι αποχλωριωτές
- τα μεθανογενή/ αρχαία
- οι αποθειωτές
- οι αναγωγείς θειικών

- οι αναγωγείς σιδήρου
- οι απονιτροποιητές.

Συγκεκριμένα, οι αναγωγείς θειικών (sulfate reducing bacteria) χρησιμοποιούν ως αποδέκτη ηλεκτρονίων τα θειικά ιόντα που βρίσκονται στα λύματα και απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του οργανικού υλικού. Παρουσία των εν λόγω βακτηρίων κατά την αναερόβια επεξεργασία επηρεάζεται η μεταβολική οδός. Οι αναγωγείς θειικών χρησιμοποιούν τα υποστρώματα τα οποία χρειάζονται οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί για την παραγωγή του μεθανίου (υδρογόνο και οξικό οξύ) και συνεπώς, δρουν ανταγωνιστικά και αναχαιτιστικά για τη μεθανογένεση. Η παρεμπόδιση της μεθανογένεσης κλιμακώνεται όταν η συγκέντρωση των θειικών (SO_4^{2-}) είναι υψηλότερη από εκείνη του COD (Chernicharo, 2007).

2.1.3. Αξιολόγηση των αναερόβιων συστημάτων (πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα)

Η αναερόβια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων διαθέτει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την αερόβια επεξεργασία. Τα πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας υπερτερούν των μειονεκτημάτων της για εφαρμογή της σε κατάλληλες συνθήκες. Η αναερόβια επεξεργασία είναι μια αποτελεσματική μέθοδος παραγωγής αξιοποιήσιμης ενέργειας σε μορφή βιοαερίου, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την θέρμανση και για την παραγωγή ηλεκτρισμού (Abdelgadir et al., 2014). Έως σήμερα, η εξέλιξη των αναερόβιων συστημάτων είναι διαρκής και επιτρέπει την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ποικίλων χαρακτηριστικών. Τα οφέλη και οι περιορισμοί της διεργασίας αφορούν μεταξύ άλλων τη λειτουργία, το κόστος, την απόδοσή της και παρουσιάζονται ακολούθως.

Πίνακας 2.1: Πλεονεκτήματα αναερόβιας επεξεργασίας (Lettinga et al., 1980; Van Lier et al., 2010; Bal and Dhagat, 2001; Chernicharo, 2007; Latif et al., 2011; Chong et al., 2012; Chernicharo et al., 2015).

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

- **Επίτευξη υψηλής απόδοσης** στην απομάκρυνση του COD και των στερεών από το αναερόβιο σύστημα ακόμα και σε υψηλές φορτίσεις και χαμηλές θερμοκρασίες.
- **Εφαρμογή σε μεγάλης και μικρής κλίμακας εγκαταστάσεις.**
- **Απλότητα κατασκευής** αναερόβιων συστημάτων.
- **Μικρές χωροταξικές απαιτήσεις** ακόμα και με εφαρμογή υψηλών φορτίσεων.
- **Χαμηλό κατασκευαστικό κόστος και λειτουργικά κόστη.** Το λειτουργικό κόστος είναι μειωμένο σε σχέση με τα αερόβια συστήματα σε ποσοστό έως 90%.
- **Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση**, καθώς δεν απαιτείται ενέργεια για τον αερισμό. Κατά τη διεργασία **παράγεται CH_4** , υψηλής θερμογόνου δύναμης. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους.
- **Χαμηλή παραγωγή βιομάζας.** Συγκριτικά με τις αερόβιες μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων, η παραγωγή ιλύος είναι χαμηλότερη στα αναερόβια συστήματα, λόγω του αργού ρυθμού ανάπτυξης της αναερόβιας βιομάζας. Η παραγόμενη ιλύς είναι (μερικώς) σταθεροποιημένη και συνήθως μπορεί να αφυδατωθεί εύκολα. Επιπλέον, η παραγόμενη αναερόβια ιλύς μπορεί να διατηρηθεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα (μήνες) χωρίς να μειωθεί σημαντικά η δραστηριότητά της (επιτρέποντας την εφαρμογή της ως εμβόλιο (inoculum) για την εκκίνηση νέων αντιδραστήρων).
- **Χαμηλή απαίτηση σε θρεπτικά συστατικά** λόγω της μικρής παραγωγής βιομάζας.
- **Αξιοποίηση θρεπτικών συστατικών που βρίσκονται στην εκροή.** Το N και ο P δεν απομακρύνονται από τα αναερόβια συστήματα και επομένως, η εκροή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σκοπούς άρδευσης.
- **Μείωση παρουσίας παθογόνων μικροοργανισμών** στην περίπτωση που εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ιδίως θερμοφίλες.

Πίνακας 2.2: Μειονεκτήματα αναερόβιας επεξεργασίας (Lettinga et al., 1980; Van Lier et al., 2010; Chernicharo, 2007; Latif et al., 2011; Chong et al., 2012; Chernicharo et al., 2015).

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

- **Χαμηλή απομάκρυνση θρεπτικών και παθογόνων μικροοργανισμών**, με συνέπεια η αναερόβια επεξεργασία να αποτελεί μέθοδο προ-επεξεργασίας και να απαιτείται μεταγενέστερη επεξεργασία για την τελική διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων στον αποδέκτη.
- **Μεγάλο διάστημα εκκίνησης του συστήματος** (άνω των 30 ημερών), σε αντίθεση με τα αερόβια συστήματα που ο χρόνος εκκίνησης περιορίζεται σε κάποιες μέρες. Η καθυστέρηση οφείλεται στο χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης των αναερόβιων μικροοργανισμών αλλά και στο χρόνο που χρειάζεται η βιομάζα για να εγκλιματιστεί.
- **Υψηλή ευαισθησία αναερόβιων μικροοργανισμών**, με συνέπεια να αναχαιτίζονται υπό την παρουσία ενός μεγάλου αριθμού ενώσεων.
- **Πιθανή δημιουργία δυσάρεστων οσμών**, λόγω της παραγωγής υδρόθειου (H_2S) σε αναερόβιες συνθήκες παρουσία SO_4^{2-} .
- **Το παραγόμενο CH_4 διαλύεται μερικώς στην εκροή**, κυρίως υπό την εφαρμογή χαμηλών θερμοκρασιακών συνθηκών λειτουργίας.

Στα **αερόβια συστήματα**, η βιολογική σταθεροποίηση γίνεται περίπου σε ποσοστό 40 έως 50%. Η βιολογική σταθεροποίηση πραγματοποιείται μέσω της οξειδωσης του οργανικού υλικού και της παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Επίσης, περίπου 50 έως 60% του οργανικού υλικού αξιοποιείται για τη σύνθεση μικροβιακής βιομάζας με αποτέλεσμα να παράγεται μεγάλη ποσότητα ιλύος στο σύστημα. Το οργανικό υλικό, που δεν οξειδώνεται και δεν αξιοποιείται για τη σύνθεση βιομάζας, μένει στην εκροή του συστήματος (5 έως 10%) (Chernicharo, 2007).

Στα **αναερόβια συστήματα**, το 70 έως 90% του οργανικού υλικού μετατρέπεται σε βιοαέριο, το οποίο διαφεύγει της υγρής φάσης και συλλέγεται από τον αντιδραστήρα σε αέρια μορφή. Για τη σύνθεση της βιομάζας χρησιμοποιείται περίπου 5 έως 15% του εισερχόμενου οργανικού υλικού. Η παραγόμενη ιλύς είναι μικρή σε ποσότητα και μερικώς σταθεροποιημένη. Το οργανικό υλικό που διαφεύγει από το σύστημα με την εκροή είναι 10 έως 30% του εισερχόμενου (Chernicharo, 2007).

2.1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων

Η αναερόβια επεξεργασία λυμάτων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι βασικοί εκ των οποίων είναι τα απαραίτητα υποστρώματα και οι κατάλληλοι μικροοργανισμοί. Επιπλέον, υπάρχουν παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση VFAs, η

αλκαλικότητα, τα θρεπτικά και οι τοξικές ουσίες, που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία και την παραγωγή βιοαερίου.

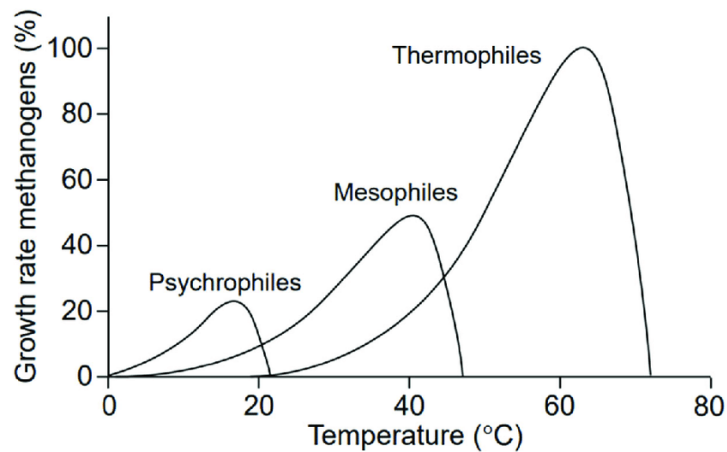
Θερμοκρασία

Η μεθανογένεση είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία. Οι μικροοργανισμοί δεν δύνανται να διατηρούν τη θερμοκρασία τους ενδοκυτταρικά σταθερή, καθώς επηρεάζεται άμεσα από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία επηρεάζει τόσο την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Abdelgadir et al., 2014), όσο και την επιλογή του κατάλληλου όγκου του αντιδραστήρα για την αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων (Lettinga et al., 1997). Η θερμοκρασία επηρεάζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών είτε λόγω της επίδρασής της στον ρυθμό των ενζυμικών αντιδράσεων, είτε λόγω του ρυθμού διασποράς του υποστρώματος (Chernicharo, 2007).

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στα εξής θερμοκρασιακά εύρη (Yangin-Gomes, 2010):

- ψυχρόφιλη περιοχή: μεταξύ 4°C και 25°C
- μεσόφιλη περιοχή: μεταξύ 25°C και 40°C
- θερμόφιλη περιοχή: μεταξύ 45°C και 70°C.

Τα όρια θερμοκρασίας στα οποία αναπτύσσονται οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δεν είναι σαφή όπως υποδηλώνεται και στο Σχήμα 2.3. Οι εν λόγω μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε κατηγορίες ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία δύνανται να αναπτυχθούν: ψυχρόφιλοι, μεσόφιλοι, θερμόφιλοι. Στα ανώτατα και κατώτατα όρια του θερμοκρασιακού εύρους ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται. Η μείωση αυτή οφείλεται στην αδυναμία προσαρμογής των μικροοργανισμών. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ο ρυθμός ανάπτυξης είναι μικρότερος, καθώς οι χημικές και βιολογικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται πιο αργά συγκριτικά με τις υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω των μεγαλύτερων ενεργειακών απαιτήσεων των μικροοργανισμών.



Σχήμα 2.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών (Kanafin et al., 2022).

Η αναερόβια επεξεργασία λυμάτων σε χώρες με χαμηλή ή μέση θερμοκρασία είναι δύσκολο να εφαρμοστεί, καθώς η διεργασία απαιτεί ενέργεια για την αύξηση της θερμοκρασίας και την πραγματοποίησή της. Οι υψηλές θερμοκρασίες είναι περισσότερο επιθυμητές για την αναερόβια επεξεργασία, αλλά πιο σημαντική καθίσταται η διατήρηση ομοιόμορφης θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα. Αξιοσημείωτο είναι ότι, ενώ οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αντέχουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, παρουσιάζουν ευαισθησία σε απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε αναχαίτιση της διεργασίας (Chernicharo, 2007).

pH

Το pH είναι πολύ σημαντικός περιβαλλοντικός παράγοντας για τον έλεγχο και την ορθή διεξαγωγή της αναερόβιας επεξεργασίας, καθώς επηρεάζει την ενζυμική δραστηριότητα και την απόδοση των διεργασιών. Οι αναερόβιες διεργασίες πραγματοποιούνται σε περίπου ουδέτερο pH (6.3-7.8) (Chernicharo, 2007). Το pH επηρεάζει τη διεργασία είτε άμεσα, είτε έμμεσα. Το pH επιδρά άμεσα στην αναερόβια διεργασία, καθώς αλλάζει την πρωτεϊνική δομή των ενζύμων, ενώ επηρεάζει έμμεσα την τοξικότητα διαφόρων ενώσεων (Chernicharo, 2007). Οι υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs) οδηγούν στη μείωση του pH, ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας στην αύξησή του.

Το βέλτιστο εύρος pH για την ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι 6.3 έως 7.8 (Chernicharo, 2007). Τιμές pH κάτω του 6.0 και άνω του 8.3 μπορούν να επηρεάσουν την παραγωγή μεθανίου. Τα βακτήρια που επιτελούν την οξεογένεση αναπτύσσονται κατά βέλτιστο τρόπο σε εύρος τιμών pH μεταξύ 5.0 και 6.0 και είναι ανεκτικά σε χαμηλότερες τιμές (Chernicharo, 2007). Είναι δεδομένο ότι η επίδραση του pH είναι πιο έντονη στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς σε σχέση με τις άλλες ομάδες μικροοργανισμών. Κατά συνέπεια, σε pH μικρότερο του 6.0 η παραγωγή των οξέων από τους μικροοργανισμούς συνεχίζεται, ενώ η μεθανογένεση παρεμποδίζεται με αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση του pH στον αντιδραστήρα και την αναχαίτιση της διεργασίας (Chernicharo, 2007).

Η διατήρηση του pH και η σταθερότητά του μπορεί να επιτευχθεί μέσω κατάλληλων ελέγχων και παρεμβάσεων, όπως η προσθήκη ειδικών χημικών ουσιών ή αλκαλικότητας στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα.

Συγκέντρωση VFAs

Η οξεογένεση είναι το στάδιο της αναερόβιας επεξεργασίας κατά το οποίο παράγονται οξέα και συγκεκριμένα, βουτυρικό οξύ, προπιονικό οξύ, οξικό οξύ. Εάν υπάρξει αλλαγή στη συγκέντρωση των οξέων στον αντιδραστήρα, τότε παρεμποδίζεται η αναερόβια επεξεργασία και οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αναχαιτίζονται. Εάν ο πληθυσμός των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι μειωμένος ή η ανάπτυξή τους επιβραδύνεται από περιβαλλοντικές συνθήκες, τα βακτήρια δεν χρησιμοποιούν τα οξέα άμεσα, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των VFAs (Abdelgadir et al., 2014). Η αύξηση των VFAs συνεπάγεται μείωση του pH. Η διατήρηση της ισορροπίας μεταξύ της παραγωγής και της κατανάλωσης οξέων κατά την αναερόβια επεξεργασία είναι καίρια για την αποφυγή μείωσης του pH. Η συγκέντρωση των VFAs στον αντιδραστήρα σε κανονικές συνθήκες δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 250 mg/L (Metcalf and Eddy et al., 2014).

Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα είναι δείκτης της ικανότητας του μέσου να αντιστέκεται στις αλλαγές του pH, να εξουδετερώνει τα οξέα. Η αλκαλικότητα υπολογίζεται ως το άθροισμα των συγκεντρώσεων OH^- , CO_3^{2-} και HCO_3^- και εκφράζεται ως mg CaCO_3/L (Smith, 1999).

Οι τιμές της αλκαλικότητας που είναι θεμιτές για την ανεμπόδιστη λειτουργία ενός αναερόβιου αντιδραστήρα είναι μεταξύ 1000 και 3000 mg CaCO_3/L (Venkatesh et al., 2013). Επιπλέον, είναι απαραίτητο να διασφαλίζεται η επαρκής συγκέντρωση αλκαλικότητας εντός του αντιδραστήρα, προκειμένου η τιμή του pH να μην πέφτει κάτω από 6.2 και να μην επηρεάζεται η λειτουργία των μεθανογόνων μικροοργανισμών (Ανδρεαδάκης, 2015).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση της αλκαλικότητας σε ένα σύστημα, σύμφωνα με τον Van Haandel (1994) είναι:

1. η παρουσία αμμωνίας,
2. η συγκέντρωση των VFAs,
3. η συγκέντρωση των ανθρακικών (CaCO_3) στην εισροή και την εκροή,
4. η συγκέντρωση του παραγόμενου βιοαερίου (CH_4 και CO_2).

Για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας, οι Ripley et al. (1986) ανέπτυξαν μια μέθοδο μέτρησης της αλκαλικότητας με τιτλοδότηση σε δύο στάδια. Η μερική αλκαλικότητα (PA) μετράται για pH ίσο με 5.75, ενώ η ενδιάμεση αλκαλικότητα (IA) για pH ίσο με 4.3. Για τιμή του κλάσματος IA/PA μεγαλύτερη από 0.3 παρουσιάζονται διαταραχές στην αναερόβια επεξεργασία (Chernicharo, 2007).

Θρεπτικά

Προκειμένου να ικανοποιήσουν τις βιοσυνθετικές τους ανάγκες και να αποδομήσουν τα οργανικά μόρια, οι μικροοργανισμοί χρειάζονται άνθρακα αλλά και κάποια απαραίτητα

Θρεπτικά συστατικά. Σε αναερόβιες συνθήκες, η παραγωγή βιομάζας είναι περιορισμένη και επομένως, οι απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά είναι χαμηλές -συγκριτικά με τις αερόβιες συνθήκες-, αλλά όχι μηδαμινές.

Έχουν γίνει ποικίλες μελέτες με σκοπό τη διερεύνηση της κατάλληλης σύνθεσης του υποστρώματος. Η χημική σύνθεση του υποστρώματος εκφράζεται από τους μελετητές ως COD/N και η βέλτιστη τιμή του κυμαίνεται από 15/1 έως 70/1 (Aiyuk et al., 2006; Wang et al., 2012; Dobre et al., 2014; Gil et al. 2018). Αξίζει να σημειωθεί πως σύμφωνα με τους Lettinga et al. (1996), η αναλογία COD/N είναι 70/1 έως 200/1 και εξαρτάται από το ρυθμό ανάπτυξης της βιομάζας.

Εκτός από το άζωτο (N), ο φώσφορος (P) και το θείο (S) αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία για την ανάπτυξη της βιομάζας. Η αναλογία C/N/P, σύμφωνα με τους Lettinga et al. (1996) κυμαίνεται από 130/5/1 έως 330/5/1, ενώ σύμφωνα με άλλους μελετητές η αναλογία C/P θα πρέπει να είναι μεταξύ 16/1 έως 75/1 (Lin & Yang, 1991; Aiyuk et al., 2006). Σύμφωνα με τον Chernicharo (2007), η μικροβιακή ενσωμάτωση του φωσφόρου είναι 1/5 έως 1/7 της αντίστοιχης του αζώτου. Αναφορικά με το θείο (S), είναι απαραίτητο για τους μικροοργανισμούς σε ίδια ποσότητα με τον φώσφορο (Chernicharo, 2007). Τέλος, απαραίτητα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι ορισμένα ιχνοστοιχεία, όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το βάριο, το βολφράμιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το κοβάλτιο (Lin & Yang, 1991; Tchobanoglous et al., 2003; Chernicharo, 2007).

Τοξικές ουσίες

Για την ομαλή λειτουργία των βιολογικών διεργασιών των μικροοργανισμών απαραίτητη είναι η διατήρηση ενός ευνοϊκού περιβάλλοντος για την επιβίωσή τους μέσω του ελέγχου και του περιορισμού τοξικών ουσιών. Ποικίλες οργανικές και ανόργανες ενώσεις μπορεί να είναι τοξικές ή αναχαιτιστικές για τους μικροοργανισμούς. Η τοξικότητα προκαλείται κυρίως από την παρουσία αμμωνίας, αλάτων, βαρέων μετάλλων, SO_4^{2-} , σουλφιδίων, χλωροφορμίου, φαινολών, χλωριδίων, NO_3^- , O_2 , πτητικών λιπαρών οξέων και άλλων ενώσεων (Lin & Yang, 1991; Chernicharo, 2007). Ορισμένες ουσίες που παρεμποδίζουν ή αναχαιτίζουν την ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών παρουσιάζονται ακολούθως.

- Άλατα

Η τοξικότητα των αλάτων είναι διασυνδεδεμένη με το κατιόν του άλατος (Chernicharo, 2007; Chen et al., 2008). Το νάτριο (Na^+), το κάλιο (K^+), το ασβέστιο (Ca^{2+}) και το μαγνήσιο (Mg^{2+}) είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αντίθετα, όταν συναντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις επιβραδύνουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, ενώ όσο οι συγκεντρώσεις αυξάνονται δύνανται να προκαλέσουν αναχαίτιση των διεργασιών (Chernicharo, 2007; Chen et al., 2008). Η βιομάζα για χαμηλές συγκεντρώσεις αλάτων δεν επηρεάζεται, καθώς βρίσκεται σε στάδιο προσαρμογής και κατά συνέπεια, οι συγκεντρώσεις των αλάτων που παρουσιάζουν τοξικότητα για τους μικροοργανισμούς είναι αρκετά υψηλές (Lettinga et al., 1996).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα μονοσθενή κατιόντα επηρεάζουν την καθιζησιμότητα της ιλύος (Lin & Yang et al., 1991), ενώ τα δισθενή επιδρούν αρνητικά στην κοκκοποίηση της όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Lin & Yang et al., 1991; Chen et al., 2008).

- Αμμωνία

Το διττανθρακικό αμμώνιο (NH_4HCO_3), που προκύπτει από τη χώνευση ιλύος πλούσιας σε ουρία ή ενώσεων πλούσιων σε πρωτεΐνες, αποτελεί πηγή αζώτου αλλά και ρυθμιστής του pH (Chernicharo, 2007). Ωστόσο, τόσο το αμμωνιακό ιόν (NH_4^+), όσο και η ελεύθερη αμμωνία (NH_3) δύνανται να αποτελέσουν αναχαιτιστικούς παράγοντες όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Chernicharo, 2007). Η μορφή, η οποία επικρατεί, εξαρτάται από τις τιμές pH. Για τιμή pH ίση ή μικρότερη από 7.2 επικρατεί ποσοτικά το αμμωνιακό ιόν, ενώ για μεγαλύτερες τιμές pH επικρατεί ποσοτικά η ελεύθερη αμμωνία (Chernicharo, 2007).

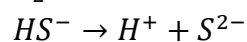
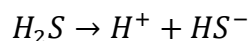
Σύμφωνα με τους Gil et al. (2019), το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$) είναι απαραίτητο για την αναερόβια επεξεργασία σε συγκεντρώσεις μεταξύ 50 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ και 200 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, ενώ σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1500 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ μπορεί να προκληθεί αναχαίτιση των αναερόβιων διεργασιών. Η υψηλή συγκέντρωση NH_4^+ (>3000 mg/L) είναι τοξική για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς σε υψηλές τιμές pH (Lin & Yang, 1991; Chernicharo, 2007). Με βάση τη μελέτη των Lin & Yang (1991), για συγκέντρωση NH_4^+ μεγαλύτερη από 1000 mg/L, παρατηρείται αρνητική επίδραση στην κοκκοποίηση της λάσπης. Αναφορικά με την ελεύθερη αμμωνία (NH_3), συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 150 mg/L είναι τοξικές για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς (Chernicharo, 2007). Η ελεύθερη αμμωνία θεωρείται πιο τοξική από το αμμωνιακό άζωτο.

Η σημαντική διαφορά των αναχαιτιστικών συγκεντρώσεων αμμωνίας αποδίδεται στις διαφορές των υποστρωμάτων, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τις περιόδους εγκλιματισμού (Chen et al., 2008).

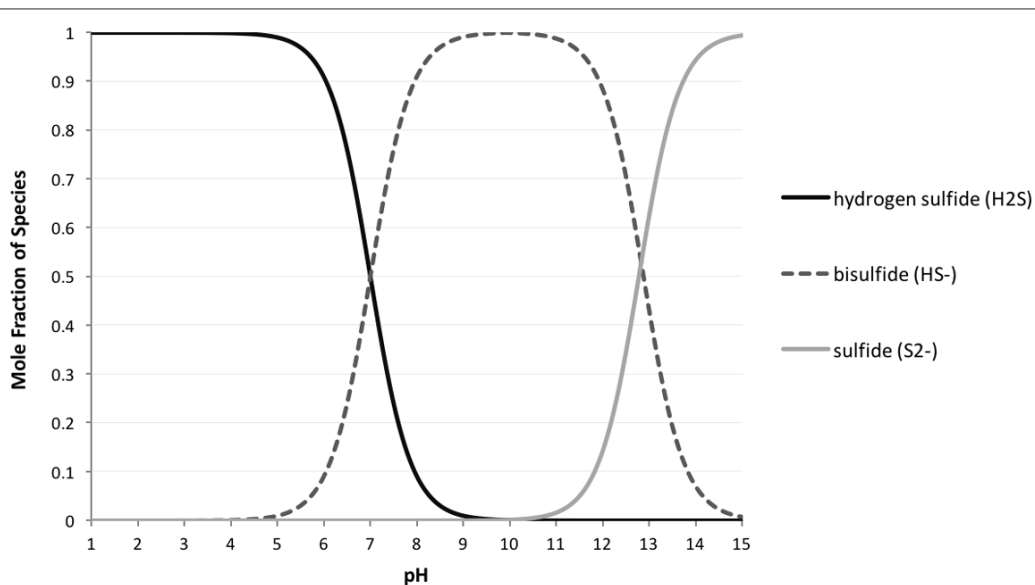
- Σουλφίδια

Η τοξικότητα από την ύπαρξη θειικών ιόντων είναι ένα πιθανό πρόβλημα στην αναερόβια επεξεργασία. Η τοξικότητα οφείλεται στη βιολογική αναγωγή θειικών και θειούχων οργανικών ενώσεων αλλά και στην αναερόβια αποδόμηση των ενώσεων που είναι πλούσιες σε πρωτεΐνες (Chernicharo, 2007).

Το θειικό ανιόν (SO_4^{2-}) σχηματίζει υδρόθειο (H_2S), το οποίο διαλύεται στο νερό σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Η μορφή στην οποία βρίσκεται το θείο εξαρτάται από το pH του μέσου, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα κατανομής για το υδρόθειο (H₂S) για θερμοκρασία ίση με 25°C (Chernicharo, 2007).

Για θερμοκρασία ίση με 25°C και τιμές pH < 7 κυριαρχεί η μη ιονισμένη μορφή του θείου, το υδρόθειο (H₂S), ενώ η ιονισμένη μορφή του (HS⁻), επικρατεί για τιμές pH μεταξύ 7 και 14. Η τοξικότητα του υδρόθειου εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία του μέσου, τη σύνθεση του υποστρώματος, το είδος της βιομάζας που αναπτύσσεται (κόκκοι ή συσσωματώματα) και το λόγο χημικά απαιτούμενου οξυγόνου προς θειικά ιόντα (COD/SO₄) στην είσοδο του συστήματος (Tchobanoglous et al., 2003; Chernicharo, 2007).

Η τοξικότητα του H₂S μειώνεται, καθώς η συγκέντρωση του COD στην εισροή αυξάνεται (μεγάλη παραγωγή CH₄) (Tchobanoglous et al, 2003).

Σύμφωνα με τον Chernicharo (2007), τα σουλφίδια γίνονται τοξικά για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 200 mg/L. Συγκεντρώσεις σουλφιδίων μεταξύ 50 και 100 mg/L, δεν απαιτούν καμία προσαρμογή του συστήματος (Chernicharo, 2007).

- **Βαρέα μέταλλα**

Τα βαρέα μέταλλα εντοπίζονται κυρίως σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα αλλά και σε αστικά λύματα και στην ιλύ (Chen et al., 2008; Tabatabaei et al., 2011). Το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το αρσενικό (As) είναι μεταξύ των πιο τοξικών βαρέων μετάλλων (Chernicharo, 2007; Chen et al., 2008).

Η παρουσία χαλκού, ψευδαργύρου και νικελίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε διαλυτή μορφή συνδέονται με πολύ υψηλή τοξικότητα (Chernicharo, 2007). Σύμφωνα με τους Chen et al. (2008), παρατηρήθηκε 50% αναχαίτιση της μεθανογένεσης λόγω της τοξικότητας βαρέων μετάλλων, τα οποία κατά σειρά τοξικότητας είναι: Cu > Zn > Ni.

Σε περιπτώσεις που υπάρχουν τόσο τοξικά μέταλλα, όσο και σουλφίδια, σχηματίζονται αδιάλυτα άλατα σουλφιδίων (Chernicharo, 2007). Αντίθετα με την παρουσία των σουλφιδίων, η οποία μπορεί να οδηγήσει στην αναχαίτιση της αναερόβιας διεργασίας, η ύπαρξη αδιάλυτων αλάτων σουλφιδίων δεν επηρεάζει τους αναερόβιους μικροοργανισμούς (Chernicharo, 2007).

Οι ακριβείς τιμές συγκεντρώσεων των περισσότερων βαρέων μετάλλων, στις οποίες παρατηρείται αυξημένη τοξικότητα για τους μικροοργανισμούς, είναι δύσκολο να προσδιοριστούν, καθώς η τοξικότητά τους εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα. Επίσης, πολλές φορές οι μικροοργανισμοί προσαρμόζονται στις συγκεντρώσεις τοξικών βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον τους αναπτύσσοντας ανθεκτικότητα σε αυτά (Chernicharo, 2007).

- **Οξυγόνο**

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αυστηρώς αναερόβιοι και επομένως, επηρεάζονται αρνητικά από την παρουσία οξυγόνου με συνέπεια την αναχαίτιση της παραγωγής μεθανίου.

Πέραν των παραγόντων που περιγράφηκαν ανωτέρω και επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που αφορούν στη λειτουργία του αναερόβιου συστήματος. Οι βασικοί λειτουργικοί παράγοντες είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), η οργανική φόρτιση (OLR), ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) και η ανάδευση. Καθένας εκ των λειτουργικών παραγόντων περιγράφεται στη συνέχεια.

Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ως υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) ορίζεται το χρονικό διάστημα κατά το οποίο τα προς επεξεργασία υγρά απόβλητα παραμένουν στον αντιδραστήρα. Δίνεται από την εξής σχέση:

$$HRT (d) = \frac{V}{Q}$$

όπου, V (L) είναι ο όγκος του αντιδραστήρα και Q (L/d) η παροχή των υγρών αποβλήτων.

Εάν η παροχή των υγρών αποβλήτων είναι μεγαλύτερη από τον όγκο του αναερόβιου αντιδραστήρα ($Q > V$), τότε οι μικροοργανισμοί θα διαφύγουν με την εκροή, ενώ εάν ισχύει το αντίθετο ($Q < V$), τότε οι μικροοργανισμοί θα συσσωρευτούν στον αντιδραστήρα. Οποιαδήποτε περίπτωση από τις προαναφερθείσες μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αστοχία της αναερόβιας διεργασίας (Abdelgadir et al., 2014).

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής σε ένα αναερόβιο σύστημα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει στους αναερόβιους μικροοργανισμούς να ολοκληρώσουν τον κυτταρικό τους κύκλο. Ο βέλτιστος χρόνος εξαρτάται, κυρίως, από το είδος της ουσίας που θα αποδομηθεί, καθώς όσο μικρότερος είναι ο ρυθμός αποικοδόμησης, τόσο μεγαλύτερος είναι ο HRT αλλά και από την επικρατούσα θερμοκρασία στο σύστημα. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν μικρό ρυθμό ανάπτυξης, αφού απαιτούνται 5-16 ημέρες για την αναπαραγωγή τους (Bal and Dhagat, 2001). Γενικά, οι τιμές του HRT που εφαρμόζονται στα αναερόβια

συστήματα είναι 6 h έως και άνω των 24 h (Ruiz et al., 1998; Singh & Viraraghavan, 2004; Chernicharo et al., 2015).

Οργανική φόρτιση

Η οργανική φόρτιση (OLR) υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$OLR \left(\frac{kg}{m^3 \cdot d} \right) = \frac{Q \cdot COD}{V} = \frac{COD}{HRT}$$

όπου, V (L) είναι ο όγκος του αντιδραστήρα, Q (L/d) η παροχή των υγρών αποβλήτων, COD (kg/m³) το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο και HRT (d) ο υδραυλικός χρόνος παραμονής.

Η αύξηση της οργανικής φόρτισης στα αναερόβια συστήματα προκαλείται με μείωση του HRT. Πιθανή συνέπεια αποτελεί η αύξηση της ταχύτητας ανοδικής ροής και η μείωση της απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του COD.

Υψηλή οργανική φόρτιση δύναται να προκαλέσει μείωση του pH λόγω συσσώρευσης πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) στον αντιδραστήρα, με συνέπεια τη μείωση της παραγωγής βιοαερίου (Liu and Tay, 2004). Σε αντίθεση, χαμηλή οργανική φόρτιση οδηγεί στη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Για αστικά λύματα, το OLR που εφαρμόζεται κυμαίνεται μεταξύ 1 - 2 kg COD /m³d (Daud et al., 2018).

Χρόνος παραμονής στερεών

Ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) ορίζεται ως ο μέσος χρόνος που παραμένουν οι μικροοργανισμοί στον αναερόβιο αντιδραστήρα.

Ο SRT αποτελεί καθοριστική παράμετρο καθορισμού των βιοχημικών και των φυσικών ιδιοτήτων της ιλύος (Halalsheh et al., 2005) αλλά και του σχεδιασμού και της λειτουργίας των αναερόβιων αντιδραστήρων (Tchobanoglous et al., 2003). Σύμφωνα με τους Tchobanoglous et al. (2003), η βέλτιστη απόδοση σε θερμοκρασία ίση με 30°C επιτυγχάνεται με χρόνο παραμονής στερεών (SRT) μεγαλύτερο των 20 ημερών, ενώ όσο μειώνεται η θερμοκρασία αυξάνεται ο απαιτούμενος SRT.

Οι τυπικές τιμές του χρόνου παραμονής στερεών (SRT) για τα αναερόβια συστήματα είναι μεγαλύτερες των 12 ημερών. Είναι χαρακτηριστικό πως για τιμές SRT χαμηλότερες των 10 ημερών, τα μεθανογόνα βακτήρια διαφεύγουν στην εκροή του συστήματος. Σε αντίθεση, υψηλές τιμές του SRT επιτρέπουν στη βιομάζα να εγκλιματιστεί παρουσία τοξικών ουσιών και να αποκτήσει ανοχή σε ορισμένες συγκεντρώσεις τους (Gerardi, 2003). Για τιμές SRT μεταξύ 20 και 50 ημερών και σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 25°C επιτυγχάνεται η βέλτιστη αποδόμηση του οργανικού υλικού (Tchobanoglous et al, 2003).

Στα συμβατικά αναερόβια συστήματα επεξεργασίας, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) είναι ίσος με το χρόνο παραμονής στερεών. Η απόδοση του συστήματος εξαρτάται από τον SRT και συνεπώς, μεγαλύτερος χρόνος παραμονής επιτρέπει τη σταθεροποίηση του

οργανικού υλικού. Με τη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT) στο συμβατικό αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης, η ποσότητα των μικροοργανισμών -άρα και ο SRT- στον αντιδραστήρα μειώνεται, καθώς διαφεύγουν στην εκροή (Bal and Dhagat, 2001).

Ανάδευση

Για την εξασφάλιση επαρκούς επαφής μεταξύ της ιλύος και των λυμάτων απαιτείται ανάδευση (Lin & Yang, 1991; Latif et al., 2011). Οι συνθήκες ανάδευσης είναι ιδιαιτέρως σημαντικές, καθώς η γρήγορη ανάδευση οδηγεί σε αδυναμία των μικροοργανισμών να συσσωματωθούν και να επιτελέσουν τις λειτουργίες τους, ενώ η αργή ανάδευση παράγει αφρό εντός του αντιδραστήρα.

Η ανάδευση στους αναερόβιους αντιδραστήρες προέρχεται κυρίως από την ανοδική ροή του παραγόμενου μεθανίου. Κατά την περίοδο εκκίνησης του αναερόβιου αντιδραστήρα, η ανάδευση που προκαλείται από το παραγόμενο βιοαέριο μπορεί να μην είναι επαρκής, με αποτέλεσμα να απαιτείται μηχανική ανάδευση (Lin & Yang, 1991; Latif et al., 2011), η οποία συχνά επιδρά αρνητικά στη δημιουργία συσσωματωμάτων (Lin & Yang, 1991). Η μηχανική ανάδευση σε αργό ρυθμό έχει θετική επίδραση στη συσσωμάτωση, καθώς επιτρέπει στα στερεά και στους μικροοργανισμούς να έρθουν σε επαφή (Lin & Yang, 1991) και διατηρεί ομοιόμορφη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα (Gerardi, 2003). Οι υψηλοί υδραυλικοί χρόνοι παραμονής, η ανακυκλοφορία της εκροής και του παραγόμενου βιοαερίου μπορούν να αποτελέσουν εναλλακτικούς τρόπους ανάδευσης -πέραν της μηχανικής ανάδευσης- (Lin & Yang, 1991; Gerardi, 2003; Latif et al., 2011).

2.1.5. Τύποι αναερόβιων αντιδραστήρων

Η επιλογή του κατάλληλου συστήματος αναερόβιας επεξεργασίας εξαρτάται από την επιθυμητή απόδοση του συστήματος και από τη σύνθεση των προς επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Σημαντικός παράγοντας για την επιλογή είναι και τα τεχνικοοικονομικά χαρακτηριστικά κάθε συστήματος (Bitton, 2005).

Τα αναερόβια συστήματα κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τα συμβατικά και τα υψηλού ρυθμού. Η αναερόβια επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων εφαρμόστηκε πρωταρχικά με ένα σύστημα αιωρούμενης βιομάζας με παρόμοιο σχεδιασμό με εκείνον των αναερόβιων χωνευτών ιλύος (Tchobanoglous, 2003).

Τα συστήματα υψηλού ρυθμού παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, καθώς σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας όπως οι αναερόβιες λίμνες και οι σηπτικές δεξαμενές, σχεδιάζονται για μικρό HRT και μεγάλο SRT. Στόχος του σχεδιασμού των συστημάτων υψηλού ρυθμού είναι η δημιουργία ιλύος με δυνατότητα βέλτιστης σταθεροποίησης και εφαρμογής υψηλότερων οργανικών φορτίσεων (Chernicharo, 2007). Στα συστήματα υψηλού ρυθμού, ο SRT και ο HRT λαμβάνουν ανεξάρτητες μεταξύ τους τιμές (Yangin-Gomes, 2010), σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα, στα οποία οι τιμές είναι ίσες (Bal and Dhagat, 2001).

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 2.3) παρουσιάζονται τα συμβατικά συστήματα αλλά και τα συστήματα υψηλού ρυθμού για την αναερόβια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 2.3: Κατηγοριοποίηση συμβατικών αναερόβιων συστημάτων και συστημάτων υψηλού ρυθμού (Chernicharo, 2007).

Συμβατικά συστήματα		<ul style="list-style-type: none"> • Σηπτική δεξαμενή • Αναερόβια τεχνητή λίμνη
Υψηλού ρυθμού συστήματα	<i>Συστήματα προσκολλημένης βιομάζας</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Αναερόβια φίλτρα προσκολλημένης βιομάζας σταθερής κλίνης (AF) • Αναερόβιος αντιδραστήρας περιστρεφόμενης κλίνης (AnRBC) • Αναερόβιοι αντιδραστήρες προσκολλημένης βιομάζας ρευστοποιημένης και διαστελλόμενης κλίνης (FBR/EBR)
	<i>Συστήματα αιωρούμενης βιομάζας</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR) • Αναερόβιος βιοαντιδραστήρας μεμβρανών (AnMBR) • Αναερόβιος αντιδραστήρας διαστελλόμενης κλίνης κοκκώδους ιλύος (EGSB) • Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (UASB)

Τα συμβατικά συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας σχεδιάζονται με χαμηλές τιμές οργανικής φόρτισης, καθώς δεν διαθέτουν μηχανισμούς συγκράτησης για μεγάλη ποσότητα βιομάζας. Τα βασικά χαρακτηριστικά των συμβατικών συστημάτων που οφείλονται για τη διαφοροποίησή τους από τα συστήματα υψηλού ρυθμού είναι τα εξής:

- απουσία μηχανισμών συγκράτησης βιομάζας,
- μεγάλοι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής και χαμηλή οργανική φόρτιση (με σκοπό τη διατήρηση της βιομάζας στο σύστημα),
- οι μεγάλοι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής οδηγούν σε μεγάλους όγκους αντιδραστήρων.

Περαιτέρω αναλύονται και περιγράφονται τα συστήματα υψηλού ρυθμού, τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

ΥΨΗΛΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

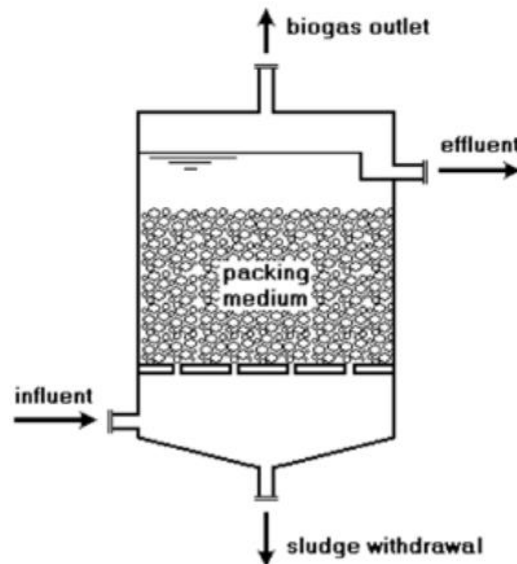
Συστήματα προσκολλημένης βιομάζας

Στα συστήματα προσκολλημένης βιομάζας, οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την επεξεργασία των λυμάτων είναι προσκολλημένοι σε ένα αδρανές μέσο. Τα πλέον διαδεδομένα είδη αναερόβιων αντιδραστήρων προσκολλημένης βιομάζας είναι τα εξής:

- Αναερόβια φίλτρα προσκολλημένης βιομάζας σταθερής κλίνης (Anaerobic Fixed Bed Reactors, AF)

Ο αντιδραστήρας AF (Σχήμα 2.5) αποτελεί την πιο γνωστή περίπτωση αναερόβιων αντιδραστήρων προσκολλημένης βιομάζας με σταθερή κλίση (Chernicharo, 2007). Βασικό χαρακτηριστικό των AF αποτελεί η πλήρωση τους με αδρανές πληρωτικό υλικό (Hickey et al., 1991; Chernicharo, 2007). Το μέσο πλήρωσης επιτρέπει τη συγκράτηση των εισερχόμενων στερεών αλλά και την προσκόλληση, την παραμονή και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών στην επιφάνεια των κόκκων αλλά και στους πόρους του μέσου (Chernicharo, 2007). Ο μέσος χρόνος παραμονής των στερεών στον αντιδραστήρα είναι μεγαλύτερος από 20 ημέρες (Chernicharo, 2007).

Η ροή μπορεί να είναι ανοδική ή καθοδική -πιο συνήθης είναι η ανοδική- και σε κάθε περίπτωση πρέπει να γίνεται με χαμηλή ταχύτητα, έτσι ώστε να επιτρέπεται στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα να έρθουν σε επαφή με την προσκολλημένη βιομάζα στο μέσο (Chernicharo, 2007).

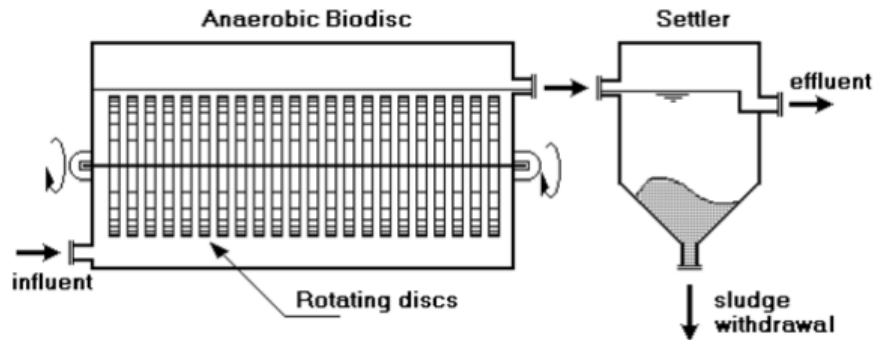


Σχήμα 2.5: Απεικόνιση του αντιδραστήρα AF (Chernicharo, 2007).

- Αναερόβιος αντιδραστήρας περιστρεφόμενης κλίνης (Anaerobic Rotating Fixed Bed Reactor, AnRBC)

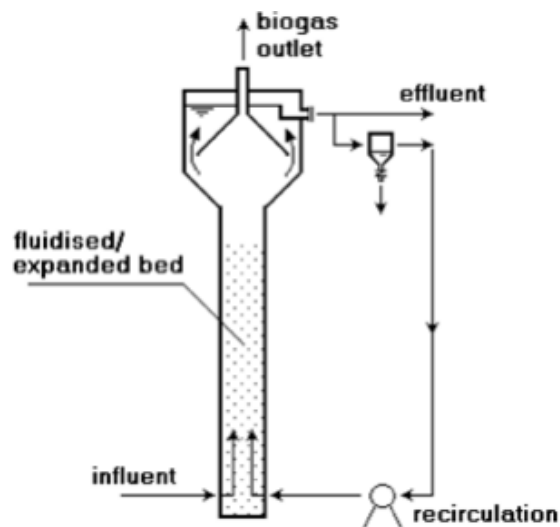
Στα εν λόγω συστήματα (Σχήμα 2.6), η βιομάζα προσκολλάται πάνω σε ένα πλήθος δίσκων, οι οποίοι περιστρέφονται με αργό ρυθμό γύρω από τον οριζόντιο άξονα, εντός του αντιδραστήρα. Η διάταξη του συστήματος είναι παρόμοια με εκείνη των

αερόβιων βιοδίσκων, με βασική διαφορά ότι ο αντιδραστήρας είναι καλυμμένος ώστε να μην έρχονται σε επαφή τα υγρά απόβλητα με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Επίσης, η ταχύτητα περιστροφής τους είναι μεγαλύτερη σε σχέση με των αερόβιων βιοδίσκων (Chernicharo, 2007).



Σχήμα 2.6: Απεικόνιση του αντιδραστήρα AnRBC (Chernicharo, 2007).

- Αναερόβιοι αντιδραστήρες προσκολλημένης βιομάζας ρευστοποιημένης και διαστελλόμενης κλίνης (Anaerobic Fluidized/Expanded Bed Reactor, FBR/EBR)
Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες FBR/EBR (Σχήμα 2.7) έχουν κοινά λειτουργικά χαρακτηριστικά. Περί το 10% του όγκου του αντιδραστήρα καταλαμβάνεται από το πληρωτικό υλικό, όπου η βιομάζα προσκολλάται με τη μορφή βιοφίλμ. Το μέσο διαστέλλεται κάτω από την επίδραση της ανοδικής ροής και της ανακυκλοφορίας.



Σχήμα 2.7: Απεικόνιση του αντιδραστήρα FBR/EBR (Chernicharo, 2007).

Η διαφορά των δύο ειδών έγκειται στο μέγεθος των κόκκων του πληρωτικού υλικού. Ο όρος “ρευστοποιημένη κλίνη” αναφέρεται στο διπλασιασμό του όγκου του πληρωτικού υλικού, ο οποίος προκύπτει από την εφαρμογή υψηλής ανοδικής ταχύτητας. Αντίθετα, ο όρος της «διαστελλόμενης κλίνης» περιγράφει αντιδραστήρες με μικρότερο βαθμό διαστολής του όγκου του μέσου. Η

διαστελλόμενη κλίνη έχει υλικό διαμέτρου συνήθως μεταξύ 0.3-3.0 mm (Chernicharo, 2007).

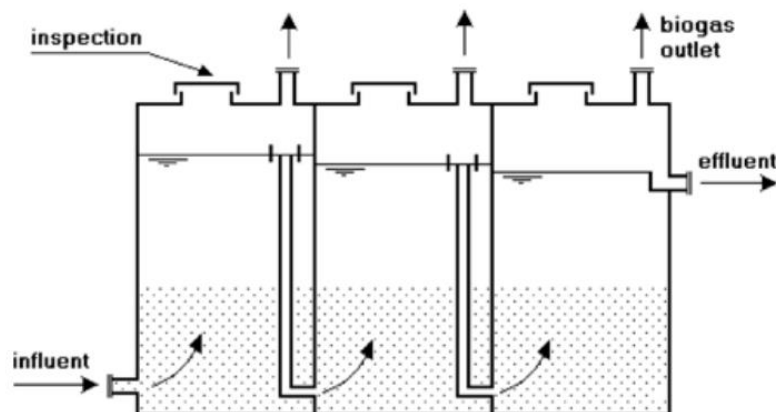
Συστήματα αιωρούμενης βιομάζας

Στους αντιδραστήρες αιωρούμενης βιομάζας, οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε αιώρηση, εντός του ρευστού, η οποία επιτυγχάνεται με την εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων ανάμιξης. Τα πιο κοινά είδη αναερόβιων αντιδραστήρων αιωρούμενης βιομάζας είναι τα ακόλουθα:

- Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Σχήμα 2.8) προσομοιάζει μια διαμερισματοποιημένη σηπτική δεξαμενή, με διαμερίσματα σε σειρά (Chernicharo, 2007). Οι κατακόρυφοι ανακλαστήρες, ωθούν τα υγρά απόβλητα σε μια περιοδική κίνηση, ανοδικά και καθοδικά. Η ροή των υγρών αποβλήτων προσομοιάζει σε μαιανδρική (ανοδική και καθοδική) και στοχεύει στη μείωση της έκπλυσης των μικροοργανισμών και τη διατήρηση της βιομάζας στον αντιδραστήρα. Η κίνηση αυτή επιτρέπει, επίσης, στα υγρά απόβλητα να έρχονται σε επαφή με τη βιομάζα που βρίσκεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα (Chernicharo, 2007). Τα επεξεργασμένα λύματα εκρέουν μέσω υπερχειλίσης από το τελευταίο κατά σειρά διαμέρισμα.

Είναι χαρακτηριστικό, πως ο σχεδιασμός αυτού του τύπου αναερόβιου συστήματος σε πλήρη κλίμακα μπορεί να οδηγήσει σε διαφυγή μεγάλων ποσοτήτων στερεών στην εκροή ως αποτέλεσμα διακυμάνσεων και αιχμών της παροχής, καθώς ο αντιδραστήρας δεν διαθέτει βοηθητικούς μηχανισμούς διατήρησης της βιομάζας και κατά συνέπεια, δεν μπορεί να δεχτεί μεγάλες παροχές υγρών αποβλήτων (Chernicharo, 2007).



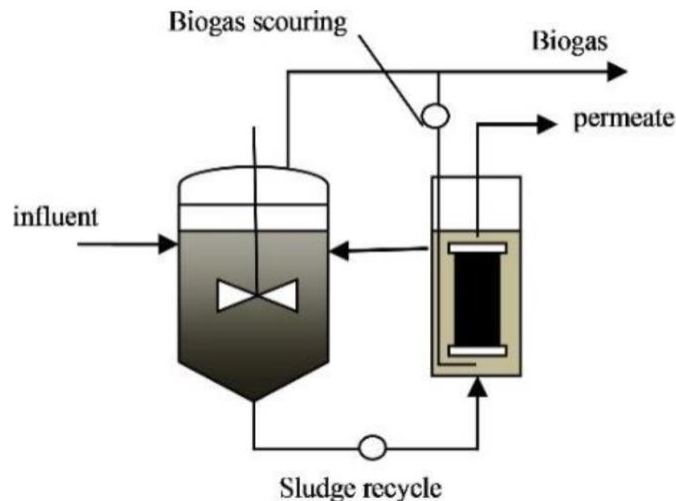
Σχήμα 2.8: Απεικόνιση αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (Chernicharo, 2007).

- Αναερόβιος βιοαντιδραστήρας μεμβρανών (Anaerobic Membrane Bioreactor, AnMBR)

Τα λύματα εισέρχονται στον αντιδραστήρα, όπου έρχονται σε επαφή με τη βιομάζα. Οι μεμβράνες βρίσκονται βυθισμένες εντός του αντιδραστήρα και δημιουργούν ένα φυσικό εμπόδιο στην ροή του ανάμικτου υγρού. Κατά συνέπεια, η βιομάζα

παραμένει στον αντιδραστήρα, ενώ επιτρέπεται η διέλευση των επεξεργασμένων λυμάτων και η έξοδος τους από τον αντιδραστήρα (Σχήμα 2.9).

Το εν λόγω σύστημα επιλύει το πρόβλημα της έκπλυσης της βιομάζας (wash-out), βελτιώνει την ποιότητα εκροής και επιτρέπει την επεξεργασία αστικών λυμάτων χαμηλής οργανικής φόρτισης (Ozgun et al., 2013).

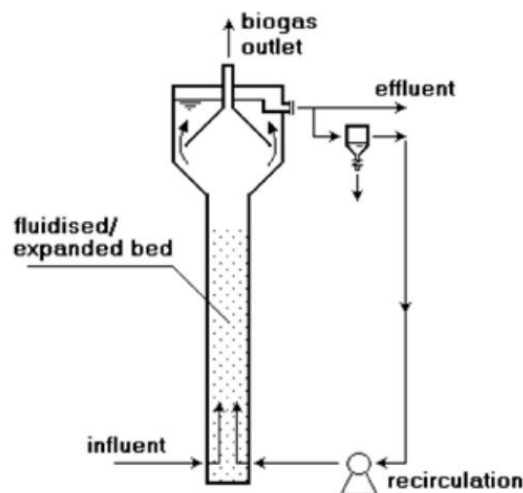


Σχήμα 2.9: Απεικόνιση αναερόβιου βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Abuabdou et al., 2018).

- Αναερόβιος αντιδραστήρας διαστελλόμενης κλίνης κοκκώδους ιλύος (Expanded Granular Sludge Blanket, EGSB)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας διαστελλόμενης κλίνης κοκκώδους ιλύος (Σχήμα 2.10) είναι η εξέλιξη του αντιδραστήρα UASB και διαφέρει από αυτόν στο είδος της ιλύος - στον εν λόγω αντιδραστήρα υπάρχει κυρίως κοκκώδης ιλύς-, στην έκταση του στρώματος ιλύος, στην ανακυκλοφορία της εξόδου αλλά και στο λόγο ύψους/διάμετρο -στον αντιδραστήρα EGSB είναι μεγαλύτερος- (Chernicharo, 2007). Η είσοδος των υγρών αποβλήτων γίνεται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και η έξοδος από το άνω μέρος του. Η κοκκώδης ιλύς συγκρατείται στον αντιδραστήρα και διατηρείται λόγω των υψηλών χρόνων παραμονής στερεών (SRT) που εφαρμόζονται στο σύστημα. Έτσι, επιτρέπεται η καλύτερη επαφή της βιομάζας με το υπόστρωμα (Chernicharo, 2007).

Στους αντιδραστήρες EGSB αναπτύσσονται υψηλές ταχύτητες του υγρού, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 6-15 m/hr. Επιπλέον, έχουν ανακυκλοφορία της εκροής και μεγάλο λόγο ύψους/ διάμετρο, μεγαλύτερο ή ίσο με 20 (Chernicharo, 2007). Η ανακυκλοφορία της ροής επιτρέπει την καλύτερη ομογενοποίηση στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 2.10: Απεικόνιση αναερόβιου αντιδραστήρα διαστελλόμενης κλίνη κοκκώδους ιλύος (Chernicharo, 2007).

- Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος βασίζεται στις ιδιότητες της ιλύος. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα, στον οποίο εισέρχονται τα υγρά απόβλητα από τον πυθμένα, διέρχονται από το στρώμα ιλύος που σχηματίζεται και εξέρχονται μέσω υπερχειλίσης που βρίσκεται στο άνω μέρος του αντιδραστήρα (Chernicharo, 2007).

Ο εν λόγω αντιδραστήρας περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια, καθώς αποτελεί το υπό μελέτη σύστημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2.2. Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (UASB)

2.2.1. Γενικά στοιχεία

Ο Αναερόβιος Αντιδραστήρας Ανοδικής Ροής Ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB) εντάσσεται στα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Latif et al., 2011). Ο αντιδραστήρας UASB συνιστά τον πλέον διαδεδομένο αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης υψηλού ρυθμού και συναντάται συχνότερα σε σχέση με τα άλλα αναερόβια συστήματα (Lettinga et al., 1983; Yangin-Gomec, 2010; Van Haandel et al., 2012). Αναπτύχθηκε από τον καθηγητή Lettinga και τους συνεργάτες του το έτος 1972 στο πανεπιστήμιο του Wageningen στην Ολλανδία για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (Lettinga, 1978; Lettinga and Vincken, 1980). Η ενεργειακή κρίση εκείνης της περιόδου δημιούργησε την ανάγκη σχεδιασμού του αντιδραστήρα με στόχο την ελαχιστοποίηση των ενεργειακών απαιτήσεων των συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Το κλειδί της ανάπτυξης του συστήματος αποτέλεσε η ανακάλυψη πως η

αναερόβια ιλύς έχει πολύ καλά χαρακτηριστικά κροκίδωσης και καθίζησης, δεδομένου ότι οι χημικές και φυσικές συνθήκες είναι κατάλληλες (Bal and Dhagat, 2001; Chernicharo et al., 2015).

Ο πρώτος αντιδραστήρας UASB πλήρους κλίμακας κατασκευάστηκε το 1978 και επέτυχε απομάκρυνση του COD σε ποσοστό 88% με οργανική φόρτιση $16,25 \text{ kg COD/m}^3/\text{d}^3$ (Maat and Habets, 1987). Από τότε και έπειτα, πλήθος αντιδραστήρων UASB έχει κατασκευαστεί για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων σε χώρες με τροπικό ή υποτροπικό κλίμα, όπως η Βραζιλία, το Μεξικό, η Κολομβία, η Ουρουγουάη, η Ινδία (Chernicharo, 2007; Van Haandel et al., 2012). Ο αντιδραστήρας UASB χρησιμοποιείται κυρίως για επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για αστικά λύματα (Rizvi et al., 2015; Daud et al., 2018). Για τη σωστή λειτουργία του αντιδραστήρα η θερμοκρασία του πρέπει να διατηρείται κοντά στους 35°C . Το βιοαέριο που παράγεται δίνει τη δυνατότητα επέκτασης της εφαρμογής του εν λόγω συστήματος και σε μεσόφιλες ή ψυχρόφιλες συνθήκες, καθώς μπορεί να αξιοποιηθεί για τη θέρμανση του αντιδραστήρα, καθιστώντας τον αυτόνομο ενεργειακά (Van Haandel et al., 2012).

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου έγκειται κυρίως στην ιδιότητα της αναερόβιας ιλύος να συσσωματώνεται και να καθιζάνει, υπό φυσικές συνθήκες, με συνέπεια το διαχωρισμό του αερίου από την ιλύ (Bal and Dhagat, 2001). Τα επιμέρους σωματίδια της ιλύος έχουν διάμετρο 1-5 mm (Chernicharo, 2007). Η καλλιέργεια καλής ποιότητας αναερόβιας ιλύος επιτυγχάνεται μέσω της προσεκτικής εκκίνησης του συστήματος χρησιμοποιώντας για εμβόλιο (inoculum) κατάλληλη ιλύ (Chernicharo, 2007). Επιπλέον, λόγω των χαρακτηριστικών της ιλύος επιτυγχάνεται υψηλός χρόνος παραμονής στερεών (SRT) σε χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής.

Ο αντιδραστήρας UASB συνδυάζει φυσικές και βιολογικές διεργασίες. Η πιο σημαντική φυσική διεργασία είναι ο διαχωρισμός στερεού και αερίου στοιχείου από το υγρό. Ο διαχωρισμός γίνεται λόγω της παρουσίας ενός μηχανισμού που βρίσκεται στο άνω μέρος του αντιδραστήρα και μέσω αυτού διαχωρίζονται οι φυσαλίδες του βιοαερίου από το υπόλοιπο μίγμα, ενώ παράλληλα διαμορφώνεται μια περιοχή όπου επιτρέπεται η καθίζηση (Chernicharo, 2007). Όσον αφορά στις βιολογικές διεργασίες, ο αντιδραστήρας προσομοιάζει σε αντιδραστήρα πλήρους μίξης και επιτυγχάνει την απομάκρυνση του οργανικού υλικού σε αναερόβιες συνθήκες. Η απαραίτητη επαφή μεταξύ των λυμάτων και της ιλύος επιτυγχάνεται λόγω της ανοδικής κίνησης των φυσαλίδων του παραγόμενου βιοαερίου αλλά και της ομοιόμορφης κατανομής των εισερχόμενων λυμάτων στον πυθμένα του αντιδραστήρα (Bal and Dhagat, 2001).

Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η απλή κατασκευή με μικρή απαίτηση χώρου, η υψηλή αποτελεσματικότητα (υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης COD και BOD που κυμαίνονται από 65 έως 75%), το χαμηλό κατασκευαστικό και λειτουργικό κόστος, η παραγωγή βιοαερίου και η μικρότερη παραγωγή ιλύος σε σύγκριση με τις αερόβιες μεθόδους, η οποία είναι σταθεροποιημένη (Chernicharo, 2007; Latif et al., 2011). Αντίθετα,

η μέθοδος υστερεί ως προς την πλήρη απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών και των θρεπτικών ουσιών (άζωτο, φώσφορο), με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία πριν τη διάθεση της εκροής στον τελικό αποδέκτη. Επιπλέον, είναι πιθανή η έκλυση οσμών και η αντοχή του συστήματος σε τοξικά φορτία είναι χαμηλή (Latif et al., 2011; Chernicharo, 2007).

2.2.2. Περιγραφή διαδικασίας

Τα συστήματα υψηλής φόρτισης, στην κατηγορία των οποίων συγκαταλέγεται και ο αντιδραστήρας UASB, έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό το μηχανισμό συγκράτησης της ιλύος στον πυθμένα του αντιδραστήρα, ώστε να διατηρείται η επαφή μεταξύ των λυμάτων και της υψηλής συγκέντρωσης βιομάζας. Οι βασικές αρχές λειτουργίας ενός αντιδραστήρα UASB, ώστε να είναι αποτελεσματικός ο διαχωρισμός του βιοαερίου, του υγρού και της ιλύος, είναι η δημιουργία αναερόβιας ιλύος με υψηλή καθιζησιμότητα και η ίση κατανομή των εισερχόμενων ανεπεξέργαστων λυμάτων στον πυθμένα του αντιδραστήρα (Bal and Dhagat, 2001; Ying et al., 2004).

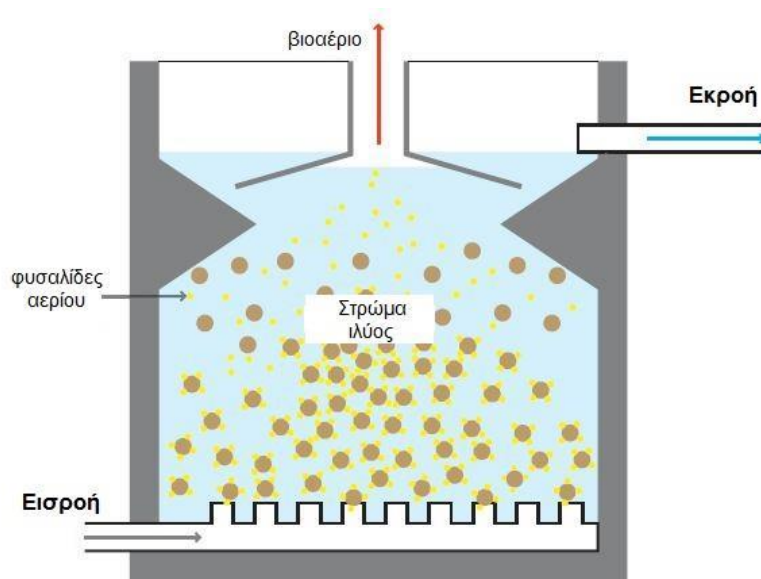
Πιο αναλυτικά, στους αντιδραστήρες UASB τα λύματα ρέουν ανοδικά, εισέρχονται από τον πυθμένα και εξέρχονται από την ανώτατη στάθμη. Η είσοδος των λυμάτων γίνεται μέσω ακροφυσίων που βρίσκονται στον πυθμένα και επιτρέπουν την ίση κατανομή τους. Στον αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος πραγματοποιείται ένας συνδυασμός φυσικών και βιολογικών διεργασιών. Στόχος των φυσικών διεργασιών είναι ο διαχωρισμός των στερεών και του αερίου από το υγρό και των βιολογικών διεργασιών είναι η διάσπαση της οργανικής ύλης υπό αναερόβιες συνθήκες (Bal and Dhagat, 2001). Ο συμβατικός αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος είναι, επί της ουσίας, μια δεξαμενή αναερόβιας χώνευσης, που διατηρεί ένα στρώμα ιλύος σε αιώρηση και παράλληλα, απομακρύνει τα επεξεργασμένα λύματα και το παραγόμενο αέριο. Ο UASB χρησιμοποιεί την ταχύτητα των εισρεόντων λυμάτων, τα οποία εισέρχονται από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα, σε συνδυασμό με τη φυσική τάση της ιλύος να καθιζάνει για να διατηρήσει το στρώμα λάσπης σε αιώρηση (Metcalf and Eddy et al., 2014). Η λάσπη συνίσταται από αναερόβιους μικροοργανισμούς, οι οποίοι συσσωματώνονται και διατηρούνται στη δεξαμενή, χωρίς να επηρεάζονται από την ανοδική ροή (Li et al., 2019). Οι μικροοργανισμοί συμβάλλουν στην αποδόμηση της οργανικής ύλης, που εντοπίζεται στα λύματα, με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου (CH₄ και CO₂) (Latif et al., 2011). Η απομάκρυνση του COD πραγματοποιείται καθ' όλο το ύψος του αντιδραστήρα (Chernicharo, 2007). Η ανάμιξη στον αντιδραστήρα γίνεται κυρίως με την άνοδο των φυσαλίδων βιοαερίου που παράγονται και αφαιρούνται από ένα βυθισμένο σύστημα συλλογής.

Ο αντιδραστήρας UASB αποτελείται από τέσσερα μέρη, τα οποία από τον πυθμένα έως την επιφάνεια του αντιδραστήρα είναι: **1)** η κλίνη ιλύος (sludge bed), **2)** το στρώμα ιλύος (sludge blanket), **3)** ο διαχωριστής αέριας-υγρής-στερεάς φάσης (gas-liquid-solid separator, GLS Separator) και **4)** η ζώνη καθίζησης (settlement compartment). Η **κλίνη ιλύος** είναι ένα

στρώμα βιομάζας που επικάθεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Στην περιοχή αυτή δρουν διάφοροι φυσικοί και βιοχημικοί μηχανισμοί με σκοπό τη συγκράτηση και βιοαποδόμηση του οργανικού φορτίου που βρίσκεται στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα. Το πιο εύκολα βιοδιασπάσιμο οργανικό υλικό των λυμάτων μετατρέπεται σε βιοαέριο (Ruiz et al., 1998), διαδικασία που λαμβάνει χώρα στην κλίνη ιλύος. Το **στρώμα ιλύος** αποτελείται από σωματίδια ιλύος αναμεμειγμένα με αέρια που παράγονται κατά την αναερόβια διεργασία. Οι δύο αυτές περιοχές αποτελούν την περιοχή της αναερόβιας χώνευσης, όπου τα εισερχόμενα στερεά συγκρατούνται και απομειούνται μέσω του μηχανισμού της διήθησης και της βιοδιάσπασης από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Το ίδιο συμβαίνει και για το διαλυτό οργανικό υλικό. Η διάσπαση του οργανικού υλικού οδηγεί στην παραγωγή βιοαερίου.

Ο διαχωρισμός του αερίου από το υγρό γίνεται από τον **GLS διαχωριστή**. Η βασική λειτουργία του διαχωριστή είναι ο διαχωρισμός του βιοαερίου από το υπόλοιπο μίγμα. Όλες οι επιφάνειες σε αυτή τη ζώνη σχεδιάζονται με απότομες κλίσεις, ώστε τα στερεά που καθιζάνουν να μπορούν να καταλήξουν στην περιοχή του πυθμένα. Ο διαχωριστής επιβραδύνει την ταχύτητα της ανοδικής ροής και επομένως, επιτρέπει την υπερχειλίση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, ο διαχωριστής αποτελεί εμπόδιο για τα στερεά, τα οποία διαφεύγουν από την περιοχή της αναερόβιας χώνευσης ώστε να μην καταλήξουν στην εκροή των λυμάτων και είναι υπεύθυνος για την επαναφορά τους στην περιοχή της καθίζησης (Van Haandel, 2012). Η **ζώνη καθίζησης** δημιουργεί μια περιοχή ηρεμίας όπου ορισμένα σωματίδια που έχουν εισέλθει στη ζώνη δύναται να καθιζάνουν, ενώ άλλα διαφεύγουν στην εκροή. Λόγω των διαφορετικών ζωνών που δημιουργούνται στον αντιδραστήρα δεν γίνεται έκπλυση της βιομάζας, οπότε αναπτύσσεται μια αναερόβια ιλύς που χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις στερεών και εξαιρετικά χαρακτηριστικά καθίζησης, καθιστώντας δυνατή την επεξεργασία λυμάτων με υψηλό οργανικό φορτίο. Η επεξεργασμένη εκροή απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα μέσω υπερχειλίσης στο άνω μέρος του.

Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζεται η διάταξη ενός συμβατικού αντιδραστήρα UASB και σημειώνεται το σημείο εισροής, εκροής, συλλογής του βιοαερίου αλλά και το στρώμα ιλύος.



Σχήμα 2.11: Αναερόβιος Αντιδραστήρας Ανοδικής Ροής Ιλύος (UASB).

2.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του αντιδραστήρα

Μεταξύ των παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοση των αντιδραστήρων UASB είναι οι σχεδιαστικές και λειτουργικές παράμετροι. Επιπλέον, η απόδοση του αντιδραστήρα επηρεάζεται και από τους παράγοντες που περιγράφηκαν ανωτέρω και αφορούν όλα τα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας. Οι παράγοντες που καθορίζουν τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB περιγράφονται ακολούθως.

- Υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT)

Ο HRT ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του αντιδραστήρα και της παροχής των λυμάτων. Επηρεάζει το βαθμό απομάκρυνσης του COD και οι τιμές που λαμβάνει πρέπει να είναι 8-12 hr, σύμφωνα με τους Van Lier et al (2010), ενώ 6-10 hr σύμφωνα με τους Chernicharo et al (2015) για την αναερόβια επεξεργασία των αστικών λυμάτων.

Για απομάκρυνση του COD σε αντιδραστήρα UASB σε ποσοστό μεγαλύτερο από 85%, η τιμή του HRT θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 24 h (Ruiz et al., 1998). Εάν η τιμή του HRT είναι 6-8 h τότε το ποσοστό απομάκρυνσης του COD είναι 60-80% (Ruiz et al., 1998; Singh & Viraraghavan, 2004; Chernicharo et al., 2015).

Οι μικρές τιμές του HRT συνεπάγονται με μεγάλη ταχύτητα ανοδικής ροής και κατά συνέπεια, υπάρχει κίνδυνος απομάκρυνσης της βιομάζας με την εκροή. Αντίθετα, μεγάλες τιμές HRT σχετίζονται με μικρή τιμή της ταχύτητας ανοδικής ροής, γεγονός που βοηθά την ανάπτυξη μικροοργανισμών που βρίσκονται στον αντιδραστήρα και αποτρέπει το σχηματισμό κόκκων ιλύος (Bal and Dhagat, 2001; Gomez, 2011; Kaniyarasan, 2014).

- Ρυθμός οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate, OLR)

Άλλη μια σημαντική παράμετρος είναι ο ρυθμός οργανικής φόρτισης, ο οποίος επηρεάζει σημαντικά τους μικροοργανισμούς και τη λειτουργία του UASB (Daud et al., 2018). Η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου σε όρους COD στα αστικά λύματα κυμαίνεται μεταξύ 500 και 1000 mg COD/L (Lettinga et al., 1983). Οι τιμές OLR που εφαρμόζονται για τα αστικά λύματα διαφέρουν στις διάφορες δημοσιευμένες μελέτες. Οι Daud et al. (2018) προτείνουν OLR που κυμαίνεται μεταξύ 1 kgCOD/m³/d και 2 kgCOD/m³/d, οι Van Lier et al (2010) τιμές μεταξύ 1.15-1.45 kg COD/m³/d, ενώ ο Chernicharo (2007), αναφέρει ότι το επιτρεπτό εύρος είναι 2.5- 3.5 kg COD/m³/d.

- Χρόνος παραμονής στερεών (Solids Retention Time, SRT)

Ο SRT είναι βασική παράμετρος που επηρεάζει τις βιοχημικές και φυσικές ιδιότητες της ιλύος και εξαρτάται από το ρυθμό οργανικής φόρτισης, τα αιωρούμενα στερεά (SS) στην είσοδο του αντιδραστήρα, τη συγκράτηση των SS στην κλίνη ιλύος και τα χαρακτηριστικά τους (Abdelgadir et al., 2014). Ο SRT καθορίζει την τελική απόδοση της αναερόβιας επεξεργασίας (Abdelgadir et al., 2014). Οι τιμές του πρέπει να είναι υψηλές ώστε να επιτρέπεται ο εγκλιματισμός και η πλήρης δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Ο SRT θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 32d με 45d (Van Lier et al., 2010).

- Ταχύτητα ανοδικής ροής (Upflow velocity, V_{up})

Η ταχύτητα ανοδικής ροής (V_{up}) διατηρεί την ανάδευση στον αντιδραστήρα και επιτρέπει την επαφή της βιομάζας με το υπόστρωμα (Latif et al., 2011; Venkatesh et al., 2013). Μεγάλες τιμές της ταχύτητας ανοδικής ροής (μεγαλύτερες από 1 m/h) έχουν ως αποτέλεσμα τη διάσπαση των κόκκων και τη διαφυγή τους προς την εκροή. Το επιτρεπτό εύρος τιμών της ταχύτητας ανοδικής ροής για αστικά λύματα και κοκκώδη βιομάζα είναι μεταξύ 0.5-1.5 m/hr. Σύμφωνα με τους Van Lier et al. (2010), η ταχύτητα ανοδικής ροής (V_{up}) πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0.2-1.0 m/hr για την παροχή σχεδιασμού. Ο Chernicharo (2007) προτείνει οι τιμές της ταχύτητας να είναι μεταξύ 0.5 και 0.7 m/hr. Η V_{up} υπολογίζεται σύμφωνα με τις εξής σχέσεις:

$$V_{up} = \frac{Q}{A} \text{ και } V_{up} = \frac{H}{HRT}$$

όπου: A = επιφάνεια του αντιδραστήρα (m²)

Q = παροχή λυμάτων (m³/d)

H = ύψος του αντιδραστήρα (m)

HRT = υδραυλικός χρόνος παραμονής (d).

Η ταχύτητα ανοδικής ροής και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι αλληλοεξαρτώμενες παράμετροι. Η μείωση της τιμής της V_{up} οδηγεί σε αύξηση του HRT και σε απομάκρυνση των SS από το σύστημα (Daud et al., 2018). Με την αύξηση της V_{up} , μειώνεται ο βαθμός απομάκρυνσης του COD λόγω της ελαχιστοποίησης του

χρόνου επαφής της βιομάζας με το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να διαφεύγουν στερεά στην εκροή του συστήματος (Daud et al., 2018).

- Διαχωριστής φάσεων, Εκτροπέας, Σύστημα διάχυσης

Η λειτουργία του διαχωριστή των τριών φάσεων του συστήματος έχει περιγραφεί παραπάνω. Η επιλογή της γωνίας του διαχωριστή γίνεται έτσι ώστε η αναλογία του ύψους του συστήματος GLS προς το ύψος της μονάδας UASB να είναι περίπου ίση με 30% (Lettinga et al., 1996). Το ύψος της μονάδας είναι συνήθως 4 έως 5 m.

Επιπλέον, ανάντη του διαχωριστή τοποθετείται ένας εκτροπέας προκειμένου να οδηγεί το παραγόμενο βιοαέριο στο διαχωριστή και να εμποδίζει τη διαφυγή της βιομάζας στην εκροή του συστήματος UASB.

Για τη διαστασιολόγηση του συστήματος διάχυσης των εισερχόμενων λυμάτων είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η επιφάνεια που καλύπτει το κάθε ακροφύσιο. Η επιφάνεια διάχυσης σχετίζεται με την εισερχόμενη παροχή των λυμάτων αλλά και με το οργανικό φορτίο της εισόδου. Για COD εισόδου μεταξύ 400-600 mg/L, η επιφάνεια διάχυσης είναι μεταξύ 2-3 m².

- Περιβαλλοντικοί παράγοντες

Η θερμοκρασία είναι ιδιαιτέρως σημαντική για την αναερόβια επεξεργασία, καθώς ενισχύει την παραγωγή μεθανίου. Η αναερόβια διεργασία είναι βέλτιστη σε θερμοκρασίες μεταξύ 35°C και 38°C (Latif et al., 2011). Υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, μικρότερης από 20°C, η υδρόλυση σωματιδιακής ύλης δυσχεραίνεται, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση SS στον αντιδραστήρα, τη μείωση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και την επιβράδυνση της μεθανογένεσης (Lettinga et al., 2001; Ozgun et al., 2013). Επιπλέον, σε χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες, το μεθάνιο είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό (22,7 mg/L για T=20°C), με αποτέλεσμα ένα σημαντικό ποσοστό της παραγόμενης ενέργειας να διαφεύγει με τα επεξεργασμένα λύματα.

Η τιμή του pH των προς επεξεργασία λυμάτων και της επεξεργασμένης εκροής αποτελεί ένδειξη για την ορθή λειτουργία του αντιδραστήρα UASB (Venkatesh et al., 2013). Το κατάλληλο εύρος pH για την αναερόβια επεξεργασία κυμαίνεται μεταξύ 6.3 και 7.8 (Chernicharo, 2007). Η αναχαίτιση της μεθανογένεσης είναι κυρίως αποτέλεσμα της αυξημένης συγκέντρωσης των VFAs με επακόλουθο την απότομη πτώση του pH (Latif et al., 2011; Venkatesh et al., 2013). Υψηλές συγκεντρώσεις VFAs στην εκροή του αντιδραστήρα UASB υποδεικνύουν ότι αποτυγχάνει η αναερόβια διεργασία (De Graaff et al., 2010). Η πτώση του pH και η χαμηλή συγκέντρωση αλκαλικότητας αποτελούν κίνδυνο για την αύξηση της συγκέντρωσης των VFAs.

- Ανάδευση

Η ανάδευση στο σύστημα, μεταξύ άλλων, εξασφαλίζει τον κατάλληλο χρόνο επαφής της βιομάζας με τα λύματα (Daud et al., 2018). Αυτή η επαφή μπορεί να

εξασφαλισθεί με την ανάδευση λόγω ανακυκλοφορίας άλλα και μέσω της ανοδικής κίνησης των φυσαλίδων του παραγόμενου βιοαερίου (Aiyuk et al., 2004; Ying et al., 2004; Daud et al., 2018). Η ανάδευση αποτρέπει την έμφραξη της κλίνης ιλύος (Lin & Yang, 1991). Στα τυπικά συστήματα αντιδραστήρων UASB δεν εφαρμόζεται μηχανική ανάδευση, η απαραίτητη ανάδευση επιτυγχάνεται με την ανοδική ροή των λυμάτων και με την κίνηση των φυσαλίδων του παραγόμενου βιοαερίου.

- Βιοαέριο

Το βιοαέριο επιτρέπει την ανάδευση στον αντιδραστήρα χωρίς να απαιτείται μηχανική ανάδευση (Aiyuk et al., 2004). Η παραγωγή βιοαερίου είναι ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

Παρόλο που το βιοαέριο που παράγεται στους αντιδραστήρες έχει υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο (CH_4), σημαντικές ποσότητές του δεν δύναται να ανακτηθούν (Chernicharo et al., 2015), καθώς, σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας, διαλυτοποιείται και διαφεύγει στην εκροή (Lew et al., 2004).

Η συνολική σύνθεση του βιοαερίου που παράγεται κατά την αναερόβια επεξεργασία σε αντιδραστήρα UASB εξαρτάται από περιβαλλοντικές και λειτουργικές συνθήκες, όπως η σύνθεση των εισερχόμενων λυμάτων, η θερμοκρασία, το pH, η αλκαλικότητα, η αναλογία C/N. Η αναλογία CO_2/CH_4 ποικίλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του οργανικού υλικού των εισερχόμενων λυμάτων. Στην αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων, η αναλογία CH_4 και CO_2 στο βιοαέριο είναι 60 έως 80% CH_4 και 20 έως 40% CO_2 (Chernicharo, 2007).

- Ανάπτυξη κοκκώδους ιλύος

Οι αντιδραστήρες UASB είναι αποτελεσματικοί με οποιοδήποτε είδος βιομάζας (κοκκώδης ή συσσωματωμένη). Ωστόσο, για την επιτυχή επεξεργασία των αστικών λυμάτων, θεωρείται αναγκαία η κοκκοποίηση της ιλύος (Daud et al., 2018), η οποία είναι ένδειξη ορθής λειτουργίας του συστήματος (Lin & Yang, 1991). Η ανάπτυξη των πυκνών κόκκων ιλύος λαμβάνει χώρα στον πυθμένα του αντιδραστήρα, με τη συγκέντρωση των στερεών της να κυμαίνεται από 50 g/L έως 100 g/L, (Tchobanoglous et al., 2003). Τα βασικότερα χαρακτηριστικά της κοκκώδους βιομάζας είναι η υψηλή ταχύτητα καθίζησης (60 m/h), η υψηλή δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών (Singh & Viraraghavan, 2004) και η δύσκολη διαφυγή της στην εκροή του συστήματος (Daud et al., 2018). Η διάμετρος των κοκκοποιημένων σωματιδίων ιλύος κυμαίνεται μεταξύ 1 mm και 5 mm (Chernicharo, 2007; Daud et al., 2018).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή και την ποιότητα των κόκκων της ιλύος είναι κυρίως η σύνθεση των λυμάτων, η θερμοκρασία, το pH (η τιμή του πρέπει να είναι κοντά στο 7) και ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα (Tchobanoglous et al., 2003; Singh & Viraraghavan, 2004). Οι υψηλοί HRT έχει βρεθεί ότι έχουν αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη κοκκώδους ιλύος (Daud et al., 2018), ενώ οι

χαμηλοί HRT οδηγούν σε διαφυγή της βιομάζας από την εκροή του αντιδραστήρα. Ο σχηματισμός κόκκων επιτυγχάνεται όταν εφαρμόζεται OLR υψηλότερος από 0.6 KgCOD/KgVSS-d (Lin & Yang, 1991).

Η ύπαρξη διαλυτών πρωτεϊνών και υδατανθράκων ενισχύει την κοκκοποίηση της ιλύος, ενώ η διαλυτή οργανική ύλη και η ανόργανη ύλη επιβραδύνει την κοκκοποίηση (Lettinga, 1995). Η κοκκοποίηση γίνεται ταχύτερα σε εύρος συγκέντρωσης βιοδιασπάσιμου COD στην είσοδο μεταξύ 1000 mg/L και 3000 mg/L. Τα θρεπτικά συστατικά θα πρέπει να είναι σε επαρκή ποσότητα (Lettinga, 1995).

Ποικιλία αναερόβιων μικροοργανισμών συνθέτουν την κοκκώδη ιλύ (Yangin-Gomes, 2010), η οποία σχηματίζεται παρόμοια με το βιοφίλμ σε επιφάνειες. Αρχικά, οι μικροοργανισμοί αλληλεπιδρούν μεταξύ τους αλλά και με την επιφάνεια του αντιδραστήρα και σχηματίζουν την πρωταρχική μορφή των κόκκων της ιλύος (Liu et al., 2003). Οι υδροδυναμικές διατμητικές δυνάμεις και τα είδη των μικροοργανισμών καθορίζουν το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων της ιλύος (Liu et al., 2003).

- Εκκίνηση αντιδραστήρα

Η περίοδος εκκίνησης του συστήματος (Start-up) είναι ο απαιτούμενος χρόνος για την επίτευξη της σταθερότητας στη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB (Venkatesh et al., 2013). Κατά την εκκίνηση του συστήματος, θα πρέπει να υπάρχει διαθέσιμη επαρκής ποσότητα βιομάζας (εμβόλιο - Inoculum), η οποία πρέπει να προσαρμοστεί στα χαρακτηριστικά των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων. Χωρίς την χρήση του κατάλληλου εμβολίου η εκκίνηση του συστήματος μπορεί να διαρκέσει μέχρι και 6 μήνες, ενώ με την κατάλληλη επιλογή η ίδια διαδικασία μπορεί να ολοκληρωθεί μεταξύ 2 και 3 εβδομάδων (Chernicharo, 2007). Η ποσότητα του εμβολίου εκκίνησης δεν θα πρέπει να είναι πολύ μεγάλη για την αποφυγή διαφυγής της στην εκροή, αλλά θα πρέπει να είναι επαρκής για να εξασφαλίζεται ικανοποιητική επαφή μεταξύ της βιομάζας και των προς επεξεργασία λυμάτων (Lin & Yang, 1991).

Η τροφοδοσία του συστήματος πρέπει να αυξάνεται σταδιακά, ανάλογα με την απόκριση του συστήματος (Lettinga, 1995) και η ταχύτητα ανοδικής ροής πρέπει να είναι υψηλή ώστε να απομακρύνονται οι κόκκοι ιλύος με κακή καθιζησιμότητα (Tchobanoglous et al., 2003). Ο HRT θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6 h και 18 h κατά την περίοδο εκκίνησης και ο OLR θα πρέπει να αυξάνεται σταδιακά για την επεξεργασία αστικών λυμάτων (Lettinga, 1995).

Κατά την περίοδο εκκίνησης, ο λόγος COD/N/P θα πρέπει να διατηρηθεί έως 300/5/1, για ταχεία και αποτελεσματική εκκίνηση (Aiyuk et al., 2004; Chernicharo, 2007; Venkatesh et al., 2013). Τα αστικά λύματα περιέχουν ήδη τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη και τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Οι τοξικές ουσίες που προκαλούν αναχαίτιση των μικροοργανισμών θα πρέπει να ελέγχονται ώστε να μην ξεπερνούν τις επιτρεπτές συγκεντρώσεις (Lettinga, 1995).

Επιπλέον, η θερμοκρασία στους αντιδραστήρες UASB πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 18°C (Aiyuk et al, 2006) και το pH να διατηρείται σε ένα εύρος τιμών μεταξύ 6.3 και 7.8 (Chernicharo, 2007).

2.2.4. Αναχαίτιση διεργασιών λόγω αλατότητας

Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται στα αναερόβια συστήματα επεξεργασίας λυμάτων δύναται να επηρεαστούν σε συνθήκες αυξημένης αλατότητας. Όπως έχει προαναφερθεί στην παρούσα διπλωματική, η τοξικότητα των αλάτων είναι συνδεδεμένη με το κατιόν του άλατος. Το κατιόν του νατρίου (Na^+) είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών ωστόσο, όταν συναντάται σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί αναχαίτιση της δραστηριότητας των μικροοργανισμών. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αλατότητας προκαλούν στο βακτηριακό κυτταρικό τοίχωμα αφυδάτωση λόγω της οσμωτικής πίεσης (Nyrides and Stuckey, 2009). Οι χαμηλές συγκεντρώσεις αλατότητας επιδρούν θετικά στο στάδιο της υδρόλυσης και της οξεογένεσης, αυξάνοντας τον ρυθμό τους, ενώ επηρεάζουν αρνητικά το στάδιο της μεθανογένεσης (Chernicharo, 2007).

Η αυξημένη αλατότητα επηρεάζει και την κοκκοποίηση της ιλύος. Συγκεκριμένα και σύμφωνα με τους Ismail et al. (2010), οι οποίοι εξέτασαν τα χαρακτηριστικά κοκκοποίησης της ιλύος παρουσία άλατος, για συγκέντρωση 20 g Na^+ /L οι κόκκοι της ιλύος ήταν μεγαλύτεροι και οι κροκίδες αδύναμες. Επίσης, η μικρότερη παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών (EPS), που παρατηρήθηκε, οδήγησε σε αύξηση των δυνάμεων απώθησης. Αναφορικά με τη μελέτη των Liang et al. (2019), η απόδοση αντιδραστήρα UASB παρέμεινε υψηλή για συγκέντρωση 10 g NaCl /L και η αύξηση των επιπέδων αλατότητας επέφερε μείωση του μεγέθους των κόκκων της ιλύος.

Πληθώρα μελετών έχουν πραγματοποιηθεί για τη διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων συγκεντρώσεων αλάτων σε αναερόβια συστήματα συμπεριλαμβανομένων και UASB αντιδραστήρων. Αναχαίτιση παρατηρείται, βάσει της βιβλιογραφίας, για ελάχιστη συγκέντρωση ίση με 5 g Na^+ /L. Ωστόσο, η τιμή της συγκέντρωσης αλάτων νατρίου ή χλωριούχου νατρίου, στην οποία άρχεται η αναχαίτιση των μεθανογόνων μικροοργανισμών και κατά συνέπεια, η παραγωγή μεθανίου, δεν είναι σαφώς ορισμένη. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα των σχετικών μελετών:

- ✓ Οι Vallero et al. (2003), κατά την πειραματική τους μελέτη, διαπίστωσαν ότι 25 g NaCl /L μπορούν να προκαλέσουν την πλήρη αναχαίτιση της μεθανογένεσης σε έναν αντιδραστήρα UASB.
- ✓ Οι Pollice et al. (2000) εξέτασαν την επίδραση συγκεντρώσεων NaCl σε αντιδραστήρα UASB που τροφοδοτήθηκε με συνθετικά αστικά λύματα. Στη συγκεκριμένη διερεύνηση παρατηρήθηκε ότι για συγκέντρωση ίση με 15 g NaCl /L αναχαιτίστηκαν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί σε ποσοστό 27 έως 43%, ενώ παράλληλα μειώθηκε η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου κατά 26.6 έως 43.1%.

- ✓ Στην πειραματική τους μελέτη, οι de Baere et al. (1984) εξέτασαν δύο περιπτώσεις προσθήκης NaCl σε αναερόβιο αντιδραστήρα (flow-through reactor). Στην πρώτη περίπτωση, προστέθηκε ξαφνικά σε αρχικό στάδιο συγκέντρωση NaCl ίση με 30 g/L και παρατηρήθηκε μια πρώτη αναχαίτιση και έπειτα, σε συγκέντρωση NaCl ίση με 35 g/L παρατηρήθηκε 50% αναχαίτιση της μεθανογόνου βιομάζας. Επίσης, το pH έφτασε σε τιμή μικρότερη από 6 και η βιομάζα χρειάστηκε χρονικό διάστημα ίσο με 3 έως 5 ημέρες για να επαναφέρει τη δραστηριότητά της. Στην άλλη περίπτωση, εφαρμόστηκε σταδιακή φόρτιση με αρχική συγκέντρωση 65 g NaCl /L, στην οποία παρατηρήθηκε η πρώτη αναχαίτιση, ενώ σε συγκέντρωση 95 g NaCl /L παρατηρήθηκε 50% αναχαίτιση.
- ✓ Οι Vyrides and Stuckey (2009) εξέτασαν τη δυνατότητα εγκλιματισμού της αναερόβιας βιομάζας παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl (0 – 50 g/L) διεξάγοντας διαλείποντος έργου (batch) πειράματα σε αναερόβιους αντιδραστήρες. Μετά το πέρας των πειραμάτων, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μεθανογένεση αναχαιτίζεται παρουσία συγκεντρώσεων 40 - 50 g NaCl/L. Επιπλέον, οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα προπιονικό και βουτυρικό οξύ σε συγκέντρωση άνω των 20 g NaCl/L αναχαιτίζονται με αποτέλεσμα τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και τη μείωση του pH.
- ✓ Οι Wang et al. (2017) διερεύνησαν την επίδραση της αλατότητας στα αστικά λύματα κατά την επεξεργασία τους σε αντιδραστήρα UASB. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε συγκέντρωση 20 g Na⁺/L αναχαιτίστηκε πλήρως η δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Με την αύξηση της συγκέντρωσης Na⁺ από 10 σε 20 g/L, μειώθηκε η ειδική μεθανογόνος δραστηριότητα (Specific Methanogenic Activity, SMA) της ιλύος κατά 32 έως 74%.
- ✓ Οι Yang et al. (1979) εξέτασαν την επίδραση της τοξικότητας των κατιόντων νατρίου (Na⁺) κατά την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων σε αναερόβια φίλτρα. Συμπέραναν ότι συγκέντρωση 8.7 g Na⁺/L προκαλεί 50% αναχαίτιση των μεθανογόνων μικροοργανισμών.
- ✓ Οι Rinzema et al. (1988) εξέτασαν την επίδραση της τοξικότητας των Na⁺ σε αντιδραστήρα UASB, ο οποίος τροφοδοτείται με βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Διαπίστωσαν ότι σε συγκεντρώσεις 5, 10 και 14 g Na⁺/L προκαλείται αναχαίτιση των μεθανογόνων μικροοργανισμών σε ποσοστό 10, 50 και 100%, αντίστοιχα.
- ✓ Οι Feijoo et al. (1995) παρατήρησαν ότι η προσθήκη 11 g Na⁺/L σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής συνεπάγεται με μείωση της παραγωγής μεθανίου κατά 90%.
- ✓ Οι Dolfing & Bloeman (1985) διερεύνησαν την επίδραση της τοξικότητας της αλατότητας σε batch αναερόβιο αντιδραστήρα που τροφοδοτείται με βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Συμπέραναν ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αναχαιτίζονται σε ποσοστό 50% και 100% υπό την εφαρμογή συγκεντρώσεων 6.3 και 10.9 g Na⁺/L, αντίστοιχα.

- ✓ Οι Kimata-Kino et al. (2011) προσέθεσαν 30 g NaCl/L σε αντιδραστήρα UASB τροφοδοτούμενο με αστικά λύματα και παρατήρησαν μείωση στο ρυθμό παραγωγής μεθανίου σε ποσοστό άνω του 80%.
- ✓ Οι Lee et al. (2009) πραγματοποίησαν πείραμα σε batch αναερόβιο αντιδραστήρα για να εξετάσουν την ικανότητα εγκλιματισμού της κοκκώδους λύσης και την παραγωγή μεθανίου σε διάφορες συγκεντρώσεις NaCl. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους, η αύξηση της συγκέντρωσης NaCl σε 5 και 10 g/L οδήγησε σε μείωση του παραγόμενου μεθανίου κατά 36% και 41%, αντίστοιχα.

Στον ακόλουθο πίνακα συγκεντρώνονται οι προαναφερόμενες περιπτώσεις στις οποίες έχει μελετηθεί η αναχαίτιση των αναερόβιων διεργασιών παρουσία συγκεκριμένης συγκέντρωσης αλάτων.

Πίνακας 2.4: Αποτελέσματα πειραμάτων αναχαίτισης αναερόβιων μικροοργανισμών παρουσία αλατότητας

Τύπος αντιδραστήρα	Είδος λυμάτων	Συγκέντρωση αναχαιτιστικού παράγοντα	Αναχαίτιση	Πηγή
Αντιδραστήρας UASB	συνθετικά αστικά λύματα	25 g NaCl/L	100% αναχαίτιση μεθανογόνων μικροοργανισμών	(Vallero et al., 2004)
Αντιδραστήρας UASB	συνθετικά αστικά λύματα	15 g NaCl/L	27% έως 43% αναχαίτιση	(Pollice et al., 2000)
Αναερόβιος αντιδραστήρας	αστικά λύματα	30 και 35 g NaCl/L	Αναχαίτιση 50%, μείωση pH, περίοδος επαναφοράς περίπου 3 έως 5 ημέρες	(Debaere et al., 1984)
Batch αναερόβιος αντιδραστήρας	αστικά λύματα	40-50 g NaCl/L	Μηδαμινή παραγωγή CH ₄ 100% αναχαίτιση	(Vyrides and Stuckey, 2009)
Αντιδραστήρας UASB	αστικά λύματα	20 g Na ⁺ /L	100% αναχαίτιση	(Wang et al., 2017)
Αναερόβια φίλτρα	βιομηχανικά υγρά απόβλητα	8.7 g Na ⁺ /L	50% αναχαίτιση	(Yang et al., 1979)
Αντιδραστήρας UASB	βιομηχανικά υγρά απόβλητα	5 g Na ⁺ /L 10 g Na ⁺ /L 14 g Na ⁺ /L	10% αναχαίτιση 50% αναχαίτιση 100% αναχαίτιση	(Rinzema et al., 1988)
Αντιδραστήρας UASB	συνθετικά αστικά λύματα	11 g Na ⁺ /L	90% αναχαίτιση	(Feijoo et al., 1995)
Batch	βιομηχανικά υγρά απόβλητα	6.3 g Na ⁺ /L	50% αναχαίτιση	(Dolfing & Bloeman, 1985)

αναερόβιος αντιδραστήρας		10.9 g Na ⁺ /L	100% αναχαίτιση	
Αντιδραστήρας UASB	αστικά λύματα	30 g NaCl/L	Αναχαίτιση σε ποσοστό άνω του 80%	(Kimata-Kino et al., 2011)
Batch αναερόβιος αντιδραστήρας	βιομηχανικά υγρά απόβλητα	5 g NaCl/L 10 g NaCl/L	36% αναχαίτιση 41 % αναχαίτιση	(Lee et al., 2009)

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ – ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα επεξεργασίας συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών λυμάτων σε αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής, τύπου UASB. Τα συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία στο αναερόβιο αντιδραστήρα UASB, προσομοίωναν την έξοδο μιας μονάδας Φυσικής Ώσμωσης (Φ.Ω.),εργαστηριακής κλίμακας, η οποία λειτούργησε με τη χρήση χλωριούχου νατρίου (NaCl) διαφορετικών συγκεντρώσεων (1.2 έως 3 M) ως υπερτονικό διάλυμα και την εφαρμογή ημιπερατής μεμβράνης Φ.Ω. από τριοξική κυτταρίνη. Στην παρούσα διπλωματική εργασία αρχικά διερευνήθηκε η απόδοση του αναερόβιου συστήματος τύπου UASB, υπό την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων οργανικού υλικού που δύναται να επιτευχθούν μέσω του συστήματος προ-επεξεργασίας με Φ.Ω.. Επιπρόσθετα, εξετάστηκε η παρουσία των ανάλογων συγκεντρώσεων χλωριούχου νατρίου που απαντώνται στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω. και ενδέχεται να επηρεάσουν τη μεθανογόνο δραστηριότητα του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB.

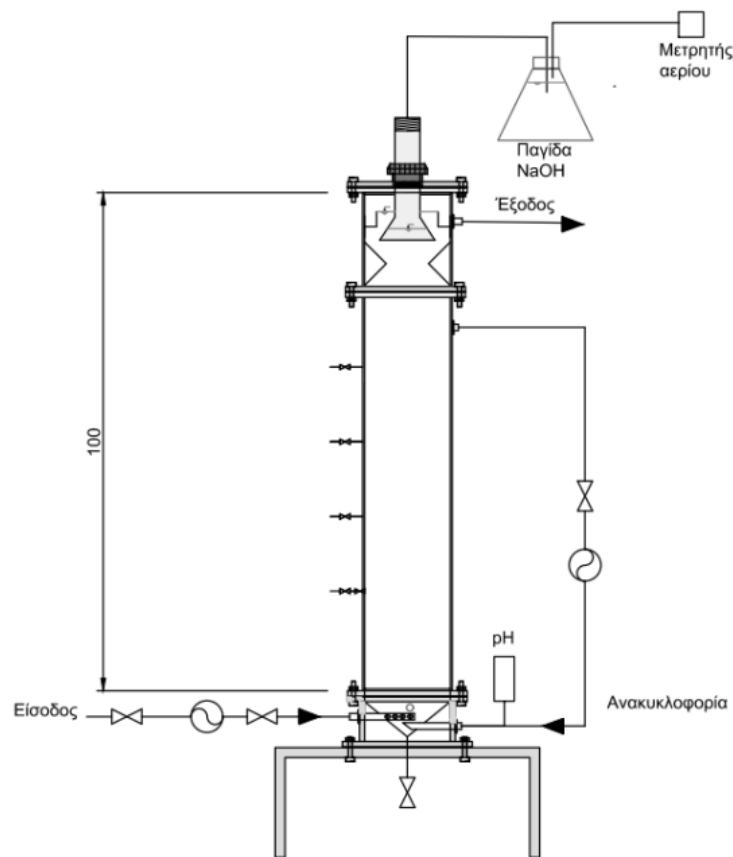
Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η λειτουργία του εργαστηριακού αντιδραστήρα UASB και παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

3.2. Χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα UASB

Η πειραματική διερεύνηση ενός αντιδραστήρα ανοδικής ροής, τύπου UASB, με σκοπό την επεξεργασία συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών λυμάτων έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιο Πολυτεχνείου. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας και για χρονικό διάστημα από 24/06/2021 έως 22/05/2022 διερευνήθηκε αρχικά η απόδοση του αναερόβιου συστήματος υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων οργανικού υλικού, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του συστήματος προ- συμπύκνωσης στην αναερόβια διεργασία. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η απόδοση του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB, υπό την εφαρμογή ανάλογων συγκεντρώσεων NaCl στα εισερχόμενα λύματα, που βρίσκονται στην έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης με Φ.Ω. και μπορεί να επιδράσουν αρνητικά στη διεξαγωγή των αναερόβιων διεργασιών.

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου UASB κατασκευάστηκε από υλικό Plexiglas, με ύψος 100 cm και πάχος τοιχωμάτων 0.5 cm. Η εξωτερική του διάμετρος είναι 18 cm και η εσωτερική του 17 cm, ενώ ο λειτουργικός όγκος του αντιδραστήρα 20 L. Καθ' ύψος του αντιδραστήρα υπάρχουν 7 δειγματοληπτικές βάνες, με σκοπό την παρακολούθηση του συστήματος. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα πραγματοποιείται από τον πυθμένα και η

κατανομή της είναι ομοιόμορφη, καθώς στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει διάτρητη ανοξειδωτή βάση με σπές ίσες με 1-2 mm. Για την τροφοδοσία και την εσωτερική ανακυκλοφορία του συστήματος χρησιμοποιούνται 2 περιστατικές αντλίες. Ο υπερχειλιστής έχει απόσταση 95 cm από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και βρίσκεται στο ύψος της 7^{ης} δειγματοληπτικής βάνας (95 cm). Η εκροή του αντιδραστήρα απομακρύνεται δια μέσου του υπερχειλιστή, ενώ η ανακυκλοφορία πραγματοποιείται από την 6^η δειγματοληπτική βάνα (40 cm) και εισέρχεται στον αντιδραστήρα από τη δειγματοληπτική βάνα που βρίσκεται στον πυθμένα του. Οι διαφορετικές βάνες καθ' ύψος του αντιδραστήρα επιτρέπουν τη μελέτη της απόδοσης της απομάκρυνσης διαλυτού COD καθώς και την αποτύπωση των ολικών στερεών της βιομάζας καθ' ύψος του αντιδραστήρα.



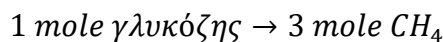
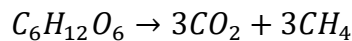
Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα UASB (Χατζημιτσή, 2021).

Επιπλέον, για την κατασκευή του διαχωριστή, του εκτροπέα και του υπερχειλιστή χρησιμοποιήθηκε Plexiglas. Η διάμετρος του διαχωριστή είναι 13.05 cm και το συνολικό ύψος του 23.44 cm. Η απόληξη του διαχωριστή είναι συνδεδεμένη με μια κωνική φιάλη 5 L, η οποία λειτουργεί ως παγίδα (hydraulic seal). Η τοποθέτηση της παγίδας εξασφαλίζει επαρκή πίεση εντός του διαχωριστή για τη συλλογή του μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, όταν ο διαχωριστής είναι βυθισμένος θα πρέπει κατάντη να τοποθετείται παγίδα, ώστε το σύστημα συλλογής του βιοαερίου να βρίσκεται υπό πίεση και να μην καλύπτεται εξ'

ολοκλήρου με υγρό. Το ύψος τόσο εντός της παγίδας, όσο και εντός του αντιδραστήρα, πρέπει να είναι ίσο, ώστε η πίεση που θα ασκείται στο διαχωριστή να είναι ίση με $P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_h$ (Technologien & Wirtschaftsberatung, 2001). Επιπλέον, στο εσωτερικό της παγίδας τοποθετείται διάλυμα 1-3 M NaOH, με σκοπό την ταυτόχρονη απομάκρυνση του H_2S και του CO_2 από το βιοαέριο.

Η μέτρηση του όγκου του μεθανίου που παράγεται από τον αντιδραστήρα γίνεται με τη συσκευή Ritter MILLIGASCOUNTER MGC-1. Το συλλεγόμενο αέριο εισέρχεται εντός της συσκευής μέσω ενός τριχοειδούς σωλήνα. Η προαναφερθείσα συσκευή αποτελείται από 2 κυψελίδες χωρητικότητας 3 mL, οι οποίες είναι πληρωμένες με HCl 0.5 M. Οι κυψελίδες γεμίζουν εναλλακτικά και όταν η μία πληρωθεί προκαλείται μια απότομη ανατροπή και η δεύτερη αρχίζει να γεμίζει, ενώ η πρώτη αδειάζει. Επομένως, η μέτρηση του όγκου του μεθανίου πραγματοποιείται σε διακριτά στάδια, καταγράφοντας 3 mL σε κάθε αλλαγή. Τέλος, η μέτρηση του ποσοστού του παραγόμενου μεθανίου πραγματοποιείται εφαρμόζοντας κατάλληλη δειγματοληπτική σακούλα για τη συλλογή του αερίου στην έξοδο της συσκευής Ritter MILLIGASCOUNTER MGC-1 και χρησιμοποιώντας φορητό πολυπαραμετρικό αναλυτή αερίων (CH_4 , CO_2 & H_2S) (GASDATA, GFM 406).

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ο τρόπος υπολογισμού της θεωρητικής παραγωγής μεθανίου ανά g COD που απομακρύνονται από τον αναερόβιο αντιδραστήρα.



Εφαρμόζοντας τον νόμο των ιδανικών αερίων, υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας ($0^\circ C$) και πίεσης (1 atm), υπολογίζεται ο όγκος του μεθανίου που παράγεται ανά g COD που απομακρύνεται:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$V = 3 \text{ moles} \cdot 0.08206(\text{atm} \cdot \text{L}/\text{moles} \cdot \text{K}) \cdot 273\text{K} = 67.2 \text{ L}$$

Όπου,

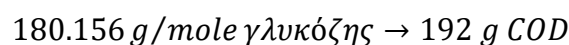
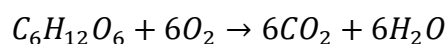
P: ατμοσφαιρική πίεση (1 atm),

V: όγκος αερίου (L),

n: αριθμός moles,

R: παγκόσμια σταθερά αερίων (0.08206 atm L/mole K) και

T: θερμοκρασία (273 K)



Άρα, 1 g COD είναι ίσο με $67.2/192=0.35 \text{ L } CH_4$.

Με τον ίδιο τρόπο, εφαρμόζοντας τον νόμο των ιδανικών αερίων στους 20°C, δηλαδή για τη θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα, προκύπτει ότι **από την απομάκρυνση 1 g COD παράγονται 0.37 L CH₄**.

3.2.1. Χαρακτηριστικά των συνθετικών λυμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της προ-συμπύκνωσης των λυμάτων, για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά αστικά λύματα που προσομοίωναν την έξοδο του συστήματος Φ.Ω.. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της παρούσας διπλωματικής εργασίας εφαρμόστηκαν εισερχόμενες συγκεντρώσεις COD, οι οποίες διακυμάνθηκαν από 1000 έως 2000 mgCOD/L και διέφεραν σε κάθε λειτουργική φάση.

Για την ελαχιστοποίηση του χρόνου προετοιμασίας αλλά και του όγκου των συνθετικών λυμάτων, επιλέχθηκε η παρασκευή ενός πυκνού διαλύματος (10 L). Τα συστατικά των συνθετικών λυμάτων είναι: Γλυκόζη ((D+)-Glucose, C₆H₁₂O₆H₂O), Ουρία (Urea, CO(NH₂)₂), Θεικό Αμμώνιο (Ammonium Sulfate, (NH₄)₂SO₄), Χλωριούχο Αμμώνιο (Ammonium Chloride, NH₄Cl) και Δισόξινο Φωσφορικό Κάλιο (Potassium Dihydrogen Phosphate, KH₂PO₄). Οι συγκεντρώσεις των παραπάνω συστατικών αναφέρονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις των επιμέρους συστατικών για την παρασκευή των συνθετικών αστικών λυμάτων.

Συστατικό	Χημικός τύπος	Συγκέντρωση (mg/L)
(D+)-Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ H ₂ O	1000-2000
Urea	CO(NH ₂) ₂	50
Ammonium Sulfate	(NH ₄) ₂ SO ₄	50
Ammonium Chloride	NH ₄ Cl	50
Potassium Dihydrogen Phosphate	KH ₂ PO ₄	30

Στα αστικά λύματα περιέχονται ιχνοστοιχεία, τα οποία είναι απαραίτητα για τη σύνθεση των μικροοργανισμών, όπως κάλιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο, σίδηρος κ.λπ. Τα ιχνοστοιχεία που προστίθενται στο διάλυμα για την παρασκευή των συνθετικών αστικών λυμάτων είναι τα εξής: Τρισθενής Χλωριούχος Σίδηρος Εξαένυδρος (Iron(III) Chloride Hexahydrate, FeCl₃.6H₂O), Βορικό Οξύ (Boric Acid, H₃BO₃), Θεικός Χαλκός Πενταένυδρος (Copper Sulfate Pentahydrate, CuSO₄.5H₂O), Τετραένυδρο Χλωριούχο Μαγγάνιο(II) (Manganese (II) Chloride Tetrahydrate, MnCl₂.4H₂O), Θεικός Ψευδάργυρος Επταένυδρος (Zinc Sulfate Heptahydrate, ZnSO₄.7H₂O), Διένυδρο Χλωριούχο Ασβέστιο, (Calcium Chloride Dihydrate, CaCl₂.2H₂O) και Θεικό Μαγνήσιο Επταένυδρο (Magnesium Sulfate Heptahydrate, MgSO₄.7H₂O). Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, όπως αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα, είναι σχεδόν

αμελητέες. Καθώς, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων είναι πολύ μικρές, ο προσδιορισμός της μάζας τους στον ζυγό ακριβείας είναι σχεδόν αδύνατος κι έτσι παρασκευάζονται πυκνά διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης σε περιέκτες χωρητικότητας 1 L. Τα διαλύματα που περιέχουν τα ιχνοστοιχεία αποθηκεύονται στο ψυγείο έως ότου προστεθούν στο πυκνό διάλυμα των συνθετικών αστικών λυμάτων των 10 L.

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων που προστέθηκαν για την παραγωγή των συνθετικών αστικών λυμάτων.

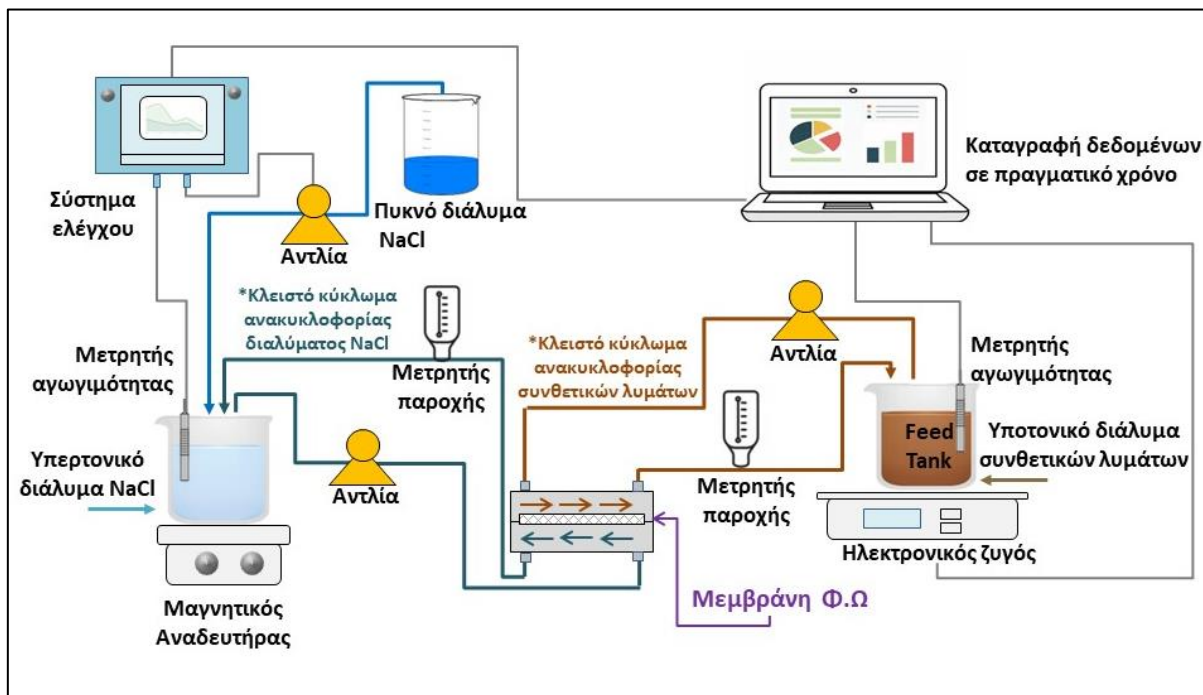
Συστατικό	Χημικός τύπος	Συγκέντρωση (mg/L)
Iron(III) Chloride Hexahydrate	FeCl ₃ .6H ₂ O	0.005
Boric Acid	H ₃ BO ₃	0.005
Copper Sulfate Pentahydrate	CuSO ₄ .5H ₂ O	0.0008
Manganese (II) Chloride Tetrahydrate	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.0006
Zinc Sulfate Heptahydrate	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.008
Calcium Chloride Dihydrate	CaCl ₂ .2H ₂ O	0.01
Magnesium Sulfate Heptahydrate	MgSO ₄ .7H ₂ O	0.02

3.2.2. Σύστημα προ-συμπύκνωσης των λυμάτων με Φυσική Ώσμωση

Στο υποκεφάλαιο αυτό, δίνονται ορισμένα στοιχεία του συστήματος φυσικής ώσμωσης (Φ.Ω.) που λειτουργεί στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ αλλά και τα αποτελέσματα της απόδοσης του, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να προσομοιωθούν τα συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Στο Σχήμα 3.2 που ακολουθεί απεικονίζεται η συνολική διάταξη του συστήματος Φυσικής Ώσμωσης (Φ.Ω.). Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα της Φ.Ω. (Sterlitech,CF042SS-FO) αποτελείται από 2 συμμετρικά κανάλια με συνολική επιφάνεια μεμβράνης ίση με 42 cm². Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται στο σύστημα Φ.Ω είναι τύπου τριοξικής κυτταρίνης (cellulose TriAcetate membrane –CTA, FTS H2O™). Η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης είναι προσανατολισμένη προκειμένου να έρχεται σε επαφή με το διάλυμα τροφοδοσίας (συνθετικά αστικά λύματα). Το σύστημα λειτουργεί με σταθερό ρυθμό ροής ίσο με 1.2 L/min, ενώ, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2, η ροή διατηρείται σταθερή με τη χρήση δύο παροχόμετρων. Επιπλέον, το σύστημα Φ.Ω. διαθέτει έναν ηλεκτρονικό ζυγό, μέσω του οποίου καταγράφονται συνεχόμενα οι αλλαγές του βάρους των συνθετικών λυμάτων και είναι συνδεδεμένος με υπολογιστή, προκειμένου να λαμβάνονται συνεχώς διαδικτυακά τα δεδομένα. Στη συνέχεια, τα δεδομένα του βάρους χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό

της ροής διήθησης του νερού (waterflux, J_w) αλλά και του βαθμού συμπύκνωσης των συνθετικών λυμάτων (Wastewater concentration factor, WCF). Επιπλέον, το σύστημα διαθέτει 2 μετρητές αγωγιμότητας που τοποθετούνται τόσο στο διάλυμα τροφοδοσίας, όσο και στο υπερτονικό διάλυμα. Η ωσμωτική πίεση του τελευταίου διατηρείται σταθερή με την εφαρμογή συστήματος ελέγχου (SC1000, Hach). Συγκεκριμένα, η λειτουργία μιας περισταλτικής αντλίας ενεργοποιείται για την προσθήκη πυκνού διαλύματος NaCl, όταν η αγωγιμότητα του υπερτονικού διαλύματος μεταβληθεί κατά 1 mS/cm. Τα συνθετικά λύματα και το υπερτονικό διάλυμα ανακυκλοφορούνται συνεχώς με τη χρήση δύο αντλιών (Masterflex, Cole-Parmer 75211-5), ενώ ο αρχικός όγκος και των δύο διαλυμάτων είναι ίσος με 1 L.



Σχήμα 3.2: Διάταξη συστήματος προ-συμπύκνωσης με Φ.Ω. εργαστηριακής κλίμακας.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προ-συμπύκνωσης με τη χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl ως υπερτονικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.3) δίνονται οι μέσοι όροι των τιμών που προέκυψαν μετά τη διεξαγωγή τουλάχιστον τριών επαναλήψεων για κάθε κύκλο συμπύκνωσης.

Επιπλέον, στην παρακάτω σχέση δίνεται ο τρόπος υπολογισμού της ωσμωτικής πίεσης (Π), της ροής διήθησης του νερού (J_w) και του συντελεστή συμπύκνωσης των συνθετικών λυμάτων (WCF).

Ωσμωτική Πίεση (Π)

$$\Pi = i * M * R * T \text{ (bar)}$$

Όπου,

Π: ωσμωτική πίεση (atm)

M: γραμμομοριακή συγκέντρωση (mol/L)

R: παγκόσμια σταθερά αερίων = 0,082 L*atm/mol*K ή 8,314 J*mol/K*T

T: η απόλυτη θερμοκρασία (K)

i= συντελεστής Van't Hoff

Ροή διήθησης νερού (J_w)

$$j_w = \frac{V_o - V_i}{A_m * \Delta_t}$$

Όπου,

J_w : ροή διήθησης νερού (L/m²*h)

V_o : ο όγκος του διαλύματος των συνθετικών λυμάτων για t=0 (L)

V_i : ο όγκος του διαλύματος των συνθετικών λυμάτων για $\Delta t=i$ min (L)

A_m : η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης = 42 cm²

Δt =χρονική διάρκεια (h)

Συντελεστής συμπύκνωσης (WCF)

$$WCF = \frac{V_o}{V_i}$$

WCF: συντελεστής συμπύκνωσης

V_o : όγκος του διαλύματος των συνθετικών λυμάτων για t=0 (L)

V_i : όγκος του διαλύματος των συνθετικών λυμάτων για $\Delta t=i$ min (L)

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα πειράματος προ - συμπύκνωσης με την εφαρμογή του συστήματος Φ.Ω.. Μέσοι όροι της συγκέντρωσης NaCl (M) στο υπερτονικό διάλυμα, της ωσμωτικής πίεσης του υπερτονικού διαλύματος (Π), της ροής διήθησης νερού (J_w , LMH), της συγκέντρωσης COD (mg/L) στην έναρξη και τη λήξη κάθε κύκλου συμπύκνωσης, της συγκέντρωσης NaCl (g/L) στα συνθετικά λύματα και του συντελεστή συμπύκνωσης συνθετικών λυμάτων.

Χρόνος (h)	Υπερτονικό διάλυμα, Συγκέντρωση NaCl (M)	Π (bar)	J_w (L/m ² -h)	COD (mg/L)	NaCl (g/L)	Συντελεστής Συμπύκνωσης
0	1,22	60,05±0,65	-	703±23	-	-
12			7,35±0,11	911±21	0,3±0,1	1,78 ± 0,04
0	2,70	136,36±0,26	-	700±19	-	-
12			9,04±0,35	1536±64,6	1,2±0,5	3,68 ± 0,14
0	3,00	149,64±2,57	-	740,3±31.65	-	-
12			13,56±0,38	1960±228	2,19	4,43 ± 0,64

Τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα (Πίνακας 3.3), χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαμορφωθούν οι φάσεις λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB, οι οποίες παρουσιάζονται στην υποενότητα 3.2.4.

3.2.3. Περιγραφή λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB

Ο αντιδραστήρας UASB τέθηκε πρώτη φορά σε λειτουργία στις 13/10/2020 με τη χρήση 4 L χωνεμένης ιλύος από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας και 4 L αναερόβιας ιλύος από μια εργαστηριακή μονάδα τύπου UASB, η οποία τροφοδοτούνταν με την προαναφερθείσα σύνθεση λυμάτων. Από την έναρξη λειτουργίας του αντιδραστήρα και για 250 ημέρες το σύστημα λειτουργούσε υπό διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους στο πλαίσιο άλλης μεταπτυχιακής εργασίας (Χατζημιτσή, 2021).

Έπειτα, έλαβε χώρα η παρούσα διπλωματικής εργασίας, στο πλαίσιο της οποίας πραγματοποιήθηκε πειραματική διερεύνηση με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της προ-συμπύκνωσης των συνθετικών λυμάτων στην αναερόβια διεργασία. Το χρονικό διάστημα διάρκειας της παρούσας εργασίας, κατά το οποίο γινόταν η μεταβολή των συνθηκών λειτουργίας και εξάχθηκαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο ακόλουθο κεφάλαιο, είναι ίσο με 332 ημέρες.

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν καθημερινά με συνθετικά αστικά λύματα, η σύνθεση των οποίων αναφέρεται στην προηγούμενη ενότητα. Η ρύθμιση του pH στα εισερχόμενα λύματα επιτεύχθηκε με την προσθήκη αλκαλικότητας. Με στόχο τον έλεγχο των λειτουργικών συνθηκών, η καταγραφή των τιμών του pH και της θερμοκρασίας γινόταν καθημερινά, τόσο στα εισερχόμενα στον αντιδραστήρα λύματα, όσο και στην εκροή του συστήματος. Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD, της ολικής μερικής και ενδιάμεσης αλκαλικότητας, των VFAs, των SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ στην είσοδο και έξοδο του συστήματος

πραγματοποιούνταν 2 φορές την εβδομάδα, ενώ τα θρεπτικά ($\text{NH}_4\text{-N}$ και $\text{PO}_4^{3\text{-}}\text{-P}$) προσδιορίζονταν 1 φορά την εβδομάδα. Επίσης, περίπου 1 φορά τον μήνα πραγματοποιούνταν οι ίδιες αναλύσεις και στην ιλύ, με επιπρόσθετες τις μετρήσεις TS/VS.

3.2.4. Φάσεις λειτουργίας συστήματος

Η διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB, στο πλαίσιο της παρούσας, ήταν 332 ημέρες και χωρίζεται σε 5 φάσεις λειτουργίας, οι οποίες διακρίνονται βάσει των μεταβολών στις λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η επίδραση διαφορετικών τιμών συγκέντρωσης οργανικού φορτίου στην είσοδο αλλά και διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριούχου νατρίου (NaCl) στην απόδοση του συστήματος.

Οι φάσεις λειτουργίας στις οποίες τέθηκε το σύστημα είναι οι ακόλουθες:

- 1^η φάση λειτουργίας: Η πρώτη φάση λειτουργίας διήρκησε από 24/06/2021 έως 26/09/2021 (95 ημέρες). Στόχος της παρούσας λειτουργικής φάσης ήταν η διερεύνηση της λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος υπό την εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD 1.5 ± 0.04 g/L. Η συγκέντρωση αυτή επιλέχθηκε, καθώς προσομοίωνε τη συμπυκνωμένη έξοδο του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία NaCl 2.7 M ως υπερτονικό διάλυμα (Πίνακας 3.4). Πιο συγκεκριμένα, στόχος της παρούσας φάσης ήταν η διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος υπό την εφαρμογή αυξημένης συγκέντρωσης COD (από 1.0 g/L σε 1.5 g/L) στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα, διατηρώντας την οργανική φόρτιση και την ανοδική ταχύτητα σταθερή, σε σύγκριση με πρότερη λειτουργία του συστήματος, η οποία παρουσιάζεται στα αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας της Έλλης Χατζημιτσή (Χατζημιτσή, 2021). Επιπλέον, στην παρούσα φάση λειτουργίας επιλέχθηκε να μην προστεθεί η αντίστοιχη συγκέντρωση NaCl που βρέθηκε στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω., προκειμένου να λειτουργήσει ως μάρτυρας (control) για τις επόμενες φάσεις.

Στη συνέχεια στον Πίνακα 3.4, για λόγους σύγκρισης δίνονται οι βασικές λειτουργικές παράμετροι της 1^{ης} φάσης και οι παράμετροι που περιγράφονται στα αποτελέσματα της τελευταίας φάσης (Χατζημιτσή, 2021), υπό τις οποίες λειτουργούσε ο αναερόβιος αντιδραστήρας UASB μέχρι την έναρξη της παρούσας διπλωματικής.

Πίνακας 3.4: Βασικές λειτουργικές παράμετροι πριν την έναρξη της παρούσας διπλωματικής και κατά την 1^η λειτουργική φάση.

Λειτουργία αντιδραστήρα πριν την έναρξη της παρούσας διπλωματικής		1 ^η λειτουργική φάση	
Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
COD _{in} (mg/L)	1,0 ± 0,04	COD _{in} (mg/L)	1,5 ± 0,04
OLR (g COD/L-d)	1,24 ± 0,04	OLR (g COD/L-d)	1,26 ± 0,03
HRT (h)	20,5	HRT (h)	28,8
ανακυκλοφορία	7	ανακυκλοφορία	10
V _{up} (m/h)	0,34	V _{up} (m/h)	0,34

- 2^η φάση λειτουργίας:** Η χρονική διάρκεια της δεύτερης φάσης λειτουργίας ήταν από 27/09/2021 έως 10/12/2021 (75 ημέρες). Στόχος της παρούσας φάσης ήταν η διερεύνηση της λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος υπό την εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD 2.0±0.04 g/L. Όπως και στην 1^η φάση λειτουργίας, η συγκέντρωση αυτή επιλέχθηκε διότι προσομοίωνε τη συμπυκνωμένη έξοδο του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία NaCl 3 M ως υπερτονικό διάλυμα (Πίνακας 3.5). Από τον Πίνακα 3.5, όπου παρουσιάζονται οι λειτουργικές παράμετροι της 2^η φάσης, γίνεται αντιληπτό ότι όπως και στην 1^η φάση λειτουργίας, η παράμετρος της οργανικής φόρτισης παρέμεινε στα ίδια επίπεδα, ρυθμίζοντας την εισερχόμενη συγκέντρωση οργανικού φορτίου από 1.5 σε 2.0 g/L. Αντίστοιχα, η ανοδική ταχύτητα του συστήματος παρέμεινε σταθερή προσαρμόζοντας της ταχύτητα ανακυκλοφορίας ίση με 7Q. Τέλος, όπως και στην 1^η φάση λειτουργίας, επιλέχθηκε να μην προστεθεί η αντίστοιχη συγκέντρωση NaCl που βρέθηκε στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω., προκειμένου η 2^η φάση λειτουργίας να λειτουργήσει ως μάρτυρας (control) για τις επόμενες φάσεις.

Πίνακας 3.5: Βασικές λειτουργικές παράμετροι κατά την 1^η λειτουργική φάση και την 2^η λειτουργική φάση.

1 ^η λειτουργική φάση		2 ^η λειτουργική φάση	
Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
COD _{in} (mg/L)	1,5 ± 0,04	COD _{in} (mg/L)	2,0 ± 0,04
OLR (g COD/L-d)	1,26 ± 0,03	OLR (g COD/L-d)	1,18 ± 0,04
HRT (h)	28,8	HRT (h)	41,7
ανακυκλοφορία	10	ανακυκλοφορία	15
V _{up} (m/h)	0,34	V _{up} (m/h)	0,34

- 3^η φάση λειτουργίας: Η τρίτη φάση λειτουργίας είχε διάρκεια από 11/12/2021 έως 27/01/2022 (48 ημέρες). Στόχος της παρούσας λειτουργικής φάσης ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας αλατότητας που απαντάται στην έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης, η οποία ενδέχεται να επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις στη δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Συνεπώς, κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, εφαρμόστηκαν στον αντιδραστήρα ακριβώς ίδιες συνθήκες λειτουργίας με αυτές, που επικρατούσαν πριν την έναρξη της παρούσας διπλωματικής (Χατζημιση, 2021) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Ωστόσο, στα εισερχόμενα λύματα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα NaCl (Πίνακας 3.6), προκειμένου να προσομοιώνεται η έξοδος του συστήματος προ-συμπύκνωσης υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl 1.2 M.

Πίνακας 3.6: Βασικές λειτουργικές παράμετροι πριν την έναρξη της παρούσας διπλωματικής και κατά την 3^η λειτουργική φάση.

Λειτουργία αντιδραστήρα πριν την έναρξη της παρούσας διπλωματικής		3 ^η λειτουργική φάση	
Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
CODin (g/L)	1,0 ± 0,04	CODin (g/L)	1,0 ± 0,04
OLR (g COD/L-d)	1,24 ± 0,04	OLR (g COD/L-d)	1,14 ± 0,05
HRT (h)	20,5	HRT (h)	20,5
ανακυκλοφορία	7	ανακυκλοφορία	7
Vup	0,34	Vup	0,34
NaCl (g/L)	-	NaCl (g/L)	0,3

- 4^η φάση λειτουργίας: Η τέταρτη φάση λειτουργίας διήρκησε από 28/01/2022 έως 16/03/2022 (48 ημέρες). Ο στόχος της παρούσας λειτουργικής φάσης ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας αλατότητας που απαντάται στην έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης και γι' αυτό προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα NaCl (Πίνακας 3.7) στα εισερχόμενα λύματα. Η ποσότητα NaCl επιλέχθηκε για την προσομοίωση της εξόδου του συστήματος προ-συμπύκνωσης υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl 2.7 M. Οι συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόστηκαν στην παρούσα φάση είναι όμοιες με αυτές της 1^{ης} λειτουργικής φάσης, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7.

Πίνακας 3.7: Βασικές λειτουργικές παράμετροι κατά την 1^η και την 4^η λειτουργική φάση.

1 ^η λειτουργική φάση		4 ^η λειτουργική φάση	
Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
COD _{in} (g/L)	1,5 ± 0,04	COD _{in} (g/L)	1,5 ± 0,05
OLR (g COD/L-d)	1,26 ± 0,03	OLR (g COD/L-d)	1,29 ± 0,05
HRT (h)	28,8	HRT (h)	28,8
ανακυκλοφορία	10	ανακυκλοφορία	10
V _{up}	0,34	V _{up}	0,34
NaCl (g/L)	-	NaCl (g/L)	1,2

- 5^η φάση λειτουργίας: Η διάρκεια της πέμπτης και τελευταίας φάσης λειτουργίας ήταν από 17/03/2022 έως 22/05/2022 (66 ημέρες). Στόχος της 5^{ης} λειτουργικής φάσης ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας αλατότητας που απαντάται στην έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl 3.0 M. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, εφαρμόστηκαν στον αντιδραστήρα ακριβώς ίδιες συνθήκες λειτουργίας με αυτές της 2^{ης} λειτουργικής φάσης και στα εισερχόμενα λύματα έγινε προσθήκη κατάλληλης ποσότητας NaCl για την προσομοίωση της εξόδου του συστήματος προ-συμπύκνωσης. Οι βασικές λειτουργικές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8: Βασικές λειτουργικές παράμετροι κατά την 2^η και την 5^η λειτουργική φάση.

2 ^η λειτουργική φάση		5 ^η λειτουργική φάση	
Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
COD _{in} (g/L)	2,0 ± 0,04	COD _{in} (g/L)	2,0 ± 0,04
OLR (g COD/L-d)	1,18 ± 0,04	OLR (g COD/L-d)	1,19 ± 0,03
HRT (h)	41,7	HRT (h)	41,7
ανακυκλοφορία	15	ανακυκλοφορία	15
V _{up}	0,34	V _{up}	0,34
NaCl (g/L)	-	NaCl (g/L)	2,0

3.3. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων

3.3.1. Προσδιορισμός στερεών (TS/VS & TSS/VSS)

Για τον προσδιορισμό των διαφόρων κλασμάτων στερεών στα δείγματα ακολουθήθηκε η μέθοδος APHA 2540 D & E του Standard Methods for the Examination of Water and

Wastewater, 22nd Edition, 2012. Η διαδικασία των μετρήσεων περιλαμβάνει στάδια διαχωρισμού με διήθηση, εξάτμιση, καύση και ζύγιση. Για την επίτευξη των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν: πορσελάνινες κάψες, φίλτρα GF/F της Whatman με μέγεθος πόρων 1.2 μm, φούρνος ξήρανσης (103°C), φούρνος καύσης (550°C), ξηραντήρας για την προφύλαξη από την υγρασία και αναλυτικός ζυγός ακριβείας. Πριν από την έναρξη των μετρήσεων, οι πορσελάνινες κάψες και τα φίλτρα GF/F της Whatman με μέγεθος πόρων 1.2 μm τοποθετούνταν σε φούρνο θερμοκρασίας 550°C για περίπου 20 min, με σκοπό την απομάκρυνση πιθανής υγρασίας. Στην συνέχεια, αφού πρώτα είχαν παραμείνει στον ξηραντήρα για τουλάχιστον 10 min έως 15 min, ζυγίζονταν και καταγραφόταν το βάρος της κάψας και του φίλτρου.

Προσδιορισμός ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών

Μετά την καταγραφή του καθαρού βάρους της κάψας, γινόταν η προσθήκη κατάλληλου όγκου δείγματος (15 - 50 mL), ανάλογα με το δείγμα. Η κάψα και το δείγμα μεταφέρονταν στον φούρνο ξήρανσης στους 103°C για 24 h. Έπειτα από 24 h, η κάψα τοποθετούνταν στον ξηραντήρα για 10 - 15 min για να κρυώσει και στη συνέχεια, καταγραφόταν το νέο βάρος της κάψας με τη χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση της μέτρησης των ολικών στερεών, η κάψα τοποθετούνταν στον φούρνο των 550°C για 30 - 40 min και ύστερα, στον ξηραντήρα για να κρυώσει με σκοπό να καταγραφεί το νέο βάρος της.

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

Αρχικά, καταγραφόταν το καθαρό βάρος του προξηραμένου φίλτρου, τοποθετούνταν σε συσκευή διήθησης, όπου πραγματοποιούνταν η διήθηση δείγματος γνωστού όγκου. Στη συνέχεια, το φίλτρο μεταφερόταν στον φούρνο ξήρανσης στους 103°C για 1 h. Μετά το πέρας της 1 h, το φίλτρο τοποθετούνταν στον ξηραντήρα για 10 min για να κρυώσει και καταγραφόταν το νέο βάρος του φίλτρου με τη χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας. Μετά το πέρας της μέτρησης των ολικών αιωρούμενων στερεών, το φίλτρο τοποθετούνταν στο φούρνο των 550°C για 15 - 20 min. Όπως και με τα ολικά αιωρούμενα στερεά μετά τον φούρνο, το φίλτρο τοποθετούνταν στον ξηραντήρα για να κρυώσει και στη συνέχεια, καταγραφόταν το νέο βάρος του.

Οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων πραγματοποιούνταν με τις εξισώσεις που ακολουθούν:

- Για τα ολικά και πτητικά στερεά:

$$TS = (M_2 - M_1) \cdot 10^6 / V$$

όπου:

M₁: μάζα κάψας (g)

M₂: μάζα κάψας μετά την ξήρανση στους 103°C (g)

V: όγκος δείγματος (mL)

$$VS = (M_2 - M_3) \cdot 10^6 / V$$

όπου:

M₂: μάζα κάψας μετά την ξήρανση στους 103°C (g)

M₃: μάζα κάψας μετά τους 550°C (g)

V: όγκος δείγματος (mL)

➤ Για τα ολικά αιωρούμενα και πτητικά στερεά:

$$TSS = (M_2 - M_1) \cdot 10^6 / V$$

όπου:

M₁: μάζα καθαρού φίλτρου (g)

M₂: μάζα φίλτρου μετά τη διήθηση και την ξήρανση στους κάψας μετά την ξήρανση στους 103°C (g)

V: όγκος δείγματος που διηθήθηκε (mL)

$$VSS = (M_2 - M_3) \cdot 10^6 / V$$

όπου:

M₂: μάζα φίλτρου μετά τη διήθηση και την ξήρανση στους κάψας μετά την ξήρανση στους 103°C (g)

M₃: μάζα φίλτρου μετά τους 550°C (g)

V: όγκος δείγματος που διηθήθηκε (mL)

3.3.2. Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού COD

Το COD περιγράφεται ως το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο για την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ενώσεων ενός δείγματος. Μέσω της μέτρησής του δύναται να προσδιοριστεί το οργανικό φορτίο των λυμάτων είτε αυτό είναι βιοαποικοδομήσιμο είτε όχι. Η μέθοδος βασίζεται στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O, NH₄⁺¹, PO₄⁻³, SO₄⁻³ και του διχρωμικού ανιόντος (Cr⁺⁶) σε χρωμικό (Cr⁺³). Για την πραγματοποίηση της διεργασίας απαιτείται όξινο περιβάλλον με προσθήκη 50% H₂SO₄, παρουσία καταλύτη Ag₂SO₄ καθώς και χώνευση σε θερμοκρασία 150°C για 2 ώρες.

Για τις αναλύσεις COD χρησιμοποιήθηκαν:

- Έτοιμα αντιδραστήρια COD της εταιρείας HACH με εύρος τιμών 15-150 mg/L και 150-1000 mg/L
- Συσκευή χώνευσης της εταιρείας HACH
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας HACH
- Συσκευή διήθησης για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD
- Μembrάνες Whatman με μέγεθος πόρων 0.45 μm για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD

Η διαδικασία σύμφωνα με τη μέθοδο APHA 5220 D:2012 περιλαμβάνει την τοποθέτηση 2 mL δείγματος στα φιαλίδια με τα έτοιμα αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του ολικού

COD και 2 mL διηθημένου από μεμβράνη (0.45 μm) δείγματος για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD. Στη συνέχεια, αφού ανακινηθούν τα φιαλίδια τοποθετούνται σε συσκευή χώνευσης για 2 ώρες στους 150°C. Τέλος, αφού ολοκληρωθεί η χώνευση και τα φιαλίδια αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος τοποθετούνται σε φασματοφωτόμετρο, το οποίο αποδίδει τις συγκεντρώσεις COD κάθε δείγματος σε mg/L.

3.3.3. Προσδιορισμός pH και θερμοκρασίας

Ιδιαίτερα σημαντική μέτρηση για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας του συστήματος σε καθημερινή βάση είναι η μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας, τόσο των εισερχόμενων όσο και των εξερχόμενων λυμάτων. Ο προσδιορισμός των δύο αυτών παραμέτρων γίνεται με τη χρήση του φορητού pHμέτρου τύπου 315i της εταιρείας WTW, τοποθετώντας το ηλεκτρόδιο του εντός του δοχείου στο οποίο γίνεται η συλλογή του δείγματος. Η μέτρηση δίνει ορθά αποτελέσματα όταν το υγρό βρίσκεται υπό ανάδευση.

3.3.4. Προσδιορισμός αλκαλικότητας

Η μέτρηση της αλκαλικότητας στηρίχθηκε στη μέθοδο 2320 B 'Titration Method' του "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1999". Η αλκαλικότητα ορίζεται ως η ικανότητα ενός υδατικού διαλύματος να εξουδετερώνει τα οξέα. Η μετρούμενη τιμή του pH συνήθως ποικίλει ανάλογα με το τελικό σημείο τιτλοδότησης του pH. Η αλκαλικότητα εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις αρκετών ενώσεων, όπως τα ανθρακικά (Carbonate, CO_3^{2-}), τα όξινα ανθρακικά ιόντα (Bicarbonate, HCO_3^-), τα φωσφορικά, την NH_3 και τα VFAs, τα οποία προσδίδουν ρυθμιστική ικανότητα στο σύστημα. Από αυτά, τα HCO_3^- και τα VFAs είναι οι κύριοι παράγοντες που συμβάλλουν στη ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος της αναερόβιας διεργασίας (Molina et al., 2009). Για να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός της αλκαλικότητας των CO_3^{2-} και των VFAs, η τιτλοδότηση του δείγματος μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο στάδια.

1^ο στάδιο τιτλοδότησης: προσδιορίζεται η μερική αλκαλικότητα (Partial Alkalinity, PA), δηλαδή τη συμβολή των HCO_3^- στην αλκαλικότητα. Υπολογίζεται με τιτλοδότηση μέχρι την τιμή του pH ίση με 5.7.

2^ο στάδιο τιτλοδότησης: προσδιορίζεται η ολική αλκαλικότητα (Total Alkalinity, TA), δηλαδή τη συνολική συμβολή των VFAs και των HCO_3^- στην αλκαλικότητα. Υπολογίζεται με τιτλοδότηση μέχρι την τιμή του pH ίση με 4.5.

Η διαφορά της TA και της PA είναι η αλκαλικότητα από τη συμβολή των VFAs και ορίζεται ως ενδιάμεση αλκαλικότητα (Intermediate Alkalinity, IA). Για την επίτευξη των μετρήσεων χρησιμοποιούταν φορητή συσκευή μέτρησης του pH (pH315i) της εταιρείας WTW, προχοΐδα, ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 50 mL, αναδευτήρας και διάλυμα θειικού οξέος H_2SO_4 0.05N. Αρχικά, γνωστός όγκος δείγματος (20 mL) τοποθετούταν σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL. Στη συνέχεια, το ποτήρι και το δείγμα τοποθετούνταν στον αναδευτήρα με τον

αισθητήρα μέτρησης του pH βυθισμένο στο δείγμα. Τοποθετούταν στην προχοΐδα το διάλυμα του H_2SO_4 και καταγραφόταν ο αρχικός όγκος του διαλύματος που περιείχε η προχοΐδα. Έπειτα, το δείγμα τιτλοδοτούταν έως ότου η τιμή του pH να είναι ίση με 5.7 (μερική αλκαλικότητα) και καταγραφόταν ο όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε. Ύστερα, συνεχιζόταν η τιτλοδότηση του δείγματος έως ότου το pH να φτάσει την τιμή 4.5 (ολική αλκαλικότητα) και καταγραφόταν ο όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε. Οι υπολογισμοί της αλκαλικότητας προσδιορίζονταν ως εξής:

$$PA(mg CaCO_3/L) = (V_A - V_{5.7}) \cdot N \cdot 50000/V_\Delta$$

$$TA(mg CaCO_3/L) = (V_A - V_{4.5}) \cdot N \cdot 50000/V_\Delta$$

Όπου,

PA (mg $CaCO_3/L$): η μερική αλκαλικότητα του δείγματος

TA (mg $CaCO_3/L$): η ολική αλκαλικότητα του δείγματος

V_A (mL): ο αρχικός όγκος του διαλύματος του H_2SO_4 στην προχοΐδα

$V_{5.7}$ (mL): ο όγκος του διαλύματος στην προχοΐδα όταν το pH είναι ίσο με 5.7

$V_{4.5}$ (mL): ο όγκος του διαλύματος στην προχοΐδα όταν το pH είναι ίσο με 4.5

V_Δ (mL): ο όγκος του δείγματος

N: είναι η κανονικότητα του διαλύματος H_2SO_4 και

50000: συντελεστής διόρθωσης.

3.3.5. Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (NH_4-N)

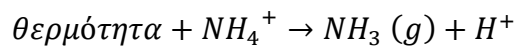
Το άζωτο εμφανίζεται στα ανεπεξέργαστα λύματα συνήθως υπό μορφή αμμωνίας και οργανικού αζώτου. Ο προσδιορισμός των ενώσεων αυτών πραγματοποιήθηκε βάσει της μεθόδου Nessler για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου. Για την υλοποίηση της ανάλυσης ήταν απαραίτητα τα εξής:

- Συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BUCHI 324
- Φιάλες απόσταξης χωρητικότητας 300 mL
- Αυτόματη πιπέτα των 5 mL
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACK DR2800
- Ογκομετρικοί κύλινδροι και κωνικές φιάλες χωρητικότητας 250 mL.

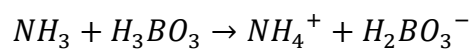
Κατά την απόσταξη χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος 20 g/L,
- διάλυμα NaOH 6N και
- αντιδραστήριο Nessler.

Για την εφαρμογή της μεθόδου, ποσότητα 5-50 mL από το διηθημένο δείγμα τοποθετείται σε κυλινδρική φιάλη στη συσκευή απόσταξης BUCHI. Το δείγμα αποστάζεται σε γυάλινη κωνική φιάλη των 250 mL, η οποία περιέχει 10 mL βορικό οξύ, με τον απαιτούμενο όγκο αποστάγματος να διαφέρει ανάλογα με το δείγμα. Η απόσταξη της αμμωνίας πραγματοποιείται σε αλκαλικές συνθήκες, με τη διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η παραγωγή αέριας αμμωνίας έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ιόντων υδρογόνου, όπως περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Για τη διατήρηση του pH κοντά στο 9.5 προστίθενται 2-3 σταγόνες καυστικού νατρίου NaOH κανονικότητας 6N στην κυλινδρική φιάλη απόσταξης πριν την έναρξη της διαδικασίας. Στη συνέχεια, το βορικό οξύ αντιδρά με την αμμωνία με αποτέλεσμα να παράγεται αμμώνιο:



Όταν συλλεχθεί ποσότητα 150-170 mL, επιβεβαιώνεται ότι έχει ολοκληρωθεί η απόσταξη όλης της ποσότητας της αμμωνίας με τη χρήση 1 σταγόνας Nessler reagent σε 2-3 σταγόνες αποστάγματος, το οποίο συλλέγεται από το σωληνάκι εξόδου της συσκευής. Αν το απόσταγμα που συλλέχθηκε χρωματιστεί (κίτρινο χρώμα) η απόσταξη συνεχίζεται, ενώ σε αντίθετη περίπτωση η διαδικασία διακόπτεται. Στη συνέχεια, 50 mL αποστάγματος μεταφέρονται (ή μικρότερη ποσότητα πραγματοποιώντας αραιώση με απιονισμένο νερό ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση αμμωνίας), σε σφαιρική ογκομετρική φιάλη. Ακολούθως, προστίθενται 2 mL Nessler reagent και το διάλυμα αναδεύεται. Μετά από 10 λεπτά μετράται η απορρόφηση του δείγματος σε μήκος κύματος $\lambda=425\text{nm}$, με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου HACH DR2800. Οι μετρήσεις γίνονται σε κυψελίδες των 10 mL, ενώ αρχικά γίνεται ο μηδενισμός της δέσμης με απιονισμένο νερό. Σε κάθε περίπτωση παρασκευάζεται και ένα “τυφλό” (blank) δείγμα, με μηδενική συγκέντρωση αμμωνίας. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στα δείγματα κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτόμετρου της μορφής:

$$\text{NH}_4 - N_{\text{αρχική}} (\text{mg/L}) = a \cdot \text{Abs}_{\text{δείγματος}} + b$$

Όπου,

$\text{Abs}_{\text{δείγματος}}$: η μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος

Στη συνέχεια, υπολογίζεται η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στα αρχικά δείγματα με τη βοήθεια της σχέσης:

$$\text{NH}_4 - N (\text{mg/L}) = \text{NH}_4 - N_{\text{αρχική}} \cdot \text{αραιώση} \cdot V_{\text{αποστάγματος}} / V_{\text{δείγματος}}$$

Όπου,

$\text{NH}_4\text{-N}$: συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στο αρχικό δείγμα

$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{αρχική}}$: συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στο αραιωμένο δείγμα

3.3.6. Προσδιορισμός ορθοφωσφορικών

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με βάση την πρότυπη μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid του “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012”.

Ο φώσφορος στα αστικά λύματα βρίσκεται είτε σε ανόργανη μορφή, σε ορθοφωσφορικές ρίζες και σε πολυφωσφορικές αλυσίδες, είτε δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ύλες. Ο προσδιορισμός του οργανικού φωσφόρου και των ορθοφωσφορικών απαιτεί πρώτα την υδρόλυσή τους σε ορθοφωσφορικά.

Βάσει της μεθόδου του ασκορβικού οξέος, μείγμα ammonium molybdate και potassium antimonyl-tartrate αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες και παράγουν μια σύμπλοκη ένωση, ammonium phospho-molybdate. Παρουσία ασκορβικού οξέος, το μολυβδένιο που περιέχεται στην ένωση, ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο που δίνει τελικά μια μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Η τελική απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του φωσφόρου που περιέχεται στο εξεταζόμενο δείγμα, για συγκεντρώσεις 0.1 – 1.0 mg P/L.

Κατά το στάδιο της χώνευσης, δείγμα κατάλληλου όγκου και αραιωμένο στα 50 mL, υπόκειται σε βρασμό παρουσία μιας σταγόνας θειικού οξέος κανονικότητας 11N και περίπου 0.4 g ammonium persulfate. Στη συνέχεια, όταν απομείνουν περίπου 10 με 15 mL στη φιάλη, προστίθεται απιονισμένο νερό έως τα 50 mL και μια σταγόνα phenolphthalein. Ακολούθως, προστίθεται ποσότητα NaOH 6N, μέχρι το διάλυμα να πάρει μια ελαφριά ροζ απόχρωση. Τελικά, πραγματοποιείται αραιώση των δειγμάτων στα 100 mL.

Για τον προσδιορισμό των ορθοφωσφορικών, γίνονται κατάλληλες αραιώσεις στα υπό εξέταση δείγματα σε τελικό όγκο 50 mL, προκειμένου η τελική συγκέντρωση PO₄-P να κυμαίνεται στο εύρος 0.1 – 1 mg/L. Στη συνέχεια, προστίθεται στο δείγμα 8 mL από τα ανάμεικτα αντιδραστήρια και μετά το πέρας 10 min, μετρούνται σε μήκος κύματος 890 nm.

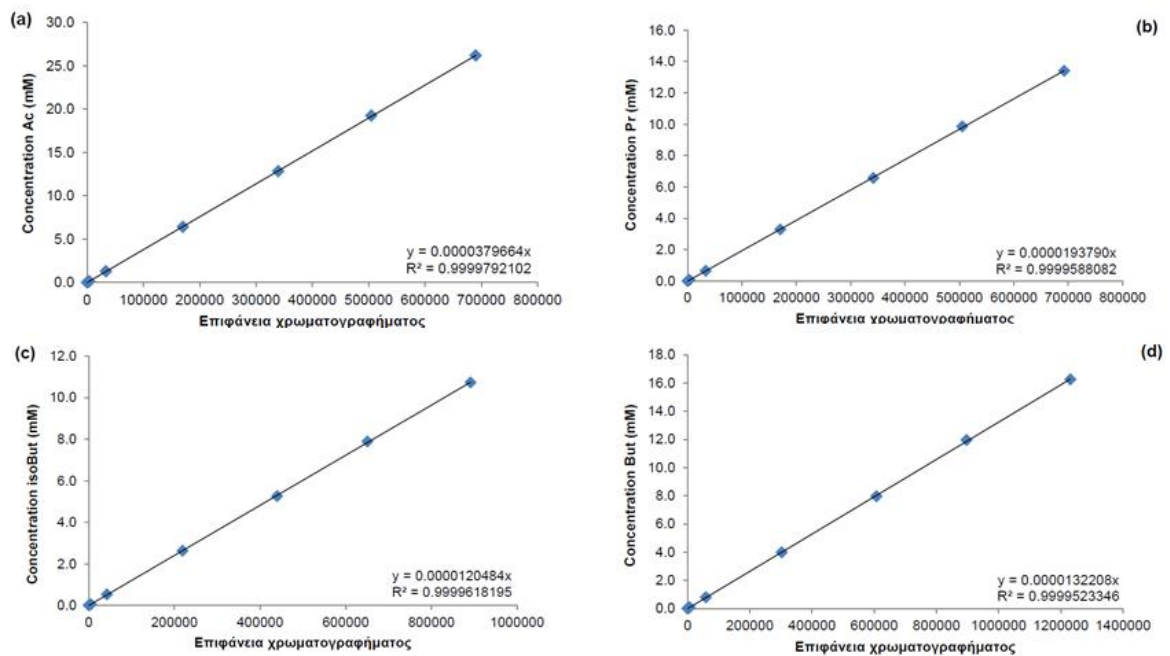
3.3.7. Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs), βουτυρικό (Butyric acid, But), ισοβουτυρικό (iso-Butyric acid, isoBut), προπιονικό (Propionic acid, Pr) και οξικό οξύ (Acetic acid, Ac) αναλύονται με τη χρήση αέριου χρωματογράφου Autosystem XL Perkin Elmer (Gas Chromatography; GC), εξοπλισμένου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Πιο συγκεκριμένα, περίπου 2 mL δείγμα διηθούνται διπλά μέσω μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0.45 μm και αποθηκεύονται στην κατάψυξη στους -20°C, μέχρι να πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα τήκονται και οξινίζονται με την προσθήκη 2% v/v HCl (2N). Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικά δοχεία για να γίνει η έγχυση 0.5 μL στο όργανο, μέσω ενός αυτοματοποιημένου συστήματος δειγματοληψίας (Autosampler XL PerkinElmer). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα (injector) και του ανιχνευτή (detector) φτάνει τους 220°C, ενώ η στήλη (Nukol; 15 m, 0.53 mm; της εταιρείας Supelco) ρυθμίζεται στους

90°C. Οι τυπικοί χρόνοι έκλουσης και ποσότητες πρότυπων διαλυμάτων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3.9: Χρόνοι έκλουσης και ποσότητες πρότυπων διαλυμάτων (Ac: Οξικό οξύ, Pr: Προπιονικό οξύ, isoBut: Ισοβουτυρικό οξύ, But: Βουτυρικό οξύ).

Διαλύματα	1	2	3	4	5	Χρόνος (min)
Ac (mM)	0.065	0.128	6.416	19.25	26.18	2.2
Pr (mM)	0.065	0.657	3.285	6.571	13.40	3.4
IsoBut (mM)	0.052	0.526	5.259	7.888	10.73	3.8
But (mM)	0.079	0.796	3.982	7.964	16.25	5.3



Σχήμα 3.3: Ενδεικτικές πρότυπες καμπύλες α) Οξικό οξύ, β) Προπιονικό οξύ, γ) Ισοβουτυρικό οξύ και δ) Βουτυρικό οξύ.

3.3.8. Προσδιορισμός χλωριόντων (Cl⁻)

Για τις αναλύσεις χλωριόντων (Cl⁻) χρησιμοποιήθηκαν:

- Αντιδραστήριο χλωριόντων της εταιρείας HACH (LCK 311) με εύρος τιμών 1.0 έως 70 mg/L και 70 έως 1000 mg/L Cl⁻
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας HACH
- Συσκευή διήθησης
- Μembrάνες Whatman με μέγεθος πόρων 0.45 μm

Η διαδικασία σύμφωνα με τη μέθοδο HACH περιλαμβάνει την εισαγωγή κατάλληλου όγκου διηθημένου δείγματος εντός του φιαλιδίου. Εάν αναμένεται συγκέντρωση Cl^- μεταξύ 1.0 και 70 mg/L τότε εισάγεται 1.0 mL δείγματος, ενώ αν αναμένεται συγκέντρωση μεταξύ 70 και 1000 mg/L τότε ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι 0.1 mL. Σε περίπτωση που αναμένεται το δείγμα να περιέχει χλωριόντα με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 1000 mg/L πραγματοποιείται κατάλληλη αραιώση με χρήση απιονισμένου νερού.

Στη συνέχεια, το φιαλίδιο ανακινείται με σκοπό την ανάμιξη του διαλύματος που περιέχεται στο αντιδραστήριο με το προστιθέμενο δείγμα. Έπειτα από χρονικό διάστημα 3 λεπτών, τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο το φιαλίδιο blank δείγμα -το οποίο είναι διαθέσιμο σε κάθε συσκευασία αντιδραστηρίων για τον προσδιορισμό των Cl^- και επιλέγεται η κατάλληλη καμπύλη. Τέλος, τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο το φιαλίδιο με το αντιδραστήριο και το δείγμα και αποδίδεται η συγκέντρωση των χλωριόντων (Cl^-) σε mg/L.

3.3.9. Προσδιορισμός θειικών (SO_4^{2-})

Για τις αναλύσεις θειικών ιόντων (SO_4^{2-}) χρησιμοποιήθηκαν:

- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας HACH
- Κυψελίδα 10 mL για την μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο
- Συσκευή διήθησης
- Μεμβράνες Whatman με μέγεθος πόρων 0.45 μm
- Αντιδραστήριο σε μορφή σκόνης (SulfaVer 4)

Η διαδικασία σύμφωνα με τη μέθοδο SulfaVer® 4 turbidimetric της εταιρείας HACH περιλαμβάνει αρχικά, την επιλογή προγράμματος με αριθμό 680 Sulfate στο φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας. Έπειτα, τοποθετείται διηθημένο δείγμα όγκου ίσου με 10 mL εντός της κυψελίδας, το οποίο χρησιμοποιείται ως blank δείγμα για τον μηδενισμό.

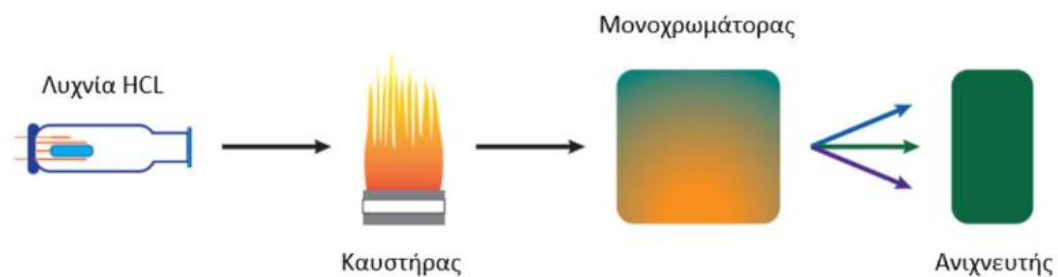
Στη συνέχεια, τοποθετείται αντιδραστήριο με τη μορφή σκόνης (SulfaVer 4) εντός της κυψελίδας και το δείγμα ανακινείται. Μετά το πέρας 5 λεπτών, τοποθετείται η κυψελίδα στο φασματοφωτόμετρο, το οποίο αποδίδει τη συγκέντρωση των θειικών ιόντων (SO_4^{2-}) σε mg/L

3.3.10. Προσδιορισμός νατρίου (Na^+)

Αρχικά, τοποθετείται κατάλληλος όγκος υγρού δείγματος σε κωνική φιάλη. Στη συνέχεια, προστίθενται 5 mL πυκνού HNO_3 και η φιάλη τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα εντός απαγωγού. Με την πραγματοποίηση ήπιου βρασμού, λαμβάνει χώρα η διαδικασία της χώνευσης του δείγματος για λιγότερο από 2 ώρες. Έπειτα, το χωνεμένο δείγμα διηθείται μέσω φίλτρου μεμβράνης 0.45 μm και αραιώνεται σε ογκομετρική φιάλη (ανάλογα με τη

συγκέντρωση Na^+ που περιέχεται στο δείγμα). Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των ιόντων Na^+ χρησιμοποιείται η μέθοδος της φλογοφασματομετρίας.

Η φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της απορροφούμενης ακτινοβολίας από τα άτομα του αναλύτη (στοιχείο του διαλύματος που αναλύεται) κατά την ηλεκτρονική τους μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε διεγερμένη κατάσταση. Η βασική διάταξη της μεθόδου για τον προσδιορισμό του στοιχείου Na^+ περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας (λυχνία HCL), ένα στοιχείο ατομοποίησης του δείγματος (καυστήρας προανάμιξης), μονοχρωμάτορας και ανιχνευτή/ ενισχυτή. Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε φλόγα ακετυλενίου/αέρα.



Σχήμα 3.4: Μέθοδος προσδιορισμού Na^+ .

Η πηγή ακτινοβολίας παράγεται από εξωτερική λυχνία κοίλης καθόδου (HCL) στο εσωτερικό της οποίας υπάρχει καθαρό μονοατομικό αέριο πλήρωσης νέον ή αργό καθώς και κάθοδος του υπό ανάλυση στοιχείου. Παράλληλα, το υγρό δείγμα αναρροφάται στον εκνεφωτή (nebulizer) παρουσίας οξειδωτικού μέσου και παράγεται ένα νέφος σταγονιδίων από τα οποία τα μικρά κατευθύνονται προς την φλόγα, η οποία προκαλεί τη δημιουργία αερίου ατόμων των διαφόρων στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα. Η ένταση της ακτινοβολίας μειώνεται καθώς διέρχεται μέσα από το νέφος ατόμων στην περίπτωση που υπάρχουν άτομα που απορροφούν στο ίδιο μήκος κύματος και προσπίπτει στο μονοχρωμάτορα για την επιλογή του επιθυμητού μήκους κύματος, ενώ τέλος καταλήγει στο ανιχνευτή που μετρά την ένταση της ακτινοβολίας. Η απορρόφηση που μετράται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer. Για την ποσοτικοποίηση των στοιχείων στα δείγματα πραγματοποιείται αρχικά μέτρηση απορροφήσεων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης και δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης.

4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα επεξεργασίας συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών λυμάτων σε αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής, τύπου UASB. Όπως έχει προαναφερθεί, τα συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB, προσομοίωναν την έξοδο ενός συστήματος Φυσικής Ώσμωσης (Φ.Ω.), εργαστηριακής κλίμακας, στο οποίο τα συνθετικά αστικά λύματα συμπυκνώθηκαν με υπερτονικό διάλυμα NaCl (1.2 έως 3.0 M). Συγκεκριμένα, αρχικά διερευνήθηκε η απόδοση του αναερόβιου συστήματος τύπου UASB, υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων οργανικού υλικού που δύναται να επιτευχθούν μέσω του συστήματος προ-επεξεργασίας με Φ.Ω.. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η παρουσία των ανάλογων συγκεντρώσεων χλωριούχου νατρίου που απαντώνται στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω. και ενδέχεται να επηρεάσουν τη μεθανογόνο δραστηριότητα του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB.

Η διάρκεια λειτουργίας του συστήματος ήταν 332 ημέρες και διακρίνεται σε 5 διαφορετικές φάσεις, των οποίων τα βασικά λειτουργικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται ακολούθως:

- **1^η φάση λειτουργίας:** Έλαβε χώρα η διερεύνηση της λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος υπό την εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.5 ± 0.04 g/L, προσομοιώνοντας τη συμπυκνωμένη έξοδο του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 2.7 M. Στόχος της παρούσας φάσης ήταν η διατήρηση σταθερής οργανικής φόρτισης και ανοδικής ταχύτητας (σε σύγκριση με την πρότερη λειτουργία του αντιδραστήρα (Χατζημιτσή, 2021)) μέσω της εφαρμογής αυξημένης συγκέντρωσης COD (από 1.0 g/L σε 1.5 g/L) στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του σταδίου της προ-συμπύκνωσης με Φ.Ω. στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Επιπλέον, η παρούσα φάση λειτούργησε ως μάρτυρας (control), για τις επόμενες φάσεις και επιλέχθηκε να μην προστεθεί η αντίστοιχη συγκέντρωση NaCl που βρέθηκε στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω..
- **2^η φάση λειτουργίας:** Στη 2^η φάση λειτουργίας η εισερχόμενη συγκέντρωση του COD αυξήθηκε στα 2.0 ± 0.04 g/L, προσομοιώνοντας τη συμπυκνωμένη έξοδο του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία NaCl 3 M ως υπερτονικό διάλυμα. Στόχος της παρούσας φάσης ήταν η ρύθμιση της οργανικής φόρτισης και της ανοδικής ταχύτητας με την αύξηση της συγκέντρωσης και την προσαρμογή της ανακυκλοφορίας, αντίστοιχα, με σκοπό να αξιολογηθεί η απόδοση του αναερόβιου αντιδραστήρα υπό την εφαρμογή προ-συμπυκνωμένων λυμάτων. Ομοίως με την 1^η φάση λειτουργίας, στην παρούσα φάση επιλέχθηκε να μην προστεθεί η αντίστοιχη συγκέντρωση NaCl που βρέθηκε στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω., προκειμένου να

λειτουργήσει ως μάρτυρας (control) για τις επόμενες φάσεις, ώστε να συγκριθεί η απόδοση του αντιδραστήρα με τις φάσεις στις οποίες προστίθενται άλατα.

○ **3^η φάση λειτουργίας:**

Στόχος της 3^{ης} λειτουργικής φάσης ήταν η εξέταση της επίδρασης της παρουσίας αλατότητας που απαντάται στην έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης, η οποία ενδέχεται να επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις στη δραστηριότητα των αναερόβιων μικροοργανισμών. Συνεπώς, στην 3^η φάση ο αντιδραστήρας UASB λειτούργησε προσομοιώνοντας την έξοδο του συστήματος Φ.Ω., υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl 1.2 M. Οι λειτουργικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν ίδιες με αυτές που περιγράφονται στη τελευταία περίοδο λειτουργίας προηγούμενης μεταπτυχιακής εργασίας (Χατζημισή, 2021). Η τελευταία διπλωματική εργασία λειτουργεί ως μάρτυρας για την 3^η φάση λειτουργίας της παρούσας διπλωματικής, καθώς στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα NaCl ίση με 0.3 g/L.

○ **4^η φάση λειτουργίας:**

Ο στόχος της 4^{ης} λειτουργικής φάσης ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας αλατότητας που απαντάται στην έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης στη μεθανογόνο δραστηριότητα, όπως και στην 3^η λειτουργική φάση που αναφέρεται ανωτέρω. Επομένως, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα NaCl στα εισερχόμενα λύματα ίση με 1.2 g/L για την επίτευξη της προσομοίωσης της εξόδου του συστήματος προ-συμπύκνωσης υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl 2.7 M. Οι συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόστηκαν στην παρούσα φάση είναι όμοιες με αυτές της 1^{ης} λειτουργικής φάσης (με εισερχόμενη συγκέντρωση COD ίση με 1.5 ± 0.05 g/L), η οποία αποτέλεσε τον μάρτυρα (control).

○ **5^η φάση λειτουργίας:**

Η 5^η και τελευταία λειτουργική φάση έλαβε χώρα με σκοπό την εξέταση της επίδρασης της παρουσίας αλατότητας, προσομοιώνοντας την έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl 3.0 M. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, εφαρμόστηκαν στον αντιδραστήρα ακριβώς ίδιες συνθήκες λειτουργίας με αυτές της 2^{ης} λειτουργικής φάσης (COD_{in} 2.0 ± 0.04 g/L) και στα εισερχόμενα λύματα έγινε προσθήκη κατάλληλης ποσότητας NaCl (2.0 g NaCl/L).

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των 5 διαφορετικών λειτουργικών φάσεων στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB. Επιπλέον, συγκρίνονται τα αποτελέσματα μεταξύ των πέντε φάσεων που εξετάστηκαν.

4.2. Αποτελέσματα 1^{ης} φάσης λειτουργίας

Η πρώτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB διήρκησε από τις 24/06/2021 μέχρι και τις 26/09/2021.

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος στο διάστημα αυτό καθώς και οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις των διαφόρων παραμέτρων που αναλύθηκαν.

Πίνακας 4.1: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 1^η φάση λειτουργίας.

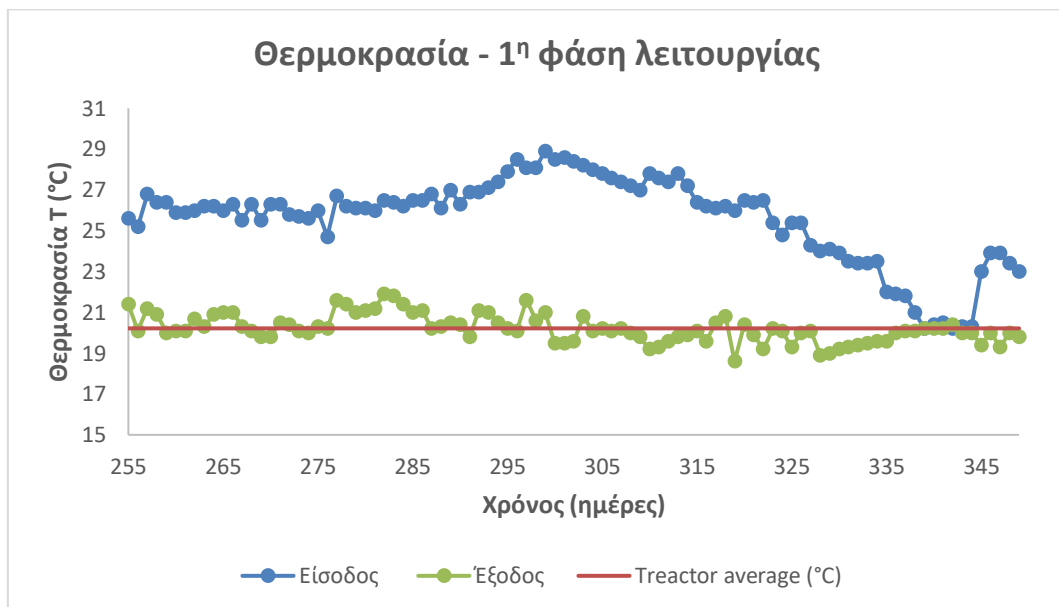
1 ^η φάση λειτουργίας	C = 1.5 g/L
Q (L/d)	16,7
Ανακυκλοφορία	10Q
V _{up} (m/h)	0,34
HRT (h)	28,8
T _{in} (°C)	25,6 ± 2,1
T _{reactor} (°C)	20,2 ± 0,7
pH _{in}	7,7 ± 0,1
pH _{reactor}	7,2 ± 0,1
OLR (g/L/d)	1,26 ± 0,03
COD _{tot,in} (mg/L)	1548,7 ± 45,8
COD _{sol,in} (mg/L)	1513,8 ± 36,2
COD _{tot,out} (mg/L)	251,5 ± 44,2
COD _{sol,out} (mg/L)	226,0 ± 46,7
NH ₄ -N _{in} (mg/L)	26,6 ± 1,4
NH ₄ -N _{out} (mg/L)	50,1 ± 2,2
TKN _{in} (mg/L)	51,8 ± 1,3
TKN _{out} (mg/L)	54,2 ± 2,4
PO ₄ -P _{in} (mg/L)	7,0 ± 0,1
PO ₄ -P _{out} (mg/L)	5,4 ± 0,5
SO ₄ _{in} (mg/L)	66,4 ± 1,2
SO ₄ _{out} (mg/L)	0,1 ± 0,4
TS _{an.sludge} (g/L)	16,2 ± 2,1
VS _{an.sludge} (g/L)	13,4 ± 1,5
VFAs tot (mgCOD/L)	54,2 ± 4,9
TA in (mg CaCO ₃ /L)	956,8 ± 36,8
TA out (mg CaCO ₃ /L)	1008,1 ± 10,7
IA/PA	0,14 ± 0,1
VFAs/TA	0,05 ± 0,01
Απομάκρυνση COD _{tot} (%)	83,8 ± 2,7
Απομάκρυνση COD _{sol} (%)	85,1 ± 2,8

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 4.1), η παροχή των εισερχόμενων λυμάτων στον αντιδραστήρα σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν ίση με 16.7 L/d και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ίσος με 28.8 h. Η ανακυκλοφορία του συστήματος ήταν ίση με 10Q, προκειμένου η N_{ur} να διατηρηθεί σταθερή και ίση με 0.34 m/h.

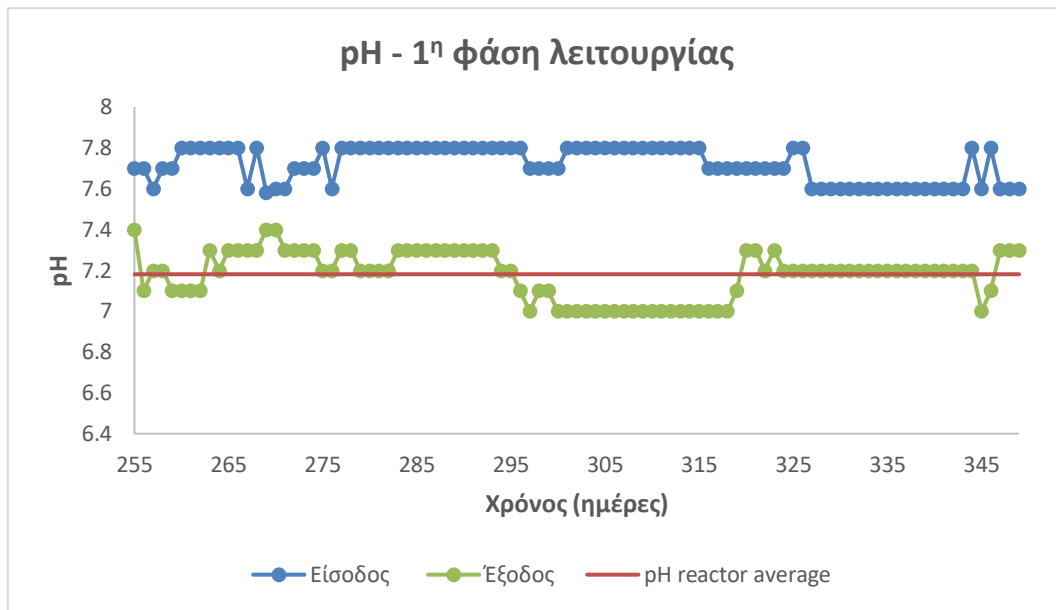
Η οργανική φόρτιση και η ανοδική ταχύτητα διατηρήθηκαν σταθερές (σε σύγκριση με την πρότερη λειτουργία του αντιδραστήρα (Χατζημιτσή, 2021)) με την αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής και της ανακυκλοφορίας. Εφαρμόστηκε αυξημένη συγκέντρωση COD (από 1.0 g/L σε 1.5 g/L) στα εισερχόμενα συνθετικά αστικά λύματα, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του σταδίου της προ-συμπύκνωσης με Φ.Ω. στον αναερόβιο αντιδραστήρα.

Θερμοκρασία και pH

Στα σχήματα (Σχήμα 4.1 και Σχήμα 4.2) που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή του pH και της θερμοκρασίας των εισερχόμενων λυμάτων αλλά και της εκροής του συστήματος κατά την πρώτη φάση λειτουργίας.



Σχήμα 4.1: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 1^η φάση λειτουργίας.



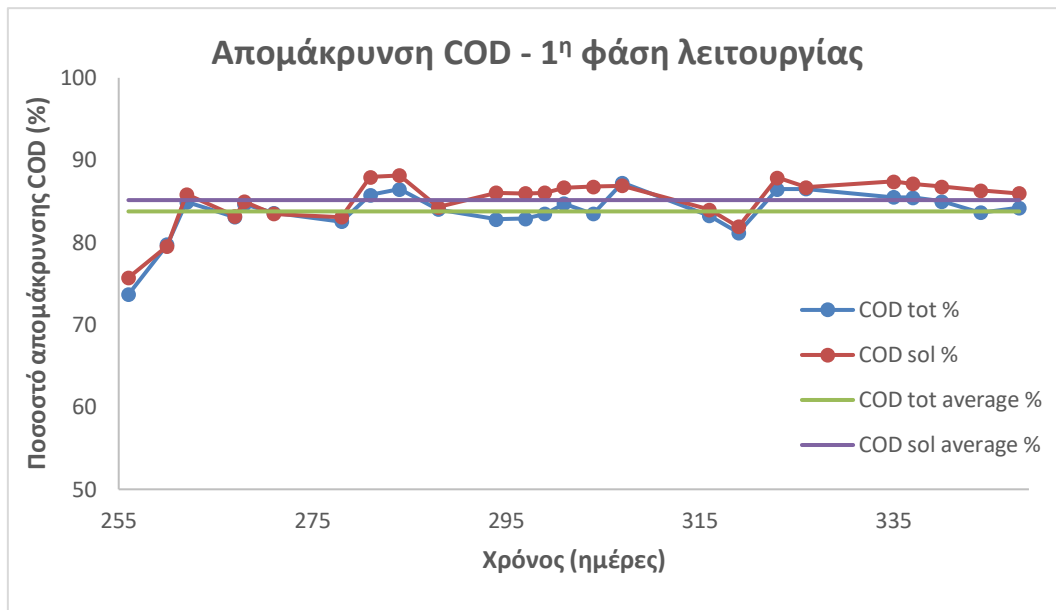
Σχήμα 4.2: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 1^η φάση λειτουργίας.

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου UASB που διερευνήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν τοποθετημένος σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας, προκειμένου η θερμοκρασία λειτουργίας του να διατηρείται σταθερή και κοντά στους 20°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1, η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα καθ' όλη τη διάρκεια της 1^{ης} φάσης κυμάνθηκε από 18.6°C έως 21.9°C, με μέση τιμή ίση με 20.2±0.7°C.

Η τιμή του pH στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα ρυθμιζόταν με την προσθήκη αλκαλικότητας, λόγω της χαμηλής ρυθμιστικής ικανότητας τους και κυμάνθηκε μεταξύ 7.6 και 7.8, με μέση τιμή ίση με 7.7±0.1. Ωστόσο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 η τιμή του pH στην έξοδο του συστήματος σε όλη τη διάρκεια της 1^η φάσης ήταν χαμηλότερη από την αντίστοιχη τιμή της εισόδου, κυρίως λόγω της παραγωγής οξέων κατά το δεύτερο στάδιο της αναερόβιας οδού, την οξεογένεση. Συγκεκριμένα, η τιμή του pH του αντιδραστήρα διακυμάνθηκε από 7.0 έως 7.4, με μέση τιμή ίση με 7.2±0.1. Συνεπώς, διατηρήθηκε εντός του εύρους λειτουργίας που προτείνεται στη βιβλιογραφία για τα αναερόβια συστήματα επεξεργασίας, το οποίο κυμαίνεται από 6.3 έως 7.8, ώστε να μην αναχαιτίζεται το στάδιο της μεθανογένεσης (Chernicharo, 2007).

Απομάκρυνση COD

Οι συγκεντρώσεις ολικού και διαλυτού COD στην είσοδο του συστήματος κατά την 1^η φάση λειτουργίας κυμάνθηκαν μεταξύ 1462-1655 mg/L και 1420-1585 mg/L, αντίστοιχα. Οι μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης του ολικού και του διαλυτού COD ήταν ίσες με 83.8±2.7% και 85.1±2.8%, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD που προέκυψαν κατά την 1^η φάση λειτουργίας.

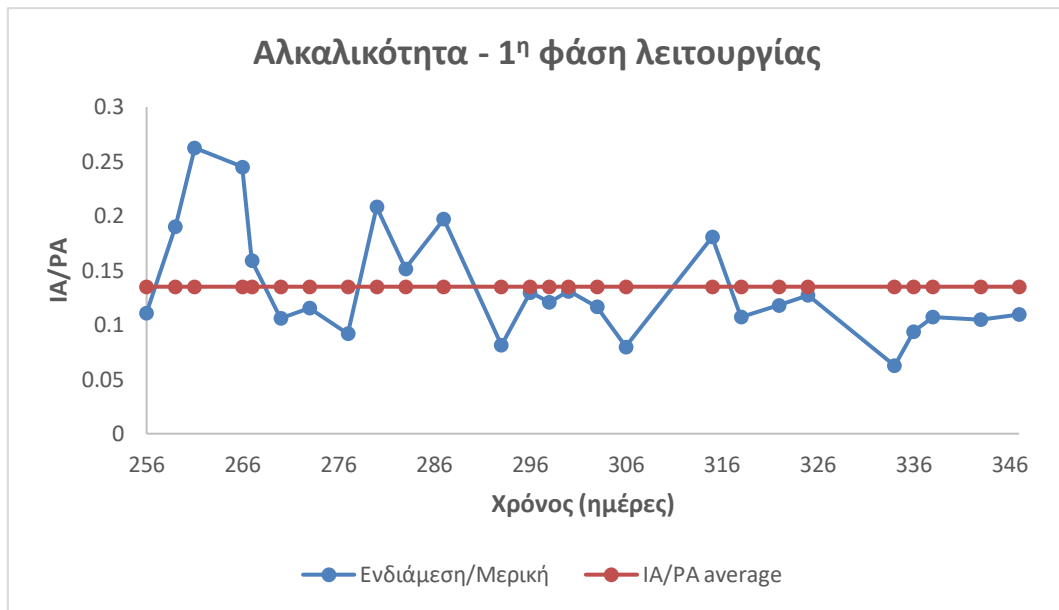


Σχήμα 4.3: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά την 1^η φάση λειτουργίας.

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 4.3), τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD που καταγράφηκαν ήταν ιδιαίτερα υψηλά καθ' όλη τη διάρκεια της 1^{ης} φάσης λειτουργίας. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία απομάκρυνση τόσο του ολικού όσο και του διαλυτού COD σε όλο το διάστημα της φάσης αυτής -εξαιρουμένων των πρώτων ημερών προσαρμογής- ήταν μεγαλύτερη από 82%. Συγκριτικά με την προηγούμενη περίοδο λειτουργίας, η οποία παρουσιάζεται στην προηγούμενη διπλωματική εργασία, η ρύθμιση της οργανικής φόρτισης στα ίδια επίπεδα ($1.2 \pm 0,04$ gCOD/L-d) (Χατζημιτσή, 2021) μέσα από την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης του COD από 1.0 σε 1.5 g/L και τη μείωση του HRT καθώς και η διατήρηση σταθερής ανοδικής ταχύτητας ίσης με 0.34 m/h, δεν επηρέασε αρνητικά την απόδοση του αντιδραστήρα. Αντίθετα, η μέση απομάκρυνση τόσο του ολικού, όσο και του διαλυτού οργανικού φορτίου βελτιώθηκε, σημειώνοντας αυξήσεις από 78.7% σε 83.8% και από 79.9% σε 85.1%, αντίστοιχα.

Αλκαλικότητα και Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης της ολικής αλκαλικότητας στην είσοδο του συστήματος (TA_{in}) κατά την 1^η φάση λειτουργίας είναι ίση με 956.8 ± 36.8 mg CaCO₃/L. Αντίστοιχα, η μέση τιμή της συγκέντρωσης της ολικής αλκαλικότητας στην έξοδο του συστήματος (TA_{out}) ήταν 1008.1 ± 10.7 mg CaCO₃/L. Στο Σχήμα 4.4 που ακολουθεί φαίνεται η διακύμανση του λόγου ενδιάμεσης προς μερικής αλκαλικότητας (IA/PA) σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπως προέκυψε κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB.

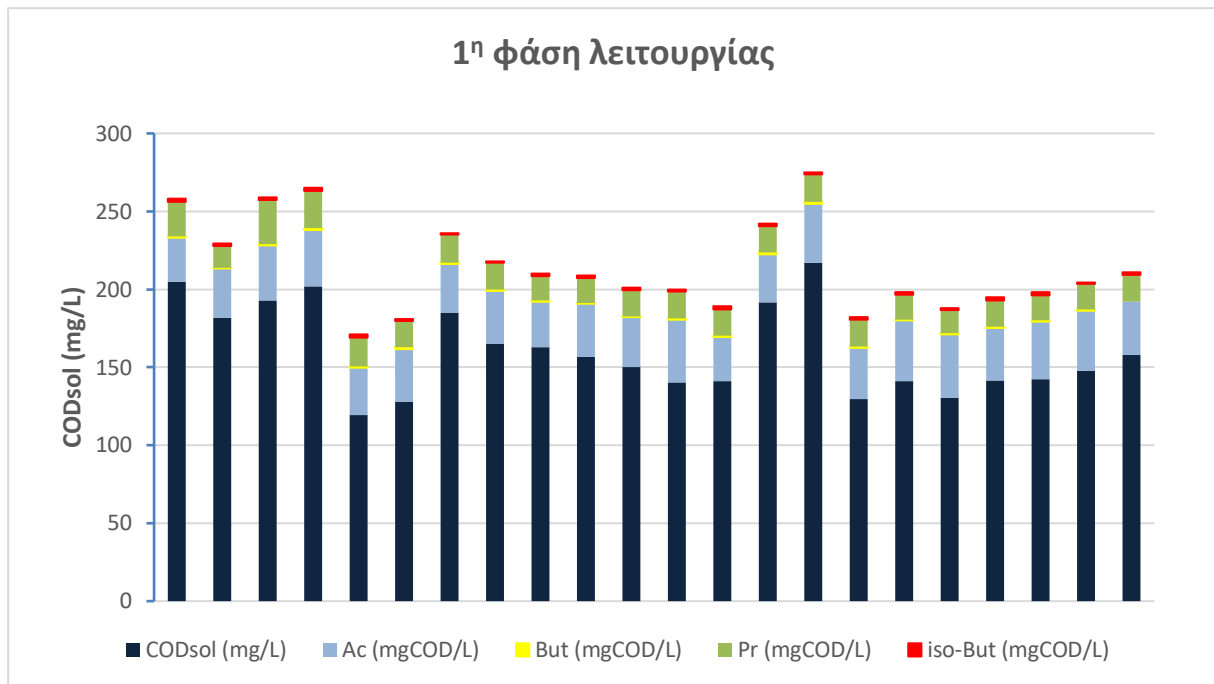


Σχήμα 4.4: Λόγος IA/PA κατά την 1^η φάση λειτουργίας.

Ο λόγος IA/PA αποτελεί σημαντικό δείκτη σταθερότητας ενός αναερόβιου συστήματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο λόγος IA/PA θα πρέπει να εξετάζεται σε όλα τα αναερόβια συστήματα, προκειμένου να αξιολογείται η ύπαρξη ισορροπίας μεταξύ των σταδίων παραγωγής και κατανάλωσης των οξέων. Στο Σχήμα 4.4, παρατηρείται ότι ο λόγος ενδιάμεσης/μερικής αλκαλικότητας στην εκροή του συστήματος καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας της 1^{ης} φάσης διατηρήθηκε εντός του εύρους που προτείνεται από τη βιβλιογραφία ($IA/PA < 0.3$ (Ripley et al., 1986)), καθώς κυμάνθηκε μεταξύ 0.06-0.26, με μέση τιμή 0.14 ± 0.1 .

Αντίστοιχα, για τη διασφάλιση της ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα κατά την περίοδο αυτή προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ολικών πτητικών λιπαρών οξέων στην εκροή του συστήματος, ώστε να υπολογιστεί ο λόγος TVFAs/TA.

Στο Σχήμα 4.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD και των TVFAs (σε όρους COD) που προέκυψαν κατά την 1^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB. Τα ολικά πτητικά λιπαρά οξέα που προσδιορίστηκαν μέσω της αέριας χρωματογραφίας εξοπλισμένης με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας είναι το οξικό οξύ (Ac), το προπιονικό οξύ (Pr), το βουτυρικό οξύ (But) και το ισο-βουτυρικό οξύ (iso-But).



Σχήμα 4.5: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά την 1^η φάση λειτουργίας.

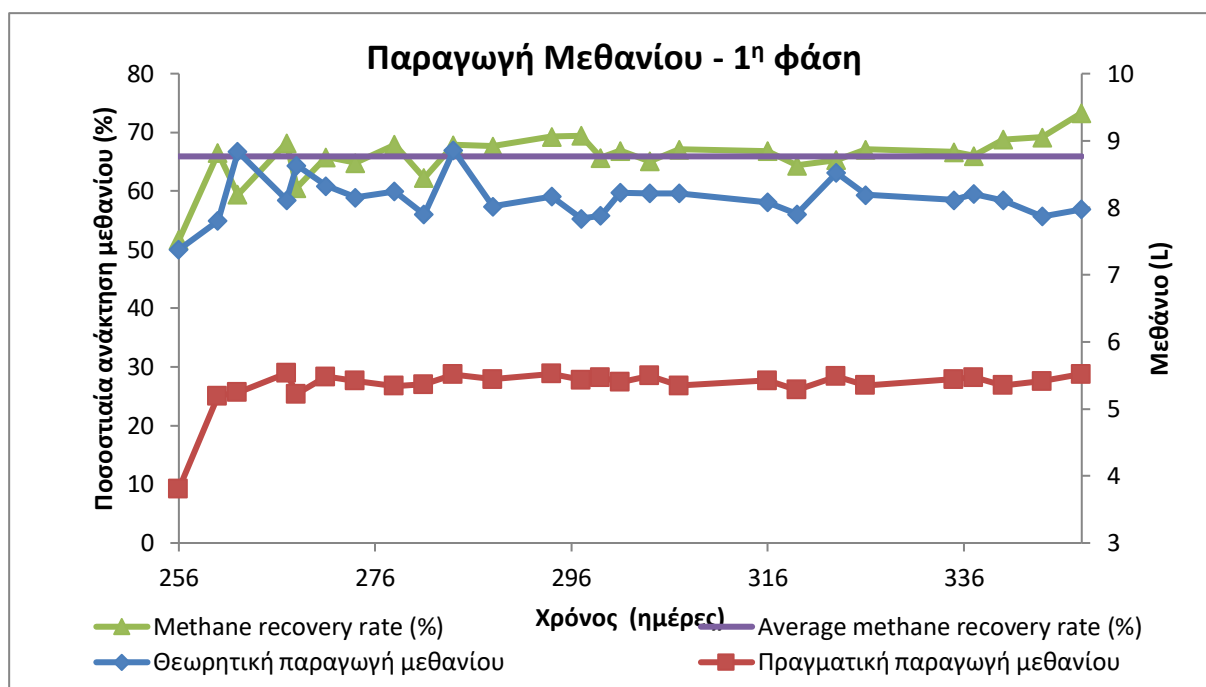
Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια λειτουργίας της 1^{ης} φάσης, σύμφωνα με το Σχήμα 4.5, κυμαίνεται από 171 έως 275 mg/L, ενώ η συγκέντρωση των TVFAs, για το ίδιο χρονικό διάστημα, προσδιορίστηκε από 47.1 έως 66.0 mgCOD/L. Πιο συγκεκριμένα, η μέση συγκέντρωση των TVFAs βρέθηκε ίση με 54.2 ± 4.9 mgCOD/L, η οποία αντιστοιχούσε στο $25.57 \pm 3.36\%$ του διαλυτού COD της εκροής του αντιδραστήρα UASB. Αναλυτικότερα, το μεγαλύτερο μέρος των ολικών πτητικών λιπαρών οξέων που εντοπίστηκε αντιστοιχούσε στην παρουσία οξικού και προπιονικού οξέος, περίπου 63.0% και 32.7%, αντίστοιχα, ενώ τα ποσοστά βουτυρικού και ισο-βουτυρικού οξέος κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα (1.4% και 2.9%, αντίστοιχα).

Ο λόγος TVFAs/TA κατά την 1^η φάση λειτουργίας είχε μέση τιμή ίση με 0.05 ± 0.01 . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ομαλή λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων διασφαλίζεται όταν ο λόγος TVFAs/TA είναι μικρότερος από 0.5 (Switzenbaum et al., 1990; Zhao & Kugel, 1996).

Επομένως, η διακύμανση τόσο του λόγου IA/PA, όσο και του λόγου TVFAs/TA που παρουσιάστηκαν παραπάνω, υποδεικνύει ότι το σύστημα κατά τη διάρκεια της 1^{ης} φάσης λειτουργίας βρισκόταν σε ισορροπία. Η ρύθμιση της οργανικής φόρτισης πραγματοποιήθηκε με την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης σε 1.5 ± 0.04 g COD/L.

Παραγωγή βιοαερίου

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η διακύμανση του παραγόμενου μεθανίου συναρτήσει του χρόνου και το ποσοστό ανάκτησής του κατά την 1^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB.



Σχήμα 4.6: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά την 1^η φάση λειτουργίας.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6, η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου είναι χαμηλότερη από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή. Συγκεκριμένα, το παραγόμενο μεθάνιο κυμάνθηκε από 3.8 έως 5.5 L/d, με μέση τιμή 5.3 ± 0.3 L/d. Οι αντίστοιχες τιμές της ποσότητας του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου είναι μεταξύ 7.4 - 8.6 L/d με μέση τιμή ίση με 8.1 ± 0.3 L/d.

Επιπλέον, η ποσοστιαία ανάκτηση μεθανίου κατά την 1^η φάση λειτουργίας κυμάνθηκε από 51.62 έως 69.44%, με μέση τιμή ίση με $65.63 \pm 3.78\%$. Συγκριτικά με την πρότερη λειτουργία του συστήματος, υπό την εφαρμογή ίδιας οργανικής φόρτισης ίσης με 1.2 ± 0.04 g COD/L-d (Χατζημιτσή, 2021) και ανοδικής ταχύτητας (0.34 m/h) αλλά υψηλότερης εισερχόμενης συγκέντρωσης COD (1.0 σε 1.5 gCOD/ L), η ανάκτηση μεθανίου βελτιώθηκε σημαντικά παρουσιάζοντας αύξηση από 54.64% σε 65.63%. Αντίστοιχα, η μέση παραγωγή μεθανίου στην πρώτη φάση λειτουργίας ήταν ίση με 0.24 ± 0.01 L/ gCODαπομ., σε σύγκριση με την προηγούμενη περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα, στην οποία ήταν ίση με 0.22 ± 0.01 L/ gCODαπομ.

4.3. Αποτελέσματα 2^{ης} φάσης λειτουργίας

Η 2^η φάση λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB, σχετίζεται με την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης του COD στα 2.0 ± 0.04 g/L, προσομοιώνοντας τη συμπυκνωμένη έξοδο του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία NaCl 3.0 M ως υπερτονικού διαλύματος. Στην παρούσα φάση η υδραυλική φόρτιση και η ανακυκλοφορία ρυθμίστηκαν κατάλληλα ώστε η οργανική φόρτιση και η ανοδική ταχύτητα να παραμένουν σταθερές

παρά την αύξηση της συγκέντρωσης του εισερχόμενου COD (από 1.5 σε 2.0 gCOD/L). Σκοπός ήταν να αξιολογηθεί η απόδοση του αναερόβιου αντιδραστήρα υπό την εφαρμογή προ-συμπυκνωμένων λυμάτων.

Η περίοδος αυτή διήρκησε 75 ημέρες, από τις 27/09/2021 έως τις 10/12/2021. Στον Πίνακα 4.2, παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος κατά το διάστημα αυτό καθώς και οι μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης COD.

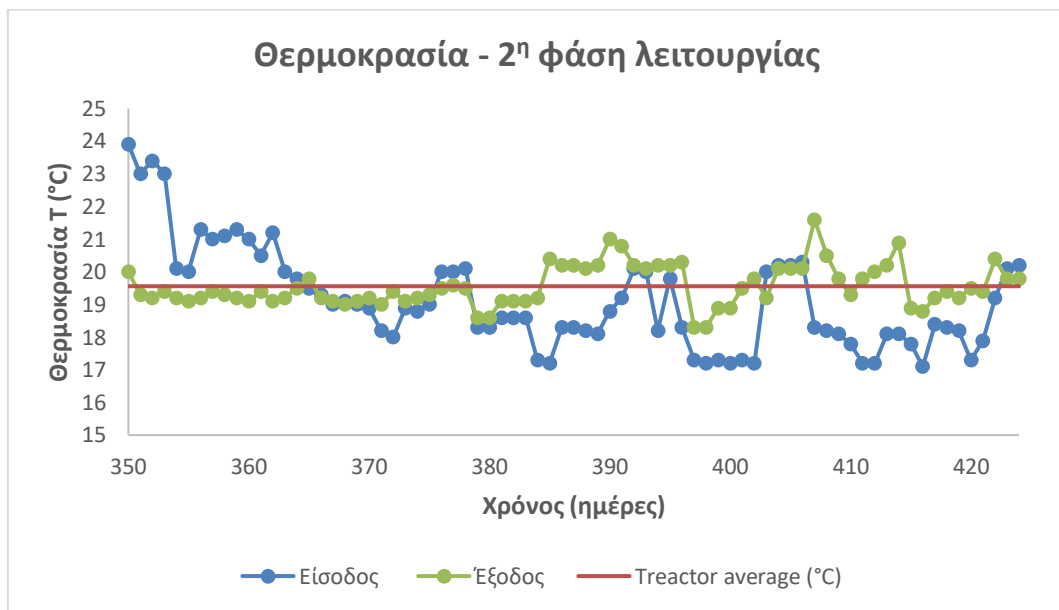
Πίνακας 4.2: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά τη 2^η φάση λειτουργίας.

2 ^η φάση λειτουργίας	C = 2.0 g/L
Q (L/d)	12,0
Ανακυκλοφορία	15Q
V _{up} (m/h)	0,34
HRT (h)	41,7
T _{in} (°C)	19,1 ± 1,5
T _{reactor} (°C)	19,6 ± 0,6
pH _{in}	7,5 ± 0,3
pH _{reactor}	7,2 ± 0,2
OLR (g/L/d)	1,18 ± 0,04
COD _{tot,in} (mg/L)	2073,4 ± 126,0
COD _{sol,in} (mg/L)	2001,9 ± 74,0
COD _{tot,out} (mg/L)	260,0 ± 52,9
COD _{sol,out} (mg/L)	229,8 ± 44,0
NH ₄ -N _{in} (mg/L)	27,7 ± 4,9
NH ₄ -N _{out} (mg/L)	64,5 ± 4,9
TKN _{in} (mg/L)	59,0 ± 3,6
TKN _{out} (mg/L)	64,2 ± 2,8
PO ₄ -P _{in} (mg/L)	7,1 ± 0,2
PO ₄ -P _{out} (mg/L)	5,4 ± 1,8
SO _{4in} (mg/L)	68,2 ± 5,9
SO _{4out} (mg/L)	0,3 ± 0,6
TS _{an.sludge} (g/L)	16,9 ± 2,4
VS _{an.sludge} (g/L)	14,3 ± 2,8
VFAs tot (mgCOD/L)	86,6 ± 28,9
TA in (mg CaCO ₃ /L)	1162,5 ± 102,6
TA out (mg CaCO ₃ /L)	1162,8 ± 90,7
IA/PA	0,14 ± 0,04
VFAs/TA	0,07 ± 0,02
Απομάκρυνση COD _{tot} (%)	87,5 ± 2,1
Απομάκρυνση COD _{sol} (%)	88,5 ± 2,2

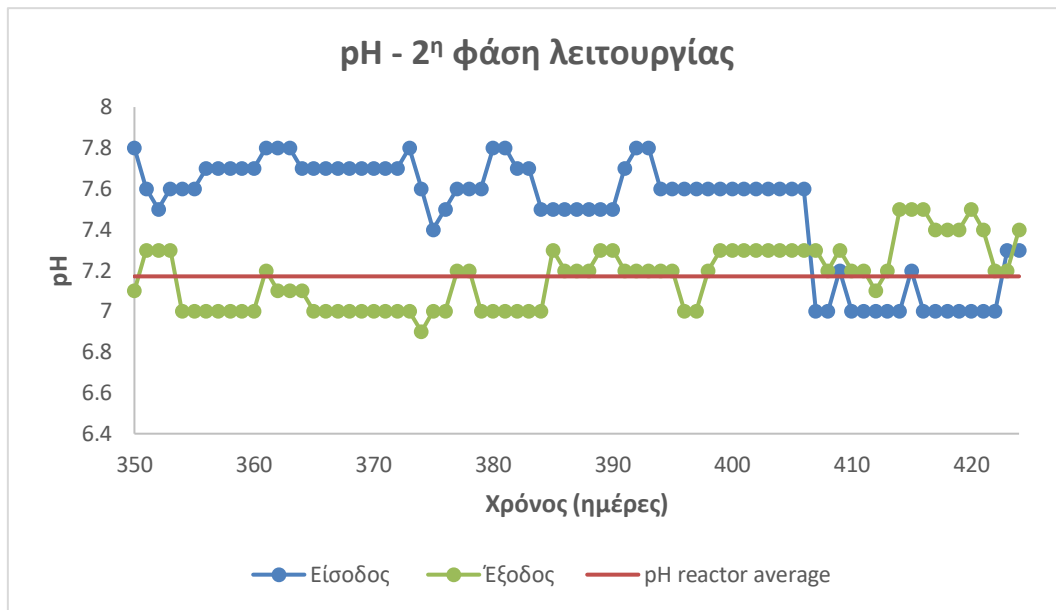
Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.2, η παροχή των εισερχόμενων λυμάτων στον αντιδραστήρα σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν ίση με 12.0 L/d και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ίσος με 41.7 h, προκειμένου να διατηρηθεί η οργανική φόρτιση σταθερή και ίση με την προηγούμενη φάση (στην 1^η φάση λειτουργίας είχε μέση τιμή 1.26 ± 0.03 gCOD/L-d και στην 2^η φάση λειτουργίας επετεύχθη 1.18 ± 0.04 gCOD/L-d). Επίσης, η ανακυκλοφορία αυξήθηκε από 10Q σε 15Q προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η ταχύτητα ανόδου.

Θερμοκρασία και pH

Στα Σχήματα 4.7 και 4.8 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH και της θερμοκρασίας των εισερχόμενων λυμάτων αλλά και της εκροής του συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας.



Σχήμα 4.7: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά τη 2^η φάση λειτουργίας.



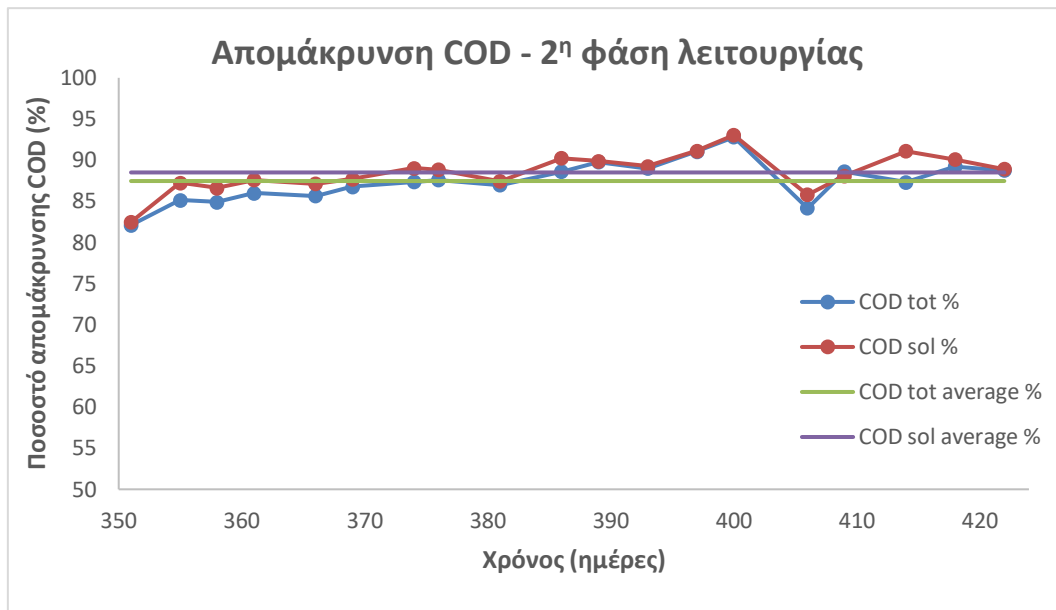
Σχήμα 4.8: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά τη 2^η φάση λειτουργίας.

Αναφορικά με τη θερμοκρασία λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, όπως και στην 1^η φάση, διατηρήθηκε σχετικά σταθερή κοντά στους 20°C. Συγκεκριμένα, κυμάνθηκε από 18.3°C έως 21.6°C, με μέση τιμή ίση με 19.6±0.6°C.

Η τιμή του pH στην είσοδο κυμάνθηκε μεταξύ 7.0 - 7.8, ενώ στην έξοδο μεταξύ 6.9 - 7.5. Η μέση τιμή του pH ήταν για την είσοδο ίση με 7.5±0.3 και για την έξοδο ίση με 7.2±0.2. Όπως και κατά την 1^η φάση λειτουργίας, η τιμή του pH στην εκροή ήταν χαμηλότερη από αυτή της εισόδου, εξαιτίας της παραγωγής οξέων. Επομένως, και σε αυτή τη φάση λειτουργίας, η τιμή του pH του αντιδραστήρα UASB διατηρήθηκε εντός των ορίων (6.3 έως 7.8) που προτείνονται από τη βιβλιογραφία, προκειμένου να μη διαταραχθεί η δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών (Chernicharo, 2007).

Απομάκρυνση COD

Οι συγκεντρώσεις ολικού και διαλυτού COD στην είσοδο του συστήματος κατά τη 2^η φάση λειτουργίας κυμάνθηκαν μεταξύ 1940-2365 mg/L και 1940-2255 mg/L, αντίστοιχα. Οι μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης του ολικού και του διαλυτού COD ήταν ίσες με 87.5±2.1% και 88.5±2.2%, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.9 απεικονίζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD κατά τη 2^η φάση λειτουργίας.

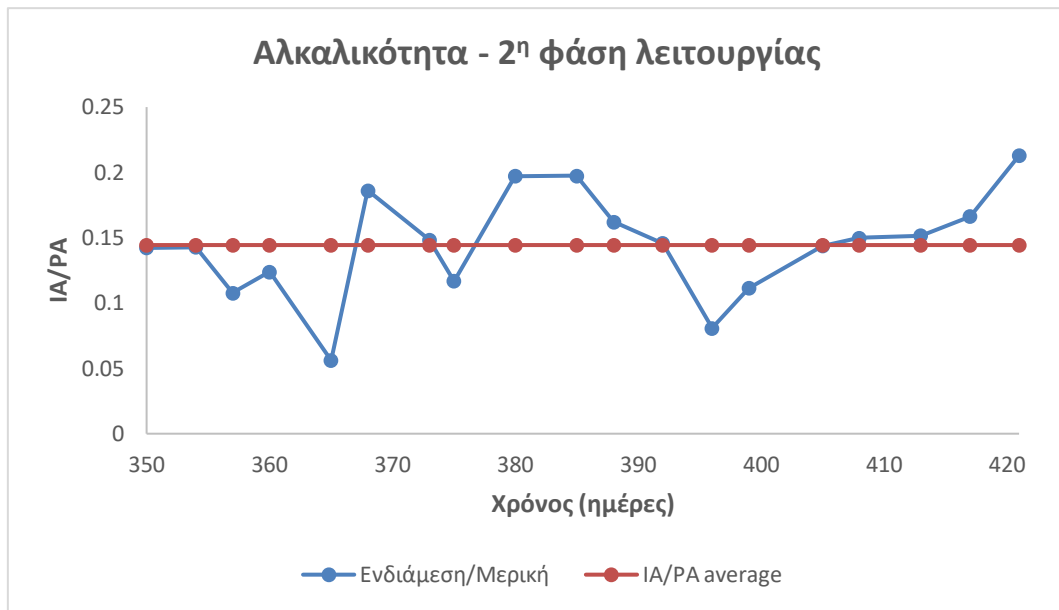


Σχήμα 4.9: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά τη 2^η φάση λειτουργίας.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.9, η απομάκρυνση του COD παρέμεινε υψηλή καθ' όλη τη διάρκεια της 2^{ης} φάσης λειτουργίας. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία απομάκρυνση τόσο του ολικού, όσο και του διαλυτού COD για τις περισσότερες μετρήσεις της φάσης αυτής ήταν μεγαλύτερη από 85%. Σε σύγκριση με την 1^η φάση λειτουργίας, όπου ο αντιδραστήρας UASB λειτούργησε υπό την εφαρμογή χαμηλότερης εισερχόμενης συγκέντρωσης ίσης με 1.5 ± 0.04 g/L και ίσης οργανικής φόρτισης ίσης με 1.3 ± 0.03 gCOD/L-d, το ποσοστό απομάκρυνσης τόσο του ολικού, όσο και του διαλυτού COD παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα. Συγκεκριμένα, η μέση απομάκρυνση του ολικού και του διαλυτού COD σημείωσε αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση ίση με 3.7% (από 83.8% σε 87.5%) και 3.4% (από 85.1% σε 88.5%), αντίστοιχα, σε σχέση με την προηγούμενη φάση.

Αλκαλικότητα και Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης της ολικής αλκαλικότητας στην είσοδο του συστήματος (TA_{in}) κατά τη 2^η φάση λειτουργίας είναι ίση με 1162.5 ± 102.6 mg CaCO₃/L. Αντίστοιχα, η μέση τιμή της συγκέντρωσης της ολικής αλκαλικότητας στην έξοδο του συστήματος (TA_{out}) ήταν 1162.8 ± 90.7 mg CaCO₃/L. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η διακύμανση του λόγου ενδιάμεσης προς μερικής αλκαλικότητας (IA/PA) σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως προέκυψε.

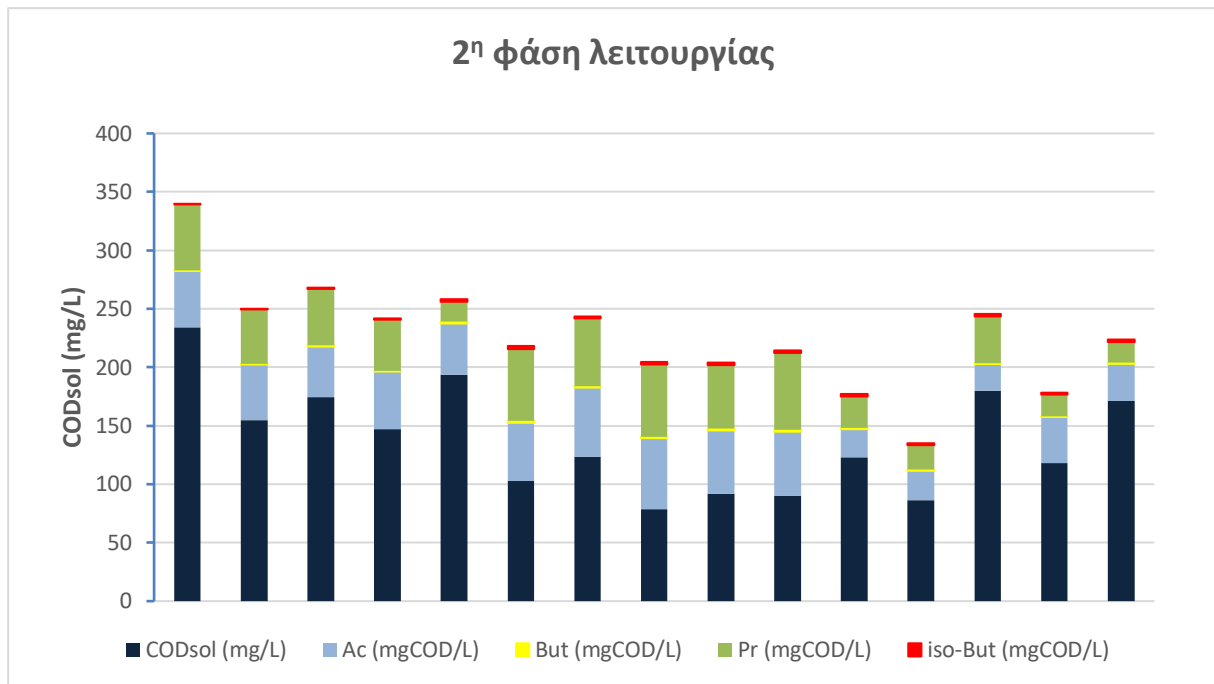


Σχήμα 4.10: Λόγος IA/PA κατά την 2^η φάση λειτουργίας.

Στη 2^η λειτουργική φάση, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 2.10, ο λόγος IA/PA έλαβε τιμές από 0.06 έως 0.21 (< 0.3), με μέση τιμή 0.14 ± 0.04 . Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, ο λόγος ενδιάμεσης/μερικής αλκαλικότητας (IA/PA) στην εκροή του συστήματος πρέπει να διατηρείται σε τιμή μικρότερη από 0.3 (Ripley et al., 1986). Ο λόγος IA/PA είναι δείκτης ομαλής λειτουργίας των αναερόβιων συστημάτων, αφού μέσω αυτού εξασφαλίζεται η ισορροπία παραγωγής και κατανάλωσης των οξέων, τα οποία όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις επηρεάζουν τη δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών.

Όπως και στην 1^η φάση λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος, στη 2^η περίοδο λειτουργίας προσδιορίστηκαν εξίσου οι συγκεντρώσεις των VFAs στην εκροή αλλά και ο λόγος TVFAs/TA, προκειμένου να μπορεί να προσδιοριστεί η κατάσταση ισορροπίας μεταξύ των σταδίων παραγωγής και κατανάλωσης οξέων.

Στο Σχήμα 4.11 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD και των κλασμάτων των TVFAs (σε όρους COD) που προέκυψαν κατά τη 2^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB.



Σχήμα 4.11: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά τη 2^η φάση λειτουργίας.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.11, η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο του συστήματος κατά τη 2^η φάση λειτουργίας κυμαίνεται από 135 έως 340 mg/l και των VFAs μεταξύ 48.6 και 125.7 mgCOD/L (μέση τιμή συγκέντρωσης VFAs: 86.6 ± 28.9 mg COD/L). Το ποσοστό του διαλυτού COD που αντιστοιχεί στα πτητικά λιπαρά οξέα είναι ίσο με $39.69 \pm 12.49\%$ και είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό που υπολογίστηκε για την 1^η λειτουργική φάση ($25.57 \pm 3.36\%$ του διαλυτού COD). Η αύξηση του ποσοστού αυτού πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των εισερχόμενων λυμάτων, με αποτέλεσμα μεγαλύτερο μέρος του διαλυτού COD να μετατρέπεται σε VFAs.

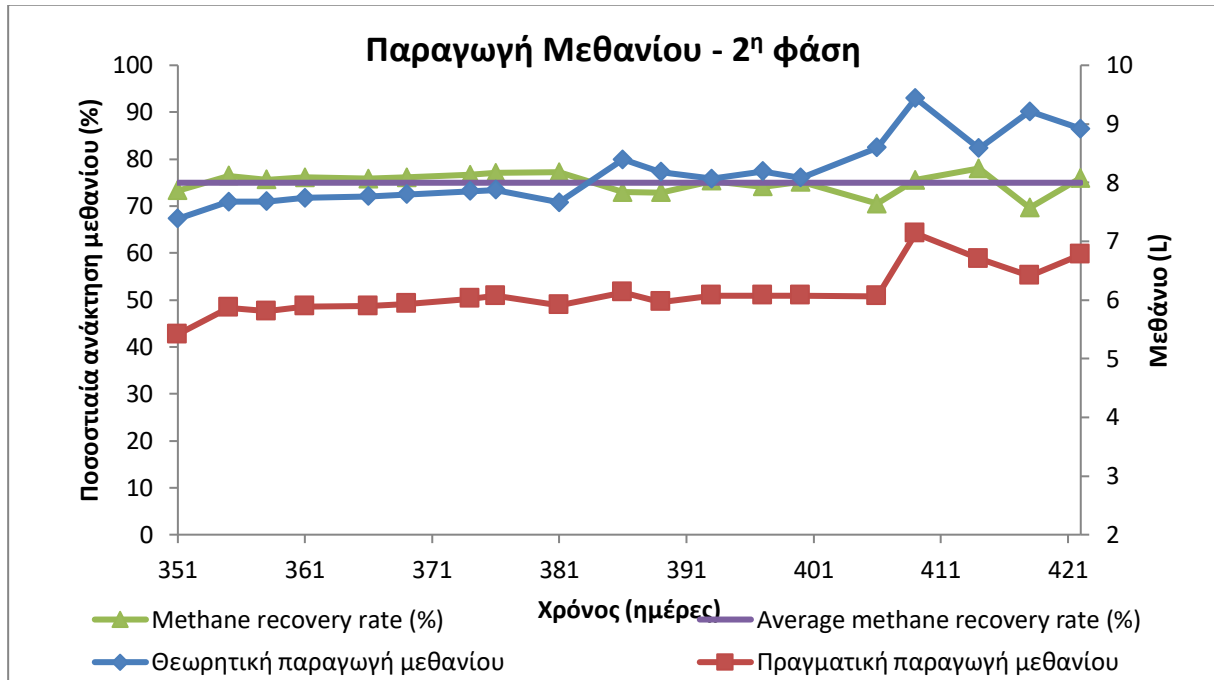
Όπως στην 1^η λειτουργική φάση, στην παρούσα φάση σύμφωνα με το Σχήμα 4.11, το οξικό και το προπιονικό οξύ αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των VFAs και συγκεκριμένα συνιστούν το 50.1% και 46.3%, αντίστοιχα. Ακολουθούν κατά σειρά το ισο-βουτυρικό οξύ και το βουτυρικό οξύ που αντιστοιχούν στο 2.2% και 1.4% των VFAs, αντίστοιχα. Ωστόσο, ο λόγος προπιονικού και οξικού οξέος για τη 2^η φάση λειτουργίας προκύπτει ίσος με 0.97 και δεν ξεπερνά την τιμή του 1.4, η οποία βάσει βιβλιογραφίας αποτελεί δείκτη πιθανής αστοχίας του συστήματος (Hill and Bolte, 1987). Επιπλέον, η συγκέντρωση του ισο-βουτυρικού οξέος δεν ξεπέρασε καθ' όλη τη διάρκεια της 2^{ης} φάσης την τιμή 5.28 mg/L, η οποία βιβλιογραφικά αναφέρεται ως το ανώτατο όριο για την ομαλή λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων (Hill and Holmberg, 1988).

Κατά τη 2^η λειτουργική φάση, ο λόγος TVFAs/TA έλαβε μέση τιμή ίση με 0.07 ± 0.02 και όπως και στην 1^η λειτουργική φάση (0.05 ± 0.01) είναι εντός των επιτρεπτών ορίων που τίθενται στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο λόγος TVFAs/TA προτείνεται να είναι μικρότερος από 0.5 με επιθυμητό εύρος μεταξύ 0.1 και 0.4

(Switzenbaum et al., 1990; Zhao & Kugel, 1996) και μαζί με το λόγο ΙΑ/ΡΑ αποτελούν δείκτες ομαλής λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος.

Παραγωγή βιοαερίου

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται η διακύμανση του παραγόμενου μεθανίου, το ποσοστό ανάκτησής του αλλά και οι τιμές του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου συναρτήσει του χρόνου κατά τη 2^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB.



Σχήμα 4.12: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά τη 2^η φάση λειτουργίας.

Όπως παρατηρήθηκε και στην 1^η φάση λειτουργίας του συστήματος, ο όγκος του παραγόμενου μεθανίου είναι μικρότερος από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή. Συγκεκριμένα, διακυμάνθηκε από 5.4 έως 7.1 L/d, με μέση τιμή ίση με 6.1 ± 0.4 L/d. Οι αντίστοιχες τιμές της ποσότητας του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου είναι μεταξύ 7.4-9.4 L/d, με μέση τιμή ίση με 8.2 ± 0.6 L/d. Σε σύγκριση με την 1^η φάση λειτουργίας, όπου ο αντιδραστήρας UASB διερευνήθηκε υπό την εφαρμογή χαμηλότερης εισερχόμενης συγκέντρωσης ίσης με 1.5 ± 0.04 g/L και ίση οργανική φόρτιση 1.3 ± 0.03 gCOD/L-d, το ποσοστό ανάκτησης μεθανίου βελτιώθηκε σημαντικά. Συγκεκριμένα, η αύξηση που καταγράφηκε μεταξύ των δύο φάσεων ήταν από 65.63% σε 74.98%. Η μέση τιμή της ποσοστιαίας ανάκτησης μεθανίου για την 2^η φάση είναι ίση με $74.98 \pm 2.22\%$, ενώ για την 1^η φάση είναι ίση με $65.63 \pm 3.78\%$. Αντιστοίχως, η μέση παραγωγή μεθανίου στη 2^η φάση λειτουργίας έφτασε τα 0.28 ± 0.01 L/g COD_{απομ}, σε σύγκριση με την πρώτη φάση, η μέση τιμή της οποίας ήταν ίση με 0.24 ± 0.01 L/gCOD_{απομ}.

4.4. Αποτελέσματα 3^{ης} φάσης λειτουργίας

Στόχος της 3^{ης} λειτουργικής φάσης ήταν η εξέταση της επίδρασης της παρουσίας αλατότητας που απαντάται στην έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης, η οποία ενδέχεται να επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις στη δραστηριότητα των αναερόβιων μικροοργανισμών. Συνεπώς, στην 3^η φάση ο αντιδραστήρας UASB λειτούργησε προσομοιώνοντας την έξοδο του συστήματος Φ.Ω., υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl 1.2 M. Οι λειτουργικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν ίδιες με αυτές που περιγράφονται στην τελευταία περίοδο λειτουργίας προηγούμενης μεταπτυχιακής εργασίας (Χατζημιτσή, 2021). Η προαναφερθείσα διπλωματική εργασία λειτούργησε ως μάρτυρας (control) για την 3^η φάση λειτουργίας της παρούσας διπλωματικής, καθώς στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα NaCl ίση με 0.3 g NaCl/L.

Η 3^η λειτουργική φάση διήρκησε συνολικά 45 ημέρες (από 11/12/2021 έως 27/1/2022). Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος καθώς και οι μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης COD κατά το διάστημα αυτό.

Πίνακας 4.3: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 3^η φάση λειτουργίας.

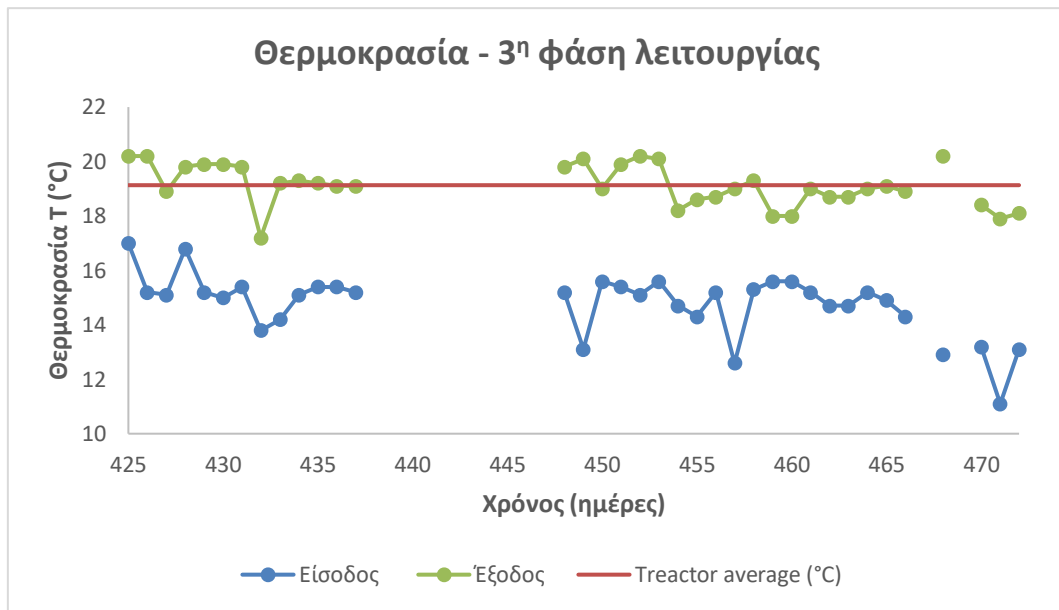
3 ^η φάση λειτουργίας	C=1.0 g/L + 0.3 gNaCl/L
Q (L/d)	23,5
Ανακυκλοφορία	7Q
V _{up} (m/h)	0,34
HRT (h)	20,5
T _{in} (°C)	14,8 ± 1,2
T _{reactor} (°C)	19,1 ± 0,8
pH _{in}	7,5 ± 0,1
pH _{reactor}	7,2 ± 0,1
OLR (g/L/d)	1,14 ± 0,05
COD _{tot,in} (mg/L)	971,2 ± 45,4
COD _{sol,in} (mg/L)	942,4 ± 35,7
COD _{tot,out} (mg/L)	156,6 ± 41,3
COD _{sol,out} (mg/L)	124,2 ± 41,7
NH ₄ -N _{in} (mg/L)	27,7 ± 0,5
NH ₄ -N _{out} (mg/L)	53,4 ± 8,5
TKN _{in} (mg/L)	51,3 ± 2,1
TKN _{out} (mg/L)	54,2 ± 1,8
PO ₄ -P _{in} (mg/L)	7,0 ± 0,0
PO ₄ -P _{out} (mg/L)	4,7 ± 0,7
SO ₄ _{in} (mg/L)	72,4 ± 10,0
SO ₄ _{out} (mg/L)	8,7 ± 18,8

Na ⁺ in (mg/L)	154,4 ± 6,2
Na ⁺ out (mg/L)	153,7 ± 5,4
Cl ⁻ in (mg/L)	448,2 ± 20,5
Cl ⁻ out (mg/L)	448,9 ± 33,8
TSan.sludge (g/L)	16,1 ± 1,8
VSan.sludge (g/L)	12,9 ± 0,9
VFAs tot (mgCOD/L)	34,3 ± 4,3
TA in (mg CaCO ₃ /L)	1021,1 ± 34,0
TA out (mg CaCO ₃ /L)	1030,5 ± 40,6
IA/PA	0,13 ± 0,05
VFAs/TA	0,03 ± 0,005
Απομάκρυνση COD _{tot} (%)	83,9 ± 4,0
Απομάκρυνση COD _{sol} (%)	86,8 ± 4,5

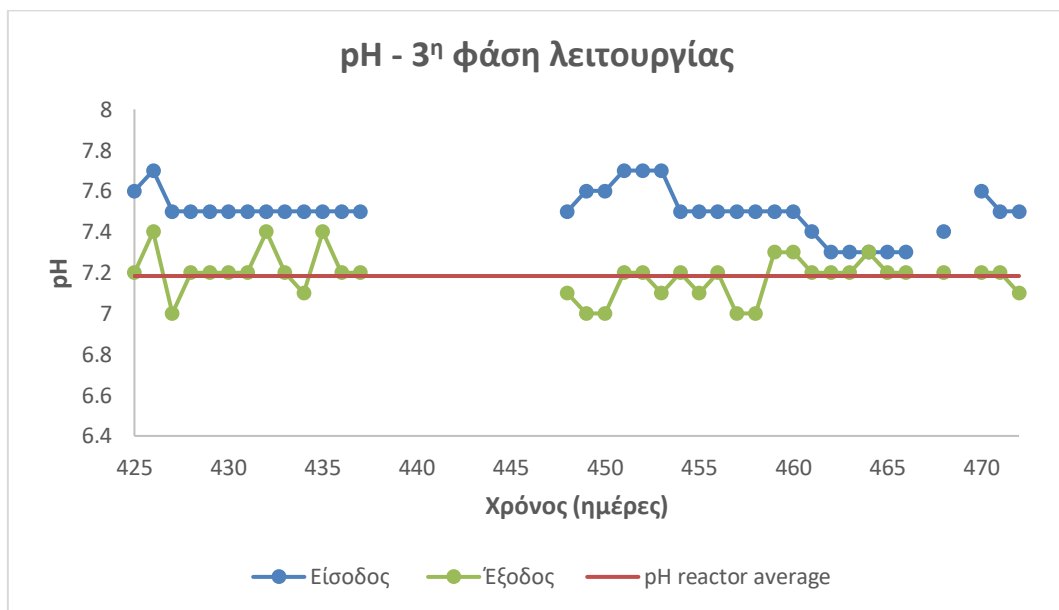
Βάσει του ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 4.3), η παροχή των εισερχόμενων λυμάτων στον αντιδραστήρα σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν ίση με 23.5 L/d και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ίσος με 20.5 h. Η ανακυκλοφορία του συστήματος ήταν ίση με 7Q, ενώ η Vup διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 0.34 m/h. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί, ότι οι συγκεντρώσεις τόσο του νατρίου (Na⁺), όσο και των χλωριόντων (Cl⁻) που προσδιορίστηκαν βρέθηκαν υψηλότερες από τις αναμενόμενες θεωρητικές τιμές, καθώς για την παρασκευή των λυμάτων σε καθημερινή βάση χρησιμοποιήθηκε νερό βρύσης, το οποίο περιέχει Na⁺ και Cl⁻. Επιπλέον, για την προσθήκη αμμωνιακού αζώτου, όπως έχει προαναφερθεί στην υποενότητα 3.2.1, χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο αμμώνιο, με αποτέλεσμα να προσαυξάνεται η συγκέντρωση των Cl⁻ στα συνθετικά λύματα.

Θερμοκρασία και pH

Στα Σχήματα 4.13 και 4.14 που ακολουθούν παρουσιάζεται για την τρίτη φάση λειτουργίας η μεταβολή του pH και της θερμοκρασίας των εισερχόμενων λυμάτων αλλά και της εκροής, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.13: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 3^η φάση λειτουργίας.



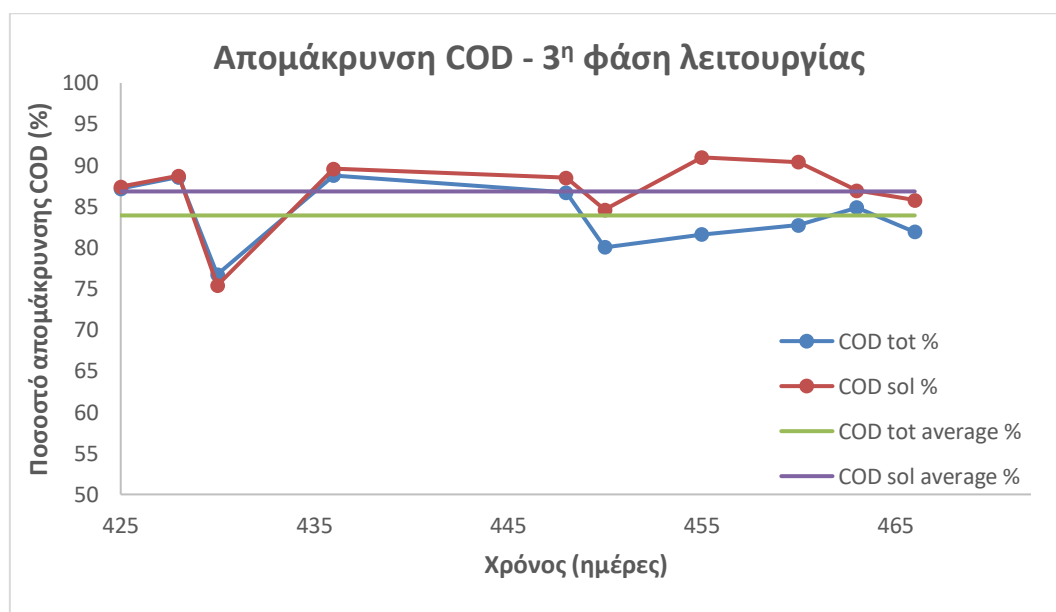
Σχήμα 4.14: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 3^η φάση λειτουργίας.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου UASB, που διερευνήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, ήταν τοποθετημένος σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας, προκειμένου η θερμοκρασία λειτουργίας του να διατηρείται σταθερή και κοντά στους 20°C. Παρόμοια με τις προηγούμενες 2 φάσεις, η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα καθ' όλη τη διάρκεια της 3^{ης} φάσης διακυμάνθηκε από 17.2°C έως 20.2°C, με μέση τιμή ίση με 19.1±0.8°C.

Επιπλέον, η τιμή του pH στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα και πάλι ρυθμίστηκε με την προσθήκη αλκαλικότητας, λόγω της χαμηλής ρυθμιστικής ικανότητας τους και κυμάνθηκε μεταξύ 7.3 και 7.7, με μέση τιμή ίση με 7.7 ± 0.1 . Παρ' όλα αυτά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14, η τιμή του pH στην έξοδο του συστήματος ήταν χαμηλότερη από την αντίστοιχη τιμή της εισόδου, αποτέλεσμα που παρατηρήθηκε και στις προηγούμενες φάσεις και οφείλεται στην παραγωγή οξέων. Πιο αναλυτικά, η τιμή του pH του αντιδραστήρα κυμάνθηκε από 7.0 έως 7.4, με μέση τιμή ίση με 7.2 ± 0.1 . Συνεπώς, διατηρήθηκε εντός του εύρους λειτουργίας που προτείνεται στη βιβλιογραφία για τα αναερόβια συστήματα επεξεργασίας (6.3 - 7.8 (Chernicharo, 2007)).

Απομάκρυνση COD

Οι συγκεντρώσεις ολικού και διαλυτού COD στην είσοδο του συστήματος κατά την 3^η φάση λειτουργίας κυμάνθηκαν μεταξύ 886-1042 mg/L και 880-1003 mg/L, αντίστοιχα. Οι μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης του ολικού και του διαλυτού COD ήταν ίσες με $83.9 \pm 4.0\%$ και $86.8 \pm 4.5\%$, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD κατά την 3^η φάση λειτουργίας.



Σχήμα 4.15: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά την 3^η φάση λειτουργίας.

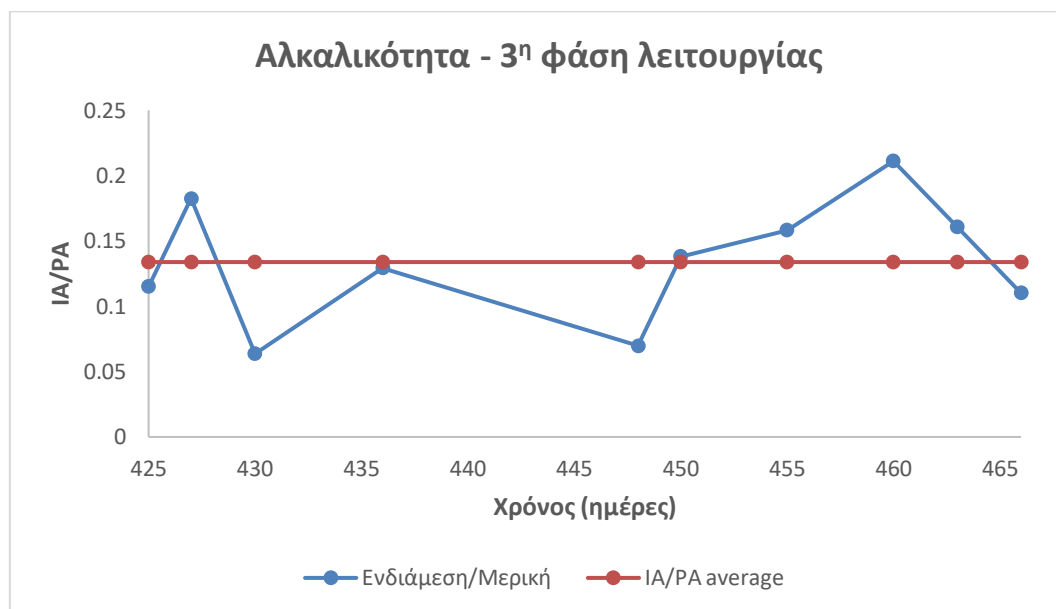
Όπως παρατηρείται στο παραπάνω σχήμα, η απομάκρυνση του COD παρέμεινε υψηλή καθ' όλη τη διάρκεια της 3^{ης} φάσης λειτουργίας. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία απομάκρυνση τόσο του ολικού όσο και του διαλυτού COD ήταν μεγαλύτερη από 80%. Φαίνεται πως η απόδοση του αντιδραστήρα στην απομάκρυνση του COD παραμένει ανεπηρέαστη από την προσθήκη NaCl, γεγονός που, βάσει της βιβλιογραφίας, είναι αναμενόμενο, καθώς όπως αναφέρεται στην υποενότητα 2.2.4, η ελάχιστη συγκέντρωση, στην οποία έχει παρατηρηθεί αναχαίτιση, είναι ίση με 5 gNaCl/L και είναι πολύ μικρότερη από αυτήν που προστέθηκε στην 3^η φάση λειτουργίας.

Επιπλέον, συγκρίνοντας την αντίστοιχη φάση λειτουργίας χωρίς προσθήκη NaCl, όπως εξετάστηκε στο πλαίσιο της μεταπτυχιακής εργασίας της Χατζημιτσή (2021), φαίνεται πως κατά τη λειτουργία είχε επιτευχθεί ποσοστό απομάκρυνσης ίσο με περίπου 80%. Βάσει των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 4.15, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο φάσεων, καθώς κατά μέσο όρο η ποσοστιαία απομάκρυνση COD και στις δύο περιπτώσεις ήταν παρόμοια, προσεγγίζοντας τιμές περίπου ίσες με 80%.

Αλκαλικότητα και Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης της ολικής αλκαλικότητας κατά την 3^η φάση λειτουργίας στην είσοδο του συστήματος (TA_{in}) είναι ίση με 1021.1±34.0 mg CaCO₃/L, ενώ στην έξοδο του συστήματος (TA_{out}) είναι ίση με 1030.5±40.6 mg CaCO₃/L.

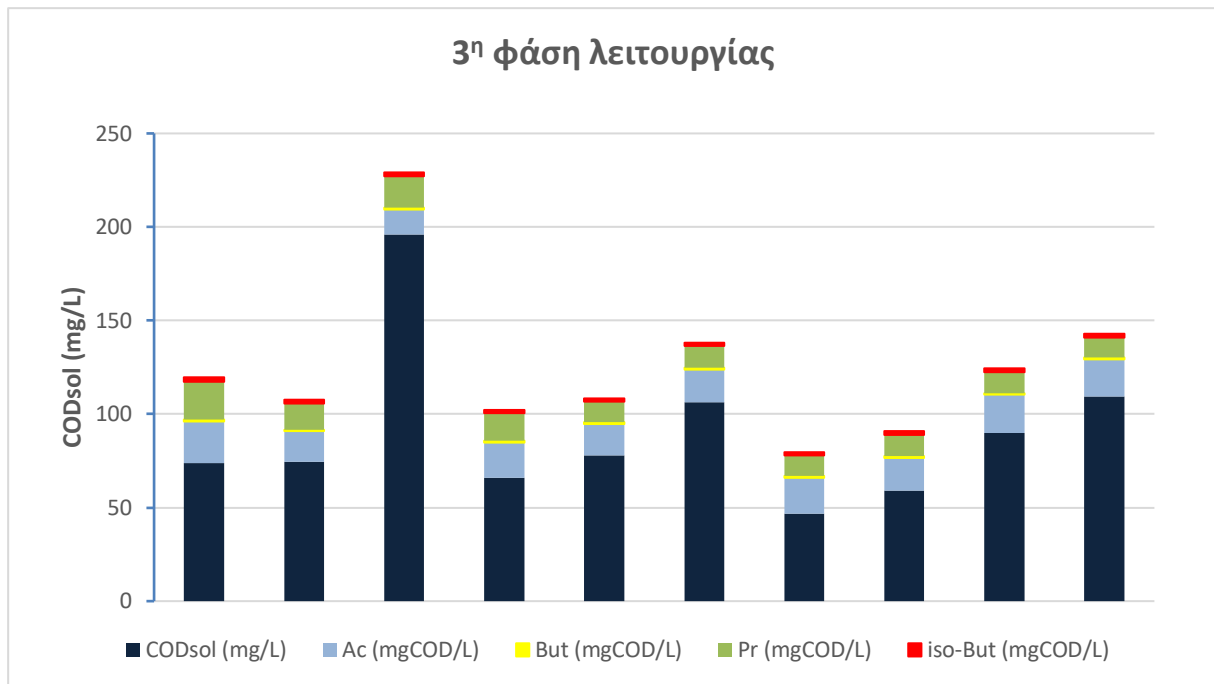
Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του λόγου ενδιάμεσης προς μερικής αλκαλικότητας (IA/PA), για την 3^η φάση λειτουργίας.



Σχήμα 4.16: Λόγος IA/PA κατά την 3^η φάση λειτουργίας.

Στο Σχήμα 4.16, παρατηρείται πως ο λόγος IA/PA κυμαίνεται μεταξύ 0.06 και 0.21, με μέση τιμή 0.13±0.05. Όπως και στις προηγούμενες λειτουργικές φάσεις, η τιμή του είναι μικρότερη από 0.3, όριο που προτείνεται από την βιβλιογραφία (Ripley et al., 1986) και διασφαλίζει, όπως έχει προαναφερθεί, την ομαλή λειτουργία του αναερόβιου συστήματος.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD και των κλασμάτων των TVFAs, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά την 3^η φάση λειτουργίας. Επιπλέον, όπως και στις προηγούμενες λειτουργικές φάσεις, προσδιορίστηκε ο λόγος TVFAs/TA με σκοπό τον έλεγχο της ισορροπημένης λειτουργίας του συστήματος.



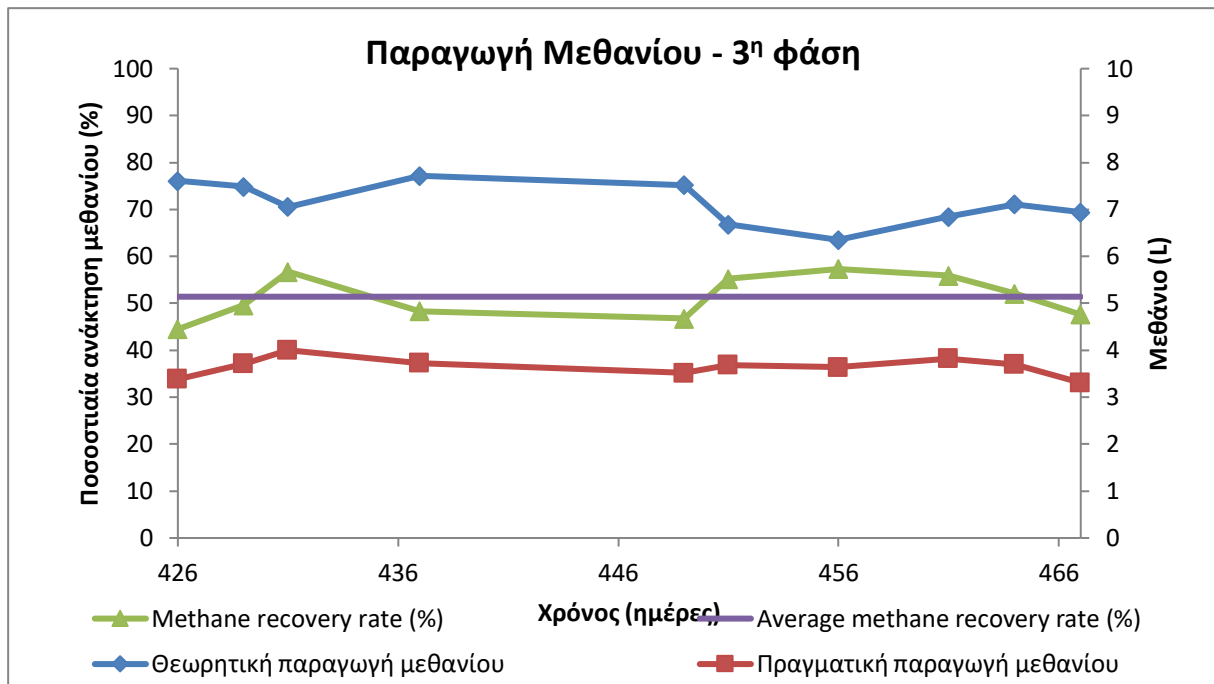
Σχήμα 4.17: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά την 3^η φάση λειτουργίας.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η συγκέντρωση των VFAs στον αντιδραστήρα σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 250 mg/L (Metcalf and Eddy et al., 2014). Στην προκειμένη φάση λειτουργίας, η συγκέντρωση των VFAs κυμαίνεται μεταξύ 30.5 και 45.8 mgCOD/L, με μέση τιμή 34.3 ± 4.3 mg COD/L, τιμή αρκετά μικρότερη από την οριακή, βάσει της βιβλιογραφίας. Τα ολικά πτητικά λιπαρά οξέα, κατά την 3^η φάση λειτουργίας, αντιστοιχούν στο $29.75 \pm 8.13\%$ του διαλυτού COD.

Όπως και στις προηγούμενες λειτουργικές φάσεις, το οξικό οξύ αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος των ολικών πτητικών λιπαρών οξέων με ποσοστό 53.4%, έναντι του προπιονικού οξέος, του ισο-βουτυρικού οξέος και του βουτυρικού οξέος που συναντώνται σε ποσοστά 38.2%, 5.6% και 2.8%, αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας, ο λόγος προπιονικού προς οξικού οξέος προκύπτει ίσος με 0.72 και δεν ξεπερνά την τιμή του 1.4, η οποία, βάσει βιβλιογραφίας, αποτελεί δείκτη πιθανής αστοχίας του συστήματος (D. T. Hill and J. P. Bolte, 1987). Επιπλέον, η συγκέντρωση του ισο-βουτυρικού (μέση τιμή ίση με 1.9 mgCOD/L), καθ' όλη τη διάρκεια της 3^{ης} φάσης δεν προέκυψε μεγαλύτερη από 5.28 mg/L, η οποία βιβλιογραφικά αναφέρεται ως οριακή τιμή για την ορθή λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων (Hill and Holmberg, 1988).

Παραγωγή βιοαερίου

Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του παραγόμενου μεθανίου, το ποσοστό ανάκτησής του αλλά και οι τιμές του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου συναρτήσει του χρόνου κατά την 3^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB.



Σχήμα 4.18: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά την 3^η φάση λειτουργίας.

Όπως έχει αναφερθεί, η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου είναι χαμηλότερη από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη της τιμή. Πιο αναλυτικά, οι τιμές του παραγόμενου μεθανίου κυμάνθηκαν από 3.3 έως 4.0 L/d, με μέση τιμή 3.7 ± 0.2 L/d, ενώ οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές μεταβλήθηκαν από 6.4 έως 7.7 L/d, με μέση τιμή 7.1 ± 0.4 L/d. Σε σύγκριση με την αντίστοιχη φάση λειτουργίας που διερευνήθηκε στο πλαίσιο της διπλωματικής της Χατζημιτσή (2021), όπου εφαρμόστηκαν ίδιες συνθήκες λειτουργίας, αλλά χωρίς την αντίστοιχη συγκέντρωση NaCl στα εισερχόμενα συμπυκνωμένα λύματα, παρατηρούνται παρόμοια ποσοστά ανάκτησης. Αναλυτικότερα, το ποσοστό ανάκτησης μεθανίου στην παρούσα φάση λειτουργίας κυμάνθηκε από 44.49 έως 57.31%, με μέση τιμή ίση με $51.41 \pm 4.64\%$, ενώ στην αντίστοιχη φάση που λειτούργησε ως μάρτυρας και εξετάστηκε από άλλη μεταπτυχιακή εργασία (Χατζημιτσή, 2021), η μέση ανάκτηση μεθανίου κυμάνθηκε από 48.8 έως 59.2%, με μέση τιμή ίση με $54.64 \pm 0.03\%$. Συνεπώς, παρατηρείται ότι η ανάκτηση του μεθανίου και κατ' επέκταση η μεθανογόνος δραστηριότητα του συστήματος UASB δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη της αντίστοιχης συγκέντρωσης NaCl, η οποία βρέθηκε στα συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα της εξόδου του συστήματος Φ.Ω. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι, η προστιθέμενη συγκέντρωση NaCl δεν στάθηκε ικανή για την αναχαίτιση της μεθανογόνου δραστηριότητας, καθώς είναι πολύ χαμηλότερη από την ελάχιστη συγκέντρωση που είναι ίση με 5 gNaCl/L και για την οποία έχει παρατηρηθεί μερική αναχαίτιση των μεθανογόνων μικροοργανισμών σε αναερόβια συστήματα (Rinzema et al., 1988; Lee et al., 2009).

Παρομοίως, η μέση ανάκτηση μεθανίου για τις δυο συγκρινόμενες φάσεις ήταν ίση με 0.21 ± 0.01 L/g CODαπομ. και 0.19 ± 0.01 L/g CODαπομ, υπό την εφαρμογή μηδενικής συγκέντρωσης αλατότητας και ίσης με 0.3 gNaCl/L, αντίστοιχα.

4.5. Αποτελέσματα 4^{ης} φάσης λειτουργίας

Ο στόχος της 4^{ης} λειτουργικής φάσης ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας αλατότητας που απαντάται στην έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης στη μεθανογόνο δραστηριότητα, όπως και στην 3^η λειτουργική φάση που περιγράφεται ανωτέρω. Επομένως, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα NaCl στα εισερχόμενα λύματα ίση με 1.2 g/L για την επίτευξη της προσομοίωσης της εξόδου του συστήματος προ-συμπύκνωσης υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl 2.7 M. Οι συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόστηκαν στην παρούσα φάση είναι όμοιες με αυτές της 1^{ης} λειτουργικής φάσης (με εισερχόμενη συγκέντρωση COD ίση με 1.5 ± 0.05 g/L), η οποία αποτέλεσε τον μάρτυρα (control).

Η συνολική διάρκεια της 4^{ης} λειτουργικής φάσης είναι ίση με 48 ημέρες (από $28/01/2022$ έως $16/3/2022$). Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος κατά το διάστημα αυτό αλλά και οι μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης του ολικού και του διαλυτού κλάσματος του COD.

Πίνακας 4.4: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 4^η φάση λειτουργίας.

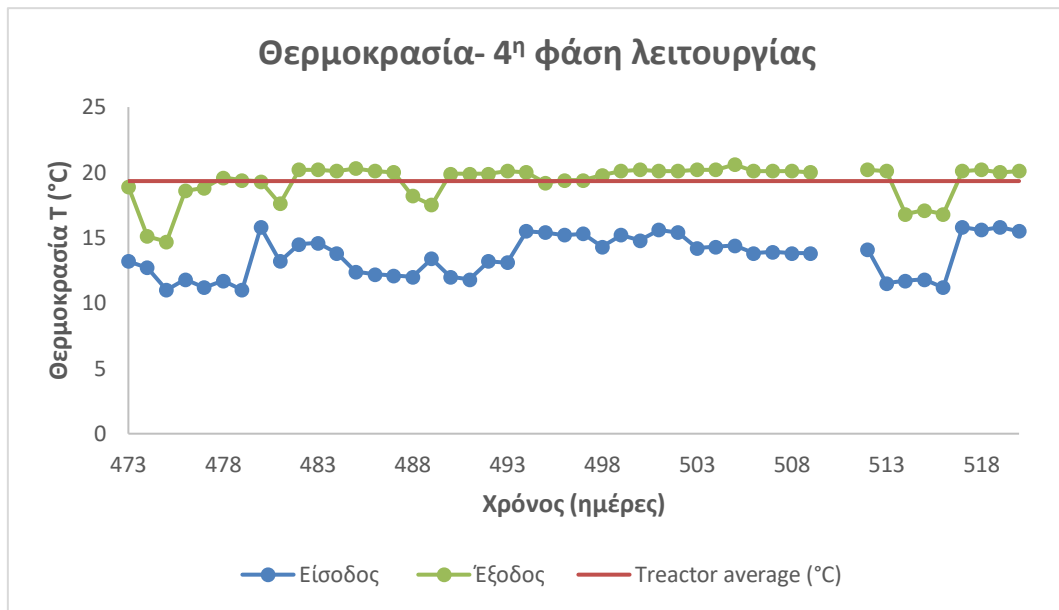
4 ^η φάση λειτουργίας	C=1.5 g/L + 1.2 gNaCl/L
Q (L/d)	16,7
Ανακυκλοφορία	10Q
V _{up} (m/h)	0,34
HRT (h)	28,8
T _{in} (°C)	$13,6 \pm 1,6$
T _{reactor} (°C)	$19,3 \pm 1,4$
pH _{in}	$7,6 \pm 0,1$
pH _{reactor}	$7,0 \pm 0,1$
OLR (g/L/d)	$1,29 \pm 0,05$
COD _{tot,in} (mg/L)	$1552,9 \pm 59,9$
COD _{sol,in} (mg/L)	$1513,1 \pm 55,7$
COD _{tot,out} (mg/L)	$164,1 \pm 26,8$
COD _{sol,out} (mg/L)	$135,0 \pm 1,6$
NH ₄ -N _{in} (mg/L)	$27,4 \pm 1,1$
NH ₄ -N _{out} (mg/L)	$54,0 \pm 3,8$
TKN _{in} (mg/L)	$53,1 \pm 2,2$
TKN _{out} (mg/L)	$54,8 \pm 4,5$

PO ₄ -Pin (mg/L)	7,0 ± 0,1
PO ₄ -Pout (mg/L)	4,0 ± 0,2
SO ₄ in (mg/L)	68,5 ± 3,7
SO ₄ out (mg/L)	0,7 ± 2,6
Na ⁺ in (mg/L)	485,0 ± 22,3
Na ⁺ out (mg/L)	489,7 ± 22,5
Cl ⁻ in (mg/L)	918,5 ± 57,2
Cl ⁻ out (mg/L)	920,9 ± 73,1
TSan.sludge (g/L)	16,5 ± 1,4
VSan.sludge (g/L)	13,4 ± 1,2
VFAs tot (mgCOD/L)	55,6 ± 5,6
TA in (mg CaCO ₃ /L)	1048,1 ± 80,9
TA out (mg CaCO ₃ /L)	1102,7 ± 79,2
IA/PA	0,18 ± 0,05
VFAs/TA	0,05 ± 0,01
Απομάκρυνση CODtot (%)	89,4 ± 1,6
Απομάκρυνση CODsol (%)	91,1 ± 1,6

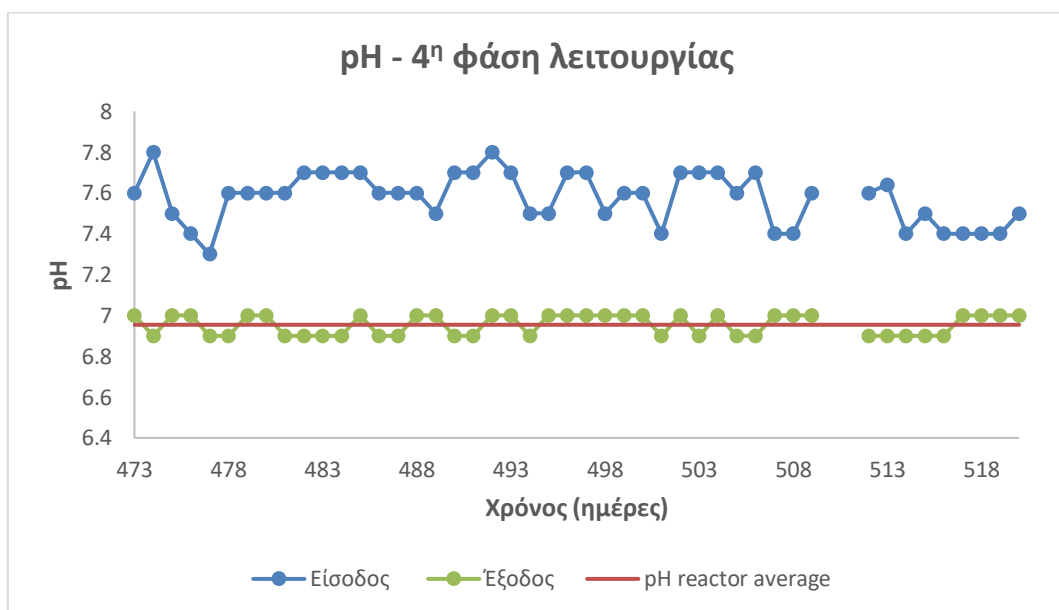
Βάσει του ανωτέρω πίνακα, η παροχή των εισερχόμενων λυμάτων στον αντιδραστήρα σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν ίση με 16.7 L/d και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ίσος με 28.8 h. Η ανακυκλοφορία του συστήματος ήταν ίση με 10Q, ενώ η V_{up} διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 0.34 m/h, όπως και στις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι συγκεντρώσεις τόσο του νατρίου (Na⁺), όσο και των χλωριόντων (Cl⁻) που προσδιορίστηκαν βρέθηκαν υψηλότερες από τις αναμενόμενες θεωρητικές τιμές, καθώς για την παρασκευή των λυμάτων σε καθημερινή βάση χρησιμοποιήθηκε νερό βρύσης, το οποίο περιέχει Na⁺ και Cl⁻. Επιπροσθέτως, για την προσθήκη αμμωνιακού αζώτου, όπως έχει προαναφερθεί στην ενότητα 3.2.1, χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο αμμώνιο, με αποτέλεσμα να προσαυξάνεται η συγκέντρωση των Cl⁻ στα συνθετικά λύματα.

Θερμοκρασία και pH

Στο Σχήμα 4.19 και στο Σχήμα 4.20 παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας και του pH, αντίστοιχα, για τα εισερχόμενα συμπυκνωμένα λύματα αλλά και για την εκροή του συστήματος κατά την 4^η φάση λειτουργίας.



Σχήμα 4.19: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 4^η φάση λειτουργίας.



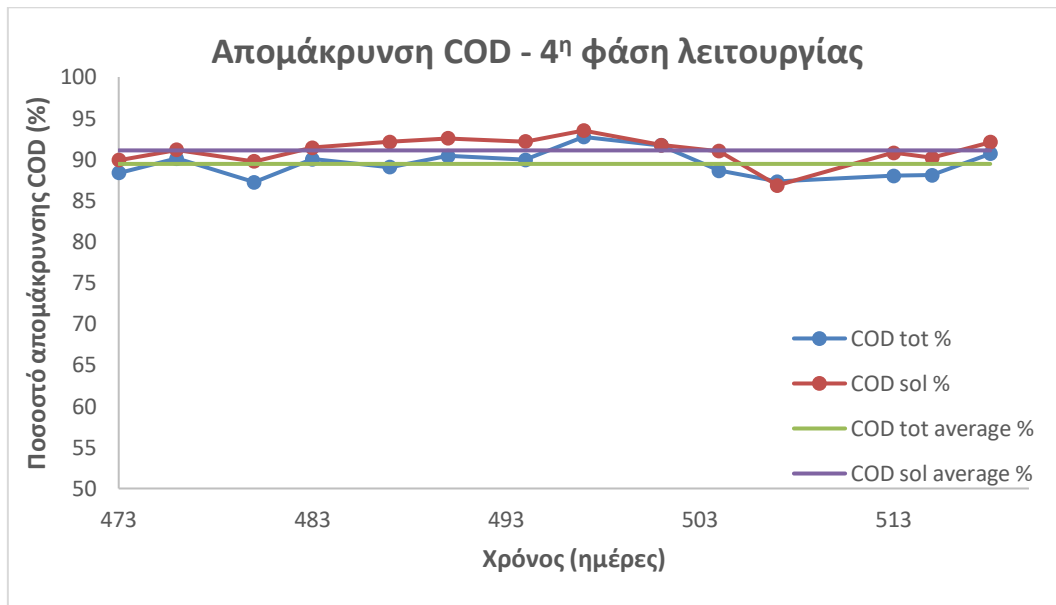
Σχήμα 4.20: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 4^η φάση λειτουργίας.

Όπως και στις λειτουργικές φάσεις που περιγράφηκαν ανωτέρω (1^η, 2^η, 3^η λειτουργική φάση), ο αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου UASB παρέμεινε σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας, όπου επικρατούσαν σταθερές θερμοκρασιακές συνθήκες με τιμή θερμοκρασίας κοντά στους 20°C. Η τιμή της θερμοκρασίας των εισερχόμενων λυμάτων ήταν μεταξύ 11.0°C και 15.8°C με μέση τιμή 13.6±1.6°C. Η θερμοκρασία της εκροής ήταν μεταξύ 14.7°C και 20.6°C με μέση τιμή ίση με 19.3±1.4°C.

Αναφορικά με την τιμή του pH στην είσοδο διακυμάνθηκε μεταξύ 7.3 και 7.8, με μέση τιμή ίση με 7.6 ± 0.1 , αφού προστέθηκε αλκαλικότητα για τη ρύθμισή του. Όπως έχει προαναφερθεί, η ρυθμιστική ικανότητα των λυμάτων είναι χαμηλή και η προσθήκη αλκαλικότητας είναι αναγκαία για τη διατήρηση του pH στο επιθυμητό εύρος, το οποίο σύμφωνα με τον Chernicharo (2007) είναι 6.3 έως 7.8. Στην έξοδο του συστήματος το pH έλαβε τιμές από 6.9 έως 7.0 (μέση τιμή ίση με 7.0 ± 0.1), τιμές μικρότερες από την είσοδο, γεγονός που οφείλεται στην παραγωγή οξέων κατά το στάδιο της οξεογένεσης που συντελούν στην πτώση των τιμών του pH.

Απομάκρυνση COD

Οι συγκεντρώσεις ολικού και διαλυτού COD στην είσοδο του συστήματος κατά την 4^η φάση λειτουργίας ήταν μεταξύ 1430-1636 mg/L και 1412-1600 mg/L, αντίστοιχα. Οι μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης του ολικού και του διαλυτού COD ήταν ίσες με $89.4 \pm 1.6\%$ και $91.1 \pm 1.6\%$, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD κατά την 4^η φάση λειτουργίας.



Σχήμα 4.21: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά την 4^η φάση λειτουργίας.

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω Σχήμα 4.21, η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD παρέμεινε υψηλή, άνω του 86% τόσο για το ολικό όσο και για το διαλυτό COD καθ' όλη τη διάρκεια της 4^{ης} φάσης λειτουργίας. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού COD ήταν κατά μέσο όρο ίση με 89.4%, ενώ για το διαλυτό κλάσμα ίση με 91.1%.

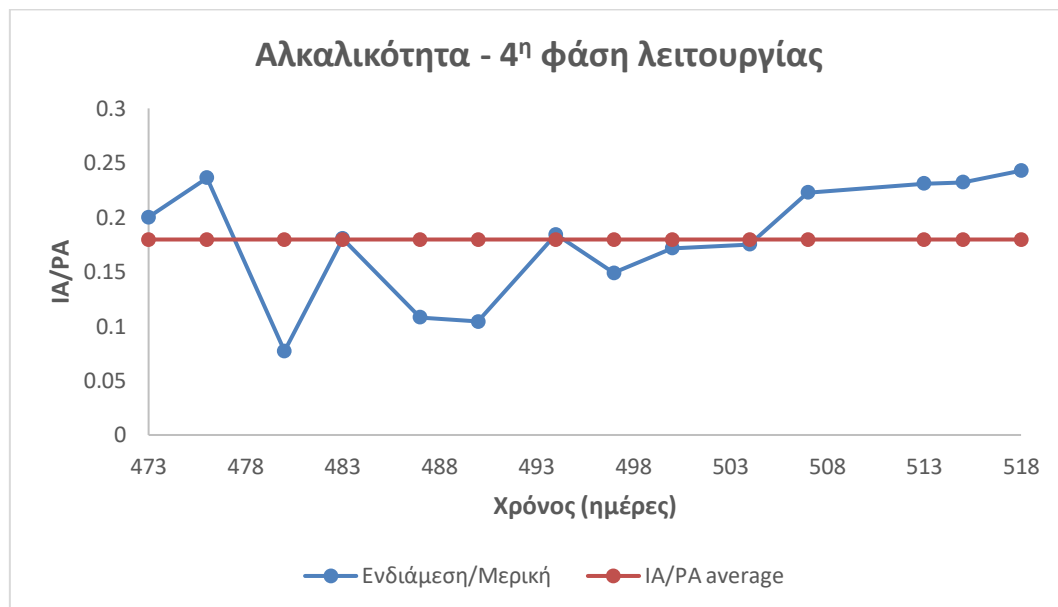
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της 4^{ης} φάσης με αυτά της 1^{ης} φάσης, φαίνεται ότι τα πρώτα είναι καλύτερα αναφορικά με την απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση του COD. Αναλυτικότερα, το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού COD είναι μεγαλύτερο κατά 5.6% (από 83.8% σε 89.4%) και του διαλυτού COD μεγαλύτερο κατά 6.0% (από 85.1% σε 91.1%) στην 4^η φάση.

Η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του COD στην 4^η λειτουργική φάση σε σχέση με την 1^η λειτουργική φάση, οφείλεται στην καλύτερη προσαρμογή της βιομάζας στις επικρατούσες συνθήκες. Με την προσθήκη του αναχαιτιστικού παράγοντα, αναμενόταν πτώση της απόδοσης του συστήματος, ωστόσο η προστιθέμενη συγκέντρωση του NaCl είναι αρκετά μικρότερη από την τιμή των 5 g NaCl/L στην οποία έχει παρατηρηθεί μερική αναχαίτιση βιβλιογραφικά (Rinzema et al., 1988; Lee et al., 2009).

Αλκαλικότητα και Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης της ολικής αλκαλικότητας κατά την 4^η φάση λειτουργίας στην είσοδο του συστήματος (TA_{in}) είναι ίση με 1048.1±80.9 mg CaCO₃/L και στην έξοδο του συστήματος (TA_{out}) είναι ίση με 1102.7±79.2 mg CaCO₃/L.

Η χρονική χρονική διακύμανση του λόγου ενδιάμεσης προς μερικής αλκαλικότητας (IA/PA), για την 4^η φάση λειτουργίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.22.

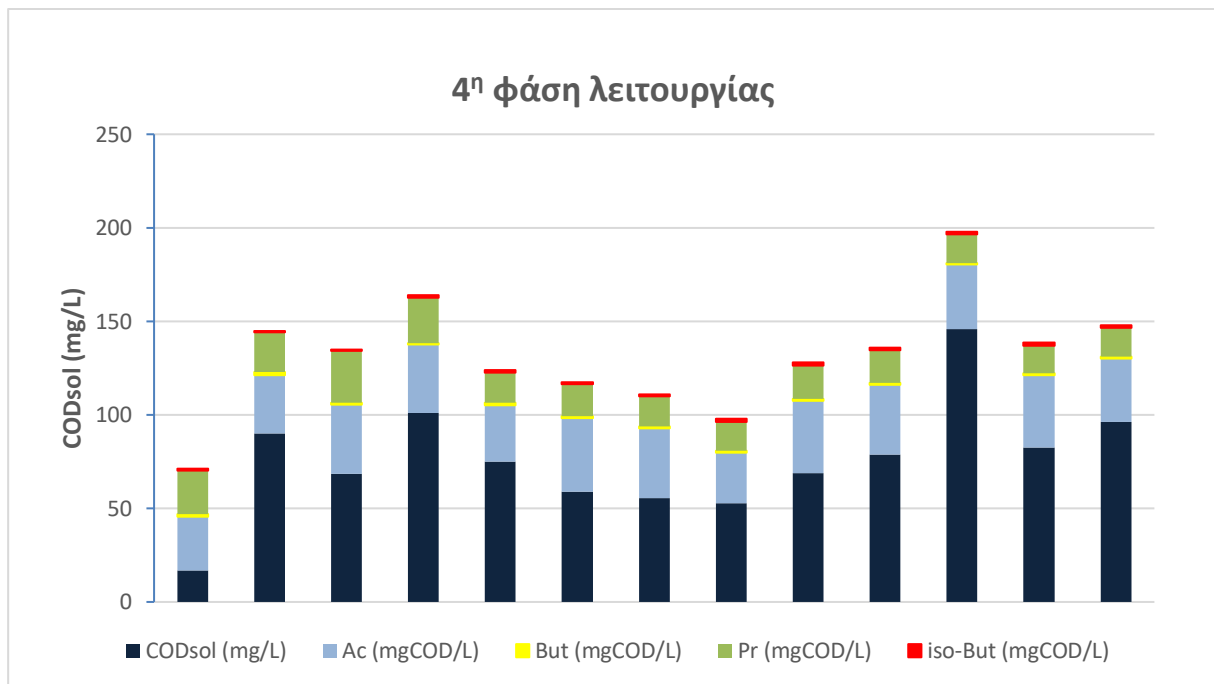


Σχήμα 4.22: Λόγος IA/PA κατά την 4^η φάση λειτουργίας.

Στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 4.22), παρατηρείται ότι ο λόγος ενδιάμεσης/μερικής αλκαλικότητας (IA/PA) στην εκροή του συστήματος κυμάνθηκε μεταξύ 0.08-0.24, με μέση τιμή 0.18±0.05. Ο λόγος IA/PA, ως δείκτης σταθερότητας ενός αναερόβιου συστήματος, προτείνεται από τη βιβλιογραφία να λαμβάνει τιμές μικρότερες από 0.3 (Ripley et al., 1986). Όπως και στις προηγούμενες φάσεις, έτσι και στην παρούσα ο λόγος IA/PA έλαβε τιμές μικρότερες από το προτεινόμενο όριο, διασφαλίζοντας την ομαλή λειτουργία του συστήματος.

Ένας άλλος παράγοντας ελέγχου, όπως έχει υπολογιστεί και στις προηγούμενες λειτουργικές φάσεις, είναι ο λόγος TVFAs/TA, για τον προσδιορισμό του οποίου καταγράφηκαν οι μετρήσεις για τις τιμές της συγκέντρωσης των ολικών πτητικών λιπαρών οξέων στην εκροή του συστήματος καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης.

Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD αλλά και των 4 κλασμάτων των TVFAs (σε όρους COD). Τα 4 κλάσματα που προσδιορίστηκαν είναι το οξικό οξύ (Ac), το προπιονικό οξύ (Pr), το βουτυρικό οξύ (But) και το ισο-βουτυρικό οξύ (iso-But).



Σχήμα 4.23: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά την 4^η φάση λειτουργίας.

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο του αντιδραστήρα κατά την 4^η φάση λειτουργίας, σύμφωνα με το Σχήμα 4.23, λαμβάνει τιμές μεταξύ 98 και 198 mg/L, ενώ τα VFAs μεταξύ 45.1 και 66.3 mgCOD/L. Η μέση τιμή που υπολογίστηκε, βάσει των μετρήσεων που καταγράφηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης, για τα παραγόμενα VFAs που καταλήγουν στην εκροή του συστήματος ήταν 55.6 ± 5.6 mg COD/L και αντιστοιχούσε στο $44.39 \pm 11.80\%$ του διαλυτού COD.

Για τα ίδια λειτουργικά χαρακτηριστικά χωρίς προσθήκη αλατότητας, όπως παρουσιάστηκαν στην 1^η φάση λειτουργίας της παρούσας, η μέση τιμή της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων ήταν 54.2 ± 4.9 mg COD/L και αντιστοιχούσε στο $25.57 \pm 3.36\%$ του διαλυτού COD. Συγκρίνοντας τις δύο φάσεις με τα όμοια λειτουργικά χαρακτηριστικά, φαίνεται ότι η συγκέντρωση των VFAs κινήθηκε στις ίδιες τιμές, αλλά στην 4^η λειτουργική φάση τα VFAs αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο ποσοστό του COD, κατά 18.8%.

Ανάμεσα στα ολικά πτητικά λιπαρά οξέα, φαίνεται πως το οξικό οξύ και το προπιονικό οξύ κατέχουν τα μεγαλύτερα ποσοστά 62.3% και 33.4%, αντίστοιχα, ενώ τα ποσοστά του ισο-βουτυρικού και το βουτυρικού οξέος κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα, 2.4% και 1.9%, αντίστοιχα. Επιπλέον, ο λόγος προπιονικού προς οξικό οξύ προκύπτει παρόμοιος με αυτόν που βρέθηκε στην 1^η φάση λειτουργίας (0.52), είναι ίσος με 0.53 και δεν ξεπερνά την τιμή του 1.4, η οποία, βάσει βιβλιογραφίας, αποτελεί δείκτη πιθανής αστοχίας του συστήματος (D. T. Hill and J. P. Bolte, 1987). Η συγκέντρωση του ισο-βουτυρικού οξέος

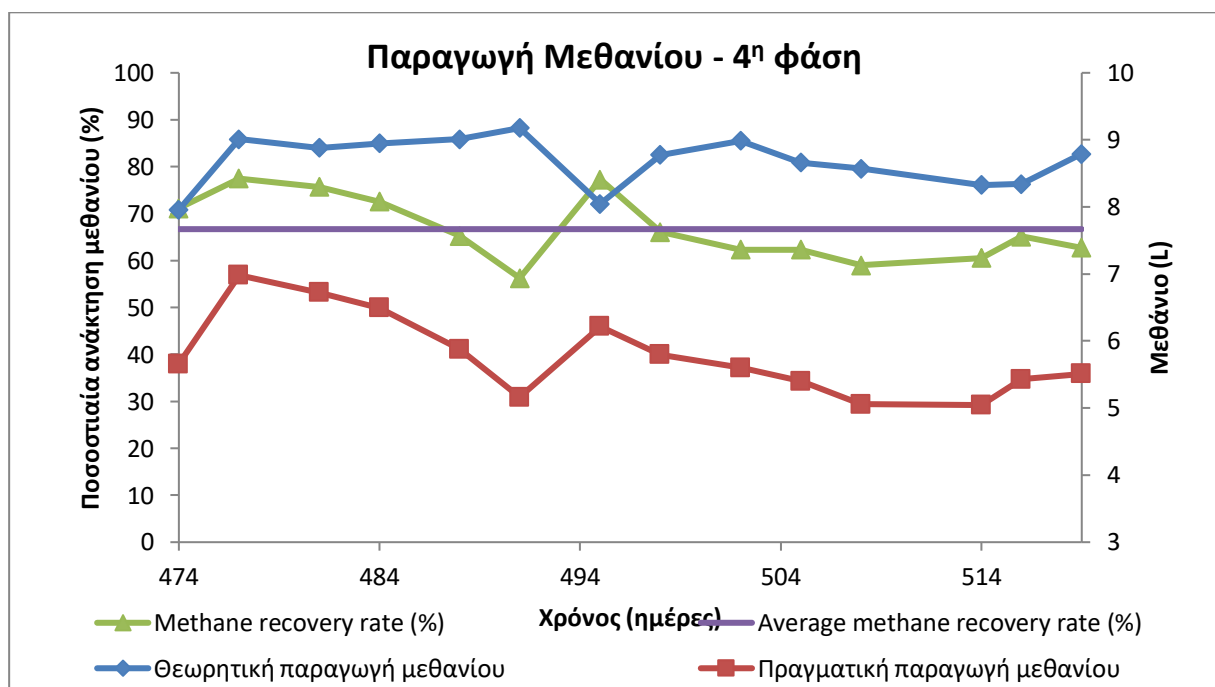
(μέση τιμή ίση με 1.3 mgCOD/L), καθ' όλη τη διάρκεια της 4^{ης} φάσης δεν προέκυψε μεγαλύτερη από 5.28 mg/L, τιμή που βιβλιογραφικά αναφέρεται ως δείκτης ορθής λειτουργίας των αναερόβιων συστημάτων (Hill and Holmberg, 1988).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ομαλή λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων διασφαλίζεται όταν ο λόγος TVFAs/TA λαμβάνει τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0.1 έως 0.4 (Switzenbaum et al., 1990; Zhao & Kugel, 1996). Στην προκειμένη φάση λειτουργίας, ο λόγος TVFAs/TA λαμβάνει μέση τιμή ίση με 0.05±0.01, που βρίσκεται εντός του επιθυμητού εύρους.

Συμπεραίνεται από τις τιμές των λόγων IA/PA και TVFAs/TA, ότι το σύστημα κατά την 4^η λειτουργική φάση βρίσκεται σε ισορροπία και δεν επηρεάζεται η ομαλή λειτουργία του.

Παραγωγή βιοαερίου

Στο Σχήμα 4.24 απεικονίζεται η χρονική διακύμανση του παραγόμενου μεθανίου, το ποσοστό ανάκτησής του αλλά και οι τιμές του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου συναρτήσει του χρόνου κατά την 4^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB.



Σχήμα 4.24: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά την 4^η φάση λειτουργίας.

Όπως είναι σαφές και από το Σχήμα 4.24, η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου είναι μικρότερη από την αντίστοιχη θεωρητική της τιμή και κυμάνθηκε μεταξύ 5.1 και 7.0L/d, με μέση τιμή 5.8±0.6 L/d. Οι αντίστοιχες τιμές της ποσότητας του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου υπολογίστηκαν ίσες με 8.0 έως 9.2 L/d με μέση τιμή ίση με 8.7±0.4 L/d.

Συγκρίνοντας τα ποσοστά ανάκτησης μεθανίου της 1^{ης} λειτουργικής φάσης και της παρούσας φάσης παρατηρείται ότι κυμάνθηκε από 51.62 έως 69.44% με μέση τιμή ίση με $65.63 \pm 3.78\%$ και από 56.28% και 77.46% με μέση τιμή ίση με $66.69 \pm 6.94\%$, αντίστοιχα.

Αντίστοιχα, η μέση παραγωγή μεθανίου στην 4^η φάση λειτουργίας ήταν ίση με 0.25 ± 0.03 L/g CODαπομ., ενώ στην 1^η φάση λειτουργίας ίση με 0.24 ± 0.01 L/gCODαπομ..

Συμπεραίνεται, έπειτα από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, ότι δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματα που αφορούν στην παραγωγή μεθανίου για την 1^η και την 4^η λειτουργική φάση, στις οποίες εφαρμόστηκαν όμοια λειτουργικά χαρακτηριστικά. Η προσθήκη 1.2 gNaCl/L, κατά την 4^η φάση, δεν ήταν αναχαιτιστική και η ομοιότητα ανάμεσα στα αποτελέσματα των δύο φάσεων ήταν αναμενόμενη. Στις μελέτες που έχουν εκπονηθεί και στις οποίες έχει εξεταστεί η επίδραση της αλκαλικότητας στα αναερόβια συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, η ελάχιστη συγκέντρωση στην οποία καταγράφεται μερική αναχαιτίση των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι ίση με 5 gNaCl/L.

4.6. Αποτελέσματα 5^{ης} φάσης λειτουργίας

Η 5^η και τελευταία λειτουργική φάση έλαβε χώρα με σκοπό την εξέταση της επίδρασης της παρουσίας αλατότητας στους αναερόβιους μικροοργανισμούς, προσομοιώνοντας την έξοδο του συστήματος προ-συμπύκνωσης υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl 3.0 M.

Η διάρκεια της 5^{ης} φάσης λειτουργίας ήταν από 17/03/2022 έως 22/05/2022, συνολικά 66 ημέρες. Στον Πίνακα 4.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος κατά το διάστημα αυτό καθώς και οι μέσες τιμές των διαφόρων παραμέτρων που αναλύθηκαν.

Πίνακας 4.5: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 5^η φάση λειτουργίας.

5 ^η φάση λειτουργίας	C = 2.0 g/L + 2.0 gNaCl/L
Q (L/d)	12,0
Ανακυκλοφορία	15Q
V _{up} (m/h)	0,34
HRT (h)	41,7
T _{in} (°C)	18,8 ± 2,5
T _{reactor} (°C)	20,5 ± 1,0
pH _{in}	7,6 ± 0,1
pH _{reactor}	7,0 ± 0,04
OLR (g/L/d)	1,19 ± 0,03
COD _{tot,in} (mg/L)	2018,4 ± 46,0

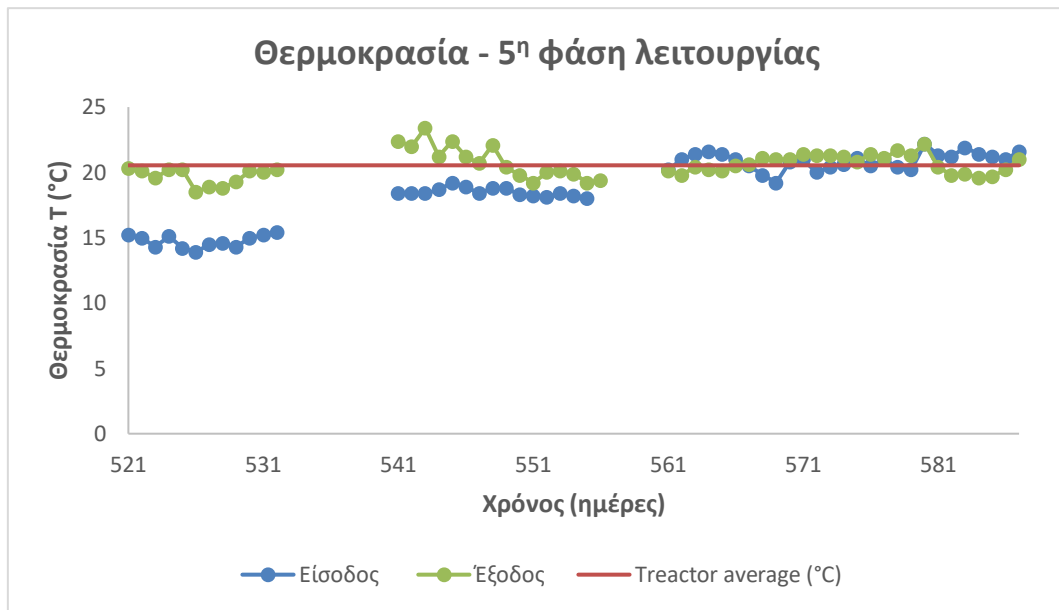
CODsol,in (mg/L)	1990,9 ± 44,0
CODtot,out (mg/L)	135,3 ± 19,9
CODsol,out (mg/L)	113,7 ± 15,7
NH ₄ -Nin (mg/L)	27,0 ± 1,1
NH ₄ -Nout (mg/L)	51,9 ± 5,8
TKNin (mg/L)	53,3 ± 2,3
TKNout (mg/L)	54,7 ± 4,1
PO ₄ -Pin (mg/L)	7,0 ± 0,2
PO ₄ -Pout (mg/L)	3,8 ± 0,7
SO ₄ in (mg/L)	66,6 ± 1,6
SO ₄ out (mg/L)	0,1 ± 0,3
Na ⁺ in (mg/L)	832,0 ± 20,6
Na ⁺ out (mg/L)	829,2 ± 21,5
Cl ⁻ in (mg/L)	1528,7 ± 48,8
Cl ⁻ out (mg/L)	1521,3 ± 52,4
TSan.sludge (g/L)	17,2 ± 1,1
VSan.sludge (g/L)	14,1 ± 1,7
VFAs tot (mgCOD/L)	83,1 ± 4,1
TA in (mg CaCO ₃ /L)	1084,1 ± 58,6
TA out (mg CaCO ₃ /L)	1120,1 ± 58,2
IA/PA	0,14 ± 0,05
VFAs/TA	0,07 ± 0,01
Απομάκρυνση CODtot (%)	93,3 ± 0,9
Απομάκρυνση CODsol (%)	94,3 ± 0,7

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5, η παροχή των εισερχόμενων λυμάτων στον αντιδραστήρα σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν ίση με 12.0 L/d και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ίσος με 41.7 h. Η ανακυκλοφορία του συστήματος ήταν ίση με 15Q, προκειμένου η Vur να διατηρηθεί σταθερή και ίση με 0.34 m/h. Οι συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόστηκαν στην 5^η φάση λειτουργίας είναι ίδιες με αυτές της 2^{ης} φάσης.

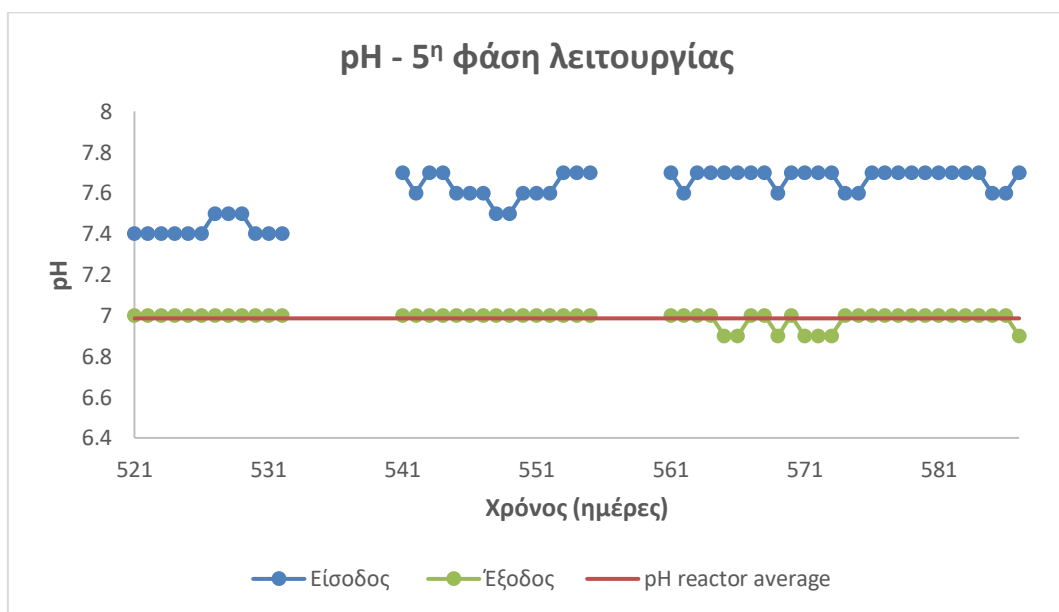
Σκοπός της πέμπτης φάσης λειτουργίας ήταν η διερεύνηση της απόδοσης της επεξεργασίας στον αντιδραστήρα UASB με συγκέντρωση εισερχόμενου COD ίση με 2.0±0.04 g/L, με οργανική φόρτιση ίση με 1.19±0.03 g COD/L-d και με προσθήκη 2.0 g/L NaCl στα εισερχόμενα λύματα. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων έγινε με τη 2^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα που διερευνήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας.

Θερμοκρασία και pH

Στα Σχήματα 4.25 και 4.26 παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας και του pH των εισερχόμενων λυμάτων αλλά και της εκροής του συστήματος κατά την 5^η φάση λειτουργίας.



Σχήμα 4.25: Διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 5^η φάση λειτουργίας.



Σχήμα 4.26: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος κατά την 5^η φάση λειτουργίας.

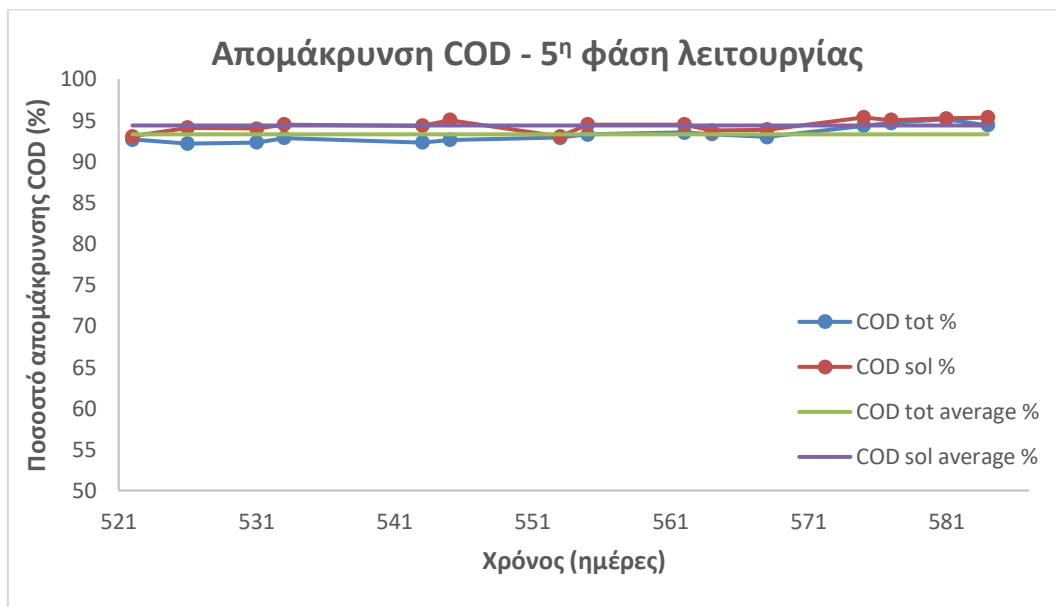
Αναφορικά με τη θερμοκρασία, οι τιμές της κατά την 5^η φάση λειτουργίας ήταν κοντά στους 20°C, εφόσον ο αναερόβιος αντιδραστήρας, τύπου UASB, ήταν τοποθετημένος σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Αναλυτικά και όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.25, η τιμή της θερμοκρασίας των εισερχόμενων λυμάτων ήταν μεταξύ 13.9°C και 22.2°C με μέση τιμή 18.8±2.5°C., ενώ της εκροής ήταν μεταξύ 18.5°C και 23.4°C με μέση τιμή ίση με 20.5±1.0°C.

Η τιμή του pH στα εισερχόμενα συμπυκνωμένα συνθετικά λύματα κυμάνθηκε μεταξύ 7.4 και 7.7 με μέση τιμή ίση με 7.6±0.1. Όπως έχει προαναφερθεί, τα λύματα έχουν χαμηλή

ρυθμιστική ικανότητα και συνεπώς, για τη διατήρηση του pH τους στο επιθυμητό εύρος που ορίζεται από τη βιβλιογραφία (6.3-7.8 Chernicharo, 2007)) προστίθεται αλκαλικότητα. Στην εκροή του συστήματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.26, το pH λαμβάνει τιμές μεταξύ 6.9 και 7.0 με μέση τιμή ίση με 7.0 ± 0.04 . Οι τιμές του pH είναι μικρότερες στην έξοδο σε σύγκριση με την είσοδο, λόγω της παραγωγής οξέων κατά την αναερόβια επεξεργασία και συγκεκριμένα στο στάδιο της οξεογένεσης, τα οποία ευθύνονται για την πτώση του pH.

Απομάκρυνση COD

Στο Σχήμα 4.27, που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού και του διαλυτού COD καθώς και οι μέσες τιμές τους κατά την 5^η φάση λειτουργίας. Οι συγκεντρώσεις ολικού και διαλυτού COD στην είσοδο του συστήματος κατά την 5^η φάση λειτουργίας ήταν μεταξύ 1918 και 2090 mg/L και μεταξύ 1905 και 2054 mg/L, αντίστοιχα. Οι μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης του ολικού και του διαλυτού COD ήταν ίσες με $93.3 \pm 0.9\%$ και $94.3 \pm 0.7\%$, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.27: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD κατά την 5^η φάση λειτουργίας.

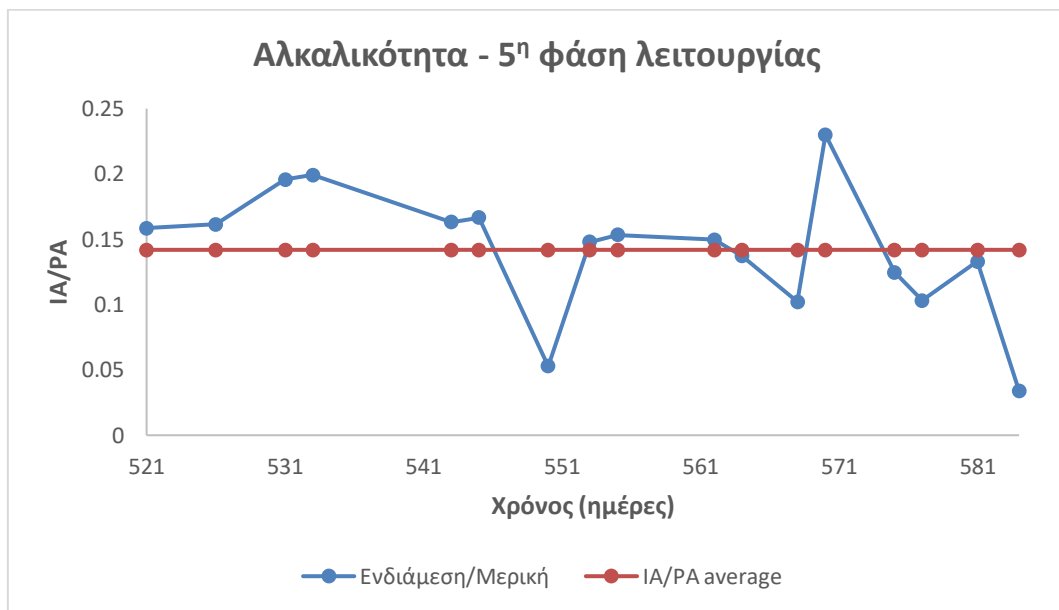
Σύμφωνα με το Σχήμα 4.27, η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD παρέμεινε υψηλή, άνω του 91% τόσο για το ολικό, όσο και για το διαλυτό COD, καθ' όλη τη διάρκεια της 5^{ης} λειτουργικής φάσης. Το ποσοστό απομάκρυνσης που καταγράφηκε ήταν μεγαλύτερο σε σχέση με όλες τις προηγούμενες λειτουργικές φάσεις που εξετάστηκαν, συμπεριλαμβανομένης και της 2^{ης} λειτουργικής φάσης στην οποία εφαρμόστηκαν οι ίδιες λειτουργικές συνθήκες χωρίς προσθήκη NaCl.

Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία αύξηση στην απομάκρυνση του ολικού (από 87.5% σε 93.3%) και του διαλυτού COD (από 88.5% σε 94.3%) ήταν ίση με 5.8% .

Αλκαλικότητα και Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Κατά την 5^η φάση λειτουργίας, η συγκέντρωση της ολικής αλκαλικότητας στην είσοδο του συστήματος (TA_{in}) ήταν ίση με 1084.1±58.6 mg CaCO₃/L. Αντιστοίχως, η μέση τιμή της συγκέντρωσης της ολικής αλκαλικότητας στην έξοδο του συστήματος (TA_{out}) ήταν ίση με 1120.1±58.2 mg CaCO₃/L.

Στο Σχήμα 4.28 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του λόγου ενδιάμεσης προς μερικής αλκαλικότητας (IA/PA), για την 5^η φάση λειτουργίας όπως προέκυψε από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν εκείνο το χρονικό διάστημα.

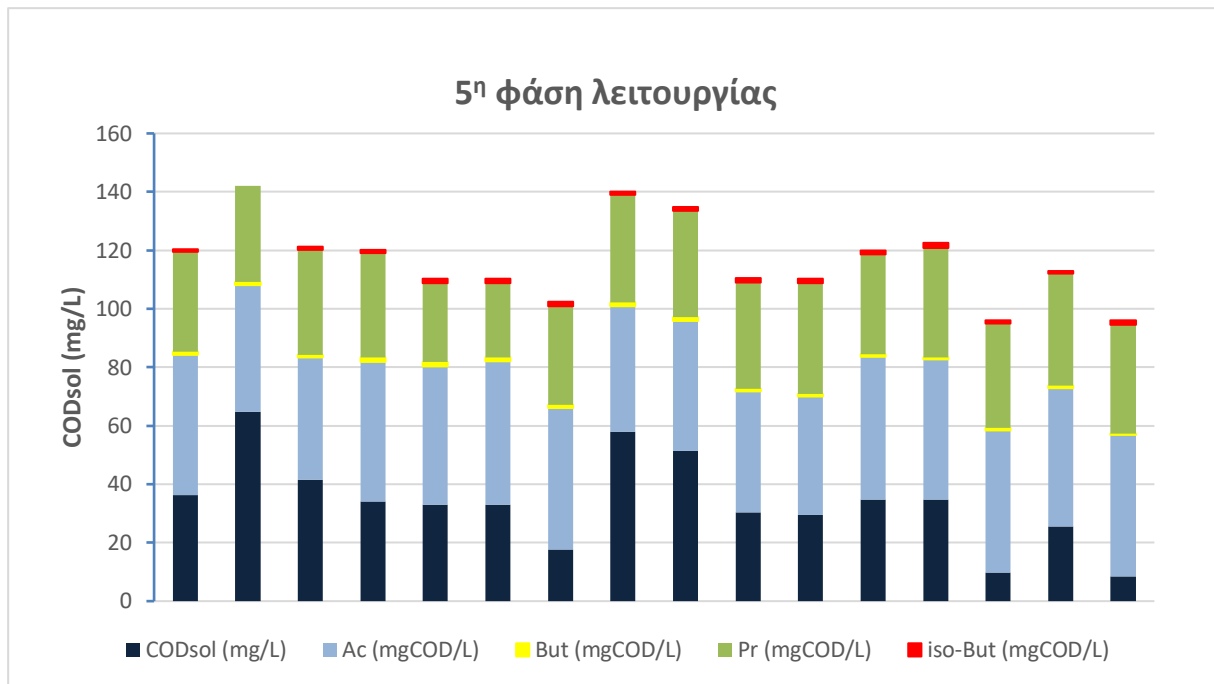


Σχήμα 4.28: Λόγος IA/PA κατά την 5^η φάση λειτουργίας.

Στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 4.28), δίνεται ο λόγος ενδιάμεσης/μερικής αλκαλικότητας (IA/PA) στην εκροή του συστήματος, ο οποίος κυμάνθηκε από 0.03 έως 0.24, με μέση τιμή 0.14±0.05. Όπως και στις προηγούμενες λειτουργικές φάσεις, έτσι και στην παρούσα ο λόγος IA/PA έλαβε τιμές μικρότερες από το προτεινόμενο όριο της βιβλιογραφίας (0.3), διασφαλίζοντας την ομαλή λειτουργία του συστήματος (Ripley et al., 1986).

Ακόμη ένας παράγοντας ελέγχου, που υπολογίστηκε είναι ο λόγος TVFAs/TA, για τον προσδιορισμό του οποίου μετρήθηκε η συγκέντρωση των ολικών πτητικών λιπαρών οξέων στην εκροή του συστήματος καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης.

Στο Σχήμα 4.29 δίνονται οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD αλλά και των 4 κλασμάτων των TVFAs (σε όρους COD). Τα 4 κλάσματα που προσδιορίστηκαν είναι το οξικό οξύ (Ac), το προπιονικό οξύ (Pr), το βουτυρικό οξύ (But) και το ισο-βουτυρικό οξύ (iso-But).



Σχήμα 4.29: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD, Ac, But, Pr, iso-But κατά την 5^η φάση λειτουργίας.

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο του αντιδραστήρα κατά την 5^η φάση λειτουργίας, σύμφωνα με το Σχήμα 4.29, λαμβάνει τιμές μεταξύ 89.0 και 142.1 mg/L, ενώ τα VFAs μεταξύ 77.3 και 87.9 mgCOD/L. Η μέση τιμή που υπολογίστηκε, βάσει των μετρήσεων που καταγράφηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης, για τα παραγόμενα VFAs που καταλήγουν στην εκροή του συστήματος ήταν 83.0 ± 3.79 mg COD/L και αντιστοιχούσε στο $72.00 \pm 9.91\%$ του διαλυτού COD.

Για τα ίδια λειτουργικά χαρακτηριστικά χωρίς προσθήκη αλατότητας, όπως παρουσιάστηκαν στην 2^η φάση λειτουργίας της παρούσας, η μέση τιμή της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων ήταν 86.6 ± 28.9 mg COD/L και αντιστοιχούσε στο $39.69 \pm 12.49\%$ του διαλυτού COD. Συγκρίνοντας τις δύο φάσεις με τα όμοια λειτουργικά χαρακτηριστικά, φαίνεται ότι η συγκέντρωση των VFAs κινήθηκε στις ίδιες τιμές, αλλά στην 5^η λειτουργική φάση τα VFAs αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο ποσοστό του διαλυτού COD.

Μεταξύ των πτητικών λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν, όπως παρατηρήθηκε και στις προηγούμενες φάσεις, το οξικό οξύ και το προπιονικό οξύ κατέχουν τα μεγαλύτερα ποσοστά 55.5% και 41.8%, αντίστοιχα, ενώ τα ποσοστά του ισο-βουτυρικού και του βουτυρικού οξέος κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα, 1.2% και 1.5%, αντίστοιχα. Παράλληλα, ο λόγος προπιονικού προς οξικού οξέος προκύπτει χαμηλότερος από το λόγο που βρέθηκε στη 2^η φάση λειτουργίας (0.9) και ίσος με 0.75. Ωστόσο, και στις δυο περιπτώσεις δεν ξεπερνά την τιμή του 1.4, η οποία βάσει βιβλιογραφίας αποτελεί δείκτη πιθανής αστοχίας του συστήματος (D. T. Hill and J. P. Bolte, 1987). Επιπλέον, η συγκέντρωση του ισο-βουτυρικού οξέος (μέση τιμή ίση με 1.2 mgCOD/L), όπως και στις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας δεν βρέθηκε υψηλότερη από 5.28 mg/L, τιμή που βιβλιογραφικά

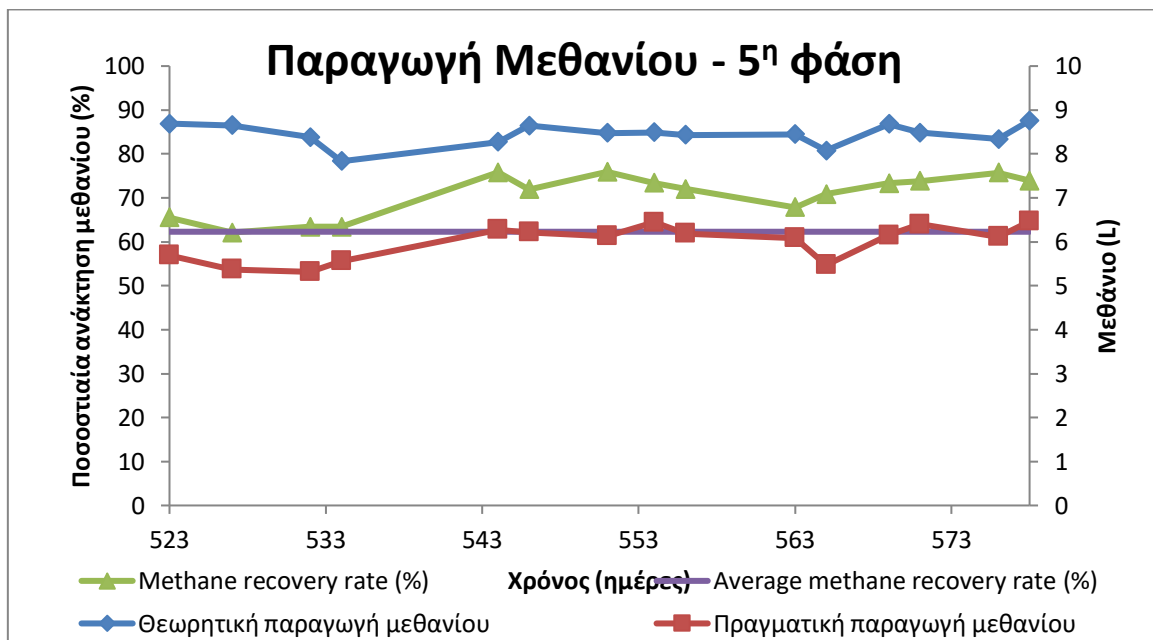
αναφέρεται ως οριακή για την ένδειξη ορθής λειτουργίας των αναερόβιων συστημάτων (Hill and Holmberg, 1988).

Βάσει βιβλιογραφίας, η ομαλή λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων επίσης διασφαλίζεται όταν ο λόγος TVFAs/TA λαμβάνει τιμές μεταξύ 0.1 έως 0.4 (Switzenbaum et al., 1990; Zhao & Kugel, 1996). Στην παρούσα φάση λειτουργίας, ο λόγος TVFAs/TA λαμβάνει μέση τιμή ίση με 0.07 ± 0.01 , που βρίσκεται εντός του επιθυμητού εύρους.

Συμπεραίνεται από τις τιμές των λόγων IA/PA και TVFAs/TA ότι το σύστημα κατά την 5^η λειτουργική φάση βρίσκεται σε ισορροπία και δεν επηρεάζεται η ομαλή του λειτουργία.

Παραγωγή βιοαερίου

Στο Σχήμα 4.30 παρουσιάζεται η διακύμανση του παραγόμενου μεθανίου, το ποσοστό ανάκτησής του αλλά και οι τιμές του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου συναρτήσει του χρόνου κατά την 5^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB.



Σχήμα 4.30: Θεωρητική και πραγματική παραγωγή μεθανίου και ποσοστιαία ανάκτησή του κατά την 5^η φάση λειτουργίας.

Όπως έχει επισημανθεί και στις προηγούμενες λειτουργικές περιόδους, η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη υπολογιζόμενη θεωρητική τιμή και κυμάνθηκε από 5.3 έως 6.5 L/d, με μέση τιμή 6.0 ± 0.4 L/d. Οι αντίστοιχες τιμές της ποσότητας του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου υπολογίστηκαν ίσες με 7.8 έως 8.8 L/d με μέση τιμή ίση με 8.5 ± 0.2 L/d.

Η παρούσα φάση συγκρίνεται με τη 2^η λειτουργική φάση, με την οποία διαθέτουν τα ίδια λειτουργικά χαρακτηριστικά, εξαιρουμένης της προσθήκης NaCl.

Τα ποσοστά ανάκτησης μεθανίου της 2^{ης} λειτουργικής φάσης και της παρούσας φάσης παρατηρείται ότι κυμάνθηκαν από 69.63 έως 78.03% με μέση τιμή ίση με $74.98 \pm 2.22\%$ και

από 62.11 έως 75.92% με μέση τιμή ίση με $71.44 \pm 4.29\%$, αντίστοιχα. Επιπλέον, η μέση παραγωγή μεθανίου στην 5^η φάση λειτουργίας ήταν ίση με 0.26 ± 0.02 L/g CODαπομ., ενώ στην 2^η φάση λειτουργίας ίση με 0.28 ± 0.01 L/gCODαπομ..

Συμπεραίνεται, έπειτα από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, ότι δεν υφίστανται σημαντικές διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματα που αφορούν στην παραγωγή μεθανίου για την 2^η και την 5^η λειτουργική φάση, στις οποίες εφαρμόστηκαν όμοια λειτουργικά χαρακτηριστικά. Συνεπώς, η προσθήκη 2 gNaCl/L κατά την 5^η φάση, δεν ήταν αναχαιτιστική και η ομοιότητα ανάμεσα στα αποτελέσματα των δύο φάσεων ήταν αναμενόμενη. Στις μελέτες που έχουν εκπονηθεί και στις οποίες έχει εξεταστεί η επίδραση της αλκαλικότητας στα αναερόβια συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, η ελάχιστη συγκέντρωση στην οποία καταγράφεται μερική αναχαιτίση των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι ίση με 5 gNaCl/L (Rinzema et al., 1988; Lee et al., 2009).

4.7. Ισοζύγιο COD

Ο υπολογισμός του ισοζυγίου μάζας του COD για κάθε φάση λειτουργίας που εξετάστηκε, αποσκοπεί στον έλεγχο του συστήματος. Στο ισοζύγιο συνυπολογίστηκαν τα εξής κλάσματα: το COD των εισερχόμενων λυμάτων, το COD που αξιοποιείται για σύνθεση νέας βιομάζας και το COD που απομακρύνθηκε μέσω των αναερόβιων διεργασιών και της παραγωγής μεθανίου. Πιο αναλυτικά, η εισερχόμενη μάζα του COD είναι ίση με το COD που εμπεριέχεται στα συνθετικά αστικά λύματα με τα οποία γινόταν η καθημερινή τροφοδοσία. Η εξερχόμενη μάζα του COD συνίσταται από το COD της εκροής, το COD που αξιοποιήθηκε για τη σύνθεση νέας βιομάζας, το COD που καταναλώθηκε για την αναγωγή των θειικών και το COD που αντιστοιχεί στο παραγόμενο CH₄ που συναντάται σε αέρια και διαλυτή μορφή.

Στη συνέχεια, για κάθε φάση λειτουργίας παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των παραπάνω παραμέτρων, οι τιμές των οποίων υπολογίστηκαν βάσει των ακόλουθων εξισώσεων.

Η αντιστοίχιση του COD στο διαλυμένο μεθάνιο υπολογίστηκε θεωρώντας τη συγκέντρωση του ίση με 20 mg CH₄/L και μετατρέποντας τα g CH₄ σε g COD, καθώς στοιχειομετρικά 4 gCOD αντιστοιχούν σε 1 gCH₄.

$$COD_{in}(g) = COD_{effluent}(g) + COD_{CH_4gas}(g) + COD_{CH_4dissolved}(g) + COD_{biomass}(g) + COD_{SO_4}(g)$$

$$COD_{in}(g) = C_{in} \left(\frac{g}{L} \right) \cdot Q \left(\frac{L}{d} \right)$$

$$COD_{eff}(g) = C_{effluent} \left(\frac{g}{L} \right) \cdot Q \left(\frac{L}{d} \right)$$

$$COD_{CH_4,gas}(g) = L_{CH_4,gas} / \left(0.37 \frac{LCH_4}{gCOD}\right)^1$$

$$COD_{biomass}(g) = Y \cdot gCOD_{removed} \cdot 1.42^2$$

$$COD_{SO_4}(g) = SO_{4,removed} \cdot 0.67^3$$

Για λόγους σύγκρισης στη συνέχεια, παρουσιάζεται το ισοζύγιο μάζας του COD, όπως προέκυψε για την 1^η και τη 2^η φάση λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος, υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD ίσων με 1.5 και 2.0 g/L, κατ' αντιστοιχία. Επιπλέον, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της αλατότητας στην αναερόβια διεργασία, παρουσιάζεται και η φάση εφαρμογής εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.0 g /L, η οποία διερευνήθηκε στο πλαίσιο προηγούμενης διπλωματικής εργασίας (Χατζημιτσά, 2021).

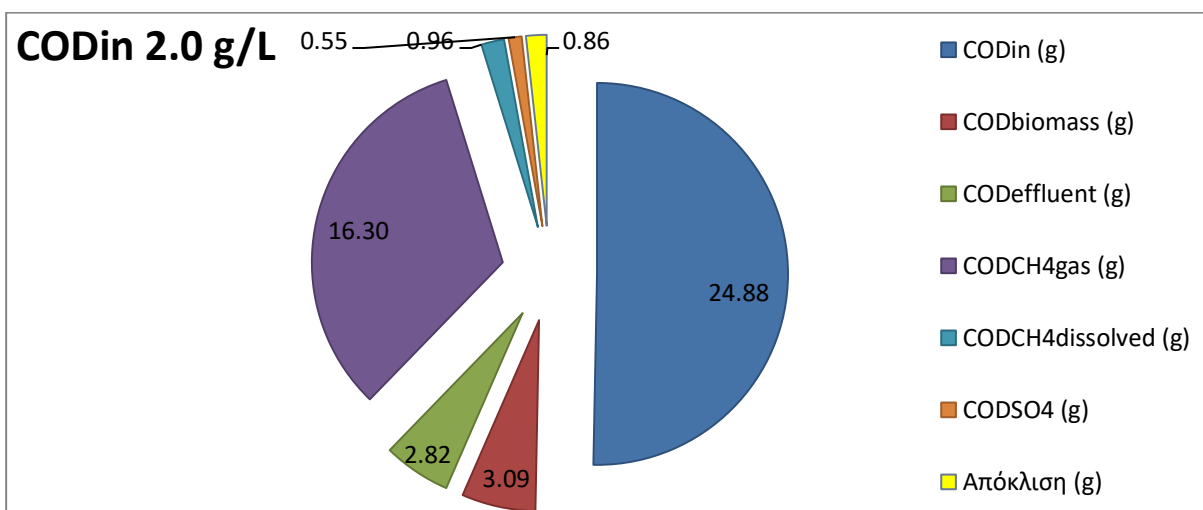
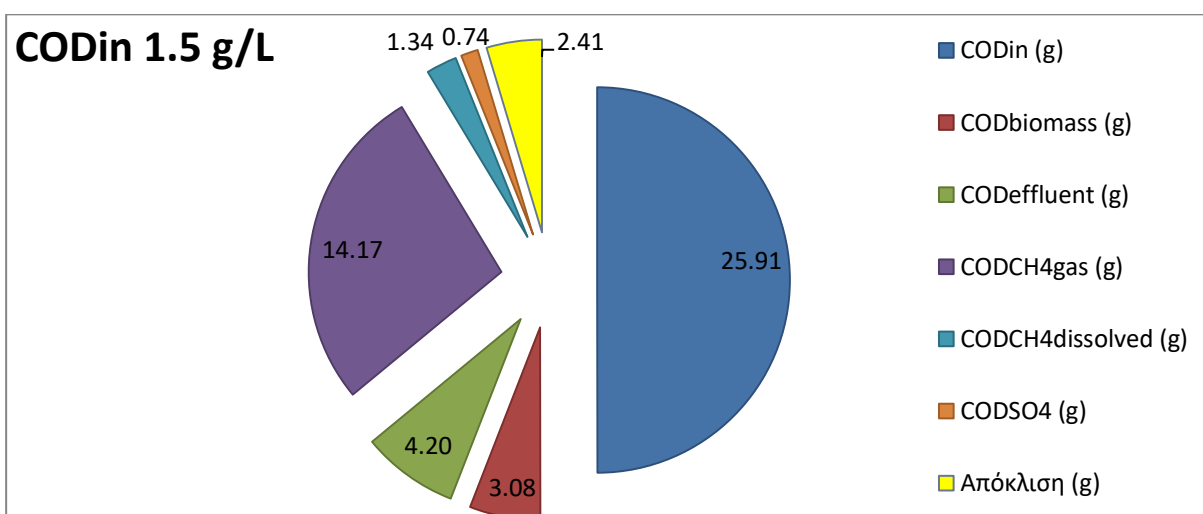
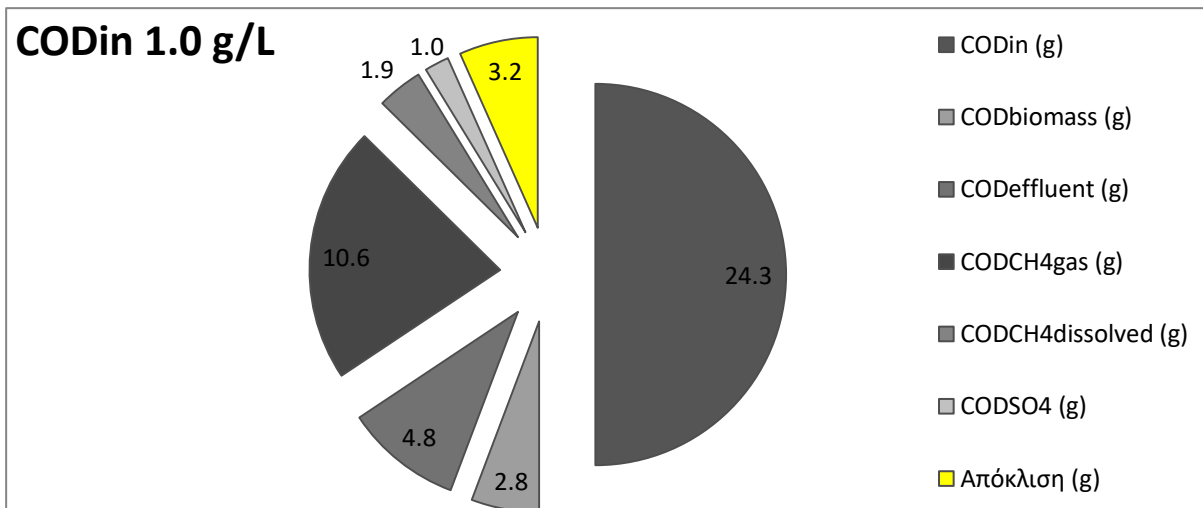
Πίνακας 4.6: Ισοζύγιο μάζας COD υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων (1.0 gCOD/L (Χατζημιτσά, 2021), 1.5 gCOD/L και 2.0 gCOD/L), ίδιας οργανικής φόρτισης και διαφορετικών υδραυλικών χρόνων παραμονής (HRT) στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB.

Παράμετρος	Συνθήκες λειτουργίας αναερόβιου αντιδραστήρα UASB		
	COD _{in} = 1.0 g/L	COD _{in} = 1.5 g/L	COD _{in} = 2.0 g/L
HRT (h)	20,5	28,8	41,7
OLR (gCOD/L-d)	1,2±0,04	1,26±0,03	1,18±0,04
T (°C)	20,61±1,21	20,22±0,67	19,56±0,62
Θεωρητική παραγωγή CH₄ (L/d)	7,29±7,29	8,15±0,32	8,16±0,56
Πραγματική παραγωγή CH₄ (L/d)	3,98±0,26	5,33±0,32	6,13±0,49
Ποσοστό ανάκτησης CH₄	54,64±2,66%	65,63±3,78%	74,98±2,22%
COD_{in} (g)	24,32±0,79	25,91±0,79	24,88±1,51
COD_{biomass} (g)	2,80±0,22	3,08±0,12	3,09±0,21
COD_{effluent} (g)	4,82±0,55	4,20±0,74	2,82±1,12
COD_{CH₄gas} (g)	10,58±0,68	14,17±0,86	16,30±1,29
COD_{CH₄dissolved} (g)	1,88	1,34	0,96
COD_{SO₄} (g)	1,01±0,06	0,74±0,01	0,55±0,05
COD_{in}-COD_{out} (g)	3,25±0,69	2,41±0,81	0,86±0,58
Απόκλιση (%)	13,35±2,56%	8,56±3,70%	3,39±2,10%

¹0.37 L CH₄/ g COD υπολογίστηκε βάσει της επικρατούσας θερμοκρασίας (20°C)

² Y=0.1gVSS/gCOD_{consumed} και 1.42 για την μετατροπή των VS σε COD

³ 0.67 g COD/g SO₄²⁻ κατανάλωση που οφείλεται στη δραστηριότητα των θειοαναγωγικών βακτηρίων (Sulphate Reducing Bacteria, SRB) (Ferrari, 2020)



Σχήμα 4.31: Αποτύπωση ισοζυγίου μάζας COD υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων (1.0 gCOD/L (Χατζημιτσή,2021), 1.5 gCOD/L και 2.0 gCOD/L), ίδιας οργανικής φόρτισης και διαφορετικών HRT στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB.

Στο Σχήμα 4.31 παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του εισερχόμενου COD από 1.0 σε 1.5 και μετέπειτα σε 2.0 g/L, η απόκλιση του ισοζυγίου COD μειώνεται, καταγράφοντας ποσοστά ίσα με 13.35%, 8.56% και 3.39%, αντίστοιχα. Επιπλέον, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.6, υπό την εφαρμογή υψηλότερης εισερχόμενης συγκέντρωσης το ποσοστό ανάκτησης μεθανίου αυξάνεται σημαντικά από $54.64 \pm 2.66\%$, σε $65.63 \pm 3.78\%$ και σε $74.98 \pm 2.22\%$ (1.0, 1.5 και 2.0 gCOD/L, αντίστοιχα). Ωστόσο, οι απομακρύνσεις του οργανικού φορτίου υπό την εφαρμογή των προαναφερθεισών λειτουργικών συνθηκών δε διέφεραν σημαντικά (78.99% για COD_{in}=1.0 g/L, 83.8% για COD_{in}=1.5 g/L και 87.5% για COD_{in}=2.0g/L).

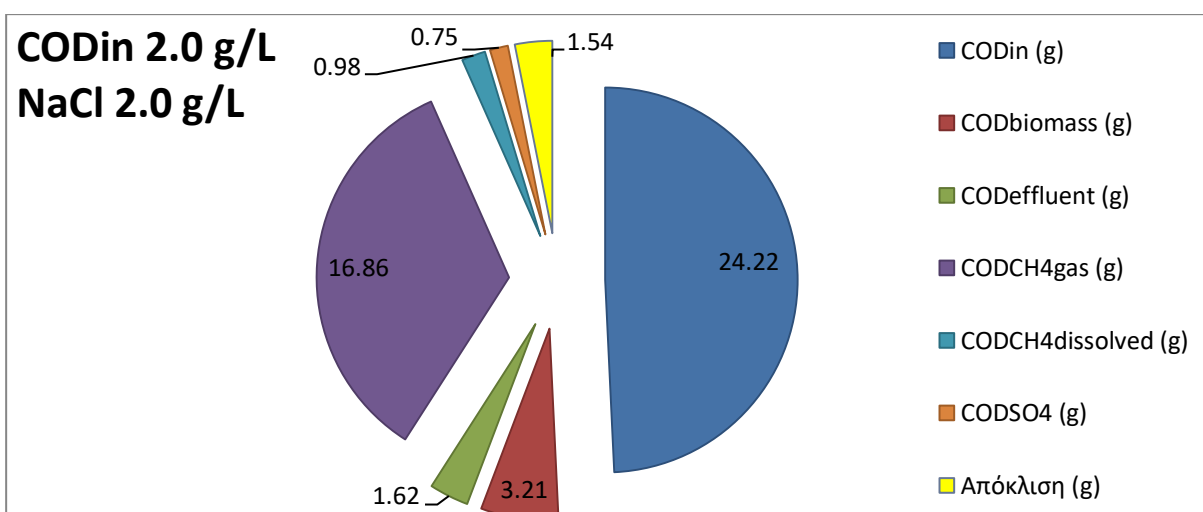
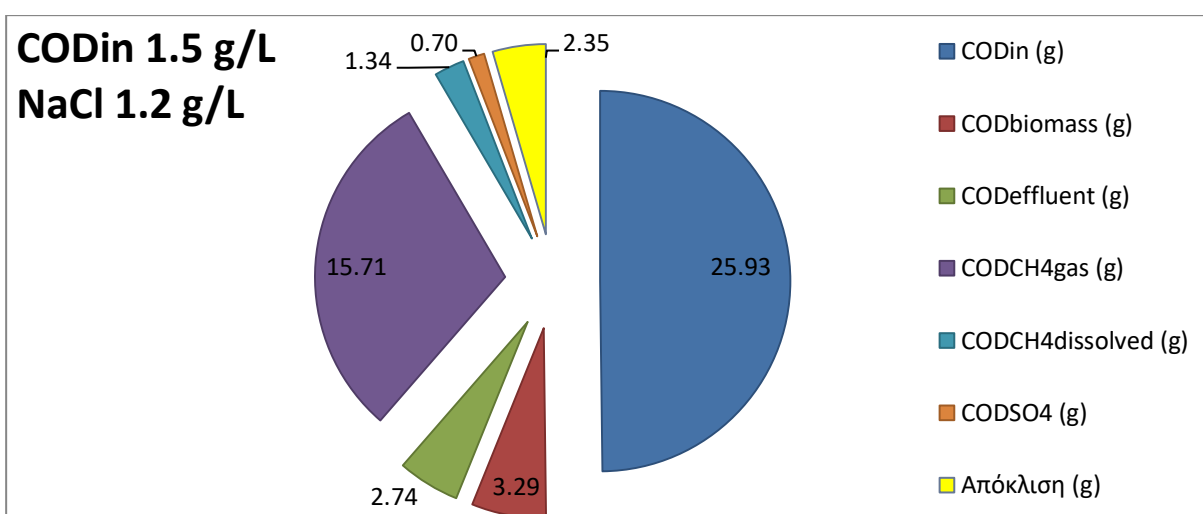
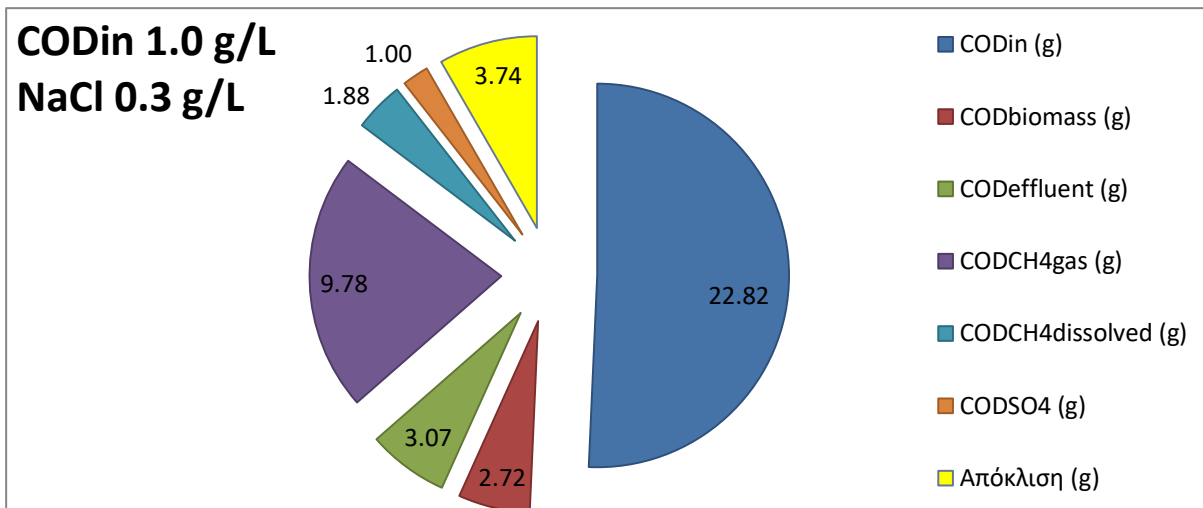
Παρόμοια αποτελέσματα καταγράφονται και στη μελέτη των Sosa Villalobos et al. (2018), οι οποίοι διερεύνησαν τη λειτουργία αναερόβιου αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας τύπου UASB, στον οποίο η οργανική φόρτιση διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 6 g COD/L-d μέσω της εφαρμογής διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD και HRT (24, 12, 5, 3, 1 d), ενώ η ανοδική ταχύτητα του αντιδραστήρα παρέμεινε σταθερή και ίση με 3 m/h. Στην προαναφερθείσα διερεύνηση καταγράφονται παρόμοια αποτελέσματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου (κυμάνθηκε από 55 έως 63%), ενώ αναφορικά με την ανάκτηση του βιοαερίου παρατηρείται σταδιακή μείωση ανάλογη της μείωσης του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Συγκεκριμένα, οι μέσοι παραγόμενοι όγκοι σε καθημερινή βάση ήταν ίσοι με 3.81, 3.37, 3.27 και 2.2 L CH₄/d υπό την εφαρμογή HRT ίσων με 12, 5, 3, 1 d, αντίστοιχα. Όπως επισημαίνεται από τους Sosa Villalobos et al. (2018), διατηρώντας την παράμετρο της οργανικής φόρτισης σταθερή, η μάζα του οργανικού φορτίου που εισάγεται καθημερινά στον αντιδραστήρα παραμένει σταθερή και επομένως, η μείωση της παραγωγής μεθανίου δεν θα έπρεπε να σχετίζεται με τη μείωση του HRT. Αντιθέτως, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση της οργανικής ύλης παραμένει σε ίδια επίπεδα και σημειώνεται μια αλλαγή στη μεθανογόνο δραστηριότητα (Sosa Villalobos et al., 2018).

Αντίστοιχα, όπως σημειώνεται και από τους Souza et al. (2011), κατά τη διερεύνηση της λειτουργίας δύο UASB αντιδραστήρων, πιλοτικής κλίμακας ($T_{\text{λειτουργίας}} = 25.1 \pm 2.8^{\circ}\text{C}$) και ενός πλήρους κλίμακας ($T_{\text{λειτουργίας}} = 24.1 \pm 2.2^{\circ}\text{C}$), στους οποίους υπέκειντο σε επεξεργασία αστικά λυμάτα, παρατηρήθηκε ότι η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου διέφερε σημαντικά από 60, σε 70 και σε 75%, σημειώνοντας μια χαρακτηριστική αυξητική τάση ανάλογη της αύξησης του υδραυλικού χρόνου παραμονής από 5, σε 7 και σε 12 h, αντίστοιχα. Επιπλέον, στην ίδια ερευνητική μελέτη, στην οποία εξετάζεται η διαλυτότητα του μεθανίου σε διαφορετικής κλίμακας αντιδραστήρες UASB, συμπεραίνεται ότι, υπό την εφαρμογή διαφορετικών HRT, το ποσοστό ανάκτησης του μεθανίου που συναντάται σε αέρια μορφή είναι ίσο με 59%, 61% και 64%, ενώ το ποσοστό του μεθανίου που χάνεται με την εκροή των λυμάτων είναι ίσο με 41%, 39% και 36% όταν ο HRT που εφαρμόζεται λαμβάνει τιμές ίσες με 12, 7 και 5 h, κατ'αντιστοιχία.

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.7, παρουσιάζονται οι μάζες των κλασμάτων COD όπως υπολογίστηκαν για τον προσδιορισμό του ισοζυγίου μάζας του COD για την 3^η, την 4^η και την 5^η φάση λειτουργίας που εξετάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Τα αποτελέσματα των τριών αναφερόμενων φάσεων παρατίθενται μαζί για λόγους σύγκρισης, καθώς σε αυτές προστέθηκε NaCl με αυξανόμενη συγκέντρωση (για την 1^η φάση: 0.3 gNaCl/L, για την 2^η φάση: 1.2 gNaCl/L, για την 3^η φάση: 2.0 gNaCl/L). Η εισερχόμενη συγκέντρωση COD είναι για την 1^η φάση ίση με 1.0 gCOD/L, για την 2^η φάση ίση με 1.2 gCOD/L και για την 3^η φάση ίση με 3.0 gCOD/L.

Πίνακας 4.7: Ισοζύγιο μάζας COD υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD και NaCl (1.0 gCOD/L + 0.3 gNaCl/L, 1.5 gCOD/L + 1.2 gNaCl/L και 2.0 gCOD/L + 2.0 gNaCl/L), ίδιας οργανικής φόρτισης και διαφορετικών υδραυλικών χρόνων παραμονής (HRT) στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB.

Παράμετρος	Συνθήκες λειτουργίας αναερόβιου αντιδραστήρα UASB		
	COD _{in} = 1.0 g/L NaCl = 0.3 g/L	COD _{in} = 1.5 g/L NaCl = 1.2 g/L	COD _{in} = 2.0 g/L NaCl = 2.0 g/L
HRT (h)	20,5	28,8	41,7
OLR (gCOD/L-d)	1,14±0,05	1,29±0,05	1,19±0,03
T (°C)	18,12±4,39	18,53±4,13	16,97±7,89
Θεωρητική παραγωγή CH ₄ (L/d)	6,48±2,19	8,68±0,38	7,99±2,01
Πραγματική παραγωγή CH ₄ (L/d)	2,87±1,52	5,87±0,69	6,30±0,54
Ποσοστό ανάκτησης CH ₄	51,41±4,64%	66,69±6,94%	71,44±4,29%
COD _{in} (g)	22,82±1,07	25,93±1,00	24,22±0,55
COD _{biomass} (g)	2,72±0,17	3,29±0,13	3,21±0,07
COD _{effluent} (g)	3,07±1,68	2,74±0,45	1,62±0,24
COD _{CH₄gas} (g)	9,78±0,51	15,71±1,81	16,87±1,51
COD _{CH₄dissolved} (g)	1,88	1,34	0,98
COD _{SO₄} (g)	1,00±0,34	0,70±0,20	0,75±0,02
COD _{in} -COD _{out} (g)	3,74±1,42	2,35±1,64	1,54±1,02
Απόκλιση (%)	16,28±0,06%	9,02±0,06%	6,36±4,10%



Σχήμα 4.32: Αποτύπωση ισοζυγίου μάζας COD υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD και NaCl (1.0 gCOD/L + 0.3 gNaCl/L, 1.5 gCOD/L + 1.2 gNaCl/L και 2.0 gCOD/L + 2.0 gNaCl/L), ίδιας οργανικής φόρτισης και διαφορετικών HRT στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB.

Στο Σχήμα 4.32 φαίνεται ότι με την αύξηση των συγκεντρώσεων του εισερχόμενου COD και του προστιθέμενου NaCl, η απόκλιση του ισοζυγίου COD μειώνεται με καταγραφόμενα ποσοστά ίσα με $16.28 \pm 0.06\%$, με $9.02 \pm 0.06\%$ και με $6.36 \pm 4.10\%$, αντίστοιχα για την 3^η, την 4^η και την 5^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα τύπου UASB. Επιπλέον, παρατηρείται ότι με την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης, η ποσοστιαία ανάκτηση μεθανίου αυξάνεται σε $51.41 \pm 4.64\%$, σε $66.69 \pm 6.94\%$ και σε $71.44 \pm 4.29\%$, υπό την εφαρμογή 1.0, 1.5 και 2.0 gCOD/L, αντιστοίχως. Η αύξηση της απόδοσης του αντιδραστήρα ως προς την ανάκτηση μεθανίου, όπως προαναφέρθηκε, θα μπορούσε να εξηγηθεί από τη συγκέντρωση του διαλυτού μεθανίου. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού μεθανίου πραγματοποιήθηκε θεωρώντας σταθερή τιμή συγκέντρωσης κορεσμού για όλες τις φάσεις (20 mg CH₄/L). Αναφορικά με την απόδοση του αντιδραστήρα ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μεταξύ της χαμηλότερης και υψηλότερης εισερχόμενης συγκέντρωσης COD, καταγράφεται μια ποσοστιαία αύξηση ίση με 10%. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού COD είναι ίση με 83.9% για την 3^η φάση (1.0 gCODin/L), με 89.4% για την 4^η φάση (1.5 gCODin/L) και με 93.3% (2.0 gCODin/L) για την 5^η φάση.

Συμπερασματικά, συγκρίνοντας τα ισοζύγια COD που προέκυψαν από την εφαρμογή αυξανόμενων εισερχόμενων συγκεντρώσεων στον αναερόβιο αντιδραστήρα, υπό την παρουσία τόσο μηδενικών (Πίνακας 4.6 & Σχήμα 4.31), όσο και διαφορετικών συγκεντρώσεων αλατότητας (Πίνακας 4.7 & Σχήμα 4.32) παρατηρούνται παρόμοιες αποδόσεις. Συνεπώς, προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις αλατότητας που προστέθηκαν δεν επηρέασαν την απόδοση του αντιδραστήρα UASB.

4.8. Συγκριτικά αποτελέσματα των 5 διαφορετικών φάσεων λειτουργίας

Στο παρόν υποκεφάλαιο, για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται συνολικά τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

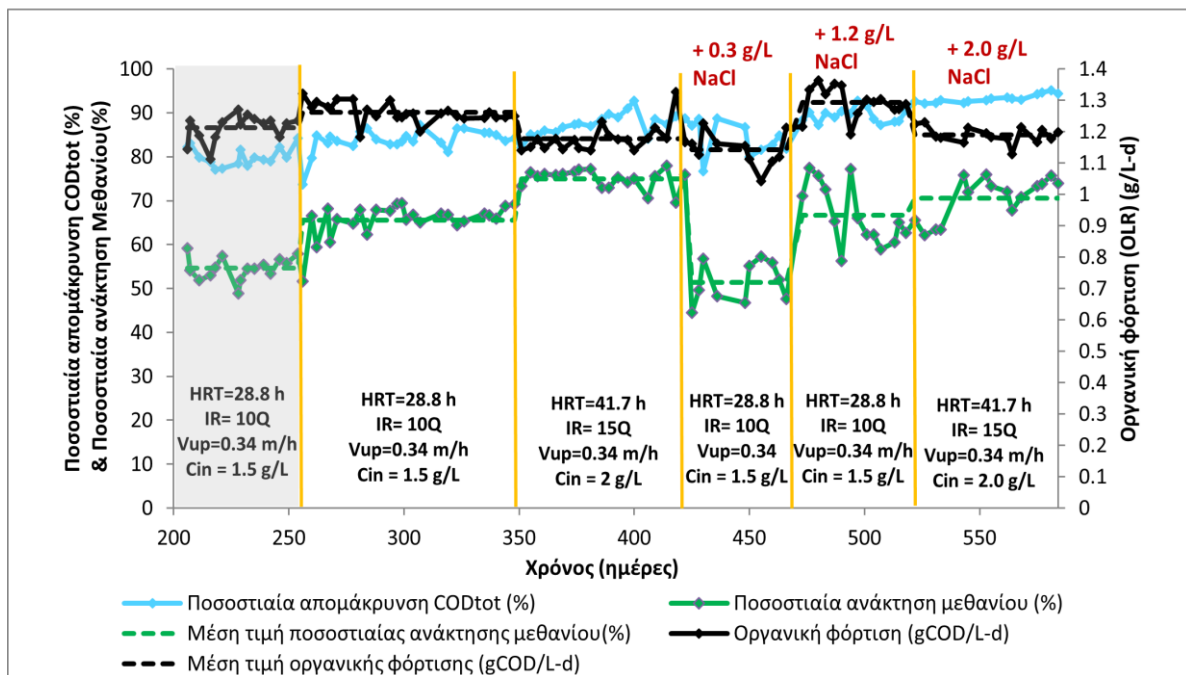
Η οργανική φόρτιση που επιλέχθηκε να εφαρμοστεί καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB κυμάνθηκε από 1.1 έως 1.3 g COD/L-d, με μέση τιμή ίση με 1.2 ± 0.06 g COD/L-d, προκειμένου να βρίσκεται εντός του εύρους τιμών, που τίθεται από τη βιβλιογραφία για την περίπτωση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 1 - 2 g/L-d (Daud et al., 2018). Συγκεκριμένα, η οργανική φόρτιση αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική λειτουργική παράμετρο, η επίδραση της οποίας στην απόδοση ενός αναερόβιου συστήματος τύπου UASB θα πρέπει να διερευνάται σε συνδυασμό με την εισερχόμενη συγκέντρωση COD και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (εισερχόμενη παροχή) (Daud et al., 2018).

Αναλυτικότερα, η ρύθμιση της οργανικής φόρτισης σε έναν αντιδραστήρα τύπου UASB, μπορεί να επιτευχθεί με δυο τρόπους, είτε μέσω της εφαρμογής χαμηλότερων τιμών HRT (αύξηση της εισερχόμενης παροχής), είτε μέσω της εφαρμογής υψηλότερων εισερχόμενων συγκεντρώσεων οργανικού φορτίου (μείωση της υδραυλικής φόρτισης). Στην πρώτη περίπτωση, η εφαρμογή υψηλότερων ταχυτήτων ανοδικής ροής και παράλληλα μειωμένων τιμών HRT, εγκυμονεί κίνδυνο ανεπαρκούς επαφής μεταξύ των προς επεξεργασία λυμάτων και της αναερόβιας βιομάζας και μπορεί να οδηγήσει σε ιδιαίτερα μειωμένες αποδόσεις απομάκρυνσης. Αντίστοιχα, στη δεύτερη περίπτωση, η εφαρμογή υψηλότερων εισερχόμενων οργανικών συγκεντρώσεων για τη ρύθμιση της οργανικής φόρτισης του συστήματος, συνεισφέρει στην εφαρμογή ενός υψηλότερου HRT, δίνοντας στο σύστημα τον απαραίτητο χρόνο προκειμένου να ολοκληρωθούν όλα τα στάδια της αναερόβιας διεργασίας (Leitão, 2004). Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης του εισερχόμενου οργανικού φορτίου για τη ρύθμιση της οργανικής φόρτισης αποτελεί ενέργεια που δεν μπορεί στην πραγματικότητα να εφαρμοστεί κατά την επεξεργασία των αστικών λυμάτων.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, διερευνήθηκε ο συνδυασμός του αναερόβιου συστήματος UASB με ένα σύστημα Φ.Ω. εργαστηριακής κλίμακας, προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της προ-συμπύκνωσης των συνθετικών αστικών λυμάτων στην αναερόβια διεργασία. Η προσθήκη του σταδίου προ-συμπύκνωσης, έδωσε τη δυνατότητα ρύθμισης της οργανικής φόρτισης του αναερόβιου συστήματος τύπου UASB, μέσα από την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου των λυμάτων και την παράλληλη αύξηση του εφαρμοζόμενου HRT (μείωση εισερχόμενης παροχής). Συγκεκριμένα, όπως έχει αναφερθεί η απόδοση του συστήματος διερευνήθηκε προσομοιώνοντας την έξοδο του συστήματος Φ.Ω. υπό τη λειτουργία διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl (1.2, 2.7 και 3.0 M), ως υπερτονικό διάλυμα. Η επίδραση των αυξανόμενων εισερχόμενων οργανικών συγκεντρώσεων (από 1.0 έως 2.0 g/L) εξετάστηκε

αρχικά, χωρίς την προσθήκη της αντίστοιχης ποσότητας NaCl στα εισερχόμενα συμπυκνωμένα αστικά λύματα. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η απόδοση του αντιδραστήρα UASB προσθέτοντας τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις NaCl, προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανή επίδραση της αλατότητας στην αναερόβια διεργασία.

Στο Σχήμα 4.33, δίνονται συνολικά η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού COD, η ποσοστιαία ανάκτηση μεθανίου και η μέση τιμή της καθώς και η εφαρμοζόμενη οργανική φόρτιση και η μέση τιμή της για όλες τις φάσεις λειτουργίας της παρούσας διπλωματικής.



Σχήμα 4.33: Ποσοστιαία απομάκρυνση COD_{tot}, ποσοστιαία ανάκτηση μεθανίου και οργανική φόρτιση καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB.¹

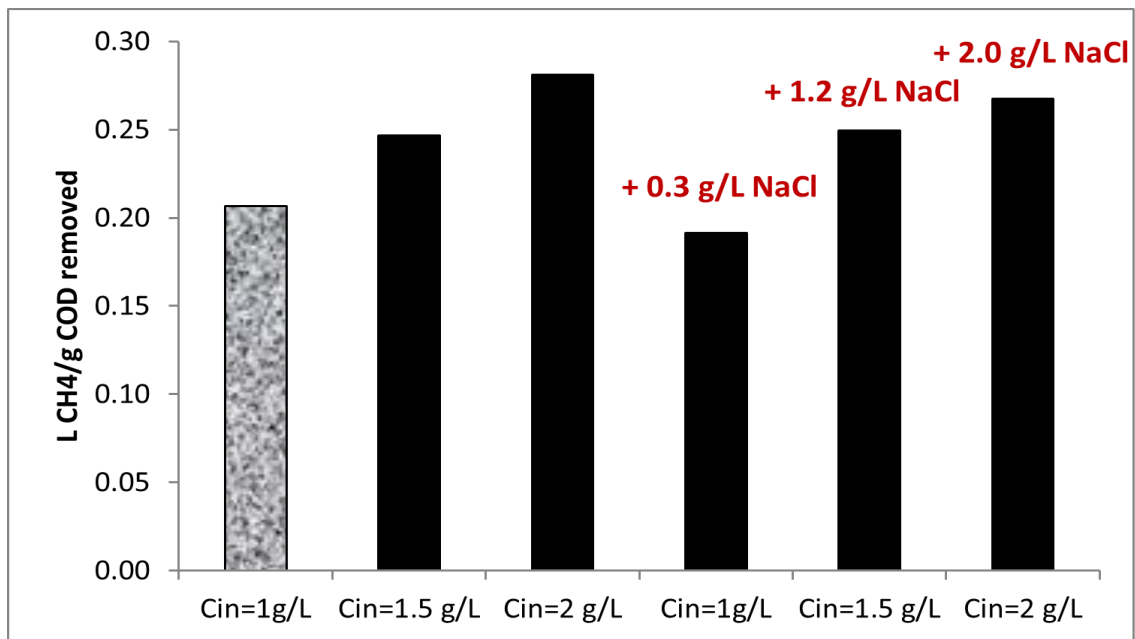
Από τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του Σχήματος 4.33, παρατηρείται ότι η ρύθμιση της οργανικής φόρτισης μέσω της εφαρμογής τόσο αυξανόμενης εισερχόμενης συγκέντρωσης COD, όσο και αυξανόμενου υδραυλικού χρόνου παραμονής βελτίωσε την απόδοση του αναερόβιου αντιδραστήρα. Πιο αναλυτικά, κατά την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD ίσων με 1.5 και με 2.0 g/L παρατηρήθηκε μια ανεπαίσθητη βελτίωση της απόδοσης του αντιδραστήρα καταγράφοντας μέσες ποσοστιαίες απομακρύνσεις COD ίσες με 83.8% και 87.5%, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, με την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης COD από 1.0 σε 2.0 g/L, σημειώνεται μια ποσοστιαία αύξηση της απομάκρυνσης του COD περίπου ίση με 10%. Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι η εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης ίσης με 1.0 g/L χωρίς την προσθήκη αλατότητας, εξετάστηκε στο πλαίσιο άλλης διπλωματικής εργασίας, στην οποία

¹ Η χρωματισμένη περιοχή του γραφήματος δίνεται για λόγους σύγκρισης και αποτελεί μέρος της διερεύνησης προηγούμενης μεταπτυχιακής εργασίας (Χατζημιτσά, 2021).

καταγράφηκε ποσοστιαία απομάκρυνση COD ίση με 78.9% (Χατζημιτσή, 2021). Αντίθετα, όπως αποτυπώνεται και από το Σχήμα 4.33, μέσω της εφαρμογής ενισχυμένων οργανικών συγκεντρώσεων που μπορούν να επιτευχθούν με τη χρήση ενός συστήματος προ-συμπύκνωσης με Φ.Ω., η ποσοστιαία ανάκτηση μεθανίου αυξήθηκε σημαντικά, σημειώνοντας κατά μέσο όρο ποσοστιαία ανάκτηση ίση με $54.6\pm 2.66\%$, $65.63\pm 3.78\%$ και $74.98\pm 2.22\%$, υπό την εφαρμογή εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD ίσων με 1.0, 1.5 και 2.0 g/L. Η επίτευξη σταθερής οργανικής φόρτισης μέσω της εφαρμογής υψηλότερων τιμών HRT (μειωμένης εισερχόμενης παροχής) αλλά και υψηλότερων εισερχόμενων συγκεντρώσεων οργανικού υλικού, φαίνεται ότι συντελεί στην αύξηση της απόδοσης του αντιδραστήρα ως προς την ανάκτηση του παραγόμενου μεθανίου.

Όσον αφορά στην προσομοίωση των προ-συμπυκνωμένων αστικών λυμάτων με την προσθήκη κατάλληλης συγκέντρωσης αλατότητας στην είσοδο του αναερόβιου συστήματος, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές σε σύγκριση με τις πρώτες φάσεις, οι οποίες λειτούργησαν ως control. Ωστόσο, σημειώνονται ορισμένες αυξήσεις στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις του οργανικού φορτίου μεταξύ των φάσεων, όπου επικρατούσαν ίδιες συνθήκες (control και με προσθήκη ποσότητας αλατότητας). Επιπλέον, τα αποτελέσματα ανάκτησης μεθανίου που προέκυψαν για τις φάσεις στις οποίες προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα αλατότητας δεν διέφεραν σημαντικά σε σύγκριση με τις προηγούμενες φάσεις, καθώς με την προσθήκη αλατότητας η μέση ποσοστιαία ανάκτηση μεθανίου ήταν ίση με $51.41\pm 4.64\%$, $66.69\pm 6.94\%$ και $71.44\pm 4.29\%$ υπό την εφαρμογή 0.3, 1.2 και 2.0 g NaCl/L, σε σύγκριση με τις φάσεις οι οποίες λειτούργησαν ως control και στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα η συγκέντρωση αλατότητας ήταν μηδενική ($54.6\pm 2.66\%$, $65.63\pm 3.78\%$ και $74.98\pm 2.22\%$). Όπως έχει προαναφερθεί, το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς βιβλιογραφικά οι συγκεντρώσεις αλατότητας στις οποίες συνήθως παρατηρείται αναχαίτιση της μεθανογόνου δραστηριότητας είναι μεγαλύτερες από 5 gNaCl/L. Από τα παραπάνω αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι ο συνδυασμός του υπό μελέτη αναερόβιου συστήματος UASB με το σύστημα της Φ.Ω. παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς για τις συγκεντρώσεις αλατότητας που διερευνήθηκαν και απαντώνται στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω., δεν επηρεάζεται η δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4.34, παρουσιάζεται η απόδοση του συστήματος καθ'όλη τη διάρκεια λειτουργίας του σε όρους $L\ CH_4$ που παράγονται/ gCOD που απομακρύνονται.



Σχήμα 4.34: Αποδόσεις παραγωγής μεθανίου προς COD που απομακρύνεται από το αναερόβιο σύστημα με την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD και τιμών HRT, απουσία αλατότητας και σε δεύτερο στάδιο υπό την εφαρμογή συγκεντρώσεων ίσων με 0.3 gNaCl/L, με 1.2 gNaCl/L και με 2.0 gNaCl/L.

Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.34, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές στην απόδοση του συστήματος μεταξύ των φάσεων όπου προστέθηκε η απαραίτητη αλατότητα για την προσομοίωση της εξόδου του συστήματος φυσικής ώσμωσης και των φάσεων που λειτούργησαν ως control. Συγκεκριμένα, υπό την εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης 1.0 g COD/L με προσθήκη αλατότητας ίσης με 0.3 g NaCl/L, η απόδοση του συστήματος δεν διέφερε σημαντικά σε σύγκριση με τη φάση όπου επικράτησαν οι ίδιες συνθήκες με μηδενική προσθήκη αλατότητας (0.19 ± 0.01 L CH₄ που παράγονται/ g COD που απομακρύνθηκαν υπό την εφαρμογή NaCl=0.3 g/L και 0.2 ± 0.01 L CH₄ που παράγονται/ g COD που απομακρύνθηκαν υπό την εφαρμογή μηδενικής συγκέντρωσης αλατότητας). Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν με την προσθήκη υψηλότερων συγκεντρώσεων NaCl ίσων με 1.2 g/L και 2.0 g/L σε σύγκριση με τις αντίστοιχες φάσεις, όπου δεν προστέθηκαν οι προαναφερθείσες συγκεντρώσεις αλατότητας και οι λοιπές λειτουργικές συνθήκες παρέμειναν σταθερές. Από όλα τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι η απόδοση της αναερόβιας διεργασίας του συστήματος UASB δεν επηρεάστηκε από την εφαρμογή των συγκεντρώσεων αλατότητας που βρέθηκαν στη συμπυκνωμένη έξοδο του συστήματος Φ.Ω..

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα επεξεργασίας συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών λυμάτων σε αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής, τύπου UASB. Τα συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB, προσομοίωναν την έξοδο ενός συστήματος Φυσικής Ώσμωσης (Φ.Ω.), εργαστηριακής κλίμακας, στο οποίο συμπυκνώθηκαν με υπερτονικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) διαφορετικών συγκεντρώσεων (1.2, 2.7 και 3.0 M). Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, αρχικά διερευνήθηκε η απόδοση του αναερόβιου συστήματος τύπου UASB, υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων οργανικού υλικού που δύναται να επιτευχθούν μέσω του συστήματος προ-επεξεργασίας με Φ.Ω.. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η παρουσία των ανάλογων συγκεντρώσεων χλωριούχου νατρίου που απαντώνται στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω. και ενδέχεται να επηρεάσουν τη μεθανογόνο δραστηριότητα του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB.

Η διάρκεια λειτουργίας του συστήματος ήταν 332 ημέρες και διακρίνεται σε 5 διαφορετικές φάσεις, των οποίων τα βασικά λειτουργικά χαρακτηριστικά περιγράφονται ακολούθως.

- ✓ **1^η φάση λειτουργίας:** Εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.5 ± 0.04 g/L, για την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 2.7 M. Για την αξιολόγηση της επίδρασης του σταδίου προ-συμπύκνωσης με Φ.Ω. στον αναερόβιο αντιδραστήρα, η οργανική φόρτιση (1.26 ± 0.03 gCOD/L-d) διατηρήθηκε σταθερή μέσω της εφαρμογής εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.5 g/L και ο HRT ίσος με 28.8 h. Η ταχύτητα ανοδικής ροής (0.34 m/h) παρέμεινε σταθερή με ρύθμιση της ανακυκλοφορίας στα 10Q, ενώ δεν προστέθηκε αλατότητα προκειμένου η παρούσα φάση να λειτουργήσει ως control για τις ακόλουθες φάσεις.
- ✓ **2^η φάση λειτουργίας:** Εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 2.0 ± 0.04 g/L, για την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 3.0 M. Για την αξιολόγηση της επίδρασης του σταδίου προ-συμπύκνωσης με Φ.Ω. στον αναερόβιο αντιδραστήρα, η οργανική φόρτιση (1.18 ± 0.04 gCOD/L-d) παρέμεινε σταθερή μέσω της εφαρμογής υψηλότερης εισερχόμενης συγκέντρωσης COD και HRT ίσου με 41.7 h. Η ταχύτητα ανοδικής ροής (0.34 m/h) παρέμεινε σταθερή με ρύθμιση της ανακυκλοφορίας στα 15Q, ενώ και πάλι δεν προστέθηκε αλατότητα προκειμένου η παρούσα φάση να λειτουργήσει ως control για τις ακόλουθες φάσεις.
- ✓ **3^η φάση λειτουργίας:** Εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.0 ± 0.04 g/L, για την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 1.2 M. Η οργανική φόρτιση διατηρήθηκε σταθερή (1.14 ± 0.05 gCOD/L-d) μέσω της εφαρμογής εισερχόμενης συγκέντρωσης

COD ίσης με 1.0 ± 0.04 g/L και HRT ίσου με 20.5 h. Αντίστοιχα, η ταχύτητα ανοδικής ροής (0.34 m/h) ρυθμίστηκε με την εφαρμογή ανακυκλοφορίας ίσης με 7Q. Επιπλέον, έγινε προσθήκη της αντίστοιχης συγκέντρωσης αλατότητας (0.3 gNaCl/L) με τα εισερχόμενα συμπυκνωμένα λύματα, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση στον αναερόβιο αντιδραστήρα.

- ✓ **4^η φάση λειτουργίας:** Εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.5 ± 0.05 g/L, για την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 2.7 M. Η οργανική φόρτιση (1.29 ± 0.05 gCOD/L-d) ρυθμίστηκε με την εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 1.5 ± 0.05 g/L και HRT ίσου με 28.8 h. Η ταχύτητα ανοδικής ροής (0.34 m/h) παρέμεινε σταθερή μέσω της ρύθμισης της ανακυκλοφορίας σε 10Q. Επιπλέον, έγινε προσθήκη της αντίστοιχης συγκέντρωσης αλατότητας (1.2 gNaCl/L) με τα εισερχόμενα συμπυκνωμένα λύματα, ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση στον αναερόβιο αντιδραστήρα.
- ✓ **5^η φάση λειτουργίας:** Εφαρμογή εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 2.0 ± 0.04 g/L, για την προσομοίωση της συμπυκνωμένης εξόδου του συστήματος Φ.Ω., υπό τη λειτουργία υπερτονικού διαλύματος NaCl 3.0 M. Η οργανική φόρτιση (1.19 ± 0.03 gCOD/L-d) ρυθμίστηκε μέσω της εφαρμογής εισερχόμενης συγκέντρωσης COD ίσης με 2.0 ± 0.04 g/L και HRT ίσο με 41.7 h. Η ταχύτητα ανοδικής ροής παρέμεινε σταθερή (0.34 m/h) με ρύθμιση της ανακυκλοφορίας σε 15Q. Επιπλέον, έγινε προσθήκη της αντίστοιχης συγκέντρωσης αλατότητας (2.0 g NaCl/L) με τα εισερχόμενα συμπυκνωμένα λύματα, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση στον αναερόβιο αντιδραστήρα.

Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη λειτουργία του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB, υπό διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες για την επεξεργασία των συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών λυμάτων, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ρύθμιση της οργανικής φόρτισης μέσω της εφαρμογής τόσο αυξανόμενης εισερχόμενης συγκέντρωσης COD, όσο και υψηλότερων υδραυλικών χρόνων παραμονής βελτίωσε τη συνολική απόδοση του αναερόβιου αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, υπό την εφαρμογή διαφορετικών εισερχόμενων συγκεντρώσεων COD (1.5 και 2.0 g/L), παρατηρήθηκε μια σχετικά χαμηλή αύξηση στις μέσες ποσοστιαίες απομακρύνσεις του COD από 83.8% σε 87.5%, αντίστοιχα. Παράλληλα, με την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης COD από 1.0 σε 2.0 L/d, σημειώνεται παρόμοια ποσοστιαία αύξηση της απομάκρυνσης του COD, η οποία είναι περίπου ίση με 10% (από 78.99% σε 87.5%). Ωστόσο, μέσω της εφαρμογής των προαναφερθεισών ενισχυμένων οργανικών συγκεντρώσεων (1.0 , 1.5 και 2.0 gCOD/L) που μπορούν να επιτευχθούν με τη χρήση ενός συστήματος προ-συμπύκνωσης με Φ.Ω. και των υψηλότερων HRT, η ανάκτηση του μεθανίου

αυξήθηκε σημαντικά σημειώνοντας κατά μέσο όρο ποσοστιαία ανάκτηση ίση με $54.6 \pm 2.66\%$, με $65.63 \pm 3.78\%$ και με $74.98 \pm 2.22\%$.

- Παρόμοια συμπεράσματα εξάχθηκαν από την προσομοίωση των προσυμπυκνωμένων αστικών λυμάτων και την προσθήκη κατάλληλης συγκέντρωσης αλατότητας στην είσοδο του αναερόβιου συστήματος. Συγκεκριμένα, δεν παρατηρούνται αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση του αντιδραστήρα UASB. Αντιθέτως, σημειώνονται ορισμένες αυξήσεις στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις του οργανικού φορτίου μεταξύ των φάσεων, όπου επικρατούσαν ίδιες συνθήκες και δεν προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα αλατότητας. Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα ανάκτησης μεθανίου που προέκυψαν για τις φάσεις στις οποίες προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα αλατότητας δεν διέφεραν σημαντικά σε σύγκριση με τις προηγούμενες φάσεις, καθώς υπό την προσθήκη αλατότητας η μέση ποσοστιαία ανάκτηση μεθανίου ήταν ίση με $51.41 \pm 4.64\%$, με $66.69 \pm 6.94\%$ και $71.44 \pm 4.29\%$ με την προσθήκη των ακόλουθων συγκεντρώσεων 0.3, 1.2 και 2.0 g/L NaCl, σε σύγκριση με τις φάσεις οι οποίες λειτούργησαν ως control και στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα η συγκέντρωση αλατότητας ήταν μηδενική ($54.6 \pm 2.66\%$, $65.63 \pm 3.78\%$ και $74.98 \pm 2.22\%$). Βάσει των ανωτέρω, συμπεραίνεται ότι ο συνδυασμός του υπό μελέτη αναερόβιου συστήματος UASB με το σύστημα της Φ.Ω. παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς για τις συγκεντρώσεις αλατότητας που διερευνήθηκαν και απαντώνται στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω., δεν επηρεάστηκε η δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών.
- Ο λόγος IA/PA καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος κυμάνθηκε μεταξύ 0.03 και 0.26 και βρέθηκε εντός των επιθυμητών ορίων που τίθενται βιβλιογραφικά. Αντίστοιχα, η διακύμανση του λόγου VFAs/TA προέκυψε επίσης εντός των επιθυμητών ορίων που ορίζονται στη βιβλιογραφία (< 0.4), λαμβάνοντας σε όλες τις λειτουργικές φάσεις τιμές μικρότερες από 0.075.
- Σε όλες τις φάσεις λειτουργίας, το οξικό και το προπιονικό οξύ υπερίσχυσαν ποσοτικά ανάμεσα στα λοιπά πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), ανεξάρτητα των συνθηκών λειτουργίας και της προσθήκης αλατότητας. Επιπλέον, ο λόγος προπιονικού και οξικού οξέος παρέμεινε μικρότερος από την τιμή 1.4, η οποία βιβλιογραφικά αναφέρεται ως δείκτης σταθερότητας. Αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις του ισο-βουτυρικού οξέος (από 0.7 έως 2.3 mg/L) βρέθηκαν χαμηλότερες από τη βιβλιογραφικά οριακή τιμή 5.28 mg/L.
- Από τον προσδιορισμό των ισοζυγίων μάζας, παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του εισερχόμενου οργανικού COD φορτίου από 1.0 σε 1.5 και μετέπειτα σε 2.0 gCOD/L και την εφαρμογή υψηλότερων τιμών HRT (20.5, 28.8 και 4.7 h), η απόκλιση στο ισοζύγιο μάζας του COD μειώνεται, καταγράφοντας ποσοστά ίσα με 13.35%, 8.56% και 3.39%, υπό την απουσία αλατότητας στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα. Παρόμοια τάση προέκυψε κατά την εφαρμογή ακριβώς των ίδιων λειτουργικών συνθηκών, αλλά με την προσθήκη των ακόλουθων

συγκεντρώσεων αλατότητας 0.3, 1.2 και 2.0 gNaCl/L. Συγκεκριμένα, οι αποκλίσεις στο ισοζύγιο μάζας του COD κυμάνθηκαν από $16.28 \pm 0.06\%$, σε $9.02 \pm 0.06\%$ και σε $6.36 \pm 4.10\%$. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαφορά μεταξύ των προαναφερθεισών αποκλίσεων, μπορεί να οφείλεται στη συγκέντρωση του διαλυτού μεθανίου που στην παρούσα διπλωματική εργασία υπολογίστηκε θεωρητικά βάσει της επικρατούσας θερμοκρασίας (20°C).

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Ανδρεαδάκης, Α., 2015. Επεξεργασία Και Διαχείριση Λυμάτων Και Ιλύος. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Χατζημιτσή, Ε., 2021. Διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων σε αναερόβιο αντιδραστήρα, τύπου UASB, για την επεξεργασία συνθετικών αστικών λυμάτων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Abdelgadir, A., Chen, X., Liu, J., Xie, X., Zhang, J., Zhang, K., Heng, W. & Liu, N., 2014. Characteristics, Process Parameters, and Inner Components of Anaerobic Bioreactors. *BioMed Research International*, 2014, pp. 1–10.
- Abuabdou, S., Bashir, M., Choon Aun, N. and Sethupathi, S., 2018. Applicability of anaerobic membrane bioreactors for landfill leachate treatment: Review and opportunity. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 140, p.012033.
- Aiyuk, S., Forrez, I., Lieven, D. K., van Haandel, A. & Verstraete, W., 2006. Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates—A review. *Bioresource Technology*, 97(17), pp. 2225–2241
- Bal, A.S., Dhagat, N.N., 2001. Upflow anaerobic sludge blanket reactor--a review. *Indian J Environ Health.*, 43(2), 1-82.
- Bitton G., 2005. *Wastewater Microbiology*, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, Third Edition.
- Chen, Y., Cheng, J. J. & Creamer, K. S. , 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), pp 4044–4064.
- Chernicharo, C.A., 2007. *Anaerobic Reactors: Biological Wastewater Treatment Volume 4*. IWA Publishing.
- Chong, S., Sen, T. K., Kayaalp, A. & Ang, H. M., 2012. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – A State-of-the-art review. *Water Research*, 46(11), pp 3434–3470.
- D. T. Hill and J. P. Bolte, 1987. Using Volatile Fatty Acid Relationships to Predict Anaerobic Digester Failure. *Transactions of the ASAE*, 30(2), pp.0502-0508.

- Daud, M. K., Rizvi, H., Akram, M. F., Ali, S., Rizwan, M., Nafees, M. & Jin, Z. S., 2018. Review of Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor Technology: Effect of Different Parameters and Developments for Domestic Wastewater Treatment. *Journal of Chemistry*, 2018, pp 1–13.
- Debaere, L., Devocht, M., Vanassche, P. and Verstraete, W., 1984. Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic associations. *Water Research*, 18(5), pp.543-548.
- De Graaff, M. S., Temmink, H., Zeeman, G. & Buisman, C. J. N., 2010. Anaerobic Treatment of Concentrated Black Water in a UASB Reactor at a Short HRT. *Water*, 2(1), pp 101–119.
- Dobre, P., Nicolae, F., Matei, F., 2014. Main factors affecting biogas production - an overview, *Romanian Biotechnological Letters*, 19(3), 9283-9296.
- Dolfing, J., & Bloeman, W. G. B. M., 1985. Acitivity measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments. *Journal of Microbiological Methods*, 4(1), 1–12.
- Farajzadehha, S., Mirbagheri, S. A., Farajzadehha, S., & Shayegan, J., 2012. Lab Scale Study of HRT and OLR Optimization in UASB Reactor for Pretreating Fortified Wastewater in Various Operational Temperatures. *APCBEE Procedia*, 1(January), 90–95.
- Feijoo, G., Soto, M., Méndez, R., & Lema, J. M., 1995. Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena. *Enzyme and Microbial Technology*, 17(2), 180–188.
- Ferrari, F., 2020. Combining forward osmosis and anaerobic membrane bioreactor technologies for raw municipal wastewater treatment. 161.
- Gerardi, M.H., 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Edited by Gerardi. A John Wiley & Sons, Inc.
- Gil, A., Siles, J. A., Serrano, A., Chica, A. F. & Martín, M. A., 2018. Effect of variation in the C/[N+P] ratio on anaerobic digestion. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, pp 1-9.
- Gomez, R. R., 2011, *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor: modeling*, Thesis submitted Chemical Engineering and Technology Department of Royal Institute of Technology, Stockholm.

- Halalsheh, M., Koppes, J., Denelzen, J., Zeeman, G., Fayyad, M. & Lettinga, G., 2005. Effect of SRT and temperature on biological conversions and the related scum-forming potential. *Water Research*, 39(12), pp 2475–2482.
- Henze, M., van Loosdrecht, M.C.M., Ekama, G.A. & Brdjanovic, D., 2015. *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. Water Intelligence Online (IWA Publishing) 7.
- Hickey, R. F., Wu, W.-M., Veiga, M. C., & Jones, R., 1991. Start-Up, Operation, Monitoring and Control of High-Rate Anaerobic Treatment Systems. *Water Science and Technology*, 24(8), pp 207–255.
- Hill, D. T. and R. D. Holmberg, 1988. Long Chain Volatile Fatty Acid Relationships in Anaerobic Digestion of Swine Waste. *Biological Wastes*. Vol. 23.
- Ismail, S., de La Parra, C., Temmink, H. and van Lier, J., 2010. Extracellular polymeric substances (EPS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors operated under high salinity conditions. *Water Research*, 44(6), pp.1909-1917.
- Kanafin, Y., Kanafina, D., Malamis, S., Katsou, E., Inglezakis, V., Pouloupoulos, S. and Arkhangelsky, E., 2022. Anaerobic Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment: A Literature Review.
- Kappa, S., Malamis, S., 2021. Integration of Forward Osmosis in Municipal Wastewater Treatment Applications, in M. Ince, O. K. Ince (eds.), *Osmotically Driven Membrane Processes*, IntechOpen, London.
- Kaviyaran, K., 2014. Application of UASB Reactor in Industrial Wastewater Treatment - A Review. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(1), pp 584-589.
- Keeling, R., Holland, H. and Turekian, K., 2006. *Treatise on geochemistry*. Amsterdam: Elsevier.
- Kimata-Kino, N., Ikeda, S., Kurosawa, N., & Toda, T., 2011. Saline adaptation of granules in mesophilic UASB reactors. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65(1), 65–72.
- Latif, M., Ghufuran, R., Wahid, Z. and Ahmad, A., 2011. Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters. *Water Research*, 45(16), pp.4683-4699.

- Lee, D. H., Behera, S. K., Kim, J. W., & Park, H. S., 2009. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: A lab-scale study. *Waste Management*, 29(2), 876–882.
- Leitão, R. C., 2004. Robustness of UASB Reactors Treating Sewage under Tropical Conditions, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- Lettinga, G., 1978. Feasibility of anaerobic digestion for the purification of industrial wastewater. Proc 4th European Sewage and Refuse Symp., EAS, Munich, West Germany.
- Lettinga, G. and Vinken, J.N., 1980. Feasibility of the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process for the treatment of low-strength wastes. Proc. 35th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Lafayette, IN, USA, 625.
- Lettinga, G., van Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., de Zeeuw, W. & Klapwijk, A., 1980. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioeng.* 22: 699 – 734.
- Lettinga, G., Roersma, R. & Grin, P., 1983. Anaerobic treatment of raw domestic sewage at ambient temperatures using a granular bed UASB reactor. *Biotechnology and Bioengineering* 25.
- Lettinga, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67(1), pp 3–28.
- Lettinga, G., Hulshoff, Pol, L.W. and Zeeman, G., 1996. Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic Wastewater Treatment. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, edn January 1996.
- Lettinga, G., Field, J., van Lier, J., Zeeman, G. & Hulshoff Pol, L.W., 1997. Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future. *Water Science and Technology*, 35(10), pp 5-15.
- Lew, B., Tarre, S., Belavski, M. & Green, M., 2004. UASB reactor for domestic wastewater treatment at low temperatures: a comparison between a classical UASB and hybrid UASB-filter reactor. *Water Science and Technology* 49 (11–12), pp 295–301.

- Li, D., Zhang, S., Li, S., Zeng, H., Zhang, J., 2019. Aerobic granular sludge operation and nutrients removal mechanism in a novel configuration reactor combined sequencing batch reactor and continuous-flow reactor. *Bioresour. Technol.* 292, 122024.
- Liang, J., Wang, Q., Yoza, B. A., Li, Q. X., Ke, M., & Chen, C., 2019. Degradation of guar in an upflow anaerobic sludge blanket reactor: Impacts of salinity on performance robustness, granulation and microbial community. *Chemosphere*, 232, 327–336.
- Lin, K. & Yang, Z., 1991. Technical review on the UASB process. *International Journal of Environmental Studies*, 39(3), pp 203–222.
- Liu Y., Tay J., 2004. State of the Art of Biogranulation Technology for Wastewater Treatment, *Biotechnology Advances* ,22 ,533.–563.
- Maat, D.Z. and Habets L.H.A., 1987. The upflow anaerobic sludge blanket wastewater treatment system: A technological review. *Pulp and Paper Canada* 88 (11), 60.
- Mamais, D., Noutsopoulos, C., Dimopoulos, A., Stasinakis, A., Lekkas, T.D. (2015). “Wastewater Treatment Process Impact on Energy Savings and Greenhouse Gas Emissions.” *Water Science and Technology* 71(2): 303- 8.
- Metcalf & Eddy, Tchobanoglous, G., Stensel, H., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G. and Pfrang, W., 2014. *Wastewater Engineering*.
- Ozgun H., R. K. Dereli, M. E. o Ersahin, C. Kinaci, H. Spanjers, J. B. van Lier, 2013. A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment : integration options, limitations and expectations, *Sep. Purif. Technol.* 118: 89–104.
- Pollice, A., Rozzi, A., Tomei, M., Di Pinto, A. and Limoni, N., 2000. Monitoring the Inhibitory Effect of NaCl on Anaerobic Wastewater Treatment Processes by the Rantox Biosensor. *Environmental Technology*, 21(5), pp.535-544.
- Rinzema, A., van Lier, J., & Lettinga, G., 1988. Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 10(1), 24–32.
- Ripley, L.E., Boyle, W.C. & Converse J.C., 1986.. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength waste. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 58 (5), pp 406- 411.

- Rizvi, H., Ahmad, N., Abbas, F., Bukhari, I. H., Yasar, A., Ali, S., Yasmeen, T. & Riaz, M., 2015. Start-up of UASB reactors treating municipal wastewater and effect of temperature/sludge age and hydraulic retention time (HRT) on its performance. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), pp 780–786.
- Ruiz, I., Soto, M., Veiga, M.C., Ligeró, P., Vega, A. & Blázquez, R., 1998. Performance of and biomass characterization in a UASB reactor treating domestic waste water at ambient temperature. *Water SA*
- Singh, K. S., & Viraraghavan, T., 2004. Municipal wastewater treatment by UASB process: Startup at 20°C and operation at low temperatures. *Environmental Technology*, 25(6), 621–634.
- Singh, L., Wahid, Z.A., Siddiqui, M.F., Ahmad, A., Ab.Rahim, M.H., Sakinah, M., 2013. Application of immobilized upflow anaerobic sludge blanket reactor using *Clostridium* LS2 for enhanced biohydrogen production and treatment efficiency of palm oil mill effluent. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (5), 2221–2229.
- Smith, Roy K., 1999. *Handbook of Environmental Analysis: 4th Edition*. Genium Publishing, New York, pg 235-236.
- Sosa Villalobos, Cinthya & Rustrián, E. & Houbro, Eric & Galaviz-Villa, Itzel., 2018. Influence of hydraulic retention time in the treatment of cane alcohol vinasse by UASB reactor. *Nature Environment and Pollution Technology*. 17. 987-992.
- Souza, C., Chernicharo, C. and Aquino, S., 2011. Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. *Water Science and Technology*, 64(11), pp.2259-2264.
- Switzenbaum, M. S., Giraldo-Gomez, E., & Hickey, R. F., 1990. Monitoring of the anaerobic methane fermentation process. *Enzyme and Microbial Technology*, 12(10), 722–730.
- Tabatabaei, M., Sulaiman, A., M., A., Yusof, N. & Najafpour, G., 2011. Influential Parameters on Biomethane Generation in Anaerobic Wastewater Treatment Plants. *Alternative Fuel*.
- Tchobanoglous, G., Burton, L.F. & Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*. 4. Edited by McGraw-Hill Companies Inc. Metcalf & Eddy Inc.

- Vallero, M., Sipma, J., Lettinga, G. and Lens, P., 2004. High-rate sulfate reduction at high salinity (up to 90 mS.cm⁻¹) in mesophilic UASB reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 86(2), pp.226-235.
- Van Haandel, A.C. and Lettinga, G., 1994. *Anaerobic sewage treatment: A practical guide for regions with a hot climate*, Chichester : John Wiley & Sons.
- Van Haandel, A.C., 2012. *Handbook of Biological Wastewater Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems*. IWA, 2th Edition, Water Intelligence Online.
- Van Lier, J. B., Tilche, A., Ahring, B. K., Macarie, H., Moletta, R., Dohanyos, M., Hulshoff Pol, L.W., Lens, P. & Verstraete, W., 2001. New perspectives in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 43(1), pp 1–18.
- Van Lier, J. B., Vashi, A., Van Der Lubbe, J. & Heffernan, B., 2010. *Anaerobic Sewage Treatment using UASB Reactors: Engineering and Operational Aspects*. *Environmental Anaerobic Technology*, pp 59–89.
- Venkatesh, K.R., Rajendran, M. & Murugappan, A., 2013. Start-Up Of An Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor Treating Low-Strength Wastewater Inoculated With Non-Granular Sludge. *International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES)*, 2(5), pp 46-53.
- Vyrides, I., & Stuckey, D. C., 2009. Effect of fluctuations in salinity on anaerobic biomass and production of soluble microbial products (SMPs). *Biodegradation*, 20(2), 165–175.
- Wang, X., Yang, G., Feng, Y., Ren, G. & Han, X., 2012. Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. *Bioresource Technology*, 120, pp 78–83.
- Wang, W., Wu, B., Pan, S., Yang, K., Hu, Z., & Yuan, S., 2017. Performance robustness of the UASB reactors treating saline phenolic wastewater and analysis of microbial community structure. *Journal of Hazardous Materials*, 331, 21–27.
- Yang, J., Parkin, G. F., & Speece, R. E., 1979. Recovery of anaerobic digestion after exposure to toxicants. Final report. United States. <https://doi.org/10.2172/5361483>.
- Yangin-Gomec, C., 2010. High-rate anaerobic treatment of domestic wastewater at ambient operating temperatures: A review on benefits and drawbacks. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*.

- Ying, T.Y., Hashim, M.A. & Ramachandran, K.B., 2004. [ED07] Initial stage of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor start-up. The 4th Annual Seminar of National Science Fellowship 2004, pp 539-544.
- Zhao, Q., & Kugel, G., 1996. Thermophilic/ mesophilic digestion of sewage sludge and organic wastes. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/ Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 31(9), 2211–2231.