



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

**Εξέταση της επίδρασης διαφορετικών
λειτουργικών παραμέτρων κατά την
αναερόβια επεξεργασία συμπυκνωμένων
αστικών λυμάτων**

Κατσημπαλής Ηλίας

Επιβλέπων: Αν. Καθηγητής Σ. Μαλαμής

Αθήνα, Ιούλιος 2023

Ευχαριστίες

Η εργασία που ακολουθεί βασίστηκε στη συνεργασία και τη συνεισφορά πολλών ανθρώπων. Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω θερμά, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τον κ. Συμεών Μαλαμή Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ, ο οποίος μου ανέθεσε την υλοποίηση της παρούσας εργασίας. Στη συνέχεια, για την υποστήριξη που παρείχαν κατά τη διάρκεια του πειραματικού σκέλους θέλω να ευχαριστήσω τόσο τον κ. Νίκο Κουρή όσο και την κ. Μαριάννα Γιολδάση. Επιπλέον, οι ευχαριστίες μου απευθύνονται σε όλο το διδακτικό προσωπικό και τους υποψήφιους Διδάκτορες του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ που μοιράστηκαν μαζί μου απλόχερα τις πολύτιμες συμβουλές και γνώσεις τους. Τέλος, για τις πολλές ώρες συνεργασίας, την επιμονή της στη λεπτομέρεια, την καθοδήγηση και την ενθάρρυνση, ευχαριστώ ιδιαίτερω την κ. Σταυρούλα Καππά, Υπ. Διδάκτορα του τμήματος.

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η λειτουργία ενός αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB), ο οποίος επεξεργαζόταν συμπυκνωμένα αστικά λύματα. Τα συμπυκνωμένα λύματα που χρησιμοποιήθηκαν προσομοίωναν την έξοδο ενός συστήματος προ-επεξεργασίας φυσικής ώσμωσης (Φ.Ω.).

Στόχος της εργασίας ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate, OLR) στην απόδοση του αναερόβιου συστήματος τύπου UASB. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της πειραματικής εξέτασης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (Biochemical Methane Potential tests, BMP) με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$) αλλά και των διαφορετικών βαθμών συμπύκνωσης που μπορεί να προκύψουν στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω., υπό την εφαρμογή χλωριούχου νατρίου ως υπερτονικό διάλυμα.

Η πειραματική διερεύνηση διήρκησε 324 ημέρες και διακρίθηκε σε πέντε (5) διαφορετικές φάσεις λειτουργίας. Ο διαχωρισμός των φάσεων έγινε με βάση τις διαφορετικές τιμές οργανικής φόρτισης που δοκιμάστηκαν, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας η συγκέντρωση NaCl παρέμεινε ίδια και ίση με $3,3 \text{ g/L}$. Η πειραματική διερεύνηση αλλά και όλες οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στην 1^η φάση λειτουργίας εφαρμόστηκε στο σύστημα η χαμηλότερη φόρτιση OLR που διερευνήθηκε στην παρούσα διπλωματική με μέση τιμή ίση με $1,2 \pm 0,03 \text{ g COD/L-d}$. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) του συστήματος ήταν 40 ώρες ενώ η ταχύτητα ανοδικής ροής (Upflow Velocity, V_{up}) διατηρήθηκε ίση με $0,34 \text{ m/h}$. Η ρύθμιση της V_{up} επιτυγχανόταν με τη ρύθμιση της εσωτερικής ανακυκλοφορίας του συστήματος (Internal Recirculation, IR) η οποία στη συγκεκριμένη φάση ήταν ίση με $15Q$. Τα αποτελέσματα της 1^{ης} φάσης λειτουργίας ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά ως προς την απομάκρυνση του COD, καθώς το ποσοστό απομάκρυνσης προέκυψε ίσο με $93,8 \pm 0,5\%$ για το ολικό COD και $94,5 \pm 0,5\%$ για το διαλυτό κλάσμα. Όσον αφορά στην παραγωγή μεθανίου, η απόδοση του συστήματος σε όρους $\text{L CH}_4/\text{g COD}_{\text{που απομακρύνεται}}$ ήταν ίση με $0,25 \pm 0,02$ και το αντίστοιχο ποσοστό ανάκτησης μεθανίου επί του συνολικού COD που εισήλθε στο σύστημα, ίσο με 67% .

Στη 2^η φάση λειτουργίας το σύστημα λειτούργησε με μια υψηλότερη τιμή OLR ίση με $1,5 \pm 0,03$ g COD/L-d. Επομένως, ο HRT μειώθηκε από τις 40 στις 32 ώρες, ενώ η V_{up} του αναερόβιου συστήματος αυξήθηκε από τα 0,34 στα 0,4 m/h, με την προσαρμογή του συντελεστή IR στα 14Q. Η αύξηση του OLR οδήγησε σε μικρή αλλά όχι αξιοσημείωτη μείωση στα ποσοστά απομάκρυνσης του COD, καθώς ο αντίστοιχος μέσος όρος προέκυψε ίσος με $89,5 \pm 2,7\%$ για το ολικό και $90,7 \pm 2,4\%$ για το διαλυτό κλάσμα του COD. Η απόδοση στην παραγωγή μεθανίου παρέμεινε στα ίδια επίπεδα ($0,25 \pm 0,02$ L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται}) με την προηγούμενη φάση, αλλά αξίζει να σημειωθεί ότι στο ποσοστό ανάκτησης μεθανίου εμφανίστηκε μικρή πτώση της τάξεως του 6%.

Στην 3^η φάση λειτουργίας εφαρμόστηκε η μέγιστη οργανική φόρτιση που εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία με το OLR να είναι ίσο με $2,1 \pm 0,09$ g COD/L-d. Αντίστοιχα, η τιμή του HRT μειώθηκε περαιτέρω στις 24 ώρες, ενώ η V_{up} παρέμεινε ίδια (0,4 m/h) με τη ρύθμιση του συντελεστή IR στα 10Q. Λόγω των δυναμικών συνθηκών που δημιουργήθηκαν εξαιτίας της υψηλής αύξησης του OLR, ο υπολογισμός του μέσου όρου των παραμέτρων υπολογίστηκε με βάση τις τελευταίες τιμές της 3^{ης} φάσης οι οποίες ήταν και περισσότερο αντιπροσωπευτικές. Η αύξηση του OLR οδήγησε σε μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης του COD με τις μέσες τιμές να είναι ίσες με $60,51 \pm 10,05\%$ για το ολικό και $66,83 \pm 6,74\%$ για το διαλυτό κλάσμα. Επιπλέον, μείωση εμφανίστηκε και στο ποσοστό ανάκτησης μεθανίου, το οποίο βάσει του ισοζυγίου μάζας υπολογίστηκε ίσο με 38% (του εισερχόμενου COD). Η μείωση του ποσοστού ανάκτησης συνδέθηκε με την αύξηση του COD της εξόδου του συστήματος το οποίο ήταν της τάξεως του 41,9% (του εισερχόμενου COD), σε σύγκριση με τις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας όπου προέκυψαν τιμές μικρότερες του 10%. Τέλος, μικρή μείωση σημειώθηκε και στην απόδοση παραγωγής μεθανίου καθώς προέκυψε ίση με $0,22 \pm 0,03$ L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται} για την 3^η φάση λειτουργίας. Συμπερασματικά, η αύξηση του OLR οδήγησε σε ασταθή λειτουργία του αντιδραστήρα και στη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα λόγω της μη ύπαρξης ισορροπίας μεταξύ των σταδίων της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης της αναερόβιας διεργασίας. Η μέση τιμή του λόγου IA/PA, προέκυψε ίση με $0,42 \pm 0,12$, ξεπερνώντας τα κρίσιμα όρια που τίθενται στη βιβλιογραφία (0,3), ενώ ανάλογη τάση παρουσιάστηκε και στις συγκεντρώσεις των VFAs. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η σταδιακή εφαρμογή μικρότερων αυξήσεων στη λειτουργική παράμετρο του OLR ενδεχομένως να μην επηρέαζε σε τόσο μεγάλο βαθμό την ισορροπία του συστήματος και να συντελούσε στην προσαρμογή της βιομάζας στις νέες συνθήκες.

Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν στην προηγούμενη φάση λειτουργίας, στην 4^η φάση λειτουργίας μειώθηκε η οργανική φόρτιση, προκειμένου να επαναφερθεί η απόδοση του συστήματος σε μεγαλύτερα επίπεδα. Συγκεκριμένα, το OLR ήταν ίσο με $1,8 \pm 0,08$ g COD/L-d και ο HRT αυξήθηκε στις 28 ώρες. Η διατήρηση ίδιας V_{up} ρυθμίστηκε με την αύξηση του συντελεστή IR στα 12Q. Οι μέσες ποσοστιαίες απομακρύνσεις του COD σημείωσαν μικρή αύξηση συγκριτικά με τα ποσοστά της 3^{ης} φάσης λειτουργίας, τόσο για το ολικό COD ($66,58 \pm 5,23\%$), όσο και για το διαλυτό COD ($70,38 \pm 4,12\%$). Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι σε σύγκριση με την απόδοση του αντιδραστήρα UASB κατά τη διάρκεια των τελευταίων ημερών της 3^{ης} φάσης (OLR= $2,1 \pm 0,09$ g COD/L-d), η λειτουργία του συστήματος κατά την 4^η φάση ($1,8 \pm 0,08$ g COD/L-d) βελτιώθηκε σημαντικά, καθώς κατά το προαναφερόμενο διάστημα η απομάκρυνση του ολικού COD έφτασε το 45,42%. Η μέση τιμή απόδοσης παραγωγής μεθανίου προέκυψε ίση με $0,21 \pm 0,02$ L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται} και ήταν η χαμηλότερη συγκριτικά με όλες τις φάσεις λειτουργίας, ενώ το ποσοστό ανάκτησης μεθανίου υπολογίστηκε ίσο με 40% (του εισερχόμενου COD).

Συνεπώς, στην 5^η και τελευταία φάση λειτουργίας η τιμή του OLR μειώθηκε περαιτέρω, προκειμένου να επέλθει στο σύστημα ισορροπία. Συγκεκριμένα, η μέση τιμή του OLR ήταν ίση με $1,58 \pm 0,06$ g COD/L-d. Όπως και στη 2^η φάση ο HRT ήταν 32 ώρες, ενώ η V_{up} παρέμεινε σταθερή, λόγω επαναφοράς του IR στα 14Q. Επιπλέον, για την επαναφορά του pH της διεργασίας στο επιθυμητό εύρος (6,8-7,2), επιλέχθηκε να αυξηθεί η παράμετρος της εισερχόμενης αλκαλικότητας περίπου στα 1,5 g/L. Αποτέλεσμα των προαναφερθέντων αλλαγών ήταν η επαναφορά της ισορροπίας του συστήματος. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD βελτιώθηκαν σημαντικά, με τις μέσες τιμές να είναι ίσες με $88,46 \pm 4,77\%$ για το ολικό και $90,33 \pm 4,15\%$ για το διαλυτό κλάσμα, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας καταγραφόταν μια συνεχής ανοδική τάση στα ποσοστά απομάκρυνσης COD. Αύξηση σημειώθηκε και στην απόδοση της παραγωγής μεθανίου από τα $0,21 \pm 0,02$ L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται} της προηγούμενης φάσης στα $0,23 \pm 0,02$ L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται}. Με την αύξηση της απομάκρυνσης του COD, μείωση σημειώθηκε στο κλάσμα του COD_{ΕΞ}. ενώ το ποσοστό ανάκτησης μεθανίου προέκυψε ίσο με 55% του εισερχόμενου COD.

Μέσα από τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθ' όλη την πειραματική διαδικασία, διαπιστώθηκε πως η μεταβολή του OLR είχε σημαντικές επιπτώσεις στην απόδοση του συστήματος τόσο στον τομέα απομάκρυνσης του ολικού COD, όσο και στην παραγωγή μεθανίου. Κατά τις υψηλότερες τιμές OLR που εφαρμόστηκαν στην 3^η αλλά και 4^η φάση λειτουργίας, η μείωση της απόδοσης του συστήματος οφειλόταν στην ανισορροπία μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης των VFAs. Η συσώρευση των οξέων κατά τις ίδιες φάσεις

λειτουργίας οδήγησε με τη σειρά της σε μείωση του pH στο περιβάλλον επεξεργασίας σε μη επιθυμητά επίπεδα (<6,8). Με την αύξηση του HRT και τη μείωση του OLR, τα VFAs μειώθηκαν και αυτό βοήθησε στην αύξηση της παραμέτρου του pH σε ιδανικά για την αναερόβια επεξεργασία επίπεδα.

Στην περίπτωση των δοκιμών BMP πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικοί κύκλοι. Στον 1^ο πειραματικό κύκλο διερευνήθηκε η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου στην αναερόβια επεξεργασία. Οι συγκεντρώσεις NH₄-N που εξετάστηκαν ήταν ίσες με 150, 500 και 1500 mg/L ενώ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας ήταν ίσες με 5, 15 και 34 mg/L. Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, δεν παρατηρήθηκε αναχαίτιση της μεθανογένεσης για όλες τις συγκεντρώσεις που δοκιμάστηκαν. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι υπό την εφαρμογή της μεγαλύτερης συγκέντρωσης που εξετάστηκε (1500 mg/L), παρατηρήθηκε μια χρονική υστέρηση της παραγωγής μεθανίου κατά τη διάρκεια των πρώτων 2-3 ημερών του πειράματος. Όσον αφορά στη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου που μπορεί να βρεθεί στην έξοδο ενός συστήματος Φ.Ω. (200-300 mg/L), δεν αναμένεται να επηρεάσει αρνητικά τη δραστηριότητα των αναερόβιων μικροοργανισμών.

Στη 2^η πειραματική δομική BMP εξετάστηκε η επίδραση της αναερόβιας διεργασίας υπό την εφαρμογή διαφορετικών βαθμών συμπύκνωσης των αστικών λυμάτων (τόσο του οργανικού υλικού, όσο και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων NaCl) που μπορούν να προκύψουν στην έξοδο ενός συστήματος Φ.Ω., με τη χρήση NaCl ως υπερτονικό διάλυμα. Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε μια τάση αύξησης των ποσοστών αναχαίτισης του σταδίου της μεθανογένεσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaCl στο υπόστρωμα. Ωστόσο, στην περίπτωση συμπυκνωμένων λυμάτων οργανικής συγκέντρωσης 2 g COD/L με αντίστοιχη συγκέντρωση NaCl 5,6 g/L, δεν καταγράφηκαν αξιοσημείωτα ποσοστά αναχαίτισης, καθώς προέκυψαν ίσα με 12%, ενώ αυξήθηκαν έως 22% υπό την παρουσία σχεδόν διπλάσιων συγκεντρώσεων ίσων με 10 g NaCl/L.

Abstract

This master thesis investigates the operation of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor treating concentrated municipal wastewater. The concentrated municipal wastewater that was used simulated the effluent of a forward osmosis (FO) pretreatment system.

The aim of the research was to investigate the effect of different organic loading rates (OLR) on the performance of the anaerobic UASB process. In addition, biochemical methane potential (BMP) tests were carried out to investigate the effect of different concentrations of ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$), but also of the different concentration factors (in terms of COD and NaCl concentrations) that may be present at the concentrated FO effluent, using NaCl as draw solution.

The experimental process lasted 324 days and was divided into five (5) different operational phases. The subdivision of the phases was based on the different OLR values tested, while the NaCl concentration remained the same throughout the operation and was 3.3 g/L. The experimental investigation, as well as all analyses carried out in the context of this work took place in the Sanitary Engineering Laboratory (SEL) of the School of Civil Engineering of the National Technical University of Athens.

In the 1st operational phase, the lowest OLR value investigated in this work was applied to the system with an average value equal to 1.2 ± 0.03 g COD/L-d. The hydraulic retention time (HRT) of the system was 40 hours, while the up-flow velocity (V_{up}) was maintained at 0.34 m/h. The latter value was achieved by regulating the internal recirculation of the system (IR), which was equal to 15Q. The results of the first phase were particularly satisfactory in terms of COD removal, with an average percentage of $93.8 \pm 0.5\%$ for the total and $94.5 \pm 0.5\%$ for the soluble fraction. The average methane yield in terms of $\text{L CH}_4 \text{ produced/g COD}_{\text{removed}}$ was equal to 0.25 ± 0.02 and the corresponding percentage of methane recovery rate (based on the total COD entering the system) was 67%.

In the second phase, the system was operated with a higher OLR of 1.5 ± 0.03 g COD/L-d. Therefore, the HRT decreased from 40 to 32 h, while the V_{up} of the anaerobic system increased from 0.34 to 0.4 m/h, by adjusting the IR to 14Q. The increase in OLR resulted in a negligible decrease in COD removal rates, as the corresponding average percentage was equal to $89.5 \pm 2.7\%$ for the total and $90.7 \pm 2.4\%$ for the soluble COD fraction. The average methane

yield remained at the same level (0.25 ± 0.02 L CH₄/g COD_{removed}) as in the previous phase, but it is worth noting that the average methane recovery rate showed a small drop of 6%.

During the third operational phase, the maximum organic loading examined in this work was applied with an OLR of 2.1 ± 0.09 g COD/L-d. Accordingly, the value of HRT further decreased at 24 h, while V_{up} remained the same (0.4 m/h) by setting the IR factor at 10Q. Due to the dynamic conditions created, because of the high increase in OLR, the calculation of the average score of the parameters was calculated based on the last values of the 3rd phase which were considered more indicative. The increase in OLR resulted in a decrease in COD removal rates with average values of $60.51 \pm 10.05\%$ for the total and $66.83 \pm 6.74\%$ for the soluble fraction. Furthermore, the average methane production rate decreased to 38% (of the incoming COD). This reduction in methane recovery rate was accompanied by an increase in the corresponding proportion of COD found in the UASB effluent, reaching 41.9% (of the incoming COD), compared to the previous phases where this value was below 10%. Finally, a small drop in the average methane yield was also observed, which was 0.22 ± 0.03 L CH₄/g COD_{removed} in the third phase. In conclusion, the increase in OLR led to an imbalance between the stages of acidogenesis and methanogenesis of the anaerobic process and an accumulation of the volatile fatty acids (VFAs). The average value of the IA/PA ratio was equal to 0.42 ± 0.12 , higher than the critical limits of the literature (0.3), while a similar trend was observed in the concentrations of VFAs. It is worth mentioning that the application of a lower increase in the OLR might not have adversely affected the system to such a great extent and may have contributed to the adaptation of the biomass to the new conditions.

Based on the aforementioned results, the OLR was reduced in the 4th phase in an effort to stabilize the process. Specifically, the OLR was decreased to 1.8 ± 0.08 g COD/L-d and the HRT was increased to 28h. To maintain the V_{up} at the same level, IR was increased to 12Q. The average COD removal rates increased for both total ($66.58 \pm 5.23\%$) and soluble COD ($70.38 \pm 4.12\%$). At this point, it should be noted that the performance of the UASB reactor improved in the 4th phase compared to the operation of the system during the last days of the 3rd phase (OLR= 2.1 ± 0.09 g COD/L-d), as during the latter the total COD removal rate was 45.42%. The average methane yield was estimated equal to 0.21 ± 0.02 L CH₄/g COD_{removed} and was the lowest compared to all the operating phases of this study, while the average methane recovery rate was 40% (of incoming COD).

Therefore, in the 5th and final phase of this study the value of the OLR was further reduced in order to stabilize the system operation. In particular, the average value of OLR was

1.58±0.06 g COD/L-d. As in phase 2, HRT was 32 hours, while V_{up} remained constant as IR was fixed to 14Q. In order to bring the pH of the process back to the desired range (6.8-7.2), it was also decided to increase the alkalinity of the influent to 1.5 g $CaCO_3/L$. As a result of the aforementioned changes, the balance of the system was restored. In particular, the COD removal rates were significantly improved, with an average value of 88.46±4.77% for the total and 90.33±4.15% for the soluble fraction, while a continuous upward trend in COD removal rates was recorded throughout the operation. An increase in average methane yield from 0.21±0.02 L CH_4/g $COD_{removed}$ in the previous phase to 0.23±0.02 L CH_4/g $COD_{removed}$, was also observed. With increasing COD removal, a decrease in the COD_{out} fraction was observed while an average methane recovery rate of 55% of the incoming COD was achieved.

The results of the measurements throughout the experimental process, pointed out that the OLR change had significant effects on the performance of the system both in the field of total COD removal and methane production. The reduction in system performance, reported at the higher OLR values applied during the 3rd and 4th operating phases, was attributed to the imbalance between production and consumption of VFAs. In turn, acids accumulation reported during the same operating phases led to a pH reduction in the processing environment to undesirable levels (<6.8). With increasing HRT and decreasing OLR, the VFAs concentration decreased, a factor which helped the pH parameter reach the optimal levels for anaerobic treatment.

Regarding the BMP tests, two experimental cycles were conducted. In the first experimental cycle, the effect of different concentrations of ammonium nitrogen on the anaerobic treatment was investigated. The NH_4-N concentrations tested were 150, 500 and 1500 mg/L while the free ammonia concentrations were equal to 5, 15 and 34 mg/L respectively. The results show that for all concentrations tested, no effects on the stage of methanogenesis were observed. However, it is worth noting that under the highest concentration (1500 mg/L) applied, a time lag in methane production was observed during the first 2-3 days of the experiment. The concentration of ammonium nitrogen that can be found at the concentrated effluent of a FO system (200-300 mg/L), is not expected to adversely affect the activity of anaerobic microorganisms.

The second BMP test examined the effect on the anaerobic process by applying different concentration factors (both in terms of COD concentration and the corresponding NaCl concentrations) that can be achieved at the effluent of a FO system, using NaCl as draw solution. In summary, a trend towards increasing inhibition rates of the methanogenesis step

was observed with increasing NaCl concentration in the substrate. However, in concentrated wastewater with a COD concentration of 2 g/L and a corresponding NaCl concentration of 5.6 g/L, no significant inhibition rate of 12% was observed, while it increased to 22% in the presence of 10 g NaCl/L.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| 1.Εισαγωγή | 17 |
| 2. Αναερόβια επεξεργασία | 21 |
| 2.1 Στάδια αναερόβιας επεξεργασίας | 21 |
| 2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία | 26 |
| 2.2.1 Θερμοκρασία | 26 |
| 2.2.2 pH | 28 |
| 2.2.3 Αλκαλικότητα | 29 |
| 2.2.4 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) | 30 |
| 2.2.5 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) | 30 |
| 2.2.6 Χρόνος παραμονής στερεών (SRT) | 31 |
| 2.2.7 Οργανική φόρτιση (OLR) | 32 |
| 2.3 Εφαρμογή της αναερόβιας επεξεργασίας στα αστικά λύματα (πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα) | 39 |
| 2.4 Αναχαιτιστικοί παράγοντες για την αναερόβια διεργασία | 42 |
| 2.4.1 Επίδραση αλατότητας στην αναερόβια διεργασία | 43 |
| 2.5 Αντιδραστήρας UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor) | 49 |
| 3. Πειραματικό Πρωτόκολλο | 53 |
| 3.1 Εισαγωγή | 53 |
| 3.2 Χαρακτηριστικά του συστήματος επεξεργασίας | 53 |
| 3.2.1 Χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα UASB | 53 |
| 3.2.2 Χαρακτηριστικά συνθετικών λυμάτων | 56 |
| 3.2.3 Σύστημα προ-συμπύκνωσης των λυμάτων με Φυσική Ώσμωση | 57 |
| 3.2.4 Περιγραφή λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB | 60 |
| 3.2.5 Φάσεις λειτουργίας συστήματος | 60 |
| 3.3 Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων | 62 |
| 3.3.1 Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού COD | 62 |
| 3.3.2 Προσδιορισμός ολικών (Total Solids) και ολικών πτητικών στερεών (Volatile Solids) | 63 |
| 3.3.3 Προσδιορισμός θερμοκρασίας και pH | 64 |
| 3.3.4 Προσδιορισμός αλκαλικότητας | 64 |
| 3.3.5 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (NH ₄ -N) | 66 |
| 3.3.6 Προσδιορισμός φωσφόρου με τη μορφή ορθοφωσφορικών (PO ₄ ³⁻ -P) | 68 |
| 3.3.7 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) | 69 |
| 3.3.8 Προσδιορισμός χλωριόντων (Cl ⁻) | 70 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.9 Προσδιορισμός θειικών (SO_4^{2-}) | 71 |
| 3.3.10 Προσδιορισμός νατρίου (Na^+) | 72 |
| 3.3.11 Πειράματα BMP | 73 |
| 4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων | 76 |
| 4.1 Εισαγωγή | 76 |
| 4.2 Αποτελέσματα 1 ^{ης} φάσης λειτουργίας | 77 |
| 4.3 Αποτελέσματα 2 ^{ης} φάσης λειτουργίας | 84 |
| 4.4 Αποτελέσματα 3 ^{ης} φάσης λειτουργίας | 92 |
| 4.5 Αποτελέσματα 4 ^{ης} φάσης λειτουργίας | 101 |
| 4.6 Αποτελέσματα 5 ^{ης} φάσης λειτουργίας | 106 |
| 4.7 Ισοζύγιο COD | 114 |
| 4.8 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα | 118 |
| 4.9 Αποτελέσματα BMP | 123 |
| 5. Συμπεράσματα | 130 |
| 6. Βιβλιογραφία | 133 |

Ευρετήριο Σχημάτων

| | |
|---|-----|
| Σχήμα 1: Τα στάδια της αναερόβιας οδού (Elmoutez et al., 2023)..... | 21 |
| Σχήμα 2: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών (Benali et al., 2019)..... | 27 |
| Σχήμα 3: Παραγωγή μεθανίου σε συνάρτηση με το χρόνο υπό την εφαρμογή αυξανόμενων συγκεντρώσεων NaCl (Gao et al., 2019) | 44 |
| Σχήμα 4: Τυπική διάταξη αντιδραστήρα UASB (Seghezzi et al., 1998)..... | 50 |
| Σχήμα 5: Διάταξη εργαστηριακού αντιδραστήρα UASB | 54 |
| Σχήμα 6: Συσκευή μέτρησης βιοαερίου (αριστερά), πολυπαραμετρικός αναλυτής αερίων (δεξιά).... | 55 |
| Σχήμα 7: Διάταξη συστήματος Φυσικής Ώσμωσης (Φ.Ω.)..... | 58 |
| Σχήμα 8: Ενδεικτικές πρότυπες καμπύλες α)Οξικό οξύ, b) Προπιονικό οξύ, c) Ισοβουτυρικό οξύ και d) Βουτυρικό οξύ. | 70 |
| Σχήμα 9: Μέθοδος προσδιορισμού Na ⁺ | 72 |
| Σχήμα 10: Συσκευή BMP..... | 73 |
| Σχήμα 11: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας..... | 78 |
| Σχήμα 12: Διακυμάνσεις του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και του OLR κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας | 79 |
| Σχήμα 13: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας..... | 81 |
| Σχήμα 14: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση (L CH ₄ που παράγονται/ g COD που απομακρύνεται) κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας..... | 82 |
| Σχήμα 15: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά την 2 ^η φάση λειτουργίας..... | 85 |
| Σχήμα 16: Διακυμάνσεις του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και της οργανικής φόρτισης κατά την 2 ^η φάση λειτουργίας | 87 |
| Σχήμα 17: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 2 ^η φάση λειτουργίας..... | 89 |
| Σχήμα 18: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση (L CH ₄ που παράγονται/ g COD που απομακρύνεται) κατά την 2 ^η φάση λειτουργίας | 91 |
| Σχήμα 19: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας..... | 94 |
| Σχήμα 20: Διακυμάνσεις του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και της οργανικής φόρτισης κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας..... | 95 |
| Σχήμα 21: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας..... | 97 |
| Σχήμα 22: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση (L CH ₄ που παράγονται/ g COD που απομακρύνεται) κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας | 99 |
| Σχήμα 23: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας..... | 102 |
| Σχήμα 24: Διακυμάνσεις του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και του OLR κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας | 104 |
| Σχήμα 25: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας..... | 105 |
| Σχήμα 26: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση (L CH ₄ που παράγονται/ g COD που απομακρύνεται) κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας | 106 |

| | |
|--|-----|
| Σχήμα 27: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας..... | 109 |
| Σχήμα 28: Διακυμάνσεις των ποσοστών απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και του OLR κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας | 110 |
| Σχήμα 29: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας..... | 111 |
| Σχήμα 30: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση ($L\ CH_4$ που παράγονται/ g COD που απομακρύνεται) κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας | 113 |
| Σχήμα 31: Ισοζύγιο COD του αντιδραστήρα UASB υπό την εφαρμογή διαφορετικών τιμών OLR | 117 |
| Σχήμα 32: Διακυμάνσεις τιμών pH και θερμοκρασίας αντιδραστήρα για όλες τις φάσεις λειτουργίας | 118 |
| Σχήμα 33: Διακυμάνσεις των ποσοστών απομάκρυνσης ολικού COD και της οργανικής φόρτισης κατά τη διάρκεια όλης της πειραματικής διαδικασίας | 119 |
| Σχήμα 34: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας | 121 |
| Σχήμα 35: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση ($L\ CH_4$ που παράγονται/ g COD που απομακρύνεται) κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας | 122 |
| Σχήμα 36: Παραγωγή μεθανίου υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου | 124 |
| Σχήμα 37: Παραγωγή μεθανίου ($L/g\ COD_{προστέθηκε}$) υπό την εφαρμογή αυξανόμενων συγκεντρώσεων NH_4-N | 126 |
| Σχήμα 38: Διακύμανση της παραγωγής μεθανίου σε συνάρτηση με το χρόνο, υπό της εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων οργανικού υλικού και NaCl..... | 127 |
| Σχήμα 39: Απόδοση παραγωγής μεθανίου σε όρους $L\ CH_4/g\ COD_{προστέθηκε}$ και το ποσοστό αναχαίτισης της διεργασίας υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl..... | 128 |

Ευρετήριο Πινάκων

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 1: Συσχέτιση OLR- Απομάκρυνσης COD | 35 |
| Πίνακας 2: Παραδείγματα αναερόβιας επεξεργασίας με διαφορετικές συγκεντρώσεις αλατότητας | 46 |
| Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις στοιχείων πυκνού διαλύματος συνθετικών λυμάτων | 56 |
| Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο διάλυμα τροφοδοσίας | 57 |
| Πίνακας 5: Αποτελέσματα πειράματος προ - συμπίκνωσης 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 (Jw, LMH), της συγκέντρωση COD (mg/L) και της συγκέντρωσης NaCl (g/L) των συμπυκνωμένων λυμάτων | 60 |
| Πίνακας 6: Χρόνοι έκλουσης και ποσότητες πρότυπων διαλυμάτων (Ac: Οξικό οξύ, Pr: Προπιονικό οξύ, isoBut: Ισοβουτυρικό οξύ, But: Βουτυρικό οξύ). | 70 |
| Πίνακας 7: Συγκεντρώσεις COD και NaCl | 75 |
| Πίνακας 8: Παράμετροι λειτουργίας κάθε φάσης του συστήματος | 76 |
| Πίνακας 9: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 1 ^η φάση λειτουργίας | 77 |
| Πίνακας 10: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 2 ^η φάση λειτουργίας | 84 |
| Πίνακας 11: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 3 ^η φάση λειτουργίας | 92 |
| Πίνακας 12: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 4 ^η φάση λειτουργίας | 101 |
| Πίνακας 13: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 5 ^η φάση λειτουργίας | 107 |
| Πίνακας 14: Ισοζύγιο μάζας COD 1 ^η φάση λειτουργίας | 115 |
| Πίνακας 15: Ισοζύγιο μάζας COD 2 ^η φάση λειτουργίας | 115 |
| Πίνακας 16: Ισοζύγιο μάζας COD 3 ^η φάση λειτουργίας | 115 |
| Πίνακας 17: Ισοζύγιο μάζας COD 4 ^η φάση λειτουργίας | 115 |
| Πίνακας 18: Ισοζύγιο μάζας COD 5 ^η φάση λειτουργίας | 116 |
| Πίνακας 19: Παράμετροι λειτουργίας και διάρκεια φάσεων | 130 |

1.Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σημαντική αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού¹. Η αύξηση αυτή συνοδεύεται από τη συνεχή προσπάθεια του ανθρώπου για βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης και σε αυτή συμβάλει ουσιαστικά και η τεχνολογία. Στον αντίποδα αυτής της θετικής εξέλιξης για την ανθρώπινη ζωή βρίσκονται οι αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον, οι οποίες αναπόφευκτα έχουν αποδέκτη τον ίδιο τον άνθρωπο. Για παράδειγμα, η αύξηση της κατανάλωσης υλικών αγαθών αναπόφευκτα συνδέεται με τη μεγιστοποίηση του όγκου των παραγόμενων αποβλήτων και λυμάτων. Προκειμένου να αναστραφεί το αρνητικό ισοζύγιο σε παγκόσμιο επίπεδο, γίνεται μια προσπάθεια επεξεργασίας των αποβλήτων που παράγονται με στόχο τη διατήρηση της βιοποικιλότητας και της υγιεινής του περιβάλλοντος.

Σε παγκόσμιο επίπεδο στις περισσότερες Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), για περισσότερο από έναν αιώνα, εφαρμόζεται το σύστημα ενεργού ιλύος (Activated Sludge System) για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Το σύστημα αυτό απομακρύνει, μέσω βιοχημικών διεργασιών της αερόβιας οδού, τον οργανικό άνθρακα και τα θρεπτικά στοιχεία (άζωτο, φώσφορος κ.α.) που περιέχονται στα λύματα, με στόχο την ασφαλή διάθεσή τους στους υδάτινους αποδέκτες. Η αερόβια πρακτική για την επεξεργασία των λυμάτων χαρακτηρίζεται από μεγάλη σταθερότητα και υψηλά ποσοστά επεξεργασίας των λυμάτων, συνεισφέροντας με αυτόν τον τρόπο στην προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος. Παρά την αποτελεσματική επεξεργασία, τα συστήματα ενεργού ιλύος χαρακτηρίζονται από μεγάλο ενεργειακό αποτύπωμα, καθώς η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για τη λειτουργία μιας μεσαίας/μεγάλης ΕΕΛ κυμαίνεται από 0,3 έως 0,65 kWh/m³ λυμάτων (Mamais et. al, 2015). Επιπλέον, οι ΕΕΛ που εφαρμόζουν το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος χαρακτηρίζονται από υψηλό αποτύπωμα άνθρακα. Εκτός των ενεργειακών αναγκών τους, τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος πραγματοποιούν κυρίως απομάκρυνση και δεν εστιάζουν στην ανάκτηση της χημικής ενέργειας και των θρεπτικών που περιέχονται στα αστικά λύματα. Όλα τα παραπάνω αποτελούν πρακτικές που δεν συμβάλλουν στο σχέδιο δράσης της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την κυκλική οικονομία (Circular Economy Action Plan, 2020). Στο σχέδιο αυτό τονίζεται η σημασία της πρόληψης στην

¹ Σύμφωνα με στοιχεία των Ηνωμένων Εθνών, ο παγκόσμιος πληθυσμός έφτασε τα 8 δισεκατομμύρια το 2022 ενώ είναι εξαιρετικά εντυπωσιακό το γεγονός ότι θα χρειαστούν μόλις 15 χρόνια για να φτάσει τα 9 δισεκατομμύρια (δεδομένα από τον ιστότοπο UNFPA [Population Data Portale](https://pdp.unfpa.org/) <https://pdp.unfpa.org/>)

παραγωγή αποβλήτων αλλά και η ανάγκη εφαρμογής κυκλικών μοντέλων επεξεργασίας που εστιάζουν στην ανάκτηση πόρων με στόχο τη βιωσιμότητα.

Μία τεχνολογία που φαίνεται να ανταποκρίνεται στις παραπάνω ανάγκες και θέσεις είναι η αναερόβια επεξεργασία, καθώς παρέχει τη δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας με τη μορφή μεθανίου (CH_4). Αντίστοιχα, επιτρέπει τη διατήρηση των θρεπτικών ουσιών στην επεξεργασμένη εκροή και την επαναχρησιμοποίησή τους σε τομείς όπως η γεωργία (Zhou et al., 2018). Επιπλέον, οι οικονομικές και χωρικές απαιτήσεις των αναερόβιων συστημάτων είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των συστημάτων ενεργού ιλύος, λόγω μη απαίτησης αερισμού αλλά και χαμηλών παραγόμενων ποσοτήτων ιλύος (Chong et al., 2012).

Τα πιο ευρέως διαδεδομένα αναερόβια συστήματα επεξεργασίας λυμάτων είναι τα συστήματα ανοδικής ροής τύπου UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), λόγω του μειωμένου λειτουργικού κόστους τους αλλά και της χαμηλής παραγωγής ιλύος από τη διαδικασία επεξεργασίας (Chen et al., 2023). Η λειτουργία τους βασίζεται στην ανοδική ροή των λυμάτων και την επεξεργασία τους από ένα στρώμα αναερόβιας βιομάζας. Τελικό προϊόν της αναερόβιας διεργασίας αποτελεί το βιοαέριο, το οποίο παράγεται μέσω των μεθανογόνων βακτηρίων και με την εφαρμογή κατάλληλων συστημάτων επεξεργασίας μπορεί να αποτελέσει καύσιμο για κινητήρες εσωτερικής καύσης (Luo et al., 2015). Το χαμηλότερο λειτουργικό και κατασκευαστικό κόστος του UASB σε σχέση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το καθιστούν μία βιώσιμη λύση και δημιουργούν την ανάγκη για διερεύνηση καθολικότερης εφαρμογής του.

Εντούτοις, υπό την εφαρμογή αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας (όπως ο αντιδραστήρας UASB) σε χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες, προκύπτει ένα σημαντικό μειονέκτημα το οποίο περιορίζει σε μεγάλο βαθμό τη δυνατότητα εφαρμογής τους και σχετίζεται με τη διαλυτότητα του μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, καθώς το μεθάνιο είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό ($22,7 \text{ mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$), ένα σημαντικό ποσοστό της παραγόμενης ενέργειας (έως και 45%) διαφεύγει με την επεξεργασμένη έξοδο με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η ποσότητα της ανακτώμενης ενέργειας. Ακόμη ένα εμπόδιο για την εφαρμογή των αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας στα αστικά λύματα, αποτελεί η ίδια η σύνθεση των λυμάτων, καθώς χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου με αποτέλεσμα η δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας να περιορίζεται σημαντικά.

Άλλα συστήματα που γνωρίζουν ευρεία αναγνώριση το τελευταίο διάστημα για τον πολύ υψηλό βαθμό επεξεργασίας που επιτυγχάνουν είναι τα συστήματα μεμβρανών. Τα συστήματα αυτά μπορούν να λειτουργήσουν είτε αυτόνομα είτε να αποτελέσουν στάδιο σε

μία σειρά επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Μία πρακτική που κερδίζει έδαφος ως στάδιο προ-επεξεργασίας πριν από την αναερόβια διαχείριση των αστικών λυμάτων είναι η διαδικασία φυσικής ώσμωσης (Φ.Ω.). Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τη διάχυση των μορίων νερού μέσω ημιπερατής μεμβράνης από ένα υποτονικό σε ένα υπερτονικό διάλυμα, χωρίς την επιβολή υδραυλικής πίεσης (Korenak et al., 2017). Η διαδικασία βασίζεται στη μεταφορά των μορίων του νερού λόγω της διαφορετικής ωσμωτικής πίεσης που έχουν τα δύο διαλύματα. Η διεργασία αυτή είναι πολύ χρήσιμη καθώς βοηθάει στη μείωση του όγκου των λυμάτων. Ειδικότερα, στην περίπτωση των αστικών λυμάτων που το υπόστρωμα έχει αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις COD, η Φ.Ω. αποτελεί ιδανικό στάδιο προεπεξεργασίας για συμπύκνωση λυμάτων και τροφοδότησή τους σε αναερόβια συστήματα υψηλού ρυθμού (high rate) που λειτουργούν καλύτερα με υποστρώματα πλούσια σε οργανικό φορτίο. Το πρόβλημα που εντοπίζεται στη Φ.Ω. είναι η αντίστροφη ροή αλάτων από το υπερτονικό διάλυμα στα συμπυκνωμένα λύματα (Korenak et al., 2017). Αν δεν ελεγχθεί, η συγκέντρωση των αλάτων αυτών μπορεί να αλλάξει τη σύσταση των λυμάτων σε σημαντικό βαθμό και να επηρεάσει άμεσα τα ποσοστά επεξεργασίας που θα πετύχει το αναερόβιο σύστημα, λόγω αναχαίτισης της δραστηριότητας των μεθανογόνων βακτηρίων.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της λειτουργίας ενός αντιδραστήρα UASB για την επεξεργασία συμπυκνωμένων συνθετικών αστικών λυμάτων. Τα συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν προσομοιώνουν την έξοδο ενός συστήματος προ-επεξεργασίας με φυσική ώσμωση (Φ.Ω.), το οποίο λειτούργησε με τη χρήση χλωριούχου νατρίου ως υπερτονικό διάλυμα και με την εφαρμογή ημιπερατής μεμβράνης φυσικής ώσμωσης από τριοξική κυτταρίνη. Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία στοχεύει αρχικά στην αξιολόγηση της απόδοσης του αναερόβιου αντιδραστήρα υπό την εφαρμογή διαφορετικών οργανικών φορτίσεων. Επιπλέον, διερευνάται η επίδραση της αναερόβιας επεξεργασίας (μέσω δοκιμών BMP) υπό την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακών ιόντων αλλά και διαφορετικών βαθμών συμπύκνωσης (οργανικού υλικού και χλωριούχου νατρίου) που μπορεί να προκύψουν στην έξοδο του συστήματος ώσμωσης.

Συγκεκριμένα, η διάρθρωση των κεφαλαίων είναι η εξής:

Στο Κεφάλαιο 1 δίνονται γενικές εισαγωγικές πληροφορίες σχετικά με την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων, τον αντιδραστήρα UASB και αναλύεται ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται στοιχεία για την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων και τον αντιδραστήρα ανοδικής ροής τύπου UASB έπειτα από εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη του συστήματος και αναλύονται οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την επίτευξη των αναλύσεων των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα εργαστηριακά αποτελέσματα που προέκυψαν.

Στο Κεφάλαιο 5 συνοψίζονται τα βασικά συμπεράσματα.

Στο Κεφάλαιο 6 παρατίθενται οι βιβλιογραφικές αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

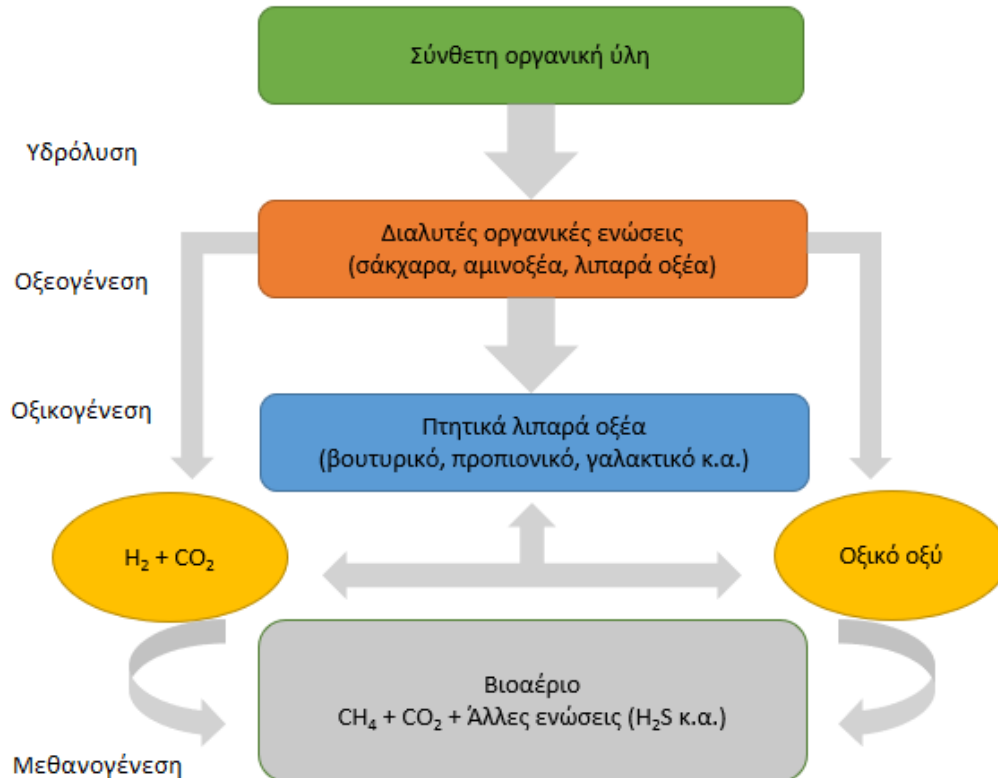
2. Αναερόβια επεξεργασία

2.1 Στάδια αναερόβιας επεξεργασίας

Η αναερόβια επεξεργασία αποτελεί τη διαδικασία αποδόμησης της οργανικής ύλης σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Η φύση της επεξεργασίας την καθιστά μία ενεργειακά βιώσιμη λύση για επεξεργασία οργανικών υποστρωμάτων, όπως είναι τα στερεά και υγρά αστικά και βιομηχανικά απόβλητα (Chong et al., 2012; Seghezzi et al., 1998). Η διεργασία επιτελείται από αναερόβιους μικροοργανισμούς και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βιοαερίου και χωνεμένου υπολείμματος. Η διεργασία χωρίζεται σε τέσσερα διαδοχικά στάδια τα οποία είναι τα εξής:

- i. Υδρόλυση
- ii. Οξεογένεση
- iii. Οξικογένεση
- iv. Μεθανογένεση

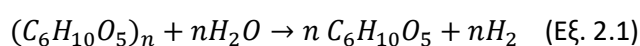
Η αλληλουχία των σταδίων της αναερόβιας οδού φαίνεται στο **Σχήμα 1**:



Σχήμα 1: Τα στάδια της αναερόβιας οδού (Elmoutez et al., 2023)

i. Υδρόλυση

Το στάδιο της υδρόλυσης αποτελεί το πρώτο στάδιο της διεργασίας και περιλαμβάνει τον μεταβολισμό των οργανικών πολυμερών σε απλούστερες ολιγομερείς και μονομερείς ουσίες (Abdelgadir et al., 2014; Callahan et al., 2022; Elmoutez et al., 2023). Η υδρόλυση αποτελεί στην ουσία τη διάσπαση των χημικών δεσμών των μακρομορίων στο υδατικό περιβάλλον (Elmoutez et al., 2023). Πιο συγκεκριμένα, σύνθετες ενώσεις όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες, τα λιπίδια και τα νουκλεϊκά οξέα μεταβολίζονται σε απλούστερες όπως σάκχαρα, αμινοξέα, λιπαρά οξέα κ.α.. Η Εξίσωση 2.1 δείχνει τη διάσπαση ενός πολυσακχαρίτη σε μόρια γλυκόζης.

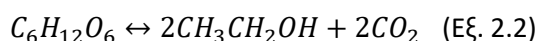


Η γλυκόζη αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα της υδρόλυσης εφόσον στη συνέχεια της διεργασίας χρησιμοποιείται από ζυμωτικά βακτήρια των επόμενων σταδίων. Στο στάδιο της υδρόλυσης παράγονται επιπλέον υδρογόνο (H_2) και οξικό οξύ (CH_3COOH), ουσίες που δεν απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία και χρησιμοποιούνται απευθείας από τα μεθανογόνα βακτήρια του τελικού σταδίου της επεξεργασίας (Elmoutez et al., 2023). Την υδρόλυση πραγματοποιούν ένζυμα με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που τους επιτρέπουν την αποσύνθεση μακρομορίων. Τα ένζυμα αυτά ενεργοποιούνται εξωκυτταρικά όπου και εκκρίνονται από τους πληθυσμούς των μικροοργανισμών (Mishra et al., 2023; Zhang et al., 2023). Το στάδιο της υδρόλυσης είναι ιδιαίτερα κρίσιμο διότι οι μικροοργανισμοί που ενεργοποιούνται στα επόμενα στάδια της αναερόβιας οδού, δεν μπορούν να οξειδώσουν απευθείας τις πολύπλοκες ενώσεις που βρίσκονται στο υπόστρωμα (Zhang et al., 2023). Ο ρυθμός αυτού του σταδίου εξαρτάται από παράγοντες όπως είναι το μέγεθος των σωματιδίων του υποστρώματος, η θερμοκρασία και το pH (Abdelgadir et al., 2014). Πολλές φορές αποτελεί αρκετά χρονοβόρα διεργασία και για τον λόγο αυτό μπορεί να καθορίσει την απόδοση ολόκληρης της αναερόβιας επεξεργασίας αλλά και τον σχεδιασμό του αναερόβιου συστήματος (Elmoutez et al., 2023).

ii. Οξεογένεση

Σε αυτή τη φάση της διεργασίας, ετερογενείς μικροβιακοί πληθυσμοί είναι υπεύθυνοι για τη ζύμωση των διαλυτών μονομερών ουσιών που έχουν παραχθεί στο στάδιο της υδρόλυσης. Τα βακτήρια αυτά είναι προαιρετικά ή υποχρεωτικά αναερόβια, παρουσιάζουν υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης και είναι λειτουργικά σε ένα σχετικά ευρύ φάσμα του pH (Abdelgadir et al., 2014). Κάποια από αυτά συμμετέχουν και στο προηγούμενο στάδιο της υδρόλυσης (Xie

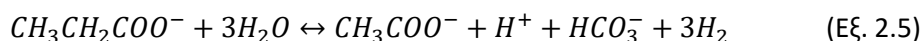
et al., 2014). Από τη ζύμωση των μονομερών ως κύρια προϊόντα προκύπτουν πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile fatty acids, VFAs) όπως είναι το οξικό ($C_2H_4CO_2$), το προπιονικό ($C_3H_6O_2$) και το βουτυρικό ($C_4H_8O_2$) οξύ, η αιθανόλη (C_2H_6O) κ.α. καθώς και αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (Elmoutez et al., 2023; Seghezze et al., 1998; Zhang et al., 2023) με τον τρόπο που φαίνεται στις εξισώσεις 2.2, 2.3 και 2.4.

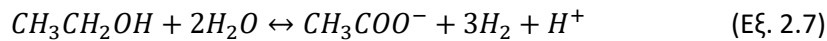
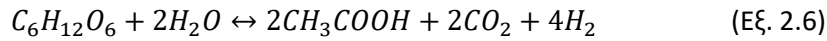


Σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία και με ιδανικές συνθήκες, το μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων της οξεογένεσης θα είναι το οξικό οξύ ($C_2H_4CO_2$), το υδρογόνο (H_2) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Οι ουσίες αυτές αποτελούν υποστρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν στο τελικό στάδιο της αναερόβιας οδού, τη μεθανογένεση. Ωστόσο, σημαντικό μέρος των προϊόντων της οξεογένεσης ($\approx 30\%$) αποτελεί η δημιουργία των VFAs, τα οποία μπορούν εξίσου να αποτελέσουν υπόστρωμα για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς του τελευταίου σταδίου της διεργασίας (Zhou et al., 2007). Ωστόσο, θα πρέπει πρώτα να λάβουν χώρα οι διεργασίες του τρίτου σταδίου της αναερόβιας οδού, της οξικογένεσης (Kim et al., 2017; Zhang et al., 2023). Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι η δημιουργία των VFAs είναι σημαντική για την επιτυχή διεξαγωγή της αναερόβιας διεργασίας, όμως η υπέρογκη παραγωγή τους και η μη κατανάλωσή τους από τους ακετογόνους μικροοργανισμούς, μπορεί να οδηγήσει σε πτώση του pH. Ακόμη και σε μικρές μεταβολές του pH, παρουσιάζεται αρκετά μεγάλη πιθανότητα αναχαίτισης των ευαίσθητων μεθανογόνων μικροοργανισμών, επομένως και αναχαίτιση της ίδιας της διεργασίας (Daud et al., 2018; Seghezze et al., 1998; Xie et al., 2014). Ιδανικές για το περιβάλλον της αναερόβιας οδού χαρακτηρίζονται οι τιμές του pH που βρίσκονται στο εύρος 6,8-7,2 (Elmoutez et al., 2023).

iii. Οξικογένεση

Το τρίτο στάδιο της αναερόβιας οδού είναι το στάδιο της οξικογένεσης. Σε αυτή τη φάση της επεξεργασίας παράγονται οι απαραίτητες ουσίες που χρειάζονται οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί για την παραγωγή του μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, τα προϊόντα του προηγούμενου σταδίου μετατρέπονται σε οξικό οξύ ($C_2H_4CO_2$), υδρογόνο (H_2) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) όπως φαίνεται στις εξισώσεις 2.5, 2.6 και 2.7 (Abdelgadir et al., 2014).

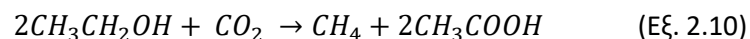
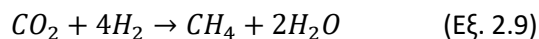
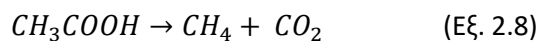




Τα βακτήρια που πραγματοποιούν τις παραπάνω αντιδράσεις, έχουν χαμηλότερο ρυθμό ανάπτυξης από τον αντίστοιχο ρυθμό των οξεογόνων βακτηρίων και είναι υποχρεωτικά αναερόβια. Το οξικό οξύ ($C_2H_4CO_2$) παράγεται μέσω οξείδωσης ενώσεων όπως το προπιονικό ($C_3H_6O_2$) και βουτυρικό ($C_4H_8O_2$) οξύ, ενώ το υπόλοιπο δημιουργείται από ομάδες μικροοργανισμών που ονομάζονται ομοακετογόνοι και για την παραγωγή του χρησιμοποιούν υδρογόνο (H_2) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) (Ketheesan & Stuckey, 2015). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η κατανάλωση των VFAs από τα οξικογόνα βακτήρια θα πρέπει να βρίσκεται σε ισορροπία με την παραγωγή τους από το δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας, έτσι ώστε οι συνθήκες στο περιβάλλον της διεργασίας να παραμένουν σταθερές και να μην υπάρχουν διακυμάνσεις στις τιμές του pH (Xie et al., 2014).

iv. Μεθανογένεση

Το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας οδού είναι αυτό της μεθανογένεσης στο οποίο παράγεται και το μίγμα του βιοαερίου. Σε αυτό το στάδιο, τα μεθανογόνα βακτήρια χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα το οξικό οξύ ($C_2H_4CO_2$), το υδρογόνο (H_2) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) με σκοπό την παραγωγή μεθανίου. Τη διαδικασία περιγράφουν οι εξισώσεις 2.8, 2.9 και 2.10 (Abdelgadir et al., 2014).



Οι μικροοργανισμοί που παράγουν το μεθάνιο είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι σε μεταβολές των συνθηκών του περιβάλλοντος στο οποίο δρουν (θερμοκρασία και pH), καθώς και στις μεταβολές της εφαρμοζόμενης οργανικής φόρτισης (Elmoutez et al., 2023). Μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων, βαρέων μετάλλων ή και ουσιών που μπορούν να λειτουργήσουν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων (θειικά, νιτρικά, οξυγόνο κλπ.) μπορούν επίσης να αναχαιτίσουν τη δράση των μεθανογόνων πληθυσμών, μεταβάλλοντας το ποσοστό της επεξεργασίας που επιτυγχάνεται αλλά και την περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο (Mishra et al., 2023).

Η μεθανογένεση χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το διαθέσιμο υπόστρωμα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του μεθανίου. Η πρώτη κατηγορία

ονομάζεται οξικοτροφική μεθανογένεση και αφορά τη δημιουργία μεθανίου όταν ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται το οξικό οξύ ($C_2H_4CO_2$). Η οξικοτροφική μεθανογένεση συμμετέχει περίπου στο 70% της συνολικής παραγωγής μεθανίου λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας οξικού οξέος, σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις, που υπάρχουν στο περιβάλλον των μικροοργανισμών (Belay et al., 1986). Το υπόλοιπο 30% του μεθανίου παράγεται από μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα το υδρογόνο (H_2) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Από τις βιοχημικές οδούς και το ενεργειακό δυναμικό των αντιδράσεων της παραγωγής μεθανίου, προκύπτει πως η περίπτωση της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης είναι πιο αποδοτική ($\cong 131$ kJ/mol) σε ό,τι αφορά την παραγωγή ενέργειας σε σχέση με την οξικοτροφική ($\cong 50$ kJ/mol). Ωστόσο, η μεγαλύτερη αφθονία οξικού οξέος στο περιβάλλον της διεργασίας σε σχέση με το υδρογόνο, είναι ο λόγος που η οξικοτροφική μεθανογένεση καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής μεθανίου. Μεθανογένεση έχει παρατηρηθεί και από υποστρώματα όπως είναι η μεθανόλη (CH_3OH), το μυρμηκικό ανιόν (HCO^-) κ.α. (Zhang et al., 2023).

Αποτέλεσμα όλης της ακολουθίας της αναερόβιας οδού είναι η οξείδωση του οργανικού άνθρακα του υποστρώματος προς επεξεργασία και η παραγωγή βιοαερίου. Το βιοαέριο αποτελεί ένα μίγμα μεθανίου (CH_4) σε ποσοστό 55-70% και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε ποσοστό 30-45%. Σε αυτό μπορούν να εντοπιστούν ακόμη, σε μικρές αναλογίες, ενώσεις όπως υδρογόνο (H_2), νερό (H_2O) και υδρόθειο (H_2S) (Chen et al., 2015). Σύμφωνα με τον Henze (2008), σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο είναι ο λόγος COD/TOC με τη μεγαλύτερη ποσότητα μεθανίου να εμφανίζεται για τιμές κοντά στο 0,4. Παράγοντες που μπορούν να μεταβάλουν τις προηγούμενες αναλογίες των ουσιών στο βιοαέριο είναι η ποιότητα, η σύσταση και το είδος του υποστρώματος, η περιεκτικότητά του σε άλλα διαλυτά αέρια όπως το αέριο άζωτο (N_2) (Elmoutez et al., 2023) καθώς και η περιεκτικότητά του σε άλατα όπως το $NaCl$ (Rovirosa et al., 2004). Εκτός του βιοαερίου, παράγεται και το χωνεμένο υπόλειμμα της διεργασίας, το οποίο δύναται να περιέχει ποσότητες θρεπτικών αλλά και παθογόνων μικροοργανισμών (Chong et al., 2012). Επιπλέον, ποσότητες διαλυτού μεθανίου (dCH_4) μπορούν να εντοπιστούν στην έξοδο των αναερόβιων συστημάτων. Αν αυτό δεν ανακτηθεί αποτελεσματικά μπορεί να καταλήξει στην ατμόσφαιρα (Stazi et al., 2022). Η αναερόβια επεξεργασία απαιτεί επομένως και σωστή διαχείριση ή και επεξεργασία των προϊόντων της.

2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία

2.2.1 Θερμοκρασία

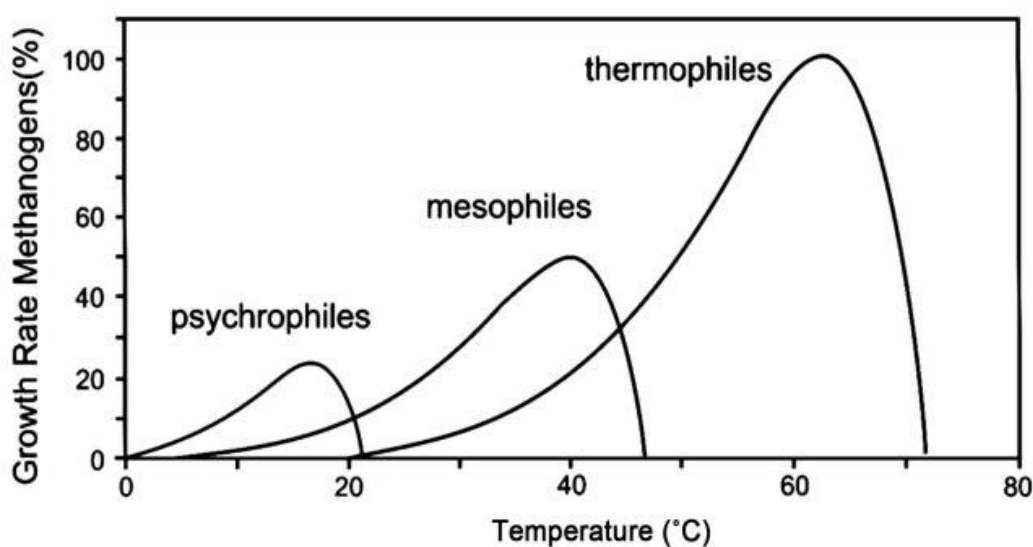
Η θερμοκρασία αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της αναερόβιας επεξεργασίας (Li et al., 2018; Ozgun et al., 2015). Πιο συγκεκριμένα, ανάλογα με τα επίπεδά της, επηρεάζει τον ρυθμό της δραστηριότητας των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στο στάδιο της υδρόλυσης (Chong et al., 2012; Intanoo et al., 2014; Zhang et al., 2023) αλλά και τον ρυθμό ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηρίων (Abdelgadir et al., 2014; Roopnarain et al., 2021). Για τους περισσότερους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν στη διεργασία, μια πτώση θερμοκρασίας της τάξης των 10 °C έχει σαν αποτέλεσμα ο ρυθμός ανάπτυξης να μειώνεται κατά το ήμισυ (Rajeshwari et al., 1999). Ανάλογα με το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο επιτελείται, η αναερόβια διεργασία χωρίζεται: i) στην ψυχρόφιλη (<25 °C), ii) στη μεσόφιλη (25–40 °C) και iii) στη θερμόφιλη (>45 °C) περιοχή, ενώ έρευνες έχουν γίνει και στην περιοχή των 70°C, η οποία χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά θερμόφιλη (Abdelgadir et al., 2014; Chong et al., 2012; Li et al., 2018; Zhang et al., 2023). Γενικότερα προτιμάται η διεξαγωγή της διεργασίας σε μεσόφιλες και θερμόφιλες περιοχές, λόγω υψηλής μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηρίων στην ψυχρόφιλη περιοχή (Zhang et al., 2023).

Εκτός από τον ρόλο που παίζει η θερμοκρασία στον ρυθμό ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηρίων, μέσω αυτής επηρεάζεται και το ιξώδες του νερού στο οποίο επιτελείται η διεργασία και κατά συνέπεια ο ρυθμός μετατροπής της οργανικής ύλης. Η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται τη μείωση του ιξώδους και κατά συνέπεια την καλύτερη ανάμιξη στο περιβάλλον ενός αναερόβιου αντιδραστήρα. Μέσω καλύτερης ανάμιξης αυξάνεται ο χρόνος επαφής του υποστρώματος και των αναερόβιων βακτηρίων, οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης της οργανικής ύλης με μικρότερο απαιτούμενο υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic retention time, HRT) του υποστρώματος εντός του αντιδραστήρα (Mahmoud et al., 2003). Με αυτό τον τρόπο μειώνεται και η απαίτηση σε όγκο για το μέγεθος του αντιδραστήρα. Παρ'όλα αυτά, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και την ευαισθησία του συστήματος σε τοξικούς για τη διεργασία παράγοντες (Zhang et al., 2023).

Αν και φαίνεται πως η υψηλότερη θερμοκρασία ευνοεί τον ρυθμό και την απόδοση της αναερόβιας διάσπασης οργανικού υλικού, η λειτουργία αναερόβιων συστημάτων στη μεσόφιλη και τη θερμόφιλη περιοχή δεν είναι πάντοτε εφικτή και ειδικότερα στην περίπτωση επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Για αυτό και η εφαρμογή των αναερόβιων

πρακτικών σε μεγαλύτερη κλίμακα περιορίζεται έως τώρα σε τροπικές περιοχές με υψηλότερες θερμοκρασίες και όχι σε χώρες όπως αυτές της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης που η θερμοκρασία των λυμάτων μπορεί να φτάσει ακόμη και τους 5°C κατά τους χειμερινούς μήνες (Zhou et al., 2018). Σε τέτοιες περιπτώσεις φαίνεται πως ο βαθμός απομάκρυνσης της οργανικής ύλης μειώνεται αισθητά (<50%) και πολλές φορές η έξοδος των αναερόβιων συστημάτων δεν πληροί τις προϋποθέσεις διάθεσης που ορίζονται νομικά στην εκάστοτε περιοχή εφαρμογής (Seghezzi et al., 1998). Για να επιτευχθεί ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα στην ψυχρόφιλη περιοχή με το ποσοστό που επιτυγχάνεται στους 35°C, απαιτείται 10 με 20 φορές μεγαλύτερος όγκος βιομάζας για την ίδια ποσότητα υποστρώματος (Jawdat & Mahmoud, 2002). Επιπλέον, σύμφωνα με τους Zhou et al. (2018) στις χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται φυσικοχημικές μεταβολές στην κυτταρική δομή και τη σύνθεση των βακτηρίων, οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την αναερόβια λειτουργία/απόδοσή τους. Ακόμη ένα σύνθημα πρόβλημα που συναντάται στην ψυχρόφιλη περιοχή (< 25 °C) κατά την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων, είναι ο αυξημένος κίνδυνος που υπάρχει για διαφυγή της βιομάζας από το βιοαντιδραστήρα ή όπως ονομάζεται το φαινόμενο του «ξεπλύματος» (sludge washout) (Zhou et al., 2018).

Η μείωση που παρατηρείται στα ποσοστά απομάκρυνσης του COD λόγω της πτώσης της θερμοκρασίας, οφείλεται τελικά στη μείωση της λειτουργικότητας των μεθανογόνων βακτηρίων που μετατρέπουν την οργανική ύλη του υποστρώματος σε μεθάνιο (CH₄). Οι μεταβολές στον ρυθμό ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηρίων ανάλογα με την περιοχή δράσης τους φαίνονται στο **Σχήμα 2**.



Σχήμα 2: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών (Benali et al., 2019)

Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 2**, ο ρυθμός ανάπτυξης φτάνει σε μέγιστα επίπεδα στη θερμόφιλη περιοχή και μειώνεται με την πτώση της θερμοκρασίας. Αν και ο ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογόνων και συνεπώς η παραγωγή βιοαερίου παρουσιάζει σημαντική διαφορά ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας, η διατήρηση θερμοκρασιών στη μεσόφιλη και ειδικότερα στη θερμόφιλη περιοχή εμφανίζει πρακτικά προβλήματα. Οι αντιδράσεις που επιτελούνται κατά την αναερόβια διεργασία δεν παράγουν σημαντικά ποσοστά θερμότητας και επομένως πολλές φορές απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας με τεχνητά μέσα (Holm-Nielsen et al., 2009). Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση των αστικών λυμάτων. Για τον λόγο αυτό, οι αναερόβιες πρακτικές ευδοκιμούν περισσότερο σε περιοχές και χώρες όπου επικρατεί τροπικό ή υποτροπικό κλίμα και οι θερμοκρασίες κυμαίνονται μεταξύ 20-40 °C (Chong et al., 2012).

2.2.2 pH

Ακόμη μία φυσικοχημική παράμετρος λειτουργίας ιδιαίτερα σημαντική για την αναερόβια επεξεργασία είναι αυτή του pH. Η διατήρησή του σε συγκεκριμένα επίπεδα είναι σημαντική ενώ οι μεταβολές και οι ακραίες τιμές του, μπορούν να αναχαιτίσουν ακόμα και πλήρως τη διεργασία. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί της διεργασίας της αναερόβιας επεξεργασίας λειτουργούν μέσα σε ένα εύρος pH από 6 έως 9 (Abdelgadir et al., 2014). Η μεθανογένεση έχει ως ιδανικές τιμές λειτουργίας εκείνες που βρίσκονται στο εύρος 6,8- 7,2 (Elmoutez et al., 2023).

Οι πρώτοι μικροοργανισμοί που επηρεάζονται από ενδεχόμενες μεταβολές στο pH είναι οι μεθανογόνοι, καθώς εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ευαισθησία σε σχέση με τα βακτήρια των υπόλοιπων σταδίων της αναερόβιας οδού. Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό και στις περιπτώσεις που εμφανίζεται οξίνιση του περιβάλλοντος λόγω συσσώρευσης των VFAs στη διάρκεια της επεξεργασίας. Αν εμφανιστεί έστω και μικρή ανισορροπία στο ισοζύγιο παραγωγής-κατανάλωσης VFAs, τα μεθανογόνα βακτήρια είναι τα πρώτα που θα σταματήσουν τη δράση τους, καθώς είναι ενεργά σε μικρότερο φάσμα του pH σε σχέση με τα οξεογόνα βακτήρια. Τα οξεογόνα βακτήρια εμφανίζουν τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξής τους σε χαμηλότερες τιμές του pH από τα μεθανογόνα (Elmoutez et al., 2023). Επομένως, συνεχίζουν την παραγωγή των VFAs ακόμα και σε πτώση των τιμών του pH (Seadi et al., 2008). Αυτό οδηγεί στην περαιτέρω αύξηση των VFAs, επομένως στη διαρκή μείωση του pH και τελικώς στην αναχαίτιση ολόκληρης της διεργασίας. Οι Chen et al. (2010) εξέτασαν τη δυνατότητα επαναφοράς αναερόβιας βιομάζας που είχε εκτεθεί σε όξινες (pH=5) αλλά και αλκαλικές (pH=9) συνθήκες. Παρατήρησαν πως η βιομάζα που είχε εκτεθεί σε όξινες συνθήκες δεν επανήλθε ποτέ στα αρχικά στάδια επεξεργασίας ακόμη και μετά από πλήρη

επαναφορά των πρότερων συνθηκών, ενώ αντιθέτως η βιομάζα των αλκαλικών συνθηκών εγκλιματίστηκε εκ νέου στις αρχικές συνθήκες λειτουργίας. Κατέληξαν έτσι στο συμπέρασμα πως οι όξινες συνθήκες είναι ιδιαίτερα τοξικές για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς.

Ανάλογα με το υπόστρωμα προς επεξεργασία, δύναται να χρειαστεί η προσθήκη χημικού παράγοντα ώστε να υπάρξει επαρκής αλκαλικότητα για να μην επηρεαστεί η διεργασία και η απόδοσή της. Αυτό αφορά κυρίως βιομηχανικά απόβλητα συγκεκριμένων βιομηχανιών με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και σύσταση (Seghezzo et al., 1998). Στις περιπτώσεις των αστικών λυμάτων το pH κυμαίνεται συνήθως στις ιδανικές τιμές επομένως κάτι τέτοιο δεν απαιτείται.

2.2.3 Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα εκφράζει την ικανότητα ενός μέσου ή ενός διαλύματος να αντιστέκεται στις μεταβολές του pH και υπολογίζεται συνήθως σε συγκεντρώσεις ανθρακικού ασβεστίου (mg CaCO₃/L). Για τους μικροβιακούς πληθυσμούς της αναερόβιας οδού και την ομαλή λειτουργία ενός αναερόβιου συστήματος, θα πρέπει η τιμή αυτή να βρίσκεται μεταξύ 1000-3000 mg CaCO₃/L (Ganesan et al., 2022; Raketh et al., 2023).

Η αλκαλικότητα χωρίζεται σε μερική και ολική. Η μερική αλκαλικότητα (partial alkalinity, PA) αφορά το ποσοστό της αλκαλικότητας που καταναλώνεται λόγω της παρουσίας ανθρακικών ιόντων (HCO₃⁻) στο μέσο το οποίο εξετάζεται. Η ολική αλκαλικότητα (total alkalinity, TA) περιλαμβάνει την PA αλλά και το τμήμα το οποίο περιέχει τα VFAs. Η διαφορά μεταξύ των δύο τιμών ονομάζεται ενδιάμεση αλκαλικότητα (intermediate alkalinity, IA) και αφορά μόνο τα VFAs (Martín-González et al., 2013). Ο προσδιορισμός των VFAs συνήθως γίνεται με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας (gas chromatography, GC), μια μέθοδο που απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό, οικονομικούς πόρους αλλά και χρόνο. Η μέτρηση του λόγου IA/TA μπορεί να αποτελέσει μία ικανή παράμετρο ελέγχου ομαλής λειτουργίας ενός αναερόβιου συστήματος (Rincón et al., 2008; Rodrigues et al., 2014).

Οι Ferrer et al. (2010) πρότειναν μετά από δοκιμές μία τιμή IA/PA ίση με 0,9 για διατήρηση των VFAs σε επίπεδα κάτω των 2500 mg/L για τη θερμοφιλική αναερόβια χώνευση υλός προερχόμενης από αστικά λύματα. Αντίστοιχα, στην περίπτωση υγρών αποβλήτων από βιοτεχνία πατάτας, η προτεινόμενη τιμή για την ίδια συγκέντρωση VFAs ήταν ίση με 0,4 (Balaguer et al., 1992). Ο λόγος διαφέρει σε κάθε περίπτωση κυρίως εξαιτίας των διαφορών που παρουσιάζουν τα εκάστοτε υποστρώματα προς επεξεργασία. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, κάποια υποστρώματα απαιτούν προσθήκη χημικού παράγοντα για τη διατήρηση της αλκαλικότητας στο ιδανικό εύρος. Σύμφωνα με τους Raketh et al. (2023), ένας τρόπος για μείωση ή και πλήρη απεξάρτηση από χημικούς παράγοντες για

τη διατήρηση συγκεκριμένων συνθηκών αλκαλικότητας εντός αναερόβιου αντιδραστήρα ανοδικής ροής τύπου UASB, ήταν η επανακυκλοφορία της επεξεργασμένης εξόδου.

2.2.4 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Στην αναερόβια επεξεργασία η αλκαλικότητα επηρεάζεται από την παραγωγή των VFAs. Για τη διατήρηση αρκετά αλκαλικών συνθηκών ο λόγος των συγκεντρώσεων TVFAs/TA θα πρέπει να μην υπερβαίνει το 0,4 (Ganesan et al., 2022). Τα VFAs αν και πολλές φορές μπορούν να εμποδίσουν τη δράση των μεθανογόνων βακτηρίων, αποτελούν και απαραίτητο υπόστρωμα για τη δημιουργία του οξικού οξέος που απαιτείται για την παραγωγή του μεθανίου. Η κατανάλωση των VFAs και σε μεγαλύτερο βαθμό η παραγωγή βιοαερίου και απόδοση ενός συστήματος επεξεργασίας, εξαρτάται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος (Zuo et al., 2020). Η βιοαποδόμηση μέρους των VFAs όπως του προπιονικού και του βουτυρικού και η δημιουργία οξικού οξέος, υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα, αποτελούν ενδόθερμες αντιδράσεις. Αυτό σημαίνει πως για την πραγματοποίησή τους απαιτείται κατανάλωση ενέργειας από τους μικροοργανισμούς (Zhang et al., 2023). Συνεπώς, πολλές φορές η αφομοίωση των VFAs, μπορεί να αποτελέσει τον αποτρεπτικό παράγοντα για ένα σύστημα αναερόβιας επεξεργασίας. Η μη κατανάλωση των VFAs και η αφθονία τους στο περιβάλλον ενός αντιδραστήρα μπορεί να οφείλεται σε οργανική υπερφόρτωση του συστήματος ή ακόμη και σε ύπαρξη τοξικού παράγοντα (Abdelgadir et al., 2014).

2.2.5 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Μία από τις παραμέτρους που εξασφαλίζουν την αποτελεσματική λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων είναι ο επαρκής HRT. Ο HRT είναι ο χρόνος κατά τον οποίο το υπόστρωμα παραμένει εντός του αντιδραστήρα επεξεργασίας. Υπολογίζεται από τον λόγο του όγκου του αντιδραστήρα ($V_{reactor}$) προς την παροχή του υποστρώματος προς επεξεργασία ($Q_{inf.}$) όπως φαίνεται και στην εξίσωση 2.11.

$$HRT(d) = \frac{V_{reactor}(m^3)}{Q_{influent}(m^3/d)} \quad (Εξ. 2.11)$$

Ο HRT εκφράζει τον χρόνο κατά τον οποίο η βιομάζα έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα και επί της ουσίας τον χρόνο επεξεργασίας. Για τα συστήματα των βιοαντιδραστήρων, ο αντίστροφος όρος $1/HRT$ εκφράζει το ρυθμό φθοράς (dilution rate). Εάν ο ρυθμός της φθοράς υπερβαίνει τον ρυθμό σύνθεσης της εκάστοτε βιομάζας ενός αντιδραστήρα, τότε θα υπάρξει το φαινόμενο του «ξεπλύματος» (washout) κατά το οποίο η βιομάζα εξέρχεται του

βιοαντιδραστήρα, κατάσταση που σηματοδοτεί την αστοχία του συστήματος (Abdelgadir et al., 2014).

Οι Chen et al. (2010) εξήγησαν πως η σωστή ροή του υποστρώματος και κατά συνέπεια ο επαρκής HRT φέρνει σε καλύτερη επαφή το υπόστρωμα με τη βιομάζα, εκμεταλλεύεται τον πλήρη όγκο του αντιδραστήρα και διατηρεί σε ισορροπία τους περιβαλλοντικούς δείκτες του συστήματος. Οι Farajzadeh et al. (2012) πραγματοποίησαν δοκιμές σε αντιδραστήρα ανοδικής ροής τύπου UASB εργαστηριακής κλίμακας με όγκο 5 L. Για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν αστικά λύματα, τα οποία ενισχύθηκαν με χημικά (σκόνη γάλακτος, σιρόπι ζάχαρης κ.α.) για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου. Με τιμές HRT 3, 4, 5 και 6 ώρες, η μέγιστη απομάκρυνση COD σημειώθηκε στις 4 και 5 ώρες (85% και 83%). Παρόλο που οι 6 ώρες θα σήμαιναν καλύτερη επαφή της βιομάζας με το υπόστρωμα, αναφέρεται ότι η μείωση της ανοδικής ταχύτητας ροής (V_{up}) (6,4 m/d από 7,68 m/d στις 5 ώρες) δεν επέφερε αρκετή ανάμιξη του υποστρώματος και συνεπώς δεν επιτεύχθηκε η ίδια επεξεργασία. Αντίστοιχα, οι Ji et al. (2021) μελέτησαν τη συμπεριφορά αναερόβιου βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Anaerobic Membrane Bioreactor, AnMBR) εργαστηριακής κλίμακας, όγκου 20 L, εφαρμόζοντας τιμές HRTs που κυμάνθηκαν από 4 έως 12 ώρες. Η απομάκρυνση του COD ήταν μεγαλύτερη (89%) για τους χρόνους άνω των 6 ωρών, ενώ στις 4 ώρες παρατηρήθηκε απομάκρυνση COD ίση με (84%). Επιπλέον, στις 4 ώρες παρατηρήθηκε μείωση στην παραγωγή βιοαερίου (0,17 L/g COD_{που τροφοδοτείται} από 0,26 L/g COD_{που τροφοδοτείται}) και αύξηση στην ποσότητα της παραγόμενης ιλύος (0,22 gVSS/g COD_{που απομακρύνεται} από 0,07 gVSS/g COD_{που απομακρύνεται}). Αν και ο HRT πρέπει να είναι επαρκής ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική επεξεργασία, στην περίπτωση των αστικών λυμάτων όπου η παροχή είναι συνεχής, δεν μπορούν να εφαρμοστούν μεγάλοι HRTs. Αποτέλεσμα των υψηλών HRTs, είναι η εξίσου μεγάλη απαίτηση σε όγκο ενός συστήματος που οδηγεί σε μεγαλύτερες οικονομικές και χωρικές απαιτήσεις (Smith et al., 2012).

2.2.6 Χρόνος παραμονής στερεών (SRT)

Η παράμετρος του χρόνου παραμονής των στερεών (Solid Retention Time, SRT) και ειδικότερα η διαφοροποίησή του από τον HRT, αποτελεί ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα των αναερόβιων συστημάτων υψηλού ρυθμού (high rate systems) έναντι των αερόβιων συμβατικών συστημάτων επεξεργασίας (Elmoutez et al., 2023; Huang et al., 2011). Τα πρώτα αναερόβια συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία λυμάτων ήταν συστήματα πλήρους μίξης και ο HRT του υποστρώματος ταυτιζόταν με τον SRT. Η λογική των συστημάτων πλήρους μίξης βασίζεται στον ρυθμό μετατροπής του οργανικού άνθρακα από την εκάστοτε βιομάζα. Στην περίπτωση των μικροοργανισμών της

αναερόβιας οδού ο ρυθμός αυτός είναι σημαντικά χαμηλότερος από τον αντίστοιχο που συναντάται στους αερόβιους επομένως ο όγκος των αναερόβιων συστημάτων ήταν πολύ μεγάλος και μη πρακτικός. Η εμφάνιση των συστημάτων υψηλού ρυθμού από τις αρχές του 1960 σύστησε τεχνολογίες που είχαν τη δυνατότητα διαχωρισμού του HRT από τον SRT μειώνοντας έτσι δραστικά τον απαιτούμενο όγκο αλλά και τους απαιτούμενους οικονομικούς πόρους (Rittmann & McCarty, 2001).

Ο SRT αποτελεί στην ουσία τον μέσο χρόνο παραμονής των μικροοργανισμών στο σύστημα και είναι σημαντικός για την ισορροπία και καλή λειτουργία του συστήματος (Zhang et al., 2023). Εκτός από την ανάπτυξη και λειτουργία των μικροοργανισμών, ο SRT επηρεάζει και τον σχεδιασμό ενός αναερόβιου συστήματος και έχει άμεσο αντίκτυπο στο κόστος του (Ferrer et al., 2010). Ο SRT συνδέεται έντονα με το στάδιο της υδρόλυσης και της σταθεροποίησης της παραγόμενης λύσης σε ένα αναερόβιο σύστημα, ειδικότερα σε περιπτώσεις που το υπόστρωμα έχει μεγάλη συγκέντρωση στερεών (Chen et al., 2018). Η επιλογή του κατάλληλου SRT, πρέπει να εξασφαλίζει την επαφή της βιομάζας με το υπόστρωμα αλλά και να μην οδηγεί στην αφθονία των VFAs που δημιουργούν συνθήκες αναχαίτισης της διεργασίας (Chen et al., 2018).

Η επιλογή του ιδανικού SRT είναι ένα σύνθετο και πολυδιάστατο ζήτημα που εξαρτάται από διαφορετικές παραμέτρους όπως είναι η θερμοκρασία επεξεργασίας, το pH, το OLR, η σύσταση του υποστρώματος αλλά και το είδος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδραστήρων υψηλού ρυθμού είναι και εκείνοι που βασίζονται στη λειτουργία τους στη δημιουργία στρώματος βιομάζας όπως είναι ο αντιδραστήρας τύπου UASB και ο αντιδραστήρας τύπου EGSB (Expanded Granular Sludge Bed). Βιβλιογραφικά αναφέρονται παραδείγματα χρήσης των παραπάνω συστημάτων σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα με συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου της τάξεως των 40 kg COD/m³-d (Abdelgadir et al., 2014).

2.2.7 Οργανική φόρτιση (OLR)

Το OLR εκφράζει την ποσότητα οργανικού άνθρακα που εισέρχεται σε ένα σύστημα επεξεργασίας ανά μονάδα ωφέλιμου όγκου. Ανάλογα με την περιεκτικότητα του υποστρώματος σε οργανική ύλη, το OLR επηρεάζει μαζί με τις υπόλοιπες παραμέτρους (θερμοκρασία, pH κ.α.) το σχεδιασμό ενός αναερόβιου συστήματος (Torkian et al., 2003). Από την εξίσωση 2.12 φαίνεται και η συσχέτιση της οργανικής φόρτισης (OLR) με την παροχή ($Q_{influent}$), τον ωφέλιμο όγκο του αντιδραστήρα ($V_{reactor}$), αλλά και τη συγκέντρωση του υποστρώματος σε άνθρακα ($C_{influent}$).

$$OLR = \frac{Q_{influent}}{V_{reactor}} * C_{influent} = HRT * C_{influent} \quad (\text{Εξ. 2.12})$$

Το OLR επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την απόδοση ενός συστήματος ως προς την απομάκρυνση της οργανικής ύλης, τη βιοποικιλότητα και τα χαρακτηριστικά των μικροβιακών πληθυσμών, αλλά και την περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο (Abdelgadir et al., 2014; Chen et al., 2020; Kalyuzhnyi et al., 1996; Khan et al., 2015). Ένας από τους λόγους που η αναερόβια επεξεργασία γνωρίζει μεγάλη απήχηση είναι το γεγονός πως σαν διεργασία μπορεί να επεξεργαστεί σε υψηλούς ρυθμούς, υγρά και στερεά απόβλητα πλούσια σε οργανική ύλη. Οι αποδόσεις επεξεργασίας και παραγωγής μεθανίου φαίνεται μάλιστα να είναι μεγαλύτερες σε βιομηχανική κλίμακα, όπου τα υγρά απόβλητα αποτελούν οργανικά ισχυρότερα υποστρώματα σε σχέση με τα αντίστοιχα αστικά. Πιο συγκεκριμένα, οι Chen et al. (2010) υποστηρίζουν πως σε περιπτώσεις βιομηχανικών λυμάτων, αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού όπως UASB, EGSB, AFB κ.α. μπορούν να δεχτούν φορτίσεις μέχρι και 40 kg COD/m³-d.

Πολλές έρευνες υποστηρίζουν πως η αύξηση του OLR οδηγεί και σε αύξηση της απομάκρυνσης του COD, ειδικότερα υπό την επεξεργασία υποστρωμάτων που παρουσιάζουν πολυπλοκότητα στη δομή τους όπως είναι τα βιομηχανικά λύματα που προκύπτουν από μονάδες επεξεργασίας κρέατος και τροφίμων (Abdelgadir et al., 2014). Κάτι τέτοιο ήρθε να επιβεβαιώσει η έρευνα των Del Nery et al. (2018) όταν μελέτησαν τη συσχέτιση μεταξύ οργανικής φόρτισης και οργανικής απομάκρυνσης σε αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής UASB που επεξεργαζόταν τα λύματα μιας βιομηχανίας παραγωγής ζάχαρης. Η έρευνα εντόπισε σχεδόν τέλεια γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αυξανόμενης οργανικής φόρτισης και της αντίστοιχης οργανικής απομάκρυνσης ($r=0,992$).

Στις περιπτώσεις των αστικών λυμάτων έχουν γίνει πολλές έρευνες που μελέτησαν τη συμπεριφορά της διεργασίας σε συνθήκες αυξημένης φόρτισης. Ωστόσο, για τον σχεδιασμό των αναερόβιων συστημάτων που αφορούν επεξεργασία αστικών λυμάτων, παράγοντα σχεδιασμού αποτελεί τις περισσότερες φορές η υδραυλική φόρτιση και όχι η οργανική. Τα αστικά λύματα χαρακτηρίζονται από μικρή οργανική συγκέντρωση, καθώς είναι αρκετά αραιωμένα ειδικότερα στις περιπτώσεις παντοροϊκού δικτύου αποχέτευσης. Σε περιπτώσεις πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα στο υπόστρωμα, οι μεθανογόνοι λειτουργούν σε πολύ χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης από τους ιδανικούς και η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο είναι αισθητά μικρότερη (Lettinga et al., 2001).

Στα αστικά λύματα το οργανικό φορτίο είναι ιδιαίτερα χαμηλό και η επιλογή του κατάλληλου OLR είναι σημαντική για τη βέλτιστη επεξεργασία. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση επεξεργασίας αστικών λυμάτων με την εφαρμογή αναερόβιου αντιδραστήρα ανοδικής ροής τύπου UASB προτείνεται το εύρος του OLR να κυμαίνεται από 1 έως 2 kg COD/m³-d (Daud et al., 2018). Σύμφωνα με τους Khan et al. (2015), η σταδιακά αυξανόμενη τιμή του OLR σε αντιδραστήρα UASB για την επεξεργασία συνθετικών λυμάτων είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού COD προσδιορίστηκε υπό την εφαρμογή διαφορετικών τιμών OLR που κυμαίνονταν από 0,2 μέχρι 3,7 kg COD/m³-d. Η απομάκρυνση του COD εμφάνιζε και στην περίπτωση των αστικών λυμάτων αρκετά μεγάλη συσχέτιση με τις τιμές του OLR, καθώς σε τιμές του OLR ίσες με 0,57 kg COD/m³-d η απομάκρυνση έφτασε το 55% για το ολικό COD, ενώ για OLR ίσο με 3,3 kg COD/m³-d η αντίστοιχη απομάκρυνση έφτασε ποσοστά της τάξης του 85%. Διαφορές εντοπίστηκαν και στην κατανομή του στρώματος της λάσπης (sludge bed). Ειδικότερα, υπό την εφαρμογή υψηλής οργανικής φόρτισης, η μέγιστη συγκέντρωση στερεών δεν βρέθηκε στον πυθμένα του αντιδραστήρα αλλά στα πρώτα 0,2 m. Σύμφωνα με τους Khan et al. (2015), αυτό οφείλεται στην υδραυλική φόρτιση αλλά και την αυξημένη παραγωγή βιοαερίου που συμπαρασύρει κατά την άνοδό του αιωρούμενα στερεά.

Σημαντικό παράγοντα για την αφομοίωση αυξανόμενου OLR αποτελεί και ο εγκλιματισμός των μικροοργανισμών στις νέες συνθήκες φόρτισης. Οι απότομες αλλαγές στο OLR εμφανίζουν διαταραχές όπως αποδόμηση των κροκίδων ιλύος, μεταβολές στο στρώμα της βιομάζας, απότομη παραγωγή αερίου κ.α. (Kalyuzhnyi et al., 1996; Khan et al., 2015). Φαινόμενα όπως η έντονη παραγωγή βιοαερίου από την αύξηση του OLR, οδηγούν αρκετές φορές και σε διαφυγή στερεών στην έξοδο, λόγω των μεγάλων φυσαλίδων, μειώνοντας έτσι την απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών (Boiocchi et al., 2022; Daud et al., 2018). Επιπλέον, με την απότομη αύξηση του OLR παρατηρείται αρχική μείωση της απομάκρυνσης του COD (Torkian et al., 2003). Αυτό υποδηλώνει πως η βιομάζα χρειάζεται ένα χρονικό πλαίσιο εγκλιματισμού για να μπορέσει να ανταπεξέλθει στις νέες φορτίσεις. Μετά από κάποιο διάστημα, το οποίο εξαρτάται από το είδος της βιομάζας, η επεξεργασία επανέρχεται και τις περισσότερες φορές αυξάνεται αντίστοιχα με την αύξηση του OLR, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Στη συνέχεια, στον **Πίνακα 1** παρουσιάζονται διαφορετικές περιπτώσεις αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων σε αντιδραστήρες ανοδικής ροής τύπου UASB, που εντοπίστηκαν στη βιβλιογραφία, με διαφορετικές τιμές OLR καθώς και με τις αντίστοιχες απομακρύνσεις COD που επιτεύχθηκαν.

Πίνακας 1: Συσχέτιση OLR- Απομάκρυνσης COD

| Είδος λυμάτων | Σύστημα | Κλίμακα αντιδραστήρα (V_{reactor}) | Θερμοκρασία (°C) | Είδος βιομάζας | OLR (kg COD/m ³ -d) | COD _{ΕΙΣ} (mg/L) | Ποσοστό απομάκρυνσης COD (%) | V_{up} (m/h) | HRT (h) | Παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου | Πηγή |
|--|---------|---|------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|---------|---|-----------------------------|
| Αστικά λύματα (έξοδος συστήματος πρωτοβάθμιας καθίζησης) | UASB | 0.501 m ³ (πυλοτική εφαρμογή) | 23 | Granular 30% Flocculant 70% | 0,6 | 65 | 63.2 | 0,42 | 6,1 | 0,14 L CH ₄ /g COD _{απομακρύνεται} (95% CH ₄) | (Seghezzo et al., 2004) |
| Ανεπεξέργαστα αστικά λύματα (προσθήκη μελάσας) | UASB | 5 L (εργαστηριακή εφαρμογή) | 30 | Flocculant | 10,8 | 1800 | 85 | 0,4 | 4 | - | (Farajzadehha et al., 2012) |
| | | | | | 3,6 | | 72 | | | - | |
| Αστικά λύματα (έξοδος συστήματος προ-επεξεργασίας) | UASB | 60 m ³ (πυλοτικό) | 25 | Flocculant | 1.5 | 1600 | 62 | 0,2 | 24 | 0,4 L CH ₄ /g COD _{απομακρύνεται} | (Halalsheh et al., 2005) |
| Αστικά λύματα (έξοδος συστήματος προ-επεξεργασίας) | UASB | 120 L (πυλοτικό) | 27 | Flocculant | 3,3 | 816 (250 COD _s) | 57 | 0,64 | 6 | 472 mg COD _{CH4} /L | (Leitao, 2004) |
| | | | | | 1,2 | | 298 (82 COD _s) | | | 64 | |
| Αστικά λύματα (έξοδος συστήματος πρωτοβάθμιας καθίζησης) | UASB | 140 L (πυλοτικό) | 15 | Flocculant | 2,88 | 721 (172 COD _s) | 44 | 0,54 | 6 | 0,47 L CH ₄ /g COD _{απομακρύνεται} | (Mahmoud et al., 2004) |
| Συνθετικά αστικά λύματα | UASB | 126 L (πυλοτικό) | 25 | Granular | 3 | 500 (400 COD _s) | 83 | 1 | 4 | 50 L CH ₄ /d | (Singh et al., 1996) |
| Ανεπεξέργαστα αστικά λύματα | UASB | 5,3 L (εργαστηριακό) | 15 | Granular | 6,4 | 1600 (180 COD _s) | 66 | 0,18 | 6 | 0.21 L CH ₄ /g COD _{απομακρύνεται} | (Lew et al., 2011) |

Με μία πρώτη ανάγνωση του **Πίνακας 1**, εντοπίζονται διαφορές στις αποδόσεις των συστημάτων που εφαρμόστηκαν, αν και η βιβλιογραφική ανασκόπηση για την επίδραση της παραμέτρου της οργανικής φόρτισης πραγματοποιήθηκε μόνο για περιπτώσεις εφαρμογής αναερόβιων συστημάτων τύπου UASB, καθώς αποτελεί αντικείμενο διερεύνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Οι διαφορές αυτές οφείλονται σίγουρα στη διάταξη του κάθε συστήματος, τις λειτουργικές συνθήκες, τη σύσταση του εκάστοτε υποστρώματος αλλά και στις διαφορετικές οργανικές φορτίσεις που εφαρμόστηκαν σε κάθε περίπτωση.

Οι Farajzadehha et al. (2012) μελέτησαν τη λειτουργία αντιδραστήρα UASB εργαστηριακής κλίμακας (συνολικού όγκου 5L) για την επεξεργασία αστικών λυμάτων, τα οποία ενισχύθηκαν με μελάσα και σκόνη γάλακτος για την αύξηση της συγκέντρωσης του COD, υπό την εφαρμογή διαφορετικών OLR και θερμοκρασιακών ευρών. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν τιμές OLR ίσες με 3,6, 7,2, 10,8 και 14,4 kg COD/m³-d που μεταβάλλονταν με την αύξηση της συγκέντρωσης του ολικού COD των εισερχόμενων συνθετικών λυμάτων (600, 1200, 1800 και 2400 mg/L) σε θερμοκρασίες ίσες με 20, 25 και 30°C, ενώ η τιμή του HRT παρέμεινε σταθερή και ίση με 4 h καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας. Η μέγιστη απομάκρυνση ολικού COD (85%) βρέθηκε για τιμές OLR ίσες με 7,2 και 10,8 kg COD/m³-d σε θερμοκρασία λειτουργίας 30°C. Οι μέσες τιμές απομάκρυνσης COD για θερμοκρασίες ίσες με 25 και 20°C ήταν ίσες με 81% και 75%, αντίστοιχα. Η μείωση της απομάκρυνσης είναι αναμενόμενη με τη μείωση της θερμοκρασίας λόγω μειωμένου ρυθμού δράσης των μικροοργανισμών που πραγματοποιούν τα στάδια υδρόλυσης αλλά και μεθανογένεσης. Με αλλαγή του OLR σε 3,6 kg COD/m³-d τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD που παρατηρήθηκαν ήταν ίσα με 72%, 66% και 59% για θερμοκρασίες 30, 25 και 20 °C αντίστοιχα. Φαίνεται επομένως πως η επιλογή χαμηλότερης οργανικής φόρτισης μείωσε την απομάκρυνση ολικού COD. Αντίστοιχα, η αύξηση της τιμής του OLR σε 14,4 kg COD/m³-d οδήγησε σε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού COD σε 78%, 72% και 62% για τις ίδιες θερμοκρασίες λειτουργίας. Βάσει των προαναφερθέντων ποσοστών απομάκρυνσης COD, οι Farajzadehha et al. (2012) οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι ο αντιδραστήρας UASB παρουσιάζει βέλτιστη λειτουργία για όλα τα εξεταζόμενα θερμοκρασιακά εύρη (20, 25 και 30 °C) υπό την εφαρμογή οργανικών φορτίσεων που κυμαίνονται από 7,2 έως 10,8 kg COD/m³-d. Επιπλέον, επισημαίνεται ότι για τη χαμηλότερη συγκέντρωση COD που εξετάστηκε στην είσοδο της επεξεργασίας (600 mg/L, OLR=3,6 kg COD/m³-d), τα λύματα χαρακτηρίζονται σχετικά αδύναμα σε οργανικό φορτίο. Στην αντίστοιχη τιμή στα 2400 mg/L (OLR=14,4 kg COD/m³-d), η υψηλότερη συγκέντρωση θεικών στο ανεπεξέργαστο υγρό μειώνει το ποσοστό του COD που καταναλώνεται από τα μεθανογόνα βακτήρια οδηγώντας έτσι σε μείωση του παραγόμενου μεθανίου. Με αυτόν τον

τρόπο παράγεται βιοαέριο με μικρότερη ποσόστωση μεθανίου και έτσι μειώνεται η απόδοση του συστήματος. Ωστόσο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι κατά την εφαρμογή αυξημένων συγκεντρώσεων θειικών δεν αναφέρεται μειωμένη παραγωγή βιοαερίου.

Οι Halalsheh et al. (2005), παρατήρησαν απομάκρυνση ολικού COD της τάξεως του 62% υπό την εφαρμογή οργανικής φόρτισης 1,5 kg COD/m³-d, κατά την επεξεργασία αστικών λυμάτων σε πιλοτικό αντιδραστήρα UASB 60 m³. Η τιμή αυτή παρατηρήθηκε κατά την καλοκαιρινή περίοδο (Απρίλη- Νοέμβριο) με μέση θερμοκρασία λειτουργίας τους 25 °C ενώ η αντίστοιχη τιμή για το χειμώνα μειώθηκε στο 51% για ίδια τιμή του OLR. Η μείωση της απομάκρυνσης κατά τους χειμερινούς μήνες, παρότι τα λύματα δεν εμφάνισαν διακυμάνσεις στα χαρακτηριστικά τους, οφείλεται στην πιο αργή δράση των μεθανογόνων στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως υποδεικνύεται και από τη μειωμένη απόδοση στην παραγωγή βιοαερίου κατά την ίδια περίοδο σε σχέση με το καλοκαίρι (0,25 αντί για 0,4 L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται}). Παρότι διατηρήθηκε σχετικά υψηλός HRT (24 h) τόσο κατά το καλοκαίρι όσο και τον χειμώνα, η απόδοση απομάκρυνσης δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλή λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του υποστρώματος (ανεπεξέργαστα αστικά λύματα) σε αιωρούμενα στερεά που περιείχαν και το μεγαλύτερο ποσοστό του ολικού COD (69-81%). Συγκρίνοντας με το προηγούμενο σύστημα UASB των Farajzadehha et al. (2012), φαίνεται πως εκείνο εμφάνισε καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης ολικού COD (81% έναντι 62%) για ίδια θερμοκρασία λειτουργίας 25 °C. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε διάφορες παραμέτρους, όπως είναι η φύση του οργανικού φορτίου στα λύματα, καθώς στην περίπτωση των Halalsheh et al. (2005) το μεγαλύτερο κλάσμα του COD αφορούσε δύσκολα βιοδιασπάσιμες μορφές, ενώ στο παράδειγμα των Farajzadehha et al. (2012), η πηγή οργανικού άνθρακα ήταν κυρίως διαλυτή ή εύκολα υδρολύσιμη (μελάσα και σκόνη γάλακτος).

Ο Leitaο (2004) διερεύνησε την επίδραση του OLR στη λειτουργία τεσσάρων όμοιων αντιδραστήρων τύπου UASB, οι οποίοι είχαν ωφέλιμο όγκο 120 L και τροφοδοτούνταν με αστικά λύματα ίδιας αρχικής συγκέντρωσης COD_{ολ} περίπου ίσης με 800 mg/L. Οι τιμές του OLR που εφαρμόστηκαν ήταν ίσες με 3,3 , 4,6 και 9,4 και 17,6 kg COD/m³-d σε μια μέση θερμοκρασιακή τιμή ίση με 27 °C και το OLR ρυθμίστηκε με τη μείωση του HRT από 6 σε 4, 3, 2 και 1 h, αντίστοιχα. Βάσει των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται, η απόδοση του συστήματος μειώνεται με τη μείωση του HRT και την αύξηση του OLR, σημειώνοντας ποσοστιαίες απομακρύνσεις COD_{ολ} ίσες με 36,6, 44,1, 45,5 και 57%, για τιμές OLR ίσες με 17,6, 9,4, 4,6 και 3,3 kg COD/m³-d, αντίστοιχα. Ωστόσο, στους ίδιους αντιδραστήρες δοκιμάστηκαν παρόμοιες τιμές OLR (0,8, 1,2, 2,2 και 3,3 kg COD/m³-d) υπό την εφαρμογή

ίδιου HRT ίσου με 6 h, αλλά αυξανόμενων συγκεντρώσεων COD στα εισερχόμενα λύματα (από 195 έως 816 mg/L). Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις που επιτεύχθηκαν για τις προαναφερθείσες τιμές OLR ήταν ίσες με 53,3, 64, 60 και 57%. Σύμφωνα με τον Leitao (2014), η παράμετρος OLR επηρεάζεται από πολλές άλλες παραμέτρους όπως η παροχή, ο HRT, η εισερχόμενη συγκέντρωση COD και ο όγκος του αντιδραστήρα. Συνεπώς, η αύξηση του OLR με την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης COD, οδηγεί στην αύξηση των ποσοστιαίων απομακρύνσεων COD_{ολ}, ενώ η αύξηση της τιμής του OLR με την αύξηση της παροχής, οδηγεί συνήθως σε μειωμένες απομακρύνσεις οργανικού υλικού. Επιπλέον, αναφέρεται ότι στις περιπτώσεις που η αύξηση του OLR πραγματοποιείται λόγω μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυτού ή εύκολα υδρολύσιμου οργανικού φορτίου της εισόδου, η αυξημένη παραγωγή βιοαερίου οδηγεί στη διαφυγή στερεών στην έξοδο του συστήματος μέσω των φυσαλίδων (Leitao, 2004). Αντίστοιχα, σε περιπτώσεις μείωσης του HRT και επομένως αύξησης του OLR, παρατηρείται το φαινόμενο «ξεπλύματος» (sludge washout) λόγω αύξησης της στάθμης της λύος. Σε παραδείγματα που το OLR αυξάνεται λόγω αύξησης της εισερχόμενης συγκέντρωσης COD που οφείλεται σε αιωρούμενα στερεά, ρόλο παίζει και η δυνατότητα του συστήματος για την κατακράτηση στερεών. Σε αυτές τις περιπτώσεις ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της λύος μπορεί το σύστημα να εμφανίσει είτε αύξηση είτε μείωση στο ποσοστό απομάκρυνσης ολικού COD που επιτυγχάνει. Επομένως, η συμπεριφορά του εκάστοτε συστήματος αναερόβιας επεξεργασίας εξαρτάται από τον τρόπο που εφαρμόζεται κάθε φορά η μεταβολή της οργανικής φόρτισης και τις συνθήκες που επικρατούν.

Σημαντικές διαφορές στις παρατηρούμενες απομακρύνσεις του ολικού COD, με μετρήσεις της παραμέτρου πριν (τροφοδοσία) και μετά την επεξεργασία (επεξεργασμένο υγρό) αντίστοιχα, παρόλη την ομοιότητα των συστημάτων και των οργανικών φορτίσεων που εφαρμόστηκαν, παρουσιάστηκαν στα συστήματα που μελέτησαν οι Mahmoud et al. (2004) και Singh et al. (1996). Τα δύο συστήματα είναι τύπου UASB, έχουν ωφέλιμους όγκους ίσους με 140 L και 126 L αντίστοιχα, και λειτούργησαν υπό την εφαρμογή παρόμοιας οργανικής φόρτισης (2,88 kg COD/m³-d και 3 kg COD/m³-d), όμως δεν πέτυχαν ομοειδή ποσοστά απομάκρυνσης. Οι διαφορές μεταξύ των δύο συστημάτων που εντοπίζονται και στον **Πίνακα 1**, έχουν να κάνουν με το διαλυτό κλάσμα του COD στα εισερχόμενα λύματα (24% έναντι 80%), τη θερμοκρασία λειτουργίας (15°C έναντι 25°C) αλλά και το διαφορετικό είδος βιομάζας (floculant έναντι granular). Η υψηλότερη θερμοκρασία επιτάχυνε τη διαδικασία επεξεργασίας, ενώ το διαλυτό COD δεν απαιτεί διεργασίες υδρόλυσης και απομακρύνεται άμεσα από τους μικροοργανισμούς. Οι παραπάνω διαφοροποιήσεις δημιούργησαν μία διαφορά περίπου 50 ποσοστιαίων μονάδων (44% έναντι 83%) στα ποσοστά απομάκρυνσης

του COD. Όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 1**, αν και όλα τα παραδείγματα αφορούν επεξεργασία αστικών λυμάτων σε αντιδραστήρα UASB, τα αποτελέσματα απομάκρυνσης COD αλλά και το μέγιστο δυνατό OLR εμφανίζουν διαφορές λόγω μεταβολών σε μία ή περισσότερες από τις παραμέτρους που προαναφέρθηκαν.

2.3 Εφαρμογή της αναερόβιας επεξεργασίας στα αστικά λύματα (πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα)

Η επιλογή αναερόβιας επεξεργασίας στο πεδίο των αστικών λυμάτων αποτελεί μία λύση η οποία συγκεντρώνει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, λόγω των ωφελειών που μπορούν να προκύψουν από αυτήν για τον άνθρωπο αλλά και το περιβάλλον. Ως λύματα χαρακτηρίζονται τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από ανθρώπινες και βιομηχανικές δραστηριότητες και καταλήγουν στο δίκτυο αποχέτευσης (Daud et al., 2018; Seghezzi A' et al., 1998). Σε αυτά προστίθενται και τα όμβρια ύδατα στις περιπτώσεις που το δίκτυο δεν χωρίζει τα δύο αυτά ρεύματα.

Τα αστικά λύματα αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των παραγόμενων υγρών αποβλήτων παγκοσμίως (Zhou et al., 2018). Αν και η ορθή διαχείριση των λυμάτων διασφαλίζεται από νομικές διατάξεις σε πολλές χώρες του κόσμου, στις αναπτυσσόμενες χώρες το 90% αυτών καταλήγει σε υδάτινους αποδέκτες χωρίς να έχει υποστεί επεξεργασία, δημιουργώντας προβλήματα στη χλωρίδα και στην πανίδα της εκάστοτε περιοχής (Daud et al., 2018). Το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος αποτελεί για περισσότερο από έναν αιώνα την πιο διαδεδομένη μέθοδο επεξεργασίας των αστικών λυμάτων, συμβάλλοντας σημαντικά στην προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος. Ωστόσο, η εφαρμογή του συμβατικού συστήματος είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρα, απαιτώντας περίπου 0,3-0,65 kWh/m³ ενέργειας για την επεξεργασία των λυμάτων, ενώ το 50 με 70% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας δαπανάται για την οξείδωση του οργανικού υλικού στις δεξαμενές αερισμού (Mamais et al., 2015; Siatou et al., 2020). Επιπλέον, η περιεχόμενη χημική ενέργεια και τα θρεπτικά συστατικά των αστικών λυμάτων δεν αξιοποιούνται. Πιο συγκεκριμένα, υπό την εφαρμογή αναερόβιας χώνευσης στη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος κεντρικών ΕΕΛ λαμβάνει χώρα μια μερική αξιοποίηση της περιεχόμενης χημικής ενέργειας, η οποία μπορεί να φτάσει και το 32-39% (Kappa & Malamis, 2021).

Η επιτακτική ανάγκη για την εφαρμογή ενός βιώσιμου μοντέλου διαχείρισης των αστικών λυμάτων και κατά επέκταση της προστασίας των υδάτινων αποδεκτών τονίζεται και μέσω της ευρωπαϊκής πρότασης που δημοσιεύτηκε τον Οκτώβριο του 2022 σε σχέση με την αναθεώρηση της οδηγίας για τη διαχείριση των αστικών λυμάτων (DIRECTIVE OF THE

EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL Concerning Urban Wastewater Treatment, 2022). Η ευρύτερη εφαρμογή αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων ακολουθεί τη λογική προτάσεων, όπως αυτή της ευρωπαϊκής επιτροπής για μείωση της μέσης ετήσιας κατανάλωσης ενέργειας (Energy Efficiency Directive, EED) από δημόσιες χρήσεις. Επιπλέον, μέσω των λύσεων αυτών ενισχύεται το ευρωπαϊκό πλάνο για αύξηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας κατά 45% μέχρι το 2030 μέσω της παραγωγής του βιοαερίου που αποτελεί εναλλακτική με πολλά θετικά χαρακτηριστικά. Τέλος, η οδηγία ορίζει πως μέχρι το 2040 οι ευρωπαϊκές πόλεις με ισοδύναμο πληθυσμό (ΙΠ) άνω των 10000 οφείλουν να βασίζονται στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων τους μόνο σε μη ορυκτές πηγές ενέργειας. Η οδηγία επομένως εστιάζει στην ενεργειακή ουδετερότητα η οποία με τη σειρά της ενισχύει πολιτικές που προωθούν την ανάκτηση ενέργειας και υλικών. Η αναερόβια επεξεργασία συμπεριλαμβάνει τις πρακτικές αυτές μέσω της παραγωγής «καθαρής» ενέργειας με τη μορφή του βιοαερίου αλλά και της δυνατότητας που παρέχει για ανάκτηση/ανακύκλωση των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται στα λύματα με την εφαρμογή κατάλληλων συστημάτων κατάντη.

Η εφαρμογή βιώσιμων πρακτικών όπως η αναερόβια επεξεργασία στα λύματα του αστικού περιβάλλοντος εντάσσεται στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας, της αξιοποίησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αλλά και στη λογική μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κ.α. (Stazi et al., 2022). Η ένταξη κανόνων και νέων προτάσεων στις Ευρωπαϊκές ή και Διεθνείς οδηγίες που αφορούν τη διαχείριση των αστικών λυμάτων, ενισχύουν την εντονότερη και σε βάθος μελέτη αναερόβιων εναλλακτικών συστημάτων με στόχο τη μεγαλύτερη εφαρμογή τους ανά τον κόσμο. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας.

Πλεονεκτήματα αναερόβιας επεξεργασίας

- Ανάκτηση ενέργειας με τη μορφή του βιοαερίου (Cavalcante et al., 2023; Luo et al., 2015)
- Μικρές ποσότητες παραγόμενης ιλύος (Chong et al., 2012)
- Η ιλύς που παράγεται είναι σταθεροποιημένη (Seghezze et al., 1998)
- Χαμηλό λειτουργικό και κατασκευαστικό κόστος (Seghezze et al., 1998)
- Εφαρμογή συστημάτων ανάκτησης χημικών κατάντη, καθώς δεν απομακρύνονται τα θρεπτικά (Magdalena et al., 2020)
- Μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (Abdelgadir et al., 2014)
- Απλή λειτουργία (Abdelgadir et al., 2014)

- Χαμηλές χωρικές απαιτήσεις εγκαταστάσεων (Elmitwalli et al., 2003)
- Χαμηλές απαιτήσεις σε θρεπτικά (Abdelgadir et al., 2014)
- Χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις (Chong et al., 2012)

Μειονεκτήματα αναερόβιας επεξεργασίας

- Χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης των αναερόβιων πληθυσμών (Kassab et al., 2010)
- Δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε περιοχές που επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες (Trego et al., 2021)
- Μεγάλος χρόνος εκκίνησης της διεργασίας (Zhou et al., 2007)
- Μεγάλος απαιτούμενος SRT (Stazi et al., 2022)
- Μικρή απόδοση ιδιαίτερα στις οργανικές συγκεντρώσεις των αστικών λυμάτων (Stazi et al., 2022)
- Μεγαλύτερη ευαισθησία σε παρουσία τοξικών παραγόντων (Kassab et al., 2010)
- Έξοδος που δεν πληροί πάντα τα νομοθετικά όρια διάθεσης (αστάθεια μεθόδου) (Chong et al., 2012)
- Χαμηλή απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών (Chong et al., 2012)
- Παραγωγή δυσάρεστων οσμών (Seghezzi et al., 1998)
- Κίνδυνος διαφυγής διαλυτού μεθανίου στην έξοδο (Stazi et al., 2022)
- Μεγαλύτερος απαιτούμενος χρόνος επαναφοράς σε περίπτωση αστοχίας της επεξεργασίας (Abdelgadir et al., 2014)

Από την παρουσίαση των πλεονεκτημάτων και αδυναμιών της αναερόβιας επεξεργασίας, φαίνεται πως τα πρώτα είναι ικανά να βοηθήσουν σε σημαντικό βαθμό την εφαρμογή ενός κυκλικού μοντέλου διαχείρισης των αστικών λυμάτων. Ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια λόγω της στροφής σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και της προσπάθειας μείωσης των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, οι λύσεις που προτείνει η αναερόβια επεξεργασία φαντάζουν ικανές να βοηθήσουν προς αυτές τις κατευθύνσεις. Επιπλέον, προσφέρουν σημαντικές δυνατότητες ανάκτησης στοιχείων όπως είναι τα θρεπτικά που συναντώνται στα αστικά λύματα (άζωτο, φώσφορος) ενώ η διαχείρισή τους από αερόβια συστήματα όπως αυτό της ενεργού ιλύος εμφανίζουν οικονομικό και περιβαλλοντικό αντίκτυπο που μπορεί να αποφευχθεί. Τέλος, στην αναθεώρηση της οδηγίας 91/271 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής η οποία έχει ορίζοντα υλοποίησης το 2040 για όλες τις ευρωπαϊκές χώρες, ορίζεται η υποχρεωτική ενεργειακή ουδετερότητα για κάθε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που

εξυπηρετεί περιοχές άνω των 10000 ΙΚ και τα αναερόβια συστήματα θα αποτελέσουν σίγουρα αντικείμενο ευρύτερης μελέτης με σκοπό την καθολικότερη εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα.

Παρ'όλα αυτά, η εφαρμογή αυτή δυσχεραίνεται από την αστάθεια και ευαισθησία που χαρακτηρίζουν την αναερόβια επεξεργασία. Η εξάρτησή της από εξωγενείς παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία των λυμάτων, οι οποίοι δεν ελέγχονται εύκολα ή χωρίς τη δαπάνη οικονομικών πόρων, μειώνει το ενδιαφέρον για εφαρμογή της ειδικότερα σε περιοχές με ακατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες. Επιπλέον, οι έντονες διακυμάνσεις που εμφανίζονται σε αναερόβια συστήματα στον τομέα της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου δημιουργούν πολλές φορές την ανάγκη για ύπαρξη και δεύτερου συστήματος επεξεργασίας σε περιπτώσεις που το επεξεργασμένο υγρό δεν πληροί τις προϋποθέσεις διάθεσης. Μέχρι σήμερα εφαρμόζονται λύσεις που είναι πιο συνεπείς και λιγότερο επηρεασμένες από εξωτερικούς παράγοντες όπως το σύστημα ενεργού ιλύος. Ίσως στο μέλλον, η περαιτέρω έρευνα ευνοήσει την επέκταση της εφαρμογής της αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων και σε περιοχές που σήμερα φαντάζει δύσκολη λόγω παραγόντων όπως οι εκάστοτε επικρατούσες θερμοκρασίες κ.α..

2.4 Αναχαιτιστικοί παράγοντες για την αναερόβια διεργασία

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της αναερόβιας διεργασίας είναι η μεγάλη ευαισθησία που εμφανίζει ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις οργανικών αλλά και ανόργανων ουσιών. Συγκεκριμένα, όταν στο περιβάλλον της διεργασίας εμφανιστούν ιόντα, σουλφίδια (S^{2-}), βαρέα μέταλλα κ.α. σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν ορισμένες τιμές, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα η διεργασία να σταματήσει. Κατά συνέπεια, μειώνεται η απομάκρυνση του COD από το υπόστρωμα και υποβαθμίζεται η ποιότητα του παραγόμενου βιοαερίου (Elmoutez et al., 2023).

Η παρουσία θεικών (SO_4^{2-}) στο υπόστρωμα προς επεξεργασία μπορεί να μειώσει την παραγωγή αλλά και την ποσόστωση του βιοαερίου σε μεθάνιο (Takemura et al., 2022). Τα θειικά υπάρχουν συνήθως σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 60 mg/L στα αστικά λύματα και μεγαλύτερες σε διάφορα βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Από τη στιγμή που υπάρχουν στο υπόστρωμα, δημιουργούν ανταγωνισμό μεταξύ των θειοαναγωγικών βακτηρίων (Sulfate Reducing Bacteria, SRB) που τα χρησιμοποιούν και των μεθανογόνων βακτηρίων (Methane Producing Archaea, MPA) για τις ποσότητες υδρογόνου και οξικού οξέος που έχουν παραχθεί από τα πρώτα στάδια της αναερόβιας οδού (Hu et al., 2022). Σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις υδρογόνου και οξικού οξέος αλλά και με τις θεωρητικές συνθήκες που επικρατούν κατά τη

διεργασία, τα SRB υπερτερούν στην αφομοίωση του υδρογόνου και τα MPA στην κατανάλωση του οξικού οξέος (Yoda et al., 1987). Εκτός από το φαινόμενο του ανταγωνισμού, η παρουσία θειικών δύναται να οδηγήσει στο σχηματισμό υδρόθειου (H_2S) ή άλλων σουλφιδίων (S^{2-}), τα οποία σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι αρκετά τοξικά για τους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν στα στάδια της αναερόβιας διεργασίας και μειώνουν την ποιότητα του παραγόμενου βιοαερίου (Hu et al., 2022).

Η ύπαρξη επαρκούς ποσότητας θρεπτικών όπως είναι το άζωτο (N), ο φώσφορος (P), το μαγνήσιο (Mg) κ.α. είναι απαραίτητα για τους μικροοργανισμούς καθώς αυτά αποτελούν στοιχεία που απαιτούνται για τη σωστή κυτταρική δομή τους (Singh et al., 1998). Παρόλα αυτά, στην περίπτωση του αζώτου υπάρχουν περιορισμοί καθώς ένας χαμηλός λόγος COD/N μπορεί να οδηγήσει σε υψηλά ποσοστά αμμωνιακού αζώτου και συνεπώς σε αναχαίτιση της διεργασίας είτε πρόκειται για αναερόβια χώνευση στερεών αποβλήτων, είτε αναερόβια επεξεργασία λυμάτων (Gao et al., 2019a; Montes et al., 2019). Στην περίπτωση των αστικών λυμάτων, αμμωνία υπάρχει στο υπόστρωμα λόγω των παραπροϊόντων του ανθρώπινου μεταβολισμού. Η διεργασία κάτω από αναερόβιες συνθήκες δεν απομακρύνει το αμμωνιακό άζωτο, αντιθέτως το αυξάνει λόγω διεργασιών υδρόλυσης του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό. Οι Yenigün & Demirel (2013) ανέφεραν πως συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου ανώτερες των 2700mg/L μπορούν να οδηγήσουν σε πλήρη αναχαίτιση τη δράση των βακτηρίων της αναερόβιας οδού ενώ και στην περίπτωση της ελεύθερης αμμωνίας συγκεντρώσεις της τάξης των 150mg/L οδηγούσαν επίσης σε πλήρη αναχαίτιση.

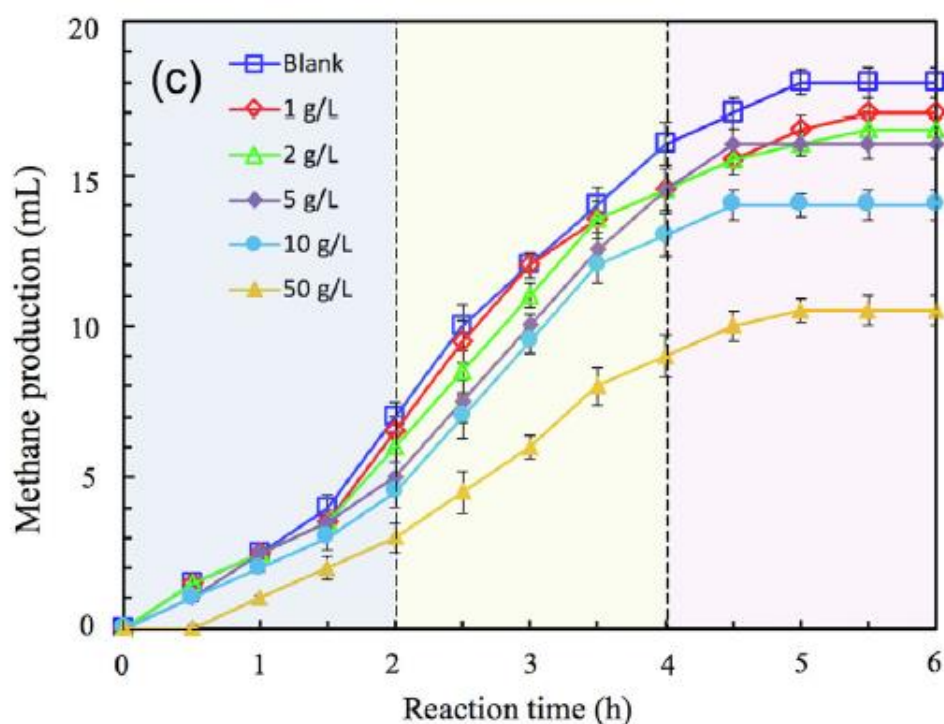
2.4.1 Επίδραση αλατότητας στην αναερόβια διεργασία

Η ύπαρξη ιόντων στο περιβάλλον της αναερόβιας διεργασίας φαίνεται πως επηρεάζει ή ακόμη και αναχαιτίζει πλήρως την αναερόβια διεργασία. Σύμφωνα με τους Kugelmann & McCarty (1965) τα κατιόντα νατρίου, καλίου, ασβεστίου, μαγνησίου κ.α. επηρεάζουν την αναερόβια διεργασία και σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να οδηγήσουν ακόμη και σε πλήρη αναχαίτιση αυτής. Αυτό δημιουργεί προβλήματα όταν απαιτείται επεξεργασία λυμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις αλατότητας όπως αυτά που προκύπτουν από βιομηχανίες τροφίμων αλλά και αστικά λύματα σε παράκτιες περιοχές ανά τον κόσμο.

Η δυσκολία που παρουσιάζεται κατά την επεξεργασία αυτών των ρευμάτων βασίζεται κυρίως στην αύξηση της ωσμωτικής πίεσης στο κυτταρικό επίπεδο των μικροβιακών πληθυσμών της αναερόβιας διεργασίας (De Baere et al., 1984; Ganesan et al., 2022). Στις περιπτώσεις που η αλατότητα του μέσου αυξάνεται, αυξάνεται και η πίεση που ασκεί το ίδιο το μέσο στα κυτταρικά τοιχώματα. Τα κύτταρα στην προσπάθεια να ανταπεξέλθουν

οδηγούνται σε οριακές συνθήκες αφυδάτωσης ή ακόμη και σε φαινόμενα πλασμόλυσης (De Baere et al., 1984; Pollice et al., 2000). Ο επηρεασμός των κυττάρων από την ωσμωτική πίεση επηρεάζει και τις ιδιότητες καθίζησης, ενώ μειώνει και την ανάπτυξη της κοκκώδους (granular) βιομάζας (Hu et al., 2021).

Η επίδραση της αλατότητας στην αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές κυρίως για διερεύνηση εφαρμογής της αναερόβιας επεξεργασίας σε περιοχές με λύματα τέτοιας σύνθεσης. Το κατιόν του νατρίου (Na^+) είναι πολύ σημαντικό για όλους τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας διεργασίας καθώς αποτελεί στοιχείο απαραίτητο για την ανάπτυξη και το μεταβολισμό τους (Yin et al., 2022). Παρ' όλα αυτά, η παρουσία του σε μορφές χλωριόντων, όπως το NaCl , σε αναερόβιο περιβάλλον δημιουργεί προβλήματα στην απομάκρυνση του COD και την παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου (Ganesan et al., 2022). Σύμφωνα με τους Gao et al. (2019), μετά από πειράματα που πραγματοποίησαν υπό την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων αλατότητας (0-50 g/L) και ίδιων συγκεντρώσεων οργανικής ύλης, προέκυψε μείωση του παραγόμενου μεθανίου υπό την εφαρμογή των υψηλότερων συγκεντρώσεων NaCl . Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 3** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προαναφερθείσας εργασίας, στα οποία φαίνεται ξεκάθαρα η επίδραση των αυξανόμενων συγκεντρώσεων NaCl στην αναερόβια διεργασία.



Σχήμα 3: Παραγωγή μεθανίου σε συνάρτηση με το χρόνο υπό την εφαρμογή αυξανόμενων συγκεντρώσεων NaCl (Gao et al., 2019)

Από το **Σχήμα 3** φαίνεται όχι μόνο η μειωμένη παραγωγή βιοαερίου με αυξανόμενη αλατότητα αλλά και η μετατόπιση της καμπύλης προς τα δεξιά στην περίπτωση του χρόνου, πράγμα που σημαίνει πως παρατηρείται και μείωση στο χρόνο αντίδρασης της βιομάζας σε αυξημένες συνθήκες αλατότητας. Αυτό έχει να κάνει και με το χρόνο εγκλιματισμού της βιομάζας στις νέες συνθήκες. Εντοπίζονται διαφορές μεταξύ της απότομης και σταδιακής αλλαγής συγκεντρώσεων αλατότητας στο υπόστρωμα (Gomec et al., 2005; Kimata-Kino et al., 2011). Η διαφορά αυτή εντοπίζεται και στις συγκεντρώσεις κάτω από τις οποίες η βιομάζα μπορεί να παραμείνει ενεργή, με τους Gomec et al. (2005) να υποστηρίζουν πως εγκλιματισμένη βιομάζα σε αντιδραστήρα UASB με σταδιακά αυξανόμενη αλατότητα συνέχισε την επεξεργασία σε ικανοποιητικά ποσοστά για συγκεντρώσεις έως $\text{NaCl}=20 \text{ g/L}$, ενώ στην περίπτωση της απότομης μεταβολής, η επεξεργασία αναχαιτίστηκε για συγκέντρωση NaCl ίση με 10 g/L . Σε αντίστοιχο παράδειγμα, οι Kimata-Kino et al. (2011) λειτούργησαν 10 εργαστηριακούς αντιδραστήρες UASB σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας με απότομη και σταδιακή αλλαγή στη συγκέντρωσή της. Στην περίπτωση της σταδιακής αλλαγής, παρατήρησαν πως η μείωση στην παραγωγή μεθανίου ήταν μόλις 13% για συγκέντρωση NaCl 32 g/L . Αντιθέτως, στην περίπτωση της μη εγκλιματισμένης βιομάζας, η αντίστοιχη παραγωγή μεθανίου σε υπόστρωμα VFAs έπεσε κατά 90% σε συγκέντρωση NaCl ίση με 11 g/L .

Στη συνέχεια, στον **Πίνακας 2**, παρουσιάζονται συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων που λειτούργησαν υπό την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων αλατότητας.

Πίνακας 2: Παραδείγματα αναερόβιας επεξεργασίας με διαφορετικές συγκεντρώσεις αλατότητας

| Υπ/μα ¹ | Σύστημα | Αγωγιμότητα (mS/cm) | Θερμοκρασία λειτουργίας (°C) | Είδος βιομάζας | Συγκέντρωση NaCl (g/L) | CODin (mg/L) | Ποσοστιαία απομάκρυνση COD % | HRT (h) | Ποσοστό αναχαιτίσεως % | Παραγωγή βιοαερίου (L/d) | Πηγή |
|--------------------|---|----------------------|------------------------------|----------------|------------------------|--------------|----------------------------------|---------|------------------------|--|-------------------------------|
| ΣΑΛ ² | DMBR (εργαστηριακό)-nylon mesh filter pore size 61 μm (1,2 LMH/kPa) | - | 25 | Flocculant | 10 | 267 | 86 (TOC) | 4 | 0 | δεν μετρήθηκε | (Ahmar Siddiqui et al., 2022) |
| ΣΑΛ ² | AnOMBR (εργαστηριακό)-TFC FO (11 LMH/Bar) | 3,3mS/cm-->23,6mS/cm | 35 | Flocculant | 58,5 | 160 (TOC) | 96 (TOC) | 13 | 0 | 0,48L/d (0,19 L CH ₄ /g COD) | (Wenhui Lee et al., 2021) |
| ΣΑΛ ² | DFAFBR (εργαστηριακό) | - | 26,7 | Flocculant | 15 | 1920 | 68 | 12 | 0 | 0,648L/d (46% CH ₄) | (Rovirosa et al., 2004) |
| ΣΑΛ ² | UASB | - | 35 | Granular | 15 20 30 | 1300 | 93 (TOC) 90 (TOC) 56 (TOC) | 24 | 0 3,2 36 | 5,1 L/d (81% CH ₄) 2,9 L/d (65% CH ₄) | (Gomec et al., 2005) |
| ΣΑΛ ² | UASB | - | 35 | Granular | 15 | 910 (DCOD) | 86 | 24 | 0 | 2200 L/d (84% CH ₄) | (Ozalp et al., 2003) |

| | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|--|----------------------------|----|------------|----------|------|----------|------------|---------------|--|--------------------------------------|
| ΣΑΛ² | FO-AnMBR (εργαστηριακό)- CTA (cellulose triacetate membrane) | 1,2 mS/cm-- >17,3 mS/cm | 25 | Flocculant | 29,22 | 460 | 96 (TOC) | 40 | 0 | 0,21 L CH ₄ /g COD (70% CH ₄) | (L. Chen et al., 2014) |
| Αστικά λύματα | AnOMBR | 3mS/cm-- >7mS/cm | 36 | Flocculant | 87.66g/L | 522 | 96 | 20 | 2 | 0.4L CH ₄ /g COD | (Gao et al., 2020) |
| ΣΑΛ² | UASB | - | 37 | Granular | 35 50 | 5000 | 20 10 | 6,5 6,5 | 79,59 89,8 | <0,1g COD _{CH₄} /L -d | (Kimata- Kino et al., 2011) |

Υποσημείωση: ¹ Υπόστρωμα, ² Συνθετικά Αστικά Λύματα

Στην περίπτωση των Ahmar Siddiqui et al. (2022) εξετάστηκε η αναερόβια επεξεργασία συνθετικών αστικών λυμάτων στα οποία αυξήθηκε η συγκέντρωση του NaCl στα 10 g/L σε σύστημα αναερόβιου βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, το οποίο επιτύγχανε και απομάκρυνση θεικών (SrDMBR). Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου έγινε με τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (Total organic carbon TOC) λόγω δυσκολίας μέτρησης COD στις υψηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων. Με έναν αρκετά χαμηλό HRT ίσο με 4 ώρες, η απομάκρυνση που επιτεύχθηκε σε όρους TOC ήταν ίση με 86% ενώ δεν παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης σε σχέση με τις τιμές που είχαν συλλεχθεί με αμελητέα συγκέντρωση αλατότητας.

Συστήματα αναερόβιων ωσμωτικών μεμβρανών (AnOMBR), χρησιμοποιήθηκαν και στις περιπτώσεις των Lee et al. (2021) και Chen et al. (2014) τα οποία συνδυάστηκαν με σύστημα φυσικής ώσμωσης (forward osmosis, FO). Αν και τα δύο συστήματα λειτούργησαν υπό διαφορετικές συνθήκες και με διαφορετικές συγκεντρώσεις αλατότητας, δεν εμφανίστηκε μείωση της απόδοσης λόγω του NaCl. Επιπλέον, δεν επηρεάστηκε και η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο σε καμία περίπτωση. Οι Lee et al. (2021) παρατήρησαν την αύξηση των εξωκυτταρικών πολυμερών (extracellular polymers, ECPs) από 27 mg/gMLVSS σε 51 mg/gMLVSS με σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας από 3,33 mS/cm σε 23,63 mS/cm, τα οποία οδήγησαν σε αύξηση της συχνότητας έμφραξης των μεμβρανών. Τα ECPs αποτελούν προϊόντα των κυττάρων που εκκρίνονται εξωκυτταρικά όπως πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα κ.α.. Η εμφάνισή τους έχει συνδεθεί βιβλιογραφικά με την αύξηση των χλωριόντων αλλά και του OLR (Zhou et al., 2007). Αντιθέτως, οι L. Chen et al. (2014) δεν παρατήρησαν μεταβολές στις συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών παρά μόνο μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων της βιομάζας λόγω αύξησης της αλατότητας.

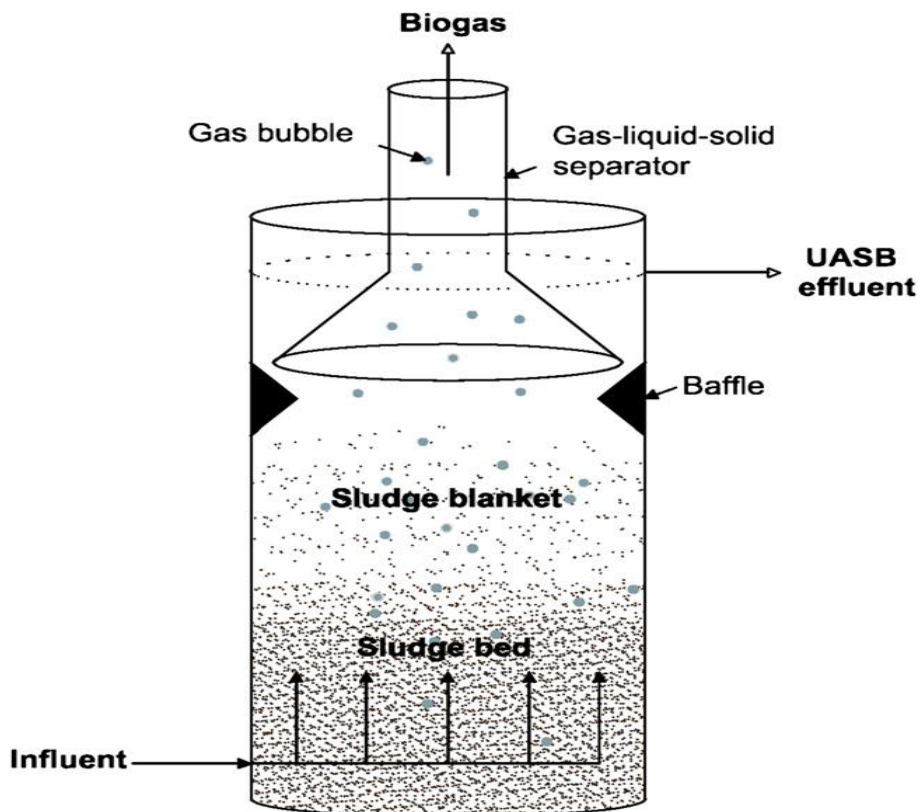
Στα υπόλοιπα παραδείγματα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά συστήματα από αυτά των μεμβρανών όπως UASB και αναερόβια συστήματα καθοδικής ροής (Down-Flow Anaerobic Fixed Bed Reactor, DFAFBR). Οι Gomec et al. (2005) εξέτασαν τα ποσοστά απομάκρυνσης του TOC διατηρώντας σταθερές τις λειτουργικές συνθήκες σε αντιδραστήρα UASB για συγκεντρώσεις NaCl ίσες με 15, 20 και 30 g/L. Μεταξύ των δύο πρώτων συγκεντρώσεων παρατηρήθηκε μία αναχαίτιση στο ποσοστό απομάκρυνσης TOC της τάξεως του 3,2% (από 93% σε 90%), ενώ η διαφορά στην παραγωγή και σύνθεση του βιοαερίου ήταν αμελητέα. Παρ' όλ' αυτά, όταν η συγκέντρωση NaCl ανέβηκε στα 30 g/L, η απομάκρυνση του TOC αναχαιτίστηκε κατά 36% σε σχέση με τα αρχικές συνθήκες, ενώ η παραγωγή βιοαερίου μειώθηκε από 5,1 L/d σε 2,9 L/d. Μείωση εμφάνισε και το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο από 81 σε 65%.

Μεταβολές στην παραγωγή μεθανίου εμφανίστηκαν και στο παράδειγμα των Wu et al. (2017) στο οποίο έγινε χρήση συστήματος FO-AnMBR καθώς η παραγωγή έπεσε στα 0,16L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται} από τα 0,24 L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται} όταν η αγωγιμότητα του υποστρώματος ανέβηκε στα 20mS/cm. Παρ'όλα αυτά, στο συγκεκριμένο σύστημα δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στη βιοποικιλότητα εκτός από τη μείωση συγκεντρώσεων σε κάποιες ενώσεις που ήταν ούτως η άλλως επιρρεπείς στην παρουσία αλάτων. Στις μελέτες των Rovirosa et al. (2004) (σύστημα DFAFBR) και Ozalp et al. (2003) (σύστημα UASB), συγκεντρώσεις NaCl ίσες με 15 g/L δεν εμφάνισαν ποσοστά αναχαίτησης ούτε μεταβολές στις ποσότητες παραγόμενου βιοαερίου.

2.5 Αντιδραστήρας UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor)

Όσον αφορά στην αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων, ο αντιδραστήρας UASB είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη λύση με περισσότερες από χίλιες εγκαταστάσεις παγκοσμίως (Chong et al., 2012). Η εναλλακτική της αναερόβιας επεξεργασίας αποτελούσε πάντοτε μία ελκυστική επιλογή για την επεξεργασία των λυμάτων ξεκινώντας με τη χρήση της σηπτικής δεξαμενής μέχρι την εφεύρεση της τεχνολογίας του UASB στις αρχές της δεκαετία του 1970 από τον Gatzke Lettinga (Seghezze et al., 1998). Έκτοτε, οι αντιδραστήρες UASB γνωρίζουν μεγάλη απήχηση λόγω της υψηλής απομάκρυνσης οργανικού φορτίου που επιτυγχάνουν, της απλότητας αλλά και της οικονομικής λειτουργίας (Li et al., 2018).

Η τεχνολογία του UASB βασίζεται στη δημιουργία ενός στρώματος βιομάζας στον πυθμένα του συστήματος και την ανοδική ροή του υποστρώματος. Η τροφοδοσία του υποστρώματος προς επεξεργασία γίνεται από τον πυθμένα, ώστε να υπάρξει επαρκής επαφή του στρώματος βιομάζας με αυτό. Στόχος είναι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και η αξιοποίηση του από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς για την παραγωγή βιοαερίου. Η τυπική διάταξη ενός αντιδραστήρα UASB φαίνεται στο **Σχήμα 4**.



Σχήμα 4: Τυπική διάταξη αντιδραστήρα UASB (Seghezzeo et al., 1998)

Η παραγωγή των φυσαλίδων του βιοαερίου βοηθά στην καλύτερη ανάμιξη μέσα στον αντιδραστήρα και επομένως αυξάνεται ο χρόνος επαφής μεταξύ βιομάζας και υποστρώματος, οδηγώντας σε μεγαλύτερες αποδόσεις. Η εκμετάλλευση της φυσικής ανάμιξης δίνει τη δυνατότητα μη χρησιμοποίησης μηχανικού αναδευτήρα κάνοντας την κατασκευή και λειτουργία του αντιδραστήρα οικονομικότερη. Ο ωφέλιμος όγκος του αντιδραστήρα χωρίζεται στην ουσία σε τρεις ζώνες: i) το στρώμα της βιομάζας (sludge bed) που βρίσκεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα και περιέχει τα στερεά με τις μεγαλύτερες ταχύτητες καθίζησης, ii) το στρώμα επάνω από την βιομάζα (sludge blanket) και iii) στο υπερκείμενο υγρό. Οι διεργασίες επεξεργασίας λαμβάνουν χώρα στα δύο στρώματα που συμμετέχει η βιομάζα και το υπερκείμενο υγρό μαζί με τις φυσαλίδες του βιοαερίου καταλήγουν στον διαχωριστή υγρών-στερεών-αερίων GLS (Gas-Liquid-Solids separator). Στο σημείο του GLS συγκρατούνται και στερεά τα οποία συμπαρασύρει το αέριο κατά την έξοδο του από τον αντιδραστήρα έτσι ώστε να μην καταλήξουν στην επεξεργασμένη έξοδο. Η έξοδος του υγρού και του αερίου γίνεται από το επάνω μέρος του αντιδραστήρα.

Μία σημαντική παράμετρος για το σχεδιασμό αλλά και την απόδοση ενός συστήματος αναερόβιας επεξεργασίας UASB είναι η ταχύτητα ανοδικής ροής (V_{up}). Σαν μέγεθος συνδέεται άμεσα με τον HRT, ενώ με την κατάλληλη επιλογή των δύο αυτών λειτουργικών παραμέτρων

η διεργασία αποκτά μεγαλύτερα ποσοστά απόδοσης (Daud et al., 2018). Η V_{up} δίνεται από την εξίσωση 2.13.

$$V_{up} \left(\frac{m}{d} \right) = \frac{Q_{influent} \left(\frac{m^3}{d} \right)}{A \left(m^2 \right)} = \frac{h \left(m \right)}{HRT \left(d \right)} \quad (\text{Εξ. 2.13})$$

Όπου

- $Q_{influent}$ η παροχή εισόδου του συστήματος
- A η επιφάνεια του αντιδραστήρα
- h το ύψος του αντιδραστήρα
- HRT ο υδραυλικός χρόνος παραμονής

Η αύξηση της V_{up} μπορεί να επιδράσει είτε θετικά είτε αρνητικά την απόδοση της επεξεργασίας. Στην πρώτη περίπτωση η οργανική απομάκρυνση αυξάνεται λόγω της εντονότερης μίξης που συνεπάγεται και καλύτερη επαφή μεταξύ βιομάζας και υποστρώματος (Daud et al., 2018). Στη δεύτερη περίπτωση, η αύξηση της ταχύτητας επιδρά αρνητικά λόγω της εντονότερης υδραυλικής πίεσης που ασκείται στο σύστημα και στη διαφυγή αιωρούμενων αλλά και κολλοειδών στερεών στην έξοδο (Mahmoud et al., 2003; Ozgun et al., 2013). Σε περιπτώσεις διαφυγής στερεών λόγω αυξημένης ταχύτητας, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή λόγω και φαινομένων διαφυγής διαλυτού μεθανίου στην ατμόσφαιρα (Del Nery et al., 2018). Στη βιβλιογραφία συναντώνται και οι δύο περιπτώσεις με τις τιμές πάντως να κυμαίνονται μεταξύ 0,25 και 1,5 m/h, ενώ για αστικά λύματα σε αντιδραστήρα UASB οι ιδανικές τιμές είναι 0,3-0,5 m/h (Uemura & Harada, 1999).

Ο UASB σε αντίθεση με τους αντιδραστήρες πλήρους μίξης, παρέχει τη δυνατότητα διαφοροποίησης μεταξύ του HRT και του SRT (Kalyuzhnyi et al., 1996). Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας σε σχέση με έναν αναερόβιο χωνευτή (Boiocchi et al., 2022; Gonzalez et al., 1998; Seghezzi et al., 1998). Επιπλέον, οι αντιδραστήρες UASB είναι συστήματα υψηλής φόρτισης και μπορούν λόγω σχεδιασμού και λειτουργίας να δεχθούν πολύ υψηλές τιμές OLR χωρίς να μειώνεται ο βαθμός επεξεργασίας (Magdalena et al., 2020). Η υψηλή απόδοση επιτυγχάνεται λόγω υψηλής συγκέντρωσης ενεργής βιομάζας εντός του αντιδραστήρα.

Στα μειονεκτήματα του συστήματος συγκαταλέγεται ο αρκετά υψηλός χρόνος που απαιτείται για την εκκίνηση όλου του αντιδραστήρα (Chong et al., 2012). Η εκκίνηση γίνεται με την προσθήκη κοκκώδους (granular) ή αναερόβια χωνεμένης (digested) βιομάζας στον πυθμένα του αντιδραστήρα και η λειτουργία του σε συγκεκριμένες συνθήκες για διάστημα 2

έως 8 μηνών, ανάλογα με το είδος της βιομάζας και τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος (Chong et al., 2012). Κατά το διάστημα αυτό, τα στερεά με τις καλύτερες ιδιότητες καθίζησης θα παραμείνουν εντός του συστήματος και τα υπόλοιπα θα διαφύγουν στην έξοδο. Η κοκκώδης βιομάζα έχει τις καλύτερες ιδιότητες καθίζησης και πετυχαίνει τα μεγαλύτερα ποσοστά επεξεργασίας σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη βιομάζας επιτρέποντας την επεξεργασία μεγαλύτερου όγκου λυμάτων σε μικρότερο χρονικό διάστημα (Seghezzi et al., 1998). Ακόμη και στην περίπτωση της κοκκώδους βιομάζας πάντοτε υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας της δομής της και συνεπώς ο κίνδυνος απώλειας στερεών στην έξοδο του συστήματος (Zakoura et al., 2022). Εξαιτίας των παραπάνω, η εφαρμογή της τεχνολογίας του UASB σε μεγαλύτερη κλίμακα προτιμάται σε περιοχές με τροπικά κλίματα οι οποίες όχι μόνο ευνοούν την ανάπτυξη κοκκώδους βιομάζας, αλλά συμβάλλουν στην επίτευξη καλύτερων ποσοστών επεξεργασίας (Seghezzi, 2004).

3. Πειραματικό Πρωτόκολλο

3.1 Εισαγωγή

Η αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων αποτελεί αντικείμενο ερευνών με όλο και περισσότερο αυξανόμενο ενδιαφέρον λόγω των περιβαλλοντικών και οικονομικών οφελών που προκύπτουν κατά την εφαρμογή της (Chong et al., 2012). Η μειωμένη απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και η δυνατότητα ανάκτησης της χημικής ενέργειας που περιέχεται στα λύματα με τη μορφή του βιοαερίου, αποτελούν σημαντικούς παράγοντες που κεντρίζουν το επιστημονικό ενδιαφέρον για εφαρμογή αναερόβιων τεχνολογιών σε μεγάλη κλίμακα.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, διερευνήθηκε η λειτουργία ενός αντιδραστήρα UASB εργαστηριακής κλίμακας με στόχο την επεξεργασία συμπυκνωμένων αστικών λυμάτων υπό την εφαρμογή διαφορετικών οργανικών φορτίσεων. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γινόταν σε καθημερινή βάση και τα λύματα που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία στο αναερόβιο σύστημα προσομοίωναν την έξοδο μιας μονάδας Φυσικής Ώσμωσης (Φ.Ω), εργαστηριακής κλίμακας, η οποία λειτούργησε με την εφαρμογή χλωριούχου νατρίου ως υπερτονικό διάλυμα. Αντίστοιχα, καθημερινά πραγματοποιούνταν μετρήσεις διαφόρων παραμέτρων στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, προκειμένου να μπορεί να προσδιοριστεί η απόδοση του συστήματος. Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας πραγματοποιήθηκαν επίσης batch πειράματα μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιομεθανίου (BMP-Biomethane Potential Tests) προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τη συμπυκνωμένη έξοδο του συστήματος Φ.Ω. (όπως η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων $\text{NH}_4\text{-N}$ και NaCl) στην αναερόβια διεργασία και συγκεκριμένα στην παραγωγή μεθανίου. Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζεται ο εξοπλισμός αλλά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε ανάλυση που έλαβε χώρα στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

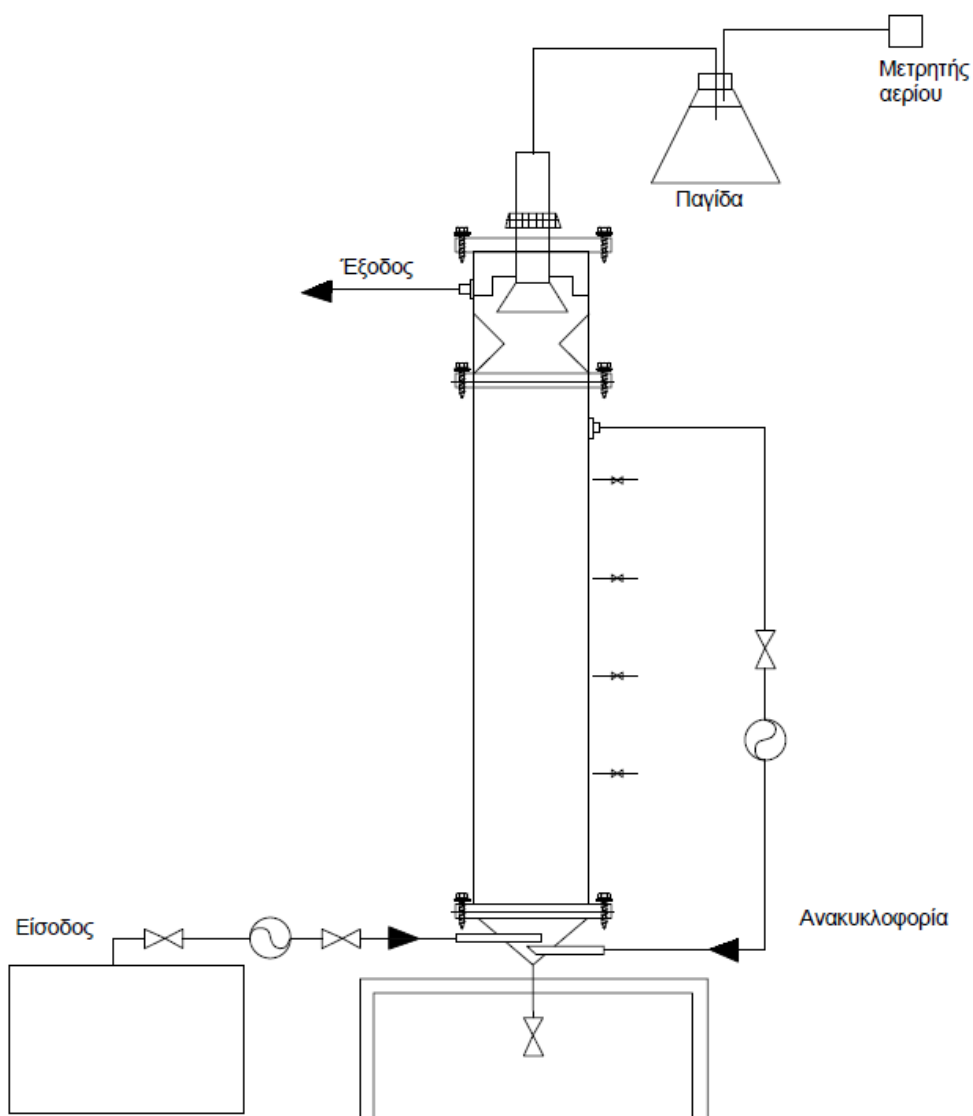
3.2 Χαρακτηριστικά του συστήματος επεξεργασίας

3.2.1 Χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα UASB

Για την επεξεργασία των συνθετικών αστικών λυμάτων χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας UASB εργαστηριακής κλίμακας με όγκο 20 L. Ο αντιδραστήρας είχε κυκλική διατομή με ύψος 100 cm, εξωτερική και εσωτερική διάμετρο 18 cm και 17 cm αντίστοιχα, ενώ το πάχος των τοιχωμάτων ήταν ίσο με 0,5 cm. Το υλικό κατασκευής ήταν Plexiglas κάτι που εξυπηρετούσε την παρακολούθηση της στάθμης της ιλύος εντός του αντιδραστήρα. Επιπλέον, ο αντιδραστήρας διέθετε 7 δειγματοληπτικές βάνες οι οποίες ήταν τοποθετημένες κατά μήκος

του ύψους του προκειμένου να διευκολύνεται η παρακολούθησή του. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γινόταν μέσω περισταλτικής αντλίας στον πυθμένα του αντιδραστήρα, ενώ ακόμη μία ομοειδής αντλία χρησιμοποιήθηκε για την εσωτερική ανακυκλοφορία του συστήματος.

Ο υπερχειλιστής της εξόδου βρισκόταν 95 cm από τον πυθμένα του αντιδραστήρα στην τελευταία δειγματοληπτική βάνα, ενώ στην έκτη κατά μήκος βάνα από τον πυθμένα βρισκόταν η βάνα της ανακυκλοφορίας (40 cm). Μέσω της περισταλτικής αντλίας, η ανακυκλοφορία κατέληγε και πάλι στον πυθμένα του συστήματος. Η συνολική διάταξη του συστήματος παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5**.



Σχήμα 5: Διάταξη εργαστηριακού αντιδραστήρα UASB

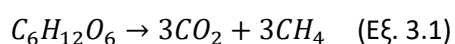
Όπως φαίνεται και στο παραπάνω **Σχήμα 5**, ο αντιδραστήρας διέθετε διαχωριστή GLS κατασκευασμένο από plexiglass με διάμετρο 13,05 cm και ύψος 23,44 cm. Η απόληξη του διαχωριστή ήταν συνδεδεμένη με κωνική φιάλη όγκου 5 λίτρων, η οποία ήταν πληρωμένη με οξινισμένο νερό ώστε να διατηρούνται τα επιθυμητά επίπεδα πίεσης στο διαχωριστή.



Σχήμα 6: Συσκευή μέτρησης βιοαερίου (αριστερά), πολυπαραμετρικός αναλυτής αερίων (δεξιά)

Η μέτρηση της παραγόμενης ποσότητας μεθανίου από το σύστημα πραγματοποιούνταν με τη συσκευή Ritter MILLIGASCOUNTER MGC-1 (**Σχήμα 6**). Το συλλεγόμενο αέριο οδηγείται στη συσκευή μέσω ενός τριχοειδούς σωλήνα. Η λειτουργία της συσκευής μέτρησης βασίζεται σε δύο κυψελίδες των 3 mL, οι οποίες είναι βυθισμένες σε διάλυμα HCl 0,5 M. Η μέτρηση πραγματοποιείται σε διακριτά στάδια, οι κυψελίδες γεμίζουν εναλλακτικά, οπότε όταν επέλθει πλήρωση της πρώτης κυψελίδας, προκαλείται μια απότομη ανατροπή και η δεύτερη κυψελίδα αρχίζει να γεμίζει. Τέλος, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 6**, ο προσδιορισμός της σύστασης του παραγόμενου αερίου, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση πολυπαραμετρικού αναλυτή αερίων (CH₄, CO₂ & H₂S) (GASDATA, GFM 406), ενώ για τη συλλογή του αερίου χρησιμοποιήθηκε δειγματοληπτική σακούλα στην έξοδο του μετρητή αερίου.

Η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου από την επεξεργασία ενός mole γλυκόζης φαίνεται στην Εξίσωση 3.1.



Με το νόμο των ιδανικών αερίων (Εξ. 3.2) μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος μεθανίου που παράγεται ανά g COD που απομακρύνεται σε συνθήκες θερμοκρασίας 0°C και πίεσης 1 atm.

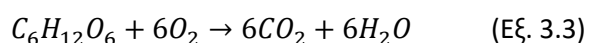
$$pV = nRT \quad (\text{Εξ. 3.2})$$

Όπου,

- p: ατμοσφαιρική πίεση (1 atm)

- V: όγκος αερίου (L)
- n: αριθμός moles
- R: παγκόσμια σταθερά αερίων (0,08206 atm L/moleK)
- T: θερμοκρασία (273,15 K)

Σύμφωνα με την Εξίσωση 3.2 για τις συνθήκες που εξετάζονται και τα 3 mol μεθανίου από την Εξίσωση 3.1, ο όγκος του παραγόμενου αερίου προκύπτει με αντικατάσταση των υπόλοιπων όρων ίσος με $V=67,2$ L. Για την εύρεση του απομακρυνόμενου COD απαιτείται η αντίδραση της γλυκόζης με οξυγόνο (Εξ. 3.3).



Από την Εξίσωση 3.3 η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου, επομένως και η τιμή του COD, προκύπτει ίση με 192 g ανά 1 mol γλυκόζης. Με μία απλή διαίρεση υπολογίζεται και ο όγκος παραγόμενου μεθανίου ανά g COD που απομακρύνεται και είναι ίσος με $V=67,2/192=0,35$ L **CH₄/g COD** που απομακρύνεται. Επιπλέον, έγινε αναγωγή του όγκου του παραγόμενου αερίου σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 3.2.

3.2.2 Χαρακτηριστικά συνθετικών λυμάτων

Τα συνθετικά λύματα που τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα περιείχαν συγκεντρώσεις άνθρακα, θρεπτικών και άλλων ιχνοστοιχείων και παρασκευάζονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε ένα πυκνό διάλυμα 10 L από το οποίο συγκεκριμένη ποσότητα αραιωνόταν με την προσθήκη νερού βρύσης. Επιπλέον, κατάλληλες ποσότητες αλκαλικότητας και αλατότητας προθέτονταν στο τελικό διάλυμα προς τροφοδοσία. Το πυκνό διάλυμα των 10 L είχε την ακόλουθη σύνθεση: i) Γλυκόζη ((D+)-Glucose, $C_6H_{12}O_6H_2O$), ii) Ουρία (Urea, $CO(NH_2)_2$), iii) Θεικό Αμμώνιο (Ammonium Sulfate, $(NH_4)_2SO_4$), iv) Χλωριούχο Αμμώνιο (Ammonium Chloride, NH_4Cl) και v) Δισόξινο Φωσφορικό Κάλιο (Potassium Dihydrogen Phosphate, KH_2PO_4). Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στο τελικό μίγμα της τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3**.

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις στοιχείων πυκνού διαλύματος συνθετικών λυμάτων

| Συστατικό | Χημικός τύπος | Συγκέντρωση (mg/L) |
|--------------------------------|--------------------|---------------------|
| (D+)-Glucose | $C_6H_{12}O_6H_2O$ | 2000 (σε όρους COD) |
| Urea | $CO(NH_2)_2$ | Από 50 έως 140 |
| Ammonium Sulfate | $(NH_4)_2SO_4$ | Από 50 έως 150 |
| Ammonium Chloride | NH_4Cl | Από 50 έως 120 |
| Potassium Dihydrogen Phosphate | KH_2PO_4 | Από 100 έως 160 |

Στα αστικά λύματα περιέχονται ιχνοστοιχεία τα οποία συμβάλλουν στην ανάπτυξη και τη σύνθεση των μικροοργανισμών, όπως κάλιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο κ.α. Αντίστοιχα, στην παρούσα διπλωματική, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα ιχνοστοιχεία κατά την παρασκευή των συνθετικών λυμάτων: i) Τρισθενής Χλωριούχος Σίδηρος Εξαένυδρος (Iron (III) Chloride Hexahydrate, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ii) Βορικό Οξύ (Boric Acid, H_3BO_3), iii) Θεικός Χαλκός Πενταένυδρος (Copper Sulfate Pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), iv) Τετραένυδρο Χλωριούχο Μαγγάνιο (II) (Manganese (II) Chloride Tetrahydrate, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), v) Θεικός Ψευδάργυρος Επταένυδρος (Zinc Sulfate Heptahydrate, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), vi) Διένυδρο Χλωριούχο Ασβέστιο, (Calcium Chloride Dihydrate, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και vii) Θεικό Μαγνήσιο Επταένυδρο (Magnesium Sulfate Heptahydrate, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Η καθημερινή τροφοδοσία του αντιδραστήρα περιείχε πολύ μικρές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων αυτών. Η απαιτούμενη ποσότητα ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης του αναλυτικού ζυγού. Επομένως, παρασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης σε περιέκτες (χωρητικότητας 1L), τα οποία αποθηκεύτηκαν και συντηρήθηκαν στο ψυγείο. Κατά την παρασκευή του πυκνού διαλύματος συνθετικών λυμάτων 10L γινόταν προσθήκη των ιχνοστοιχείων αυτών στις κατάλληλες ποσότητες. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στην τροφοδοσία φαίνονται στον **Πίνακας 4**.

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο διάλυμα τροφοδοσίας

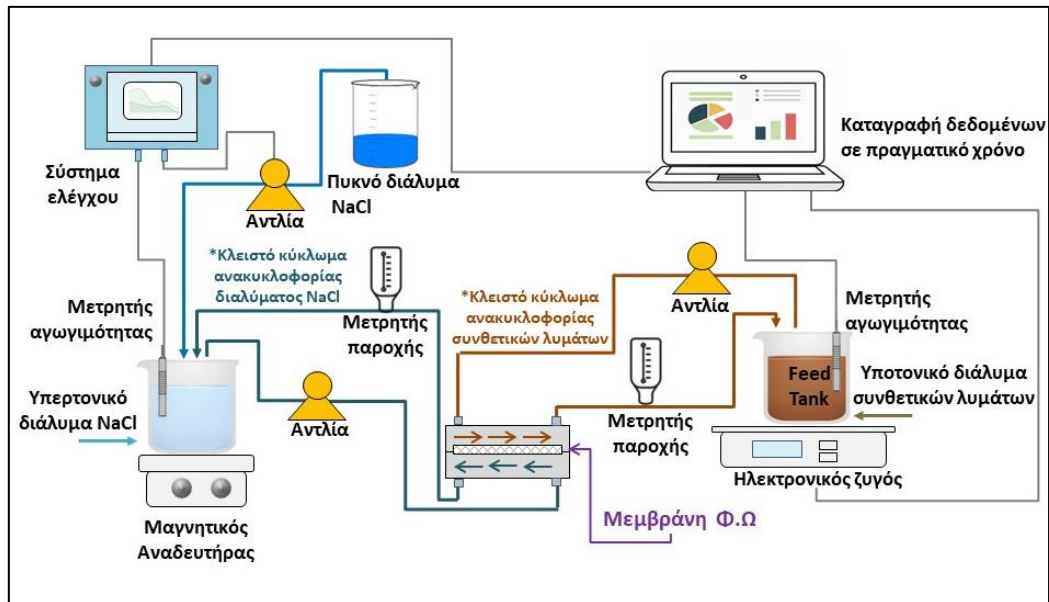
| Συστατικό | Χημικός τύπος | Συγκέντρωση (mg/L) |
|--------------------------------------|---|--------------------|
| Iron (III) Chloride Hexahydrate | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,042 |
| Boric Acid | H_3BO_3 | 0,121 |
| Copper Sulfate Pentahydrate | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0,215 |
| Manganese (II) Chloride Tetrahydrate | $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 0,0007 |
| Zinc Sulfate Heptahydrate | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,078 |
| Calcium Chloride Dihydrate | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,221 |
| Magnesium Sulfate Heptahydrate | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,043 |

3.2.3 Σύστημα προ-συμπύκνωσης των λυμάτων με Φυσική Ώσμωση

Στην ενότητα αυτή, δίνονται ορισμένες πληροφορίες σχετικά με το σύστημα Φ.Ω., το οποίο λειτουργεί στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ, αλλά και αποτελέσματα της απόδοσης του, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να προσομοιωθούν τα συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου UASB.

Στο **Σχήμα 7**, δίνεται η γενική διάταξη του συστήματος Φ.Ω. (Sterlitech, CF042SS-FO) το οποίο αποτελείται από 2 συμμετρικά κανάλια με συνολική επιφάνεια μεμβράνης ίση με 42 cm^2 . Η

μεμβράνη που χρησιμοποιείται στο σύστημα Φ.Ω. είναι τύπου τριοξικής κυτταρίνης (cellulose TriAcetate membrane –CTA, FTS H2O™). Η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης είναι κατάλληλα προσανατολισμένη, ώστε να έρχεται σε επαφή με το διάλυμα τροφοδοσίας (συνθετικά αστικά λύματα). Το σύστημα λειτουργεί με ρυθμό ροής ίσο με 1.2 L/min, ο οποίος διατηρείται σταθερός με τη χρήση δύο παροχόμετρων. Επιπρόσθετα, το σύστημα Φ.Ω. διαθέτει έναν ηλεκτρονικό ζυγό, με τη βοήθεια του οποίου καταγράφεται συνεχόμενα το βάρος των συνθετικών λυμάτων, ενώ τα στοιχεία λαμβάνονται συνεχώς διαδικτυακά. Τα δεδομένα του βάρους χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του βαθμού συμπύκνωσης των συνθετικών λυμάτων (Wastewater concentration factor, WCF) και της ροής διήθησης του νερού (water flux, J_w). Επιπλέον, το σύστημα Φ.Ω. είναι εξοπλισμένο με 2 μετρητές αγωγιμότητας, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι στο διάλυμα τροφοδοσίας και στο υπερτονικό διάλυμα. Η ωσμωτική πίεση του υπερτονικού διαλύματος παραμένει σταθερή με τη χρήση συστήματος ελέγχου (SC1000, Hach). Πιο αναλυτικά, μια περισταλτική αντλία ενεργοποιείται όταν η αγωγιμότητα του υπερτονικού διαλύματος μεταβληθεί κατά 1 mS/cm, η ρύθμιση της αγωγιμότητας επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πυκνού διαλύματος NaCl. Τέλος, τόσο το υποτονικό όσο και το υπερτονικό διάλυμα ανακυκλοφορούν συνεχώς στο κλειστό κύκλωμα με τη χρήση δύο αντλιών (Masterflex, Cole-Parmer 75211-5).



Σχήμα 7: Διάταξη συστήματος Φυσικής Ώσμωσης (Φ.Ω.)

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προ-συμπύκνωσης με τη χρήση NaCl ως υπερτονικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, δίνεται ο τρόπος υπολογισμού της ωσμωτικής πίεσης (Π), της ροής διήθησης του νερού (J_w) και του συντελεστή συμπύκνωσης των

συνθετικών λυμάτων (WCF), ενώ τα αποτελέσματα του κύκλου συμπύκνωσης που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να προσομοιωθεί η έξοδος του συστήματος Φ.Ω. παρουσιάζονται στον **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε..**

Ωσμωτική Πίεση (Π)

$$\Pi = i * M * R * T \text{ (bar)} \quad (\text{Εξ. 3.4})$$

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)

$$j_w = \frac{V_o - V_i}{A_m * \Delta t} \quad (\text{Εξ. 3.5})$$

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 Δt=i min (L)

A_m: η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης = 42 cm²

Δt=χρονική διάρκεια (h)

Συντελεστής συμπύκνωσης (WCF)

$$WCF = \frac{V_o}{V_i} \quad (\text{Εξ. 3.6})$$

Όπου,

WCF: συντελεστής συμπύκνωσης

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

V_i: όγκος του διαλύματος των συνθετικών λυμάτων για Δt=i min (L)

Πίνακας 5: 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) και της συγκέντρωσης NaCl (g/L) των συμπυκνωμένων 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 | 3 | 150±2,6 | - | 740±31,6 | - | 4,4 ± 0,6 |
| 12 | | | 13,6±0,4 | 1960±56,7 | 2,2 -3,3 | |

Τα αποτελέσματα του

Πίνακας 5, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαμορφωθεί η σύσταση των συμπυκνωμένων λυμάτων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB.

3.2.4 Περιγραφή λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB

Καθημερινά ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με τα συμπυκνωμένα συνθετικά λύματα η σύσταση των οποίων παρουσιάστηκε παραπάνω. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο μίγμα προς τροφοδοσία γινόταν προσθήκη αλκαλικότητας με σκοπό τη ρύθμιση του pH καθώς και ποσότητας NaCl. Στο μίγμα τροφοδοσίας αλλά και στο επεξεργασμένο υγρό της εξόδου του αντιδραστήρα γίνονταν 2 φορές την εβδομάδα μετρήσεις του ολικού και διαλυτού COD, τωνθειικών (SO_4^{2-}), της μερικής (PA), ενδιάμεσης (IA) και ολικής αλκαλικότητας (TA), του pH καθώς και των χλωριόντων (Cl^-). Μία φορά την εβδομάδα πραγματοποιούνταν μετρήσεις αμμωνιακού αζώτου (NH_4-N) και ορθοφωσφορικών (PO_4-P) και για τα δύο δείγματα. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, προσδιορίζονταν τα ολικά (Total solids, TS) και πτητικά στερεά (Volatile solids, VS) της ιλύος ενώ κατά περιόδους γίνοντουσαν μετρήσεις για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των VFAs και του νατρίου (Na^+).

3.2.5 Φάσεις λειτουργίας συστήματος

Η λειτουργία του συστήματος και επομένως η διάρκεια του πειραματικού σκέλους της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν 324 ημέρες. Η λειτουργία χωρίστηκε σε πέντε διαφορετικές φάσεις κατά τις οποίες εξετάστηκαν διαφορετικές οργανικές φορτίσεις στο αναερόβιο σύστημα UASB. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται πιο αναλυτικά οι λειτουργικές συνθήκες που επικράτησαν σε κάθε φάση.

1^η φάση λειτουργίας

Η 1^η φάση λειτουργίας του συστήματος είχε διάρκεια 81 ημέρες. Σε αυτό το στάδιο εφαρμόστηκε η μικρότερη οργανική φόρτιση που εξετάστηκε στο σύστημα με OLR ίσο με 1,2 g COD/L-d. Επιπλέον, η λειτουργία σε αυτή τη φάση έγινε με χρόνο παραμονής HRT=40h και συντελεστή εσωτερικής ανακυκλοφορίας 15Q, προκειμένου η V_{up} να είναι ίση με 0,34 m/h. Η συγκέντρωση του NaCl ήταν ίση με 3,3 g/L στην τροφοδοσία του συστήματος, προκειμένου να προσομοιώνεται η αντίστοιχη συμπυκνωμένη έξοδος του συστήματος Φ.Ω. που παρουσιάστηκε παραπάνω. Το pH στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα είχε μία μέση τιμή της τάξεως του 7,6 και η αντίστοιχη τιμή εντός του αντιδραστήρα διατηρήθηκε στο 7. Η μέση θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της 1^{ης} φάσης ήταν 20,5 °C.

2^η φάση λειτουργίας

Στη 2^η φάση λειτουργίας αυξήθηκε το OLR του συστήματος στο 1,5 g COD/L-d. Για τη ρύθμιση της οργανικής φόρτισης στην προαναφερθείσα τιμή η παροχή εισόδου του συστήματος αυξήθηκε ενώ μειώθηκε ο HRT σε 32h. Ο συντελεστής εσωτερικής ανακυκλοφορίας μειώθηκε σε 14Q, αντίστοιχα η τιμή της V_{up} ήταν ίση με 0,4 m/h, ενώ η συγκέντρωση του NaCl στο διάλυμα τροφοδοσίας παρέμεινε ίδια με την προηγούμενη φάση και ίση με 3,3 g/L. Τέλος, η μέση θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν ίδια με εκείνη της πρώτης φάσης (T=20,5°C) και το pH διατηρήθηκε στα ίδια επίπεδα με μία μέση τιμή 6,9. Στόχος της 2^{ης} φάσης ήταν η διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος υπό την εφαρμογή υψηλότερης οργανικής φόρτισης.

3^η φάση λειτουργίας

Η 3^η φάση λειτουργίας είχε διάρκεια 46 ημέρες και είχε ως στόχο τη διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος υπό την εφαρμογή ακόμη υψηλότερου OLR ίσου με 2 g COD/L-d. Η V_{up} παρέμεινε ίδια με τη δεύτερη φάση (0,4 m/h), ενώ ο HRT μειώθηκε στις 24 h. Αντίστοιχα, προκειμένου να παραμείνει σταθερή η V_{up} του συστήματος, η εσωτερική ανακυκλοφορία ρυθμίστηκε στα 10Q. Η μέση τιμή του pH εντός του αντιδραστήρα παρουσίασε μείωση σε σχέση με τις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας και έφτασε στο 6,7, ενώ η αντίστοιχη τιμή της μέσης θερμοκρασίας ήταν ίση με 20,1°C.

4^η φάση λειτουργίας

Η 4^η φάση ήταν η μικρότερη με διάρκεια 44 ημερών. Το σύστημα λειτουργούσε με μικρότερο OLR ίσο με 1,8 g COD/L-d. Επιπλέον, ο HRT αυξήθηκε στις 28h ενώ και ο συντελεστής εσωτερικής ανακυκλοφορίας ανέβηκε στο 12Q. Με τη ρύθμιση του IR διατηρήθηκε ίδια τιμή στην V_{up} με την προηγούμενη φάση (0,4 m/h). Η μέση τιμή του pH

εμφάνισε μικρή αύξηση και έφτασε την τιμή 6,9. Ωστόσο, η μέση τιμή της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα μειώθηκε στους 18,9°C, καθώς η θερμοκρασία του περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια λειτουργίας αυτής της φάσης ήταν χαμηλή και ήταν δύσκολο να διατηρηθεί σταθερή και ίση με 20 °C εντός του χώρου πιλοτικών δοκιμών του ΕΥΤ.

5^η φάση λειτουργίας

Στην 5^η φάση λειτουργίας που είχε διάρκεια 66 ημέρες, το OLR μειώθηκε και πάλι στο 1,5 g COD/L-d, ενώ ο HRT αυξήθηκε αντίστοιχα στις 32h. Η V_{up} διατηρήθηκε σταθερή και ο συντελεστής ανακυκλοφορίας ρυθμίστηκε στα 14Q. Η τιμή του pH εντός του αντιδραστήρα εμφάνισε μία μέση τιμή 7,1 και η αντίστοιχη τιμή της μέσης θερμοκρασίας ήταν ίση με 19,7 °C.

3.3 Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων

3.3.1 Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού COD

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) εκφράζει την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση όλων των οργανικών και ανόργανων χημικών ενώσεων που περιέχονται σε ένα διάλυμα. Σε ποσότητες COD εκφράζεται η περιεκτικότητα των αποβλήτων ή λυμάτων σε οργανική και ανόργανη ύλη και αντίστοιχα προκύπτει η κατηγοριοποίησή τους σε «ισχυρά» και «αραιωμένα». Η μέθοδος μέτρησης του COD βασίζεται στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O , NH_4^{+1} , PO_4^{-3} , SO_4^{-3} και του διχρωμικού ανιόντος (Cr^{+6}) σε χρωμικό (Cr^{+3}). Η διεργασία απαιτεί όξινες συνθήκες οι οποίες επιτυγχάνονται με προσθήκη 50% H_2SO_4 , παρουσία καταλύτη Ag_2SO_4 . Στη συνέχεια απαιτείται χώνευση του δείγματος σε θερμοκρασία 150 °C για 2 ώρες.

Για τη μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω:

- Έτοιμα αντιδραστήρια COD της εταιρείας HACH με εύρος μέτρησης 15-150 mg/L και 150-1000 mg/L
- Πιπέτα ακριβείας
- 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 0,45 μm (για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD).

Για τη μέτρηση του ολικού COD μετά από καλή ανάμιξη στο δείγμα για την ομοιογενή συγκέντρωσή του σε όλο τον όγκο του, δείγμα όγκου 2 mL προστίθεται στο φιαλίδιο του

αντιδραστηρίου. Ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση δύναται να απαιτείται πρότερη αραιώση του δείγματος ώστε η απορρόφηση που θα μετρήσει το φασματοφωτόμετρο να μην είναι εκτός των ορίων της καμπύλης που ορίζει το εκάστοτε φιαλίδιο. Για τη μέτρηση διαλυτού COD ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι το δείγμα είναι διηθημένο. Μετά την προσθήκη των δειγμάτων στα φιαλίδια, απαιτείται καλή ανακίνησή τους με προσοχή λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που πραγματοποιείται και την εκπομπή έντονης θερμότητας στα τοιχώματα του φιαλιδίου. Έπειτα, τοποθετούνται στη συσκευή χώνευσης για 2 ώρες στους 150 °C. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της χώνευσης είναι σημαντικό τα φιαλίδια να επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο το οποίο αποδίδει απευθείας τις τιμές συγκέντρωσης COD κάθε δείγματος. Κάθε φιαλίδιο φέρει συγκεκριμένο barcode για την επιλογή κάθε φορά του κατάλληλου μήκους κύματος από τη συσκευή. Η τελική συγκέντρωση προκύπτει με τον πολλαπλασιασμό του συντελεστή αραιώσης εφόσον αυτή έχει προηγηθεί.

3.3.2 Προσδιορισμός ολικών (Total Solids) και ολικών πτητικών στερεών (Volatile Solids)

Για τον προσδιορισμό των ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος APHA 2540 D & E του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Η μέθοδος περιλαμβάνει διαδικασίες διύλισης, εξάτμισης, καύσης και ζύγισης. Για τη μέτρηση των TS και VS χρησιμοποιήθηκαν:

- Ογκομετρικός κύλινδρος χωρητικότητας 50 mL
- Κάψες χωρητικότητας 100 mL
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- Φούρνοι 103°C και 550°C
- Ξηραντήρας

Για τη μέτρηση των TS αρχικά ζυγίζεται προξηραμένη κάψα χωρητικότητας 100 mL στον αναλυτικό ζυγό ακριβείας. Μετά την καταγραφή της τιμής του ξηρού βάρους της κάψας σε αυτή γίνεται προσθήκη ογκομετρημένου δείγματος. Στη συνέχεια, η κάψα τοποθετείται στον φούρνο των 103 °C για διάστημα 24 ωρών με σκοπό την εξάτμιση του νερού που περιέχεται στο δείγμα. Μετά το πέρας των 24 ωρών η κάψα μεταφέρεται εντός του ξηραντήρα μέχρι να κρυώσει. Τέλος, η κάψα ζυγίζεται εκ νέου και η συγκέντρωση των TS υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.7.

$$TS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(M_2 - M_1)(g)}{V(mL)} * 10^6 \quad (\text{Εξ. 3.7})$$

Όπου,

M_1 : η μάζα της κάψας (g)

M_2 : η μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 103 °C (g)

V: ο όγκος του δείγματος (mL)

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των VS η διαδικασία συνεχίζεται με την τοποθέτηση της κάψας που περιέχει το ξηρό δείγμα στον φούρνο των 550 °C για διάστημα 20 λεπτών. Έπειτα, η κάψα τοποθετείται στον ξηραντήρα μέχρι να κρυώσει και μετά ζυγίζεται στον αναλυτικό ζυγό ακριβείας. Η συγκέντρωση των VS υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.8.

$$VS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(M_2 - M_3)}{V} * 10^6 \quad (\text{Εξ. 3.8})$$

Όπου,

M_2 : η μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 103 °C (g)

M_3 : η μάζα της κάψας μετά τον φούρνο των 550 °C (g)

V: ο όγκος του δείγματος (mL)

3.3.3 Προσδιορισμός θερμοκρασίας και pH

Η μέτρηση της θερμοκρασίας και του pH πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του φορητού μετρητή pH τύπου 315i της εταιρείας WTW. Ο μετρητής αυτός περιέχει ηλεκτρόδιο το οποίο πρέπει να βρίσκεται πλήρως βυθισμένο μέσα σε δείγμα που αναμειγνύεται σε χαμηλό ρυθμό. Μετά τη βύθιση, το ηλεκτρόδιο πρέπει να παραμείνει σταθερό εντός του δείγματος με σκοπό τη σταθεροποίηση των τιμών της θερμοκρασίας και του pH στην οθόνη του οργάνου. Μόλις οι τιμές σταθεροποιηθούν γίνεται και η καταγραφή τους.

3.3.4 Προσδιορισμός αλκαλικότητας

Για τη μέτρηση της αλκαλικότητας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 2320 B 'Titration Method' του "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1999".

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αλκαλικότητα εκφράζει την ικανότητα ενός μέσου να αντιστέκεται στις μεταβολές του pH και υπολογίζεται συνήθως σε συγκεντρώσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής περιέχει την τιτλοδότηση των δειγμάτων σε δύο στάδια για τη μέτρηση της μερικής και ολικής αλκαλικότητας.

Για τη μέτρηση της αλκαλικότητας χρησιμοποιήθηκαν:

- Όργανο μέτρησης pH τύπου 315i της εταιρείας WTW
- Προχοΐδα με κλίμακα
- Ογκομετρικός κύλινδρος 50 mL
- Ηλεκτρικός αναδευτήρας
- Ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 50 mL
- Διάλυμα θειικού οξέος 0,05 N

Στο πρώτο στάδιο μέτρησης της μερικής αλκαλικότητας (PA) εφόσον στο δείγμα όγκου 20 mL επιβληθεί χαλαρή ανάμιξη και βυθιστεί εντός του το ηλεκτρόδιο του οργάνου, με σταδιακή προσθήκη θειικού οξέος (H_2SO_4) 0,05 N πρέπει η τιμή του pH να φτάσει στο 5,7. Η προσθήκη του οξέος πρέπει να γίνεται με αρκετά χαμηλό ρυθμό ώστε να μην υπάρξει απότομη ταπείνωση του pH. Η ποσότητα του οξέος που χρησιμοποιήθηκε για τη μείωση του pH μέχρι το 5,7 εκφράζει την αλκαλικότητα που οφείλεται στην ύπαρξη όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO_3^-) εντός του δείγματος.

Στο δεύτερο στάδιο συνεχίζεται η σταδιακή προσθήκη του ίδιου οξέος μέχρι η τιμή στο όργανο μέτρησης να φτάσει στο 4,3. Η ποσότητα του οξέος μέχρι το pH να φτάσει σε αυτή την τιμή από την αρχική τιμή του δείγματος εκφράζει την ολική αλκαλικότητα (TA) και συμπεριλαμβάνει τη PA αλλά και το μέρος που καταναλώνεται λόγω των VFAs. Η διαφορά μεταξύ των δύο τιμών μας δίνει την ενδιάμεση αλκαλικότητα (IA) και είναι το ποσοστό της αλκαλικότητας που οφείλεται μόνο στην ύπαρξη των VFAs.

Η διαδικασία της τιτλοδότησης ξεκινά με την καταγραφή του αρχικού όγκου του οξέος στην προχοΐδα και τη σταδιακή μείωσή του μέχρι να εμφανιστούν οι αντίστοιχες τιμές του pH για κάθε στάδιο της μέτρησης. Στο τέλος κάθε σταδίου γίνεται εκ νέου καταγραφή για τον υπολογισμό της αλκαλικότητας. Η αλκαλικότητα κάθε σταδίου υπολογίζεται από τις Εξισώσεις 3.9 και 3.10.

$$\text{Μερική αλκαλικότητα (mgCaCO}_3\text{/L)} = \frac{V_{\text{αρχικό}} - V_{5,7}}{V_{\Delta}} * N * 50000 \quad (\text{Εξ. 3.9})$$

$$\text{Ολική αλκαλικότητα (mgCaCO}_3\text{/L)} = \frac{V_{\text{αρχικό}} - V_{4,3}}{V_{\Delta}} * N * 50000 \quad (\text{Εξ. 3.10})$$

Όπου:

- $V_{\text{αρχικό}}$: ο αρχικός όγκος του οξέος
- $V_{5,7}$: ο όγκος του οξέος όταν το pH είναι ίσο με 5,7

- $V_{4,5}$: ο όγκος του οξέος όταν το pH είναι ίσο με 4,5
- N: η κανονικότητα του διαλύματος θειικού οξέος
- V_{Δ} : ο όγκος του δείγματος

3.3.5 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Το άζωτο και η επαρκής απομάκρυνσή του από τα λύματα αποτελεί σημαντικό παράγοντα μίας επιτυχημένης επεξεργασίας αστικών λυμάτων καθώς η παρουσία του στον τελικό αποδέκτη μπορεί να οδηγήσει στο φαινόμενο του ευτροφισμού. Το άζωτο υπάρχει σε συγκεντρώσεις στα αστικά λύματα με τη μορφή οργανικού και αμμωνιακού αζώτου λόγω των ανθρώπινων εκκρίσεων και δραστηριοτήτων. Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Nessler η οποία έχει ως κύριο μέρος της την απόσταξη του δείγματος και την παγίδευση του αζώτου σε διάλυμα βορικού οξέος.

Για τις μετρήσεις χρειάστηκαν:

- Συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BUCHI 324
- Φιάλες απόσταξης χωρητικότητας 300 mL
- Πιπέτα ακριβείας
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800
- Ογκομετρικοί κύλινδροι και κωνικές φιάλες χωρητικότητας 250 mL
- Πορσελάνινη κάψα
- Ογκομετρικές φιάλες χωρητικότητας 50 mL

Για τη διαδικασία της απόσταξης χρειάστηκαν τα παρακάτω χημικά:

- Διάλυμα βορικού οξέος (H_3BO_3) 20 g/L
- Διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 6 N
- Αντιδραστήριο Nessler

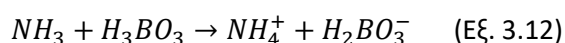
Στη φιάλη απόσταξης γίνεται προσθήκη όγκου διηθημένου δείγματος 5-50 mL. Ταυτόχρονα, σε κωνική φιάλη χωρητικότητας 250 mL τοποθετούνται 10 mL διαλύματος βορικού οξέος συγκέντρωσης 20 g/L. Γίνεται άνοιγμα της συσκευής και της παροχής του νερού βρύσης και πραγματοποιείται ένας κύκλος απόσταξης χρησιμοποιώντας ως δείγμα απιονισμένο νερό για καθαρισμό της συσκευής από υπολείμματα προηγούμενων χρήσεων. Προτού τοποθετηθεί το πρώτο δείγμα στη συσκευή, προστίθενται σε αυτό 4-5 σταγόνες καυστικού νατρίου (NaOH) 6 N με σκοπό τη διατήρηση αλκαλικών συνθηκών στο δείγμα. Εφόσον τοποθετηθεί η φιάλη του δείγματος στη συσκευή, στην έξοδο της απόσταξης τοποθετείται η κωνική φιάλη 250 mL που περιέχει το βορικό οξύ. Είναι σημαντικό η απόληξη

της εξόδου της συσκευής να είναι πλήρως βυθισμένη εντός του βορικού οξέος ώστε να μην υπάρχει διαφυγή αέριας αμμωνίας στο περιβάλλον. Ουσιαστικά, η μέθοδος βασίζεται στη μεταφορά της αμμωνίας στην αέρια φάση και στην εκ νέου υγροποίηση και παγίδευσή της στο διάλυμα του βορικού οξέος.

Η συσκευή χρησιμοποιεί θερμότητα στη μορφή υδρατμών υπό αλκαλικές συνθήκες για τη μεταφορά της αμμωνίας από την υγρή στην αέρια φάση όπως φαίνεται στην Εξίσωση 3.11.



Στην έξοδο της συσκευής το αμμωνιακό άζωτο στην αέρια μορφή συναντά το βορικό οξύ με το οποίο αντιδρά και οδηγείται εκ νέου στην υγρή φάση με τη μορφή του αμμωνίου.



Η απόσταξη συνεχίζεται μέχρι περίπου τα 150 mL όπου και γίνεται η πρώτη δοκιμή με το αντιδραστήριο Nessler. Σε καθαρή πορσελάνινη κάψα γίνεται απόσταξη 2-3 σταγόνων και σε αυτές γίνεται προσθήκη μικρής ποσότητας του αντιδραστηρίου (1-2 σταγόνες). Μετά από ανάμιξη απαιτείται παρακολούθηση του δείγματος ώστε να διαπιστωθεί εάν υπάρχει εμφάνιση κίτρινου χρώματος. Κάτι τέτοιο θα συμβεί εφόσον στο δείγμα υπάρχει ακόμα αμμωνιακό άζωτο. Εφόσον το χρώμα του δείγματος μεταβληθεί, συνεχίζεται η απόσταξη για ακόμη 20-30 mL όταν και ξαναγίνεται ο έλεγχος. Η διαδικασία απόσταξης σταματάει όταν δεν παρατηρείται χρωματισμός του δείγματος με την προσθήκη του αντιδραστηρίου. Τότε η κωνική φιάλη αφαιρείται από τη συσκευή και γίνεται μετάγγιση όγκου 50 mL του απεσταγμένου δείγματος σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 50 mL. Σε αυτή γίνεται προσθήκη 2 mL αντιδραστηρίου Nessler και μετά από αναμονή 10 λεπτών μέρος του δείγματος τοποθετείται εντός κυψελίδας χωρητικότητας 10 mL στο φασματοφωτόμετρο με μήκος κύματος $\lambda = 425 \text{ nm}$. Για έλεγχο της συσκευής και του νερού που χρησιμοποιεί, είναι καλό να γίνεται απόσταξη ενός δείγματος «blank» με το νερό απόσταξης και ενός δείγματος «standard» με δείγμα γνωστής συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου. Με αυτό τον τρόπο επαληθεύεται η μη ύπαρξη αμμωνιακού αζώτου στο νερό καθώς και η σωστή ρύθμιση της συσκευής απόσταξης.

Μετά τη μέτρηση της απορρόφησης από το φασματοφωτόμετρο απαιτούνται υπολογισμοί για την τελική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου. Αρχικά, πρέπει η τιμή της απορρόφησης να βρίσκεται εντός των ορίων της καμπύλης βαθμονόμησης που χρησιμοποιεί το όργανο. Η αρχική συγκέντρωση υπολογίζεται μέσω της Εξίσωσης 3.13.

$$\text{NH}_4 - N_{\alpha\rho\chi\iota\kappa\eta} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \alpha * \text{Abs}_{\delta\epsilon\iota\gamma\mu\alpha\tau\omicron\varsigma} + \beta \quad (\text{Εξ. 3.13})$$

Όπου,

- $Abs_{\text{δείγματος}}$: η απορρόφηση που μέτρησε το όργανο
- α, β : οι συντελεστές της καμπύλης βαθμονόμησης του οργάνου.

Η τελική συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 3.14.

$$NH_4 - N_{\text{τελική}} \left(\frac{mg}{L} \right) = NH_4 - N_{\text{αρχική}} * \sigma_{\alpha\rho.} * \frac{V_{\text{Απ.}}}{V_{\Delta}} \quad (\text{Εξ. 3.14})$$

Όπου,

- $\sigma_{\alpha\rho.}$: ο συντελεστής αραίωσης αν υπάρχει
- $V_{\text{Απ.}}$: ο όγκος απόσταξης του δείγματος
- V_{Δ} : ο όγκος του δείγματος.

3.3.6 Προσδιορισμός φωσφόρου με τη μορφή ορθοφωσφορικών (PO_4^{3-P})

Ο φώσφορος, όπως και το άζωτο, εντοπίζεται στα αστικά λύματα σε συγκεντρώσεις που εφόσον ο αποδέκτης έχει χαρακτηριστεί ευαίσθητος, δημιουργούν το φαινόμενο του ευτροφισμού. Ο φώσφορος στα αστικά λύματα εντοπίζεται είτε σε ανόργανες ενώσεις όπως ορθοφωσφορικές ρίζες ($PO_4^{-3}, HPO_4^{-2}, H_2PO_4^{-}$) και πολυφωσφορικές αλυσίδες που αποτελούν συνήθως το 90-100% του διαλυτού φωσφόρου στα λύματα, είτε δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ύλες όπως νουκλεοτίδια (γενετικό υλικό οργανισμών) και ορισμένα φωσφορούχα λιπίδια τα φωσφατίδια που αποτελούν συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών.

Οι μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις ορθοφωσφορικών έγιναν με βάση την πρότυπη μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid του “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012”. Για τη συγκεκριμένη μέθοδο απαιτείται πρώτα η μετατροπή όλων των μορφών φωσφόρου σε ορθοφωσφορικά (PO_4^{-3-P}). Για τον λόγο αυτό, ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου που περιλαμβάνει και τις τρεις μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και οργανικό φωσφόρο) γίνεται σε δύο στάδια: α) στάδιο χώνευσης του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών με στόχο τη μετατροπή τους σε ορθοφωσφορικές ρίζες και β) προσδιορισμός του συνόλου του φωσφόρου ως ορθοφωσφορικά (PO_4-P). Στα πλαίσια της διπλωματικής πραγματοποιήθηκε μέτρηση φωσφόρου μόνο στη διαλυτή μορφή των ορθοφωσφορικών εφόσον τα δείγματα ήταν διηθημένα. Με αυτό τον τρόπο, το στάδιο της χώνευσης που απαιτείται για τη μέτρηση του ολικού φωσφόρου παραλείφθηκε.

Για τη μέτρηση των ορθοφωσφορικών και με βάση τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος, απαιτείται η δημιουργία ενός διαλύματος «mix» το οποίο περιέχει:

- Ammonium molybdate
- Potassium antimonyl ttrate
- Θεϊκό οξύ 5 N
- Ασκορβικό οξύ

Τα παραπάνω αντιδρούν σε όξινες συνθήκες και δημιουργούν μία σύμπλοκη ένωση που ονομάζεται ammonium phospho-molybdate. Λόγω της παρουσίας του ασκορβικού οξέος, το μολυβδαίνιο της παραπάνω ένωσης ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο και δίνει στο δείγμα μία μπλε απόχρωση ανάλογη της ποσότητας φωσφόρου που περιέχει σε συγκεντρώσεις 0,1-1 mg/L. Για τον λόγο αυτό, θα πρέπει οι αραιώσεις των δειγμάτων να είναι τέτοιες ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι εντός του εύρους. Το τελικό δείγμα είναι 50 mL και σε αυτό γίνεται προσθήκη 8 mL του αντιδραστήριου «mix». Μετά από 10 λεπτά γίνεται μέτρηση της απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο με μήκος κύματος $\lambda=890$ nm και η τελική συγκέντρωση προκύπτει από την Εξίσωση 3.15.

$$PO_4^{3-} - P \left(\frac{mg}{L} \right) = (\alpha * Abs + \beta) * \sigma_{αρ}. \quad (\text{Εξ. 3.15})$$

Όπου,

- Abs: η τιμή απορρόφησης του δείγματος για $\lambda=890$ nm
- α, β : οι συντελεστές της καμπύλης βαθμονόμησης
- $\sigma_{αρ}$: ο συνολικός συντελεστής αραιώσης

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 και συγκεκριμένα του οργάνου Autosystem XL Perkin Elmer (Gas Chromatography, GC) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID).

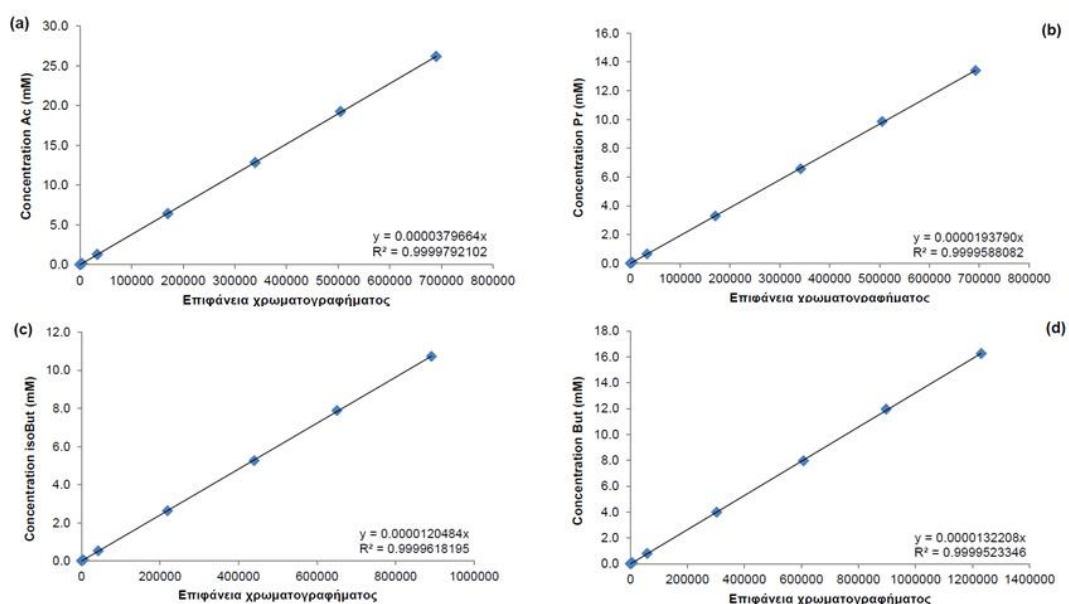
Η μέτρηση των VFAs αφορούσε μόνο τα δείγματα του επεξεργασμένου υγρού του αντιδραστήρα τα οποία ήταν δύο φορές διηθημένα από μεμβράνη της Whatman με διάμετρο πόρων τα 0,45 μm και φυλάσσονταν στην κατάψυξη με θερμοκρασία -20°C ώστε να μην αλλοιωθούν. Πριν την εκκίνηση του οργάνου, τα δείγματα αποψύχονται και στη συνέχεια προστίθεται διάλυμα υδροχλωρίου (HCl 2N) συγκέντρωσης 2% v/v.

Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικά φιαλίδια, τα οποία με τη σειρά τους τοποθετούνται στον αυτόματο δειγματολήπτη (Autosampler XL PerkinElmer), ο οποίος λαμβάνει 0,5 ml σε

κάθε έγχυση. 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. Στη συνέχεια, δίνονται στον **Πίνακα 6** οι τυπικοί χρόνοι έκλουσης και οι ποσότητες των πρότυπων διαλυμάτων. Επίσης, στο **Σχήμα 8** παρουσιάζονται ενδεικτικά πρότυπες καμπύλες βάσει των οποίων γίνεται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εκάστοτε πτητικού οξέος.

Πίνακας 6: 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 8: Ενδεικτικές πρότυπες καμπύλες α) Οξικό οξύ, β) Προπιονικό οξύ, γ) Ισοβουτυρικό οξύ και δ) Βουτυρικό οξύ.

3.3.8 Προσδιορισμός χλωριόντων (Cl⁻)

Για την εύρεση της συγκέντρωσης των χλωριόντων (Cl⁻) στα δείγματα της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκαν:

- Αντιδραστήρια χλωριόντων της εταιρείας HACH (LCK 311) με εύρος ανίχνευσης από 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

Σύμφωνα με τη μέθοδο Iron(III)-Thiocyanate της HACH, διηθημένο δείγμα κατάλληλου όγκου εισάγεται εντός του φιαλιδίου. Σε περίπτωση που η συγκέντρωση των Cl⁻ αναμένεται να κυμανθεί μεταξύ 1.0 και 70 mg/L τότε εισάγεται 1.0 mL δείγματος, ενώ αν αναμένεται συγκέντρωση μεταξύ του εύρος 70 - 1000 mg/L, τότε ο όγκος του δείγματος που εισάγεται είναι ίσος με 0.1 mL. Αν η συγκέντρωση των χλωριόντων δεν βρίσκεται μεταξύ των ορίων ανίχνευσης που προαναφέρθηκαν, πραγματοποιείται κατάλληλη αραιώση με χρήση απιονισμένου νερού.

Μετά την εισαγωγή του δείγματος, το φιαλίδιο ανακινείται με σκοπό την ανάμιξη του διαλύματος των αντιδραστηρίων που περιέχει και του προστιθέμενου δείγματος και αφήνεται σε συνθήκες ηρεμίας για 3 λεπτά. Στη συνέχεια, τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο φιαλίδιο με τυφλό δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε κάθε συσκευασία αντιδραστηρίων για τον προσδιορισμό των Cl⁻ και επιλέγεται η κατάλληλη καμπύλη. Τέλος, το φιαλίδιο τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο και στη συνέχεια προσδιορίζεται η συγκέντρωση των χλωριόντων (Cl⁻) σε mg/L του δείγματος.

3.3.9 Προσδιορισμός θειικών (SO₄²⁻)

Για τον προσδιορισμό των θειικών ιόντων (SO₄²⁻) χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

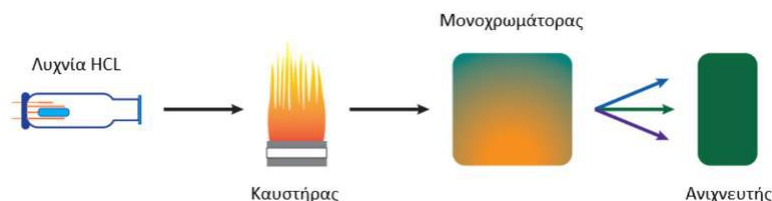
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας HACH
- Κυψελίδα 10 mL
- Συσκευή διήθησης
- Μembrάνες Whatman με μέγεθος πόρων 0.45 μm
- Αντιδραστήριο σε μορφή σκόνης (SulfaVer 4)

Σύμφωνα με τη μέθοδο SulfaVer[®] 4 turbidimetric της εταιρείας HACH αρχικά θα επιλέγεται στο φασματοφωτόμετρο το πρόγραμμα με αριθμό 680 Sulfate. Στη συνέχεια, τοποθετείται διηθημένο δείγμα όγκου ίσου με 10 mL εντός της κυψελίδας, το οποίο χρησιμοποιείται ως τυφλό δείγμα για το μηδενισμό. Μετά τον μηδενισμό, τοποθετείται αντιδραστήριο σε μορφή σκόνης (SulfaVer 4) εντός της κυψελίδας και το δείγμα ανακινείται και αφήνεται σε συνθήκες ηρεμίας για 5 λεπτά. Τέλος, μετά το πέρας του προαναφερθέντος χρόνου, η κυψελίδα εισάγεται στο φασματοφωτόμετρο, το οποίο αποδίδει τη συγκέντρωση των θειικών ιόντων (SO₄²⁻) σε mg/L.

3.3.10 Προσδιορισμός νατρίου (Na^+)

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των ιόντων Na^+ χρησιμοποιείται η μέθοδος της φλογοφασματοφωτομετρίας. 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 στη 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), μονοχρωμάτορα και ανιχνευτή/ ενισχυτή. Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε φλόγα ακετυλενίου/αέρα.

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) παρουσία 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 στον ανιχνευτή που μετρά την ένταση της ακτινοβολίας. Η απορρόφηση που μετράται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί τον νόμο του Lambert-Beer. Για την ποσοτικοποίηση των στοιχείων στα δείγματα πραγματοποιείται αρχικά μέτρηση απορροφήσεων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης και δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης.



Σχήμα 9: Μέθοδος προσδιορισμού Na^+

3.3.11 Πειράματα BMP

Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Η επίδραση της αναερόβιας διεργασίας υπό την επίτευξη διαφορετικών βαθμών συμπύκνωσης των συνθετικών αστικών λυμάτων, αλλά και υπό την παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων $\text{NH}_4\text{-N}$ στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω., διερευνήθηκε με τη χρήση του συστήματος BMP της εταιρείας CJC labs. Το σύστημα διαθέτει 16 αναερόβιους αντιδραστήρες (συνολικού όγκου 1 L), στην κεφαλή των οποίων υπάρχει τοποθετημένο ένα ρυθμιζόμενο σύστημα ανάδευσης και βρίσκονται βυθισμένοι σε υδατόλουτρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες συνδέονται με σφραγισμένες φιάλες στις οποίες διοχετεύεται το παραγόμενο αέριο. Κάθε φιάλη διαθέτει 100 mL διαλύματος 2-3 M NaOH, προκειμένου να κατακρημνιστεί το περιεχόμενο CO_2 και H_2S από το παραγόμενο αέριο. Έπειτα, το παραγόμενο μεθάνιο από κάθε αναερόβιο αντιδραστήρα οδηγείται σε ξεχωριστές συσκευές μέτρησης. Οι συσκευές μέτρησής του αποτελούνται από 2 κυψελίδες όγκου 6 mL και είναι πληρωμένες με απιονισμένο νερό. Η μέτρηση του όγκου του παραγόμενου αερίου πραγματοποιείται σε διακριτά στάδια, καθώς όταν μια κυψελίδα πληρωθεί προκαλείται μια απότομη ανατροπή και αρχίζει η πλήρωση της δεύτερης, καταγράφοντας 6 ml σε κάθε αλλαγή. Τα δεδομένα του όγκου του αερίου και της επικρατούσας θερμοκρασίας καταγράφονται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, ενώ στέλνονται αυτόματα στο σύστημα λήψης δεδομένων (Data Acquisition System, DAS) της συσκευής. Στο **Σχήμα 10** παρουσιάζεται η γενική διάταξη της συσκευής BMP που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.



Σχήμα 10: Συσκευή BMP

Περιγραφή πειραμάτων

1) Διερεύνηση της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων $\text{NH}_4\text{-N}$ στην αναερόβια επεξεργασία

Σύμφωνα με την μεθοδολογία που προτείνεται από τον κατασκευαστή της συσκευής, εφαρμόστηκε ένας λόγος βιομάζας προς υπόστρωμα (inoculum:substrate I:S) ίσος με 2:1 για όλα τα δείγματα του παρόντος πειράματος. Πιο αναλυτικά, 500 mL αναερόβιας χωνεμένης ιλύος από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας και 250 mL υποστρώματος γλυκόζης ($\text{COD}_{\text{ΔΙΑΛ.}} = 2 \text{ g/L}$) εφαρμόστηκαν στους αναερόβιους αντιδραστήρες συνολικού όγκου 1 L. Όπως προτείνεται από το πρωτόκολλο των Angelidaki et al. (2009), η ιλύς ομογενοποιήθηκε χρησιμοποιώντας κατάλληλο εργαστηριακό εξοπλισμό πριν την έναρξη του πειράματος. Οι συγκεντρώσεις των $\text{NH}_4\text{-N}$ που επιλέχθηκαν να διερευνηθούν ήταν ίσες με 0, 150, 500 και 1500 mg/L. Για λόγους σύγκρισης και προκειμένου να μπορεί να διερευνηθεί η επίδραση της παρουσίας αμμωνιακού αζώτου στην αναερόβια διεργασία χρησιμοποιήθηκε δείγμα που περιείχε μόνο γλυκόζη και μηδενική συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}$. Κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, ενώ χρησιμοποιήθηκαν δυο τυφλές δοκιμές, οι οποίες περιείχαν 500 mL χωνεμένης ιλύος και 250 mL απιονισμένου νερού, προκειμένου να μπορεί να εκτιμηθεί η ποσότητα του μεθανίου που παράγεται μόνο από αυτό. Τέλος, το πείραμα διεξήχθη στους 35 °C και η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια.

2) Διερεύνηση της επίδρασης διαφορετικών βαθμών συμπύκνωσης των αστικών λυμάτων στην αναερόβια επεξεργασία

Όπως και στον προηγούμενο πειραματικό κύκλο, ο λόγος βιομάζας I:S που εφαρμόστηκε ήταν ίσος με 2:1. Στο παρόν πείραμα επιλέχθηκε να διερευνηθεί ο βαθμός συμπύκνωσης των συνθετικών αστικών λυμάτων και η επίδραση του στην αναερόβια διεργασία. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7** επιλέχθηκαν να προσομοιωθούν με τη χρήση διαλυμάτων γλυκόζης και NaCl. Όπως και προηγουμένως, προκειμένου να μπορεί να αξιολογηθεί η επίδραση των συγκεντρώσεων NaCl στην αναερόβια διεργασία, παρασκευάστηκαν δείγματα που περιείχαν μόνο τις ανάλογες συγκεντρώσεις γλυκόζης, ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση της αλατότητας στην αναερόβια διεργασία. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με πριν, αναερόβια ιλύς από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας χρησιμοποιήθηκε ως εμβόλιο, η οποία αρχικά ομογενοποιήθηκε. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις, ενώ χρησιμοποιήθηκαν δύο τυφλές δοκιμές, οι οποίες περιείχαν 500 ml χωνεμένης ιλύος και 250 ml απιονισμένου νερού, προκειμένου να μπορεί να εκτιμηθεί η ποσότητα του μεθανίου που παράγεται μόνο από

αυτό. Τέλος, η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 35 °C καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Πίνακας 7: Συγκεντρώσεις COD και NaCl

| COD (g/L) | NaCl (g/L) | Βαθμός συμπύκνωσης | Αρχικές συνθήκες πειράματος συμπύκνωσης |
|-----------|------------|--------------------|--|
| 1,2 | 3,2 | 2 | <ul style="list-style-type: none">• Όγκος συνθετικών αστικών λυμάτων 2,5 L,• Υπερτονικό διάλυμα 0,6 M NaCl (1L) |
| 2 | 5,6 | 3 | |
| 2,4 | 10 | 4 | |

4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η λειτουργία εργαστηριακού αντιδραστήρα ανοδικής ροής τύπου UASB όγκου 20 L. Στόχος ήταν η διερεύνηση της λειτουργίας του συστήματος υπό την εφαρμογή συμπυκνωμένων αστικών λυμάτων και διαφορετικών OLR. Η λειτουργία του αντιδραστήρα μελετήθηκε για διάστημα 324 ημερών, οι οποίες χωρίστηκαν σε πέντε διαφορετικές φάσεις. Σε κάθε φάση υπήρχαν διαφορές στις παραμέτρους λειτουργίας και διερευνήθηκε η επίδραση του OLR στο σύστημα, καθώς αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών αλλά και τη συνολική απόδοση του συστήματος. Στη συνέχεια, στον **Πίνακα 8** παρουσιάζονται οι βασικές παράμετροι υπό τις οποίες λειτούργησε το σύστημα κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής.

Πίνακας 8: Παράμετροι λειτουργίας κάθε φάσης του συστήματος

| Παράμετρος | Φάση I (81 ημέρες) | Φάση II (87 ημέρες) | Φάση III (46 ημέρες) | Φάση IV (44 ημέρες) | Φάση V (66 ημέρες) |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| OLR (g COD/L-d) | 1,2± 0,03 | 1,5± 0,03 | 2,1± 0,09 | 1,8± 0,08 | 1,58± 0,06 |
| HRT (h) | 40 | 32 | 24 | 28 | 32 |
| V _{up} (m/h) | 0,34 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| IR | 15 | 14 | 10 | 12 | 14 |

Αξίζει να σημειωθεί ότι κάποιες από τις τιμές που παρουσιάζονται στον παραπάνω **Πίνακα 8** δεμφάνισαν μεταβολές ακόμη και στην ίδια φάση λειτουργίας, εξαιτίας αλλαγών που παρατηρήθηκαν στη συμπεριφορά του συστήματος, με σκοπό τη διατήρηση σταθερής λειτουργίας. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των παραπάνω συνθηκών λειτουργίας στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων που έγιναν με τη χρήση αναερόβιας χωνευμένης ιλύος από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της αναερόβιας διεργασίας υπό την παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου αλλά και διαφορετικών βαθμών συμπύκνωσης που εντοπίζονται στην έξοδο συστήματος Φ.Ω.

4.2 Αποτελέσματα 1^{ης} φάσης λειτουργίας

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, κατά τη διάρκεια της 1^{ης} φάσης λειτουργίας στο σύστημα εφαρμόστηκε η μικρότερη τιμή OLR με μέση τιμή ίση με $1,2 \pm 0,03$ g COD/L-d, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες φάσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στον **Πίνακας 9** παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας που επικράτησαν κατά την 1^η φάση, καθώς και οι μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης του COD.

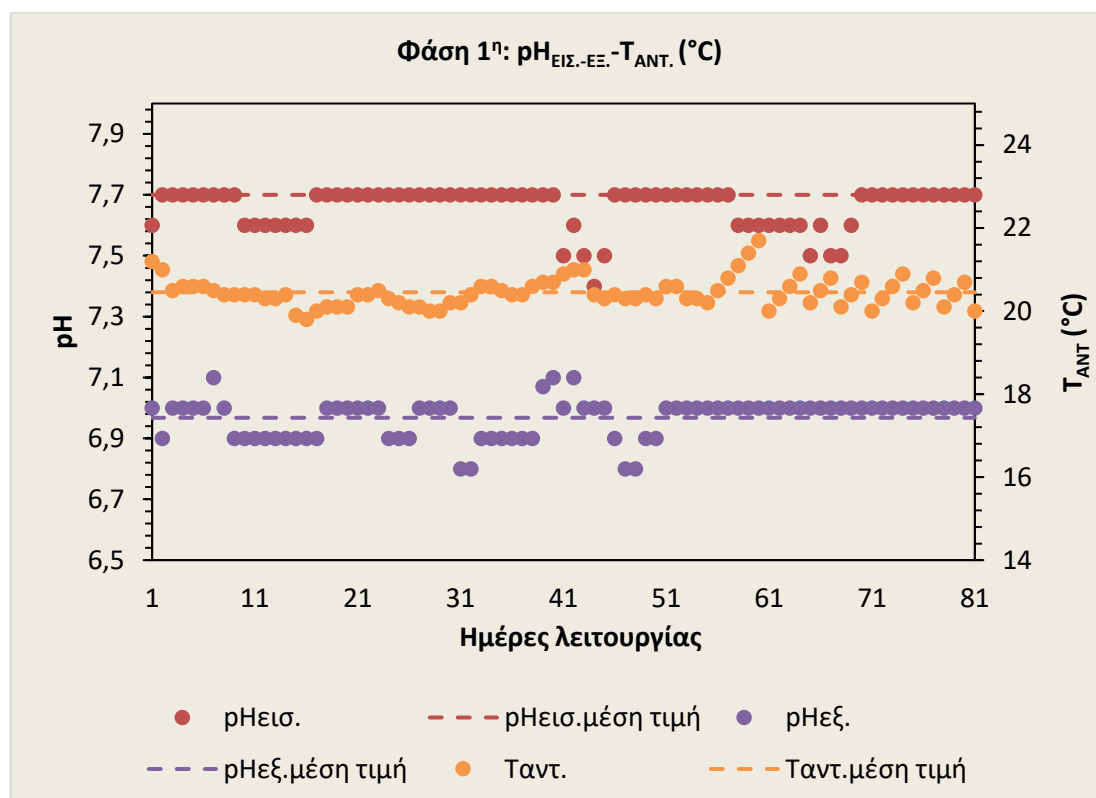
Πίνακας 9: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 1^η φάση λειτουργίας

| | |
|--|-----------------|
| Παροχή εισόδου Q (L/d) | 12 |
| HRT (h) | 40 |
| Εσωτερική ανακυκλοφορία | $\approx 15Q$ |
| V_{up} (m/h) | 0,34 |
| OLR (g COD/L-d) | $1,2 \pm 0,03$ |
| $pH_{EΙΣ.}$ | $7,7 \pm 0,07$ |
| $pH_{ANT.}$ | $7 \pm 0,06$ |
| $T_{EΙΣ.}$ (°C) | $26,4 \pm 1,4$ |
| $T_{ANT.}$ (°C) | $20,5 \pm 0,3$ |
| $COD_{EΙΣ.-ΟΛ.}$ (g/L) | 2042 ± 51 |
| $COD_{EΙΣ.-ΔΙΑΛ.}$ (g/L) | $2019 \pm 56,6$ |
| $COD_{ΕΕ.-ΟΛ.}$ (g/L) | $127 \pm 12,2$ |
| $COD_{ΕΕ.-ΔΙΑΛ.}$ (g/L) | $111 \pm 12,4$ |
| $TN_{EΙΣ.}$ (mg/L) | $49,3 \pm 5$ |
| $TN_{ΕΕ.}$ (mg/L) | $55,2 \pm 3$ |
| $NH_4-N_{EΙΣ.}$ (mg/L) | $28,26 \pm 0,7$ |
| $NH_4-N_{ΕΕ.}$ (mg/L) | $54,5 \pm 5,4$ |
| $PO_4-P_{EΙΣ.}$ (mg/L) | $6,7 \pm 0,3$ |
| $PO_4-P_{ΕΕ.}$ (mg/L) | $3,3 \pm 0,6$ |
| SO_4 EΙΣ. (mg/L) | $66,6 \pm 3,4$ |
| SO_4 ΕΕ. (mg/L) | $0,2 \pm 0,5$ |
| $TVFAs_{ΕΕ.}$ (mg COD/L) | $74,3 \pm 7,1$ |
| $TA_{EΙΣ.}$ (mg $CaCO_3$ /L) | 1166 ± 47 |
| $TA_{ΕΕ.}$ (mg $CaCO_3$ /L) | 1152 ± 36 |
| IA/PA | $0,16 \pm 0,03$ |
| $TVFAs/TA$ | $0,14 \pm 0,02$ |
| Ποσοστιαία απομάκρυνση $COD_{ΟΛ.}$ (%) | $93,8 \pm 0,5$ |
| Ποσοστιαία απομάκρυνση $COD_{ΔΙΑΛ.}$ (%) | $94,5 \pm 0,5$ |

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται μόνο οι μέσες τιμές με τις τυπικές αποκλίσεις για κάθε παράμετρο. Οι τιμές όλων των μετρήσεων του πρώτου πειραματικού σταδίου και οι διακυμάνσεις τους παρουσιάζονται στη συνέχεια με διαγραμματικές απεικονίσεις ανά παράμετρο.

ρΗ-Θερμοκρασία

Οι μετρήσεις του ρΗ και της θερμοκρασίας πραγματοποιούνταν για τα δείγματα της εισόδου αλλά και για το επεξεργασμένο υγρό στην έξοδο σε καθημερινή βάση. Στο Σχήμα 11 παρουσιάζονται οι μεταβολές και οι μέσοι όροι των προαναφερθέντων φυσικοχημικών παραμέτρων στην είσοδο και έξοδο του συστήματος συναρτήσει του χρόνου για την 1^η περίοδο λειτουργίας.



Σχήμα 11: Διακύμανση της τιμής του ρΗ στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά την 1^η φάση λειτουργίας

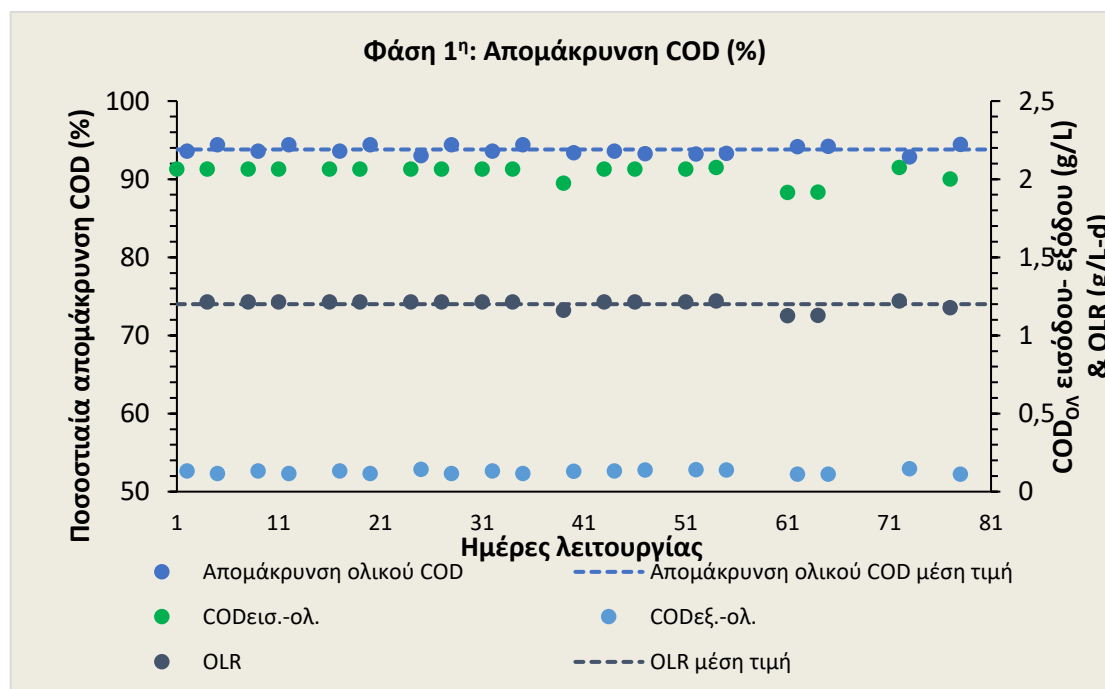
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 11, οι τιμές του ρΗ δεν εμφάνισαν ιδιαίτερες διακυμάνσεις τόσο στο διάλυμα της τροφοδοσίας, όσο και στο επεξεργασμένο υγρό. Η ρύθμιση του ρΗ των εισερχόμενων συνθετικών αστικών λυμάτων πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη αλκαλικότητας, εξαιτίας της χαμηλής ρυθμιστικής ικανότητάς τους και διακυμάνθηκε από 7,4 έως 7,7, με μέση τιμή ίση με $7,7 \pm 0,07$. Επιπλέον, η τιμή του ρΗ στην έξοδο του συστήματος

UASB ήταν μικρότερη από αυτή της εισόδου, εξαιτίας της παραγωγής οξέων κατά το 2ο στάδιο της αναερόβιας αναπνοής, την οξεογένεση. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή του pH στην έξοδο του συστήματος κυμάνθηκε από 6,8 έως 7,1, με μέση τιμή ίση με $7,0 \pm 0,06$. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνεται πως το pH λειτουργίας του αντιδραστήρα διατηρήθηκε εντός των ορίων που προτείνονται βιβλιογραφικά για την περίπτωση της αναερόβιας επεξεργασίας. Οι ιδανικές τιμές κυμαίνονται από 6,8 έως 7,4, ώστε να μην επηρεάζεται το στάδιο της μεθανογένεσης (Elmoutez et al., 2023; Ganesan et al., 2022).

Ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας, προκειμένου αυτή να διατηρείται σταθερή και να εμπίπτει στο ψυχρόφιλο εύρος κοντά στους 20 °C. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στο **Σχήμα 11**, η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της 1^{ης} φάσης κυμάνθηκε από 19,8 °C έως 21,7 °C, με μέση τιμή ίση με $20,5 \pm 0,3$ °C.

Συγκεντρώσεις-Απομακρύνσεις ολικού COD και OLR

Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 12**, παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος UASB, το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού COD και η μέση τιμή, αλλά και η διακύμανση του OLR, συναρτήσει του χρόνου για την 1^η φάση λειτουργίας.



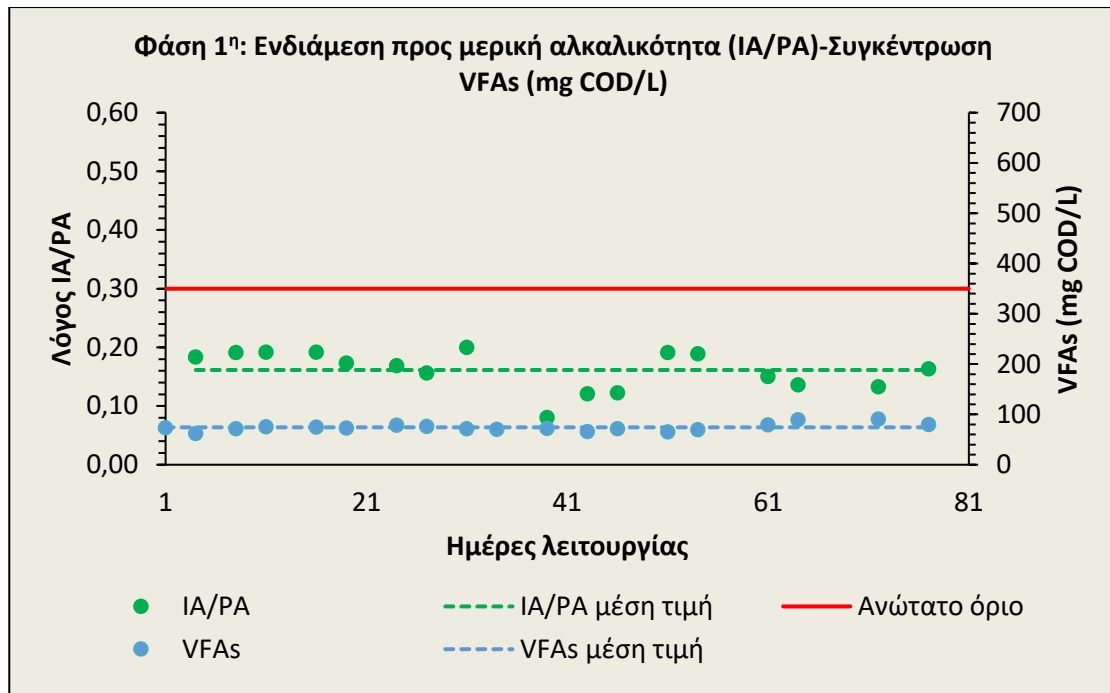
Σχήμα 12: Διακυμάνσεις του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και του OLR κατά την 1^η φάση λειτουργίας

Στην είσοδο του αναερόβιου συστήματος επεξεργασίας κατά την 1^η φάση λειτουργίας η συγκέντρωση του ολικού COD διακυμάνθηκε από 1915 έως 2075 mg/L, ενώ και το διαλυτό κλάσμα εμφάνισε παρόμοιες τιμές από 1890 έως 2080 mg/L. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση της εισόδου οι συγκεντρώσεις τόσο του ολικού, όσο και του διαλυτού COD ήταν αρκετά σταθερές με μικρές διακυμάνσεις. Αυτό οφείλεται στη σταθερή σύσταση των συνθετικών λυμάτων που προσομοίωναν τα συμπυκνωμένα αστικά στην έξοδο της Φ.Ω., με τα οποία τροφοδοτούνταν το σύστημα. Επίσης, αντίστοιχη σταθερότητα και μικρές διακυμάνσεις παρατηρούνται και για τις τιμές της εξόδου (εκροή UASB). Οι διαφορές που εντοπίζονται μεταξύ των τιμών ολικού και διαλυτού COD οφείλονται σε διαφυγή μικρού ποσοστού στερεών από τη βιομάζα του συστήματος στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Στα ποσοστά απομάκρυνσης παρατηρείται ότι η μέση απομάκρυνση του ολικού COD για την 1^η φάση λειτουργίας προέκυψε ίση με $93,8 \pm 0,5$ % και η αντίστοιχη τιμή για το διαλυτό COD $94,5 \pm 0,5$ %. Συνεπώς, υπό την εφαρμογή οργανικής φόρτισης ίσης με $1,2 \pm 0,03$ g/L-d και HRT=40 h, το αναερόβιο σύστημα λειτούργησε πολύ καλά, επιτυγχάνοντας ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της οργανικής ύλης. Αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης του COD εντοπίζονται και βιβλιογραφικά για συστήματα UASB που επεξεργάστηκαν συνθετικά αστικά λύματα σε παρόμοιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, οι Uemura & Harada (1999) μελέτησαν τη λειτουργία αντιδραστήρα UASB που επεξεργαζόταν αστικά λύματα στο ψυχρόφιλο εύρος και παρατήρησαν απομακρύνσεις ολικού COD της τάξεως του 90% με θερμοκρασία λειτουργίας τους 19 °C.

Αλκαλικότητα και VFAs

Όπως αναφέρθηκε και στο βιβλιογραφικό σκέλος, η μέτρηση της αλκαλικότητας και ειδικότερα ο λόγος IA/PA αποτελούν σημαντικές παραμέτρους που μπορούν να δώσουν στοιχεία για την ισορροπία και τις συνθήκες λειτουργίας ενός αναερόβιου συστήματος. Άμεση σχέση με την αλκαλικότητα και τις μεταβολές της έχουν και οι συγκεντρώσεις των VFAs, καθώς υπό την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων επέρχεται οξίνιση του περιβάλλοντος επεξεργασίας και μείωση της αλκαλικότητας. Στο **Σχήμα 13** παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου IA/PA καθώς και οι συγκεντρώσεις των VFAs για το εσωτερικό του αντιδραστήρα κατά την 1 φάση λειτουργίας.



Σχήμα 13: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 1^η φάση λειτουργίας

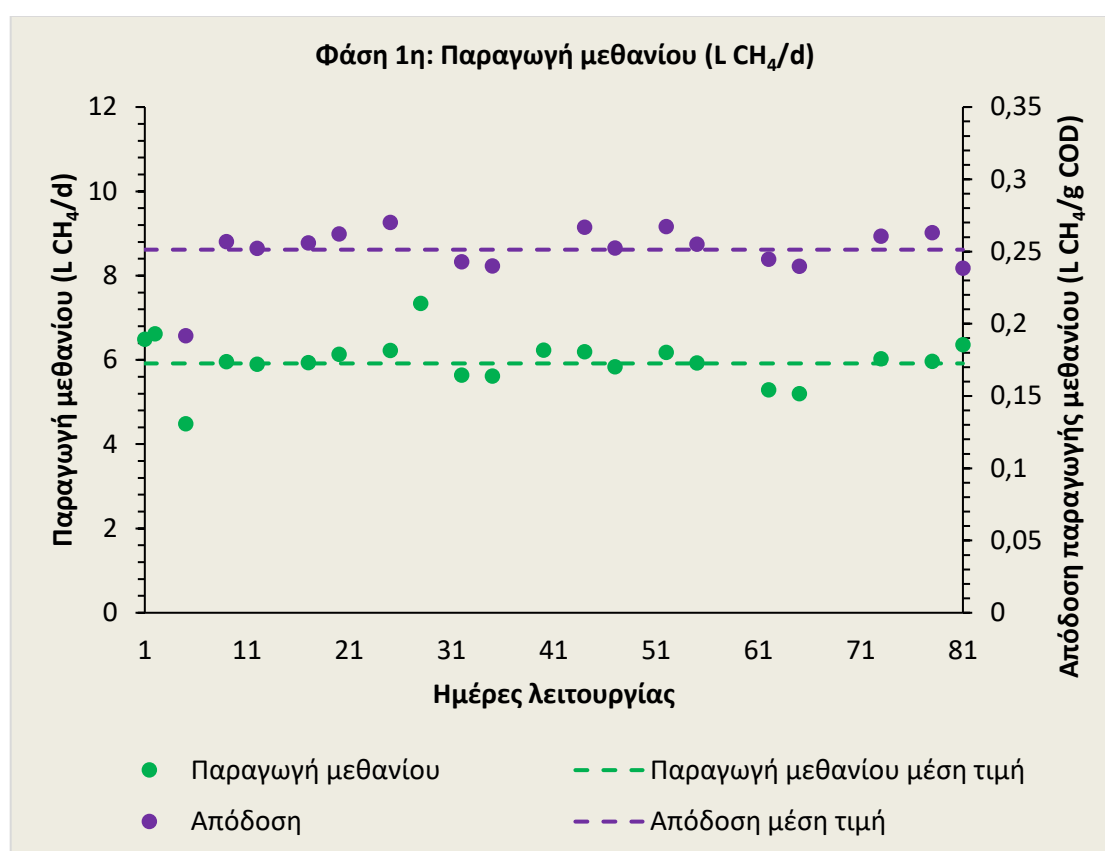
Η μέση τιμή της ολικής αλκαλικότητας στα συνθετικά αστικά λύματα της τροφοδοσίας υπολογίστηκε ίση με 1166 ± 47 mg CaCO_3/L . Αντίστοιχα, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα η ίδια τιμή προέκυψε ίση με 1152 ± 36 mg CaCO_3/L . Η εμφάνιση παρόμοιας αλκαλικότητας στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα καθώς και η διατήρησή της στο εύρος 1000-3000 mg CaCO_3/L υποδηλώνει την καλή λειτουργία του και την αποτελεσματική κατανάλωση των VFAs από την αναερόβια βιομάζα (Ganesan et al., 2022).

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 13**, ο λόγος IA/PA για το εσωτερικό του αντιδραστήρα κυμάνθηκε μεταξύ 0,08 και 0,20 με μέση τιμή $0,16 \pm 0,03$. Επομένως, οι τιμές που εμφανίστηκαν στην 1^η φάση λειτουργίας δεν υπερβαίνουν το 0,3 που προτείνεται βιβλιογραφικά ως το όριο για τη συγκεκριμένη παράμετρο (Martín-González et al., 2013). Η υπέρβαση της τιμής αυτής υποδηλώνει την αύξηση της συγκέντρωσης των VFAs σε τιμές ανώτερες των επιθυμητών επιπέδων. Αντίστοιχα, η μέση συγκέντρωση των VFAs σε όρους COD για την 1^η φάση λειτουργίας ήταν $74,3 \pm 7,1$ mg COD/L με τιμές που κυμάνθηκαν από 61,7 έως 90,66 mg COD/L. Η μέση τιμή του λόγου των VFAs προς την ολική αλκαλικότητα (TVFAs/TA) υπολογίστηκε για το 1^ο στάδιο λειτουργίας ίση με $0,14 \pm 0,02$. Βιβλιογραφικά, για τη διατήρηση αλκαλικών συνθηκών και τη σωστή λειτουργία αναερόβιου συστήματος, ο λόγος αυτός δε θα πρέπει να υπερβαίνει το 0,4 (Ganesan et al., 2022). Στο συγκεκριμένο στάδιο λειτουργίας οι τιμές του λόγου IA/PA φαίνεται να παραμένουν σταθερές για όλη τη φάση, ενώ και τα VFAs δεν παρουσιάζουν απότομες αυξομειώσεις και υψηλές

συγκεντρώσεις. Όλα τα παραπάνω συναινούν στην καλή και σταθερή λειτουργία του συστήματος καθώς και στη διατήρηση ομαλών συνθηκών κατά τη διάρκεια της 1^{ης} φάσης υπό την εφαρμογή OLR ίσου με 1,2 g COD/L-d.

Παραγωγή μεθανίου-Απόδοση παραγωγής μεθανίου

Σημαντικό στοιχείο καλής λειτουργίας και απόδοσης ενός αναερόβιου συστήματος είναι η παραγωγή του μεθανίου που επιτυγχάνεται. Στο **Σχήμα 14** παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις για τις τιμές της παραγωγής μεθανίου καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις παραγωγής μεθανίου ανά γραμμάριο COD που απομακρύνεται από το σύστημα.



Σχήμα 14: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση (L CH₄ που παράγονται / g COD που απομακρύνεται) κατά την 1^η φάση λειτουργίας

Οι τιμές του παραγόμενου μεθανίου κυμάνθηκαν από 4,49 έως 7,34 L/d με τη μέση τιμή της παραγόμενης ποσότητας κατά την 1^η φάση λειτουργίας να είναι ίση με 5,92±0,57 L/d. Η μέση απόδοση παραγωγής μεθανίου κατά την 1^η φάση λειτουργίας ήταν ίση με 0,25±0,02 L CH₄/g COD που απομακρύνεται, σημειώνοντας διακυμάνσεις από 0,19 έως 0,27 L CH₄/g COD που απομακρύνεται, για ένα θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας με μέση τιμή τους 20,45±0,34 °C. Αντίστοιχα, στη δημοσίευση των Lew et al. (2011) εξετάστηκε η λειτουργία αντιδραστήρα UASB όγκου 5,3 L στο ψυχρόφιλο εύρος και πιο συγκεκριμένα σε θερμοκρασία 15 °C με

υψηλότερο OLR=6,4 g COD/L-d. Η απόδοση που πέτυχε το σύστημα αυτό ήταν 0,21 L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται}. Η τιμή είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη που εμφάνισε το σύστημα που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική με τις διαφορές να οφείλονται στη διαφορετική θερμοκρασία λειτουργίας των δύο συστημάτων αλλά και στις υπόλοιπες διαφορές των λειτουργικών συνθηκών. Για το ίδιο παράδειγμα κάτω από τις ίδιες συνθήκες φόρτισης με άνοδο της θερμοκρασίας στους 28 °C, η απόδοση ήταν ίση με 0,25 L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται} (Lew et al., 2011).

Αμμωνιακό άζωτο

Για το πρώτο στάδιο λειτουργίας, οι μέσες τιμές αμμωνιακού αζώτου της εισόδου και της εξόδου του αντιδραστήρα προέκυψαν ίσες με 28,26±0,7 mg/L και 54,5±5,4 mg/L αντίστοιχα. Για την περίπτωση του ολικού αζώτου οι αντίστοιχες τιμές εισόδου και εξόδου ήταν ίσες με 49,3±5 και 55,2±3 mg/L. Η μεγαλύτερη τιμή αμμωνιακού αζώτου που εντοπίζεται στην έξοδο είναι αναμενόμενη, καθώς υπό αναερόβιες συνθήκες δεν απομακρύνεται το άζωτο (παρά μόνο ελάχιστες ποσότητες λόγω σύνθεσης της βιομάζας). Αντιθέτως, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου αυξάνεται μέσα στον αντιδραστήρα λόγω των φαινομένων υδρόλυσης που μετατρέπουν το άζωτο από οργανικό σε αμμωνιακό. Η απόκλιση της τιμής της συγκέντρωσης στην είσοδο είναι επίσης αρκετά χαμηλή, καθώς η προσθήκη αζώτου γινόταν μέσω των συνθετικών λυμάτων σταθερής σύστασης.

Ορθοφωσφορικά

Η μέτρηση των ορθοφωσφορικών γινόταν, όπως και στην περίπτωση του αμμωνιακού, αζώτου εβδομαδιαία. Τα δείγματα αφορούσαν και την είσοδο και την έξοδο του συστήματος. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 9, η μέση τιμή για τη συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών στην είσοδο ήταν ίση με 6,7±0,3 mg/L και η αντίστοιχη τιμή εξόδου ίση με 3,3±0,6 mg/L. Η μείωση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών μετά την αναερόβια επεξεργασία είναι αναμενόμενη λόγω κατανάλωσής τους από τους μικροοργανισμούς ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες σύνθεσης νέου κυτταρικού υλικού.

Θειικά ιόντα

Τα θειικά είναι χρήσιμο να μετρούνται σε ένα αναερόβιο σύστημα λόγω της συμβολής τους στην κατανάλωση του οργανικού φορτίου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται από ομάδες μικροοργανισμών (τα θειοαναγωγικά βακτήρια) ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. Η παρουσία τους σε μεγάλες συγκεντρώσεις μέσα σε αναερόβιο σύστημα μπορεί να αποτελέσει αναχαιτιστικό παράγοντα για τη δράση των μεθανογόνων (Zhang et al., 2023) επομένως, ο

προσδιορισμός της συγκέντρωσής τους είναι απαραίτητος. Η μέση συγκέντρωσή τους στην είσοδο του συστήματος κατά την 1^η φάση λειτουργίας προέκυψε ίση με 66,6±3,4 mg/L, ενώ στο τέλος της επεξεργασίας η τιμή της συγκέντρωσής τους ήταν η μηδενική. Συγκεκριμένα, η μέση τιμή στην έξοδο υπολογίστηκε ίση με 0,2±0,5 mg/L, η οποία θεωρείται αμελητέα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μία παράμετρος παρακολούθησης της καλής λειτουργίας ενός αναερόβιου συστήματος είναι ο λόγος του εισερχόμενου COD προς την αντίστοιχη συγκέντρωση θεικών στην είσοδο της επεξεργασίας (COD/SO₄²⁻). Τιμές ανώτερες του 10 χαρακτηρίζονται ως αναγκαίες για την αποτελεσματικότητα ενός αναερόβιου συστήματος (Hu et al., 2015). Στην 1^η φάση λειτουργίας ο λόγος αυτός έχει τιμή κοντά στο 30 επομένως οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για τα μεθανογόνα βακτήρια.

4.3 Αποτελέσματα 2^{ης} φάσης λειτουργίας

Στη 2^η φάση λειτουργίας της παρούσας διπλωματικής το OLR αυξήθηκε από 1,2 σε 1,5 g COD/L-d. Η σύσταση των συνθετικών λυμάτων παρέμεινε σταθερή επομένως, η αύξηση της φόρτισης βασίστηκε στην αλλαγή της παροχής εισόδου, η οποία αυξήθηκε από 12 σε 15 L/d. Ο HRT μειώθηκε από τις 40 στις 32 ώρες και η V_{up} αυξήθηκε από 0,34 m/h σε 0,4 m/h, ενώ δεν μεταβλήθηκε η εισερχόμενη συγκέντρωση αλατότητας. Όλες οι παράμετροι λειτουργίας και τα μέσα ποσοστά απομακρύνσεων του COD δίνονται στον **Πίνακα 10**.

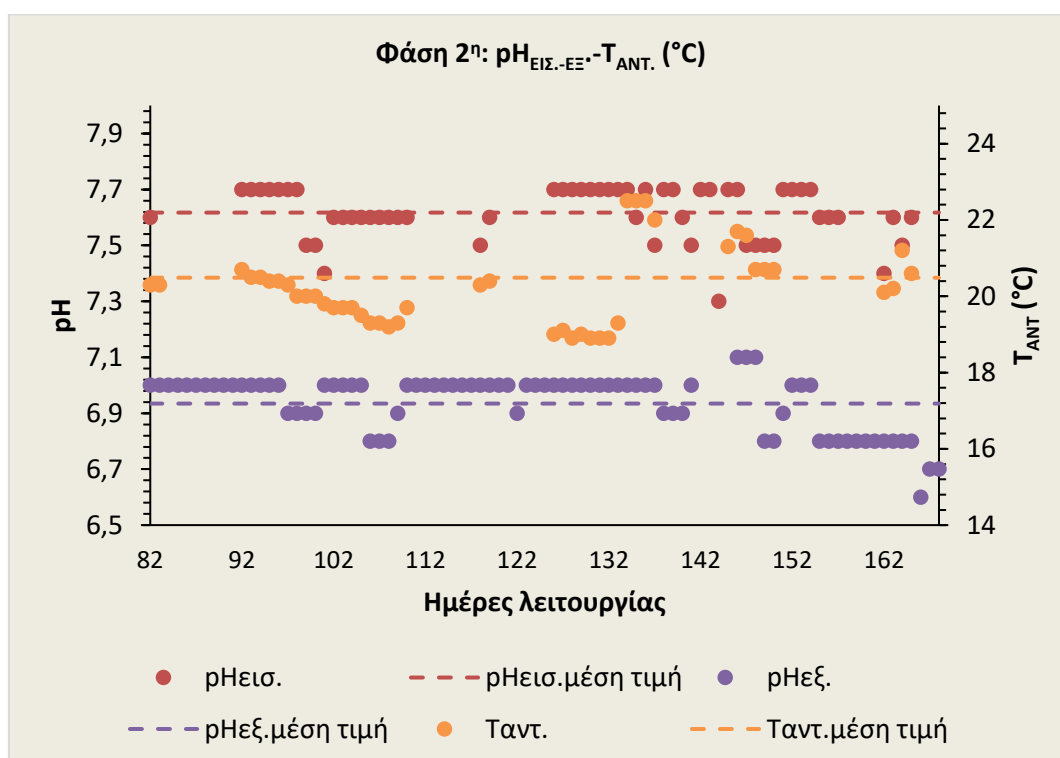
Πίνακας 10: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 2^η φάση λειτουργίας

| | |
|---|-----------|
| Παροχή εισόδου Q (L/d) | 15 |
| HRT (h) | 32 |
| Εσωτερική ανακυκλοφορία | ≈14Q |
| V _{up} (m/h) | 0,4 |
| OLR (g COD/L-d) | 1,54±0,03 |
| pH _{ΕΙΣ.} | 7,6±0,1 |
| pH _{ΑΝΤ.} | 6,9±0,1 |
| T _{ΕΙΣ.} (°C) | 22,2±3,2 |
| T _{ΑΝΤ.} (°C) | 20,5±1,0 |
| COD _{ΕΙΣ.-ΟΛ.} (g/L) | 2048±45,5 |
| COD _{ΕΙΣ.-ΔΙΑΛ.} (g/L) | 2027±45,3 |
| COD _{ΕΞ.-ΟΛ.} (g/L) | 215±56,9 |
| COD _{ΕΞ.-ΔΙΑΛ.} (g/L) | 188±50,1 |
| TN _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 46,2±4 |
| TN _{ΕΞ.} (mg/L) | 50,6±2 |
| NH ₄ -N _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 25,5±2,3 |

| | |
|--|------------|
| NH ₄ -N _{ΕΕ} (mg/L) | 48,9±2,7 |
| PO ₄ -P _{ΕΙΣ} (mg/L) | 6,6±0,4 |
| PO ₄ -P _{ΕΞ} (mg/L) | 1,5±0,9 |
| SO ₄ ΕΙΣ. (mg/L) | 68,5±5,9 |
| SO ₄ ΕΞ. (mg/L) | 0,0±0,0 |
| (mg COD/L) | 119,1±37,8 |
| TA _{ΕΙΣ} . (mg CaCO ₃ /L) | 1238±56 |
| TA _{ΕΞ} . (mg CaCO ₃ /L) | 1305±130 |
| ΙΑ/ΡΑ | 0,26±0,06 |
| TVFAs/TA | 0,21±0,04 |
| Ποσοστιαία απομάκρυνση COD _{ΟΛ} . (%) | 89,5±2,7 |
| Ποσοστιαία απομάκρυνση COD _{ΔΙΑΛ} . (%) | 90,7±2,4 |

ρΗ-Θερμοκρασία

Στο **Σχήμα 15** παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των τιμών του ρΗ στην είσοδο και έξοδο του συστήματος αλλά και της θερμοκρασίας λειτουργίας του συστήματος κατά τη διάρκεια της 2^{ης} φάσης.



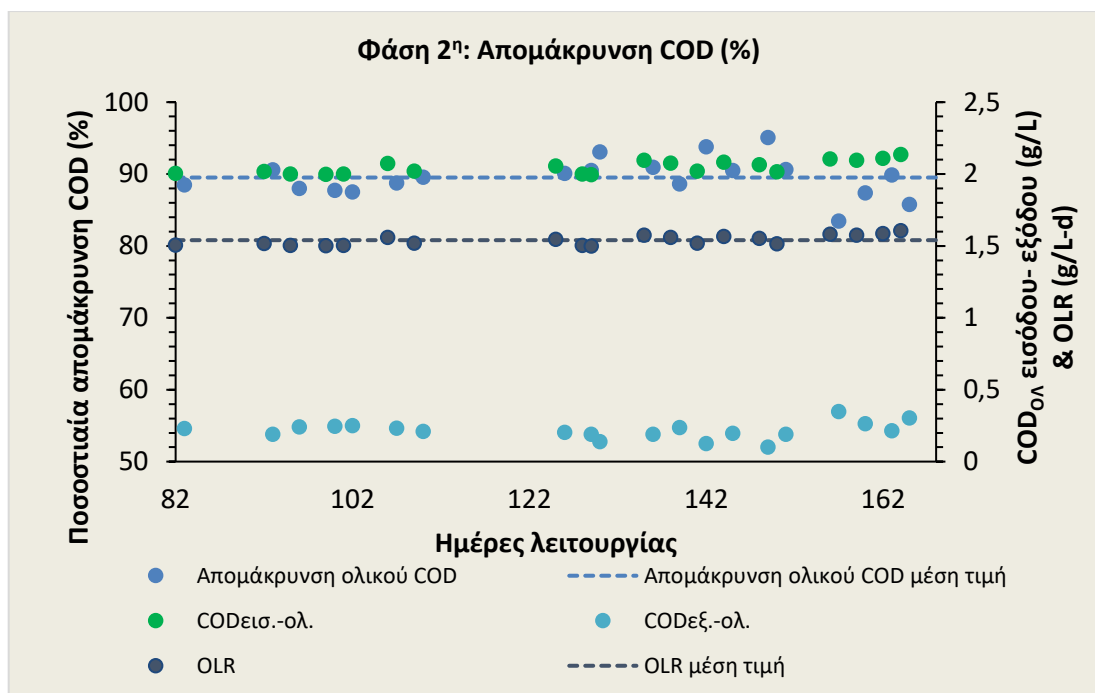
Σχήμα 15: Διακύμανση της τιμής του ρΗ στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά την 2η φάση λειτουργίας

Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 15**, οι τιμές του pH δεν εμφανίζουν έντονες διακυμάνσεις ούτε στην τροφοδοσία αλλά ούτε και στην έξοδο του αντιδραστήρα. Για την τροφοδοσία οι τιμές κυμάνθηκαν από 7,3 έως 7,7 με μέση τιμή $7,6\pm 0,1$ και στην έξοδο του αντιδραστήρα η ίδια παράμετρος μετρήθηκε από 6,6 έως 7,1, με μέση τιμή ίση με $6,9\pm 0,1$. Όπως αναφέρθηκε και στο 1^ο στάδιο λειτουργίας, η διαφορά μεταξύ της εισόδου και της εξόδου του αντιδραστήρα οφείλεται στην παραγωγή οξέων κατά το 2^ο στάδιο της αναερόβιας οδού, την οξεογένεση. Οι τιμές στην εκροή του αντιδραστήρα κυμαίνονται και σε αυτό το στάδιο σε επιθυμητά για την αναερόβια επεξεργασία επίπεδα σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (6,8-7,4) (Ganesan et al., 2022).

Στην περίπτωση της θερμοκρασίας εντοπίστηκαν μικρές μεταβολές συγκριτικά με το 1^ο στάδιο λειτουργίας του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία στην είσοδο του αντιδραστήρα κυμάνθηκε μεταξύ 18 και 27,6°C με τη μέση τιμή να μειώνεται σε σχέση με την 1^η φάση και να είναι ίση με $22,2\pm 3,2$ °C. Οι χαμηλότερες τιμές της θερμοκρασίας στην είσοδο εμφανίστηκαν προς το τέλος της 2^{ης} φάσης λειτουργίας εξαιτίας της σταδιακής πτώσης στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην έξοδο του συστήματος, οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονταν στα όρια του ψυχρόφιλου θερμοκρασιακού εύρους, (18,9 έως 22,5 °C), με τη μέση τιμή να υπολογίζεται ίση με $20,5\pm 1,0$ °C, η οποία αποτελεί τιμή πανομοιότυπη με την αντίστοιχη της 1^{ης} φάσης λειτουργίας.

Συγκεντρώσεις-Απομακρύνσεις ολικού COD και OLR

Στο **Σχήμα 16** δίνονται οι διακυμάνσεις των τιμών για τις συγκεντρώσεις του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD που επιτεύχθηκαν κατά το 2^ο στάδιο λειτουργίας του συστήματος. Τέλος, δίνονται οι διακυμάνσεις για το OLR καθώς και η μέση τιμή του για το ίδιο χρονικό διάστημα.



Σχήμα 16: Διακυμάνσεις του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και της οργανικής φόρτισης κατά την 2η φάση λειτουργίας

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του COD στην είσοδο διατηρήθηκαν στα ίδια επίπεδα με την προηγούμενη φάση εφόσον δεν μεταβλήθηκε η σύσταση των συνθετικών λυμάτων τροφοδοσίας. Οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 1995 έως 2135 mg/L και από 1960 έως 2105 mg/L για το ολικό και διαλυτό κλάσμα, αντίστοιχα. Η μέση τιμή για το ολικό COD ήταν ίση με $2048 \pm 45,5$ mg/L και η αντίστοιχη τιμή για το διαλυτό ίση με $2027 \pm 45,3$ mg/L. Στα στοιχεία της εξόδου η μέση τιμή του ολικού COD ήταν ίση με $215 \pm 56,9$ mg/L και για το διαλυτό κλάσμα η ίδια τιμή ίση με $188 \pm 50,1$ mg/L με τις τιμές να κυμαίνονται μεταξύ 104-348 mg/L και 71,2-284 mg/L, αντίστοιχα. Παρατηρείται επομένως, μία αύξηση στη συγκέντρωση οργανικού φορτίου στην έξοδο συγκριτικά με το 1^ο στάδιο ($127 \pm 12,2$ και $111 \pm 12,4$ mg/L, αντίστοιχα), η οποία οφείλεται στην αύξηση του OLR και τη μείωση του HRT. Αν και όλο το οργανικό φορτίο των συνθετικών λυμάτων είναι διαλυτής μορφής, εντοπίζονται διαφορές μεταξύ των τιμών του ολικού και διαλυτού κλάσματος του COD. Στην περίπτωση της εξόδου οι διαφορές εντοπίζονται λόγω διαφυγής μικρού ποσοστού στερεών από τη βιομάζα στην έξοδο του αντιδραστήρα.

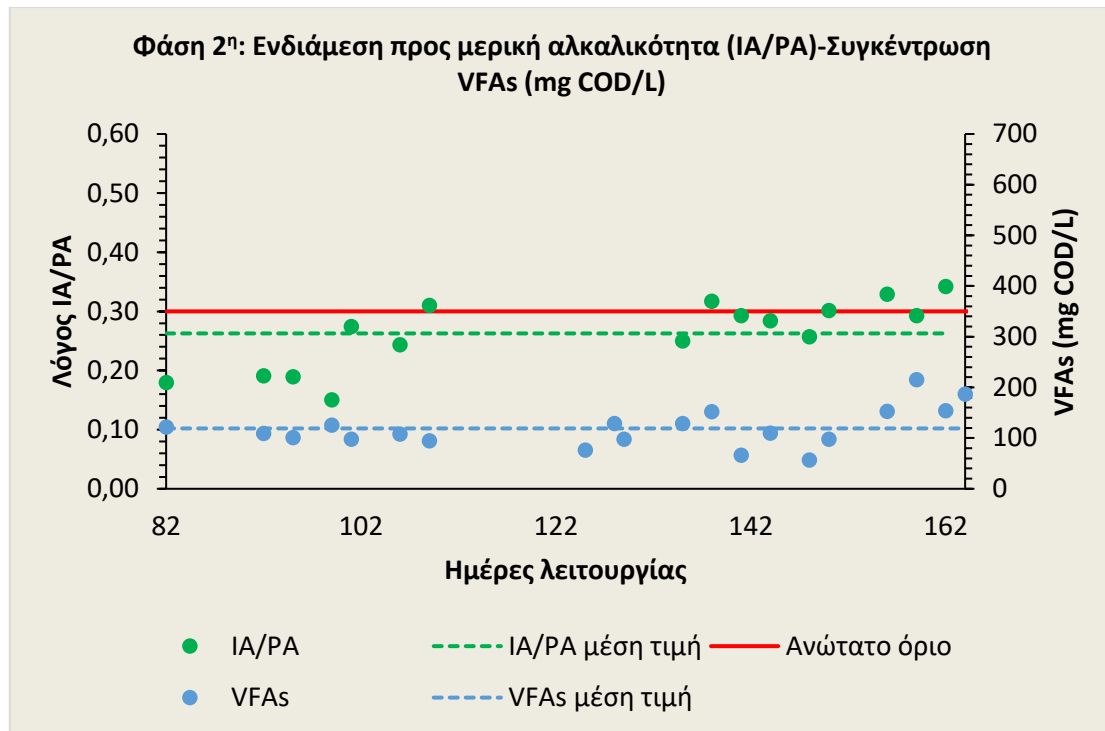
Το OLR κυμάνθηκε από 1,5 έως 1,61 g COD/L-d με τη μέση τιμή να είναι ίση με $1,54 \pm 0,03$ g COD/L-d. Στο **Σχήμα 16** δεν εντοπίζονται έντονες διακυμάνσεις, καθώς η παροχή της τροφοδοσίας και η σύσταση των λυμάτων παρέμειναν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της 2^{ης} φάσης λειτουργίας. Όπως παρατηρείται και από τις καμπύλες απομάκρυνσης του ολικού COD, μετά το πέρας ορισμένων ημερών υπό την εφαρμογή υψηλότερου OLR, η απόδοση του

συστήματος αρχικά παρουσιάζει μια ελαφρώς πτωτική τάση, καθώς οι μικροοργανισμοί εγκλιματίζονται στις νέες συνθήκες. Η μικρή πτώση που σημειώνεται έχει το αποτέλεσμα ενός χαμηλότερου μέσου όρου στα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν για αυτή την περίοδο λειτουργίας με τιμές $89,5 \pm 2,7\%$ για το ολικό COD και $90,7 \pm 2,4\%$ για το διαλυτό μέρος.

Η μικρή μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης COD προφανώς οφείλεται στην αύξηση του OLR, καθώς και στην αντίστοιχη μείωση της τιμής του HRT. Βιβλιογραφικά η μείωση του HRT δύναται να οδηγήσει σε μείωση του βαθμού απομάκρυνσης του COD λόγω του μικρότερου χρόνου επαφής μεταξύ του υποστρώματος και της βιομάζας στο περιβάλλον του αντιδραστήρα (Ho et al., 2014). Επιπλέον, θα πρέπει να επισημανθεί ότι στο τέλος της 2^{ης} φάσης έκαναν την εμφάνισή τους φαινόμενα διόγκωσης του στρώματος της ιλύος εντός του αντιδραστήρα, που είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της στάθμης του στρώματος της ιλύος. Η αύξηση της στάθμης σε υψηλότερα επίπεδα αποδόθηκε σε συσσώρευση βιοαερίου εντός του στρώματος της βιομάζας, η οποία έχει συνδεθεί βιβλιογραφικά με τη διόγκωσή του μέσα στον αντιδραστήρα (Kaluzhnyi et al., 1996). Μεγάλες φυσαλίδες αερίου μπορεί να σχηματιστούν με αποτέλεσμα τη δημιουργία αναταράξεων στο στρώμα της βιομάζας κατά την εκτόνωσή τους. Οι φυσαλίδες κατά την άνοδό τους συμπαρασύρουν στερεά (βιομάζα) στην έξοδο τα οποία συμβάλουν στην αύξηση του οργανικού φορτίου στο επεξεργασμένο υγρό, επιφέροντας αντίστοιχες μειώσεις των ποσοστών απομάκρυνσης COD που επιτυγχάνονται.

Αλκαλικότητα και VFAs

Στο **Σχήμα 17** παρουσιάζονται οι τιμές και οι διακυμάνσεις του λόγου IA/PA αλλά και οι συγκεντρώσεις των VFAs σε όρους COD συναρτήσει του χρόνου για τη 2^η φάση λειτουργίας.



Σχήμα 17: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 2^η φάση λειτουργίας

Η ολική αλκαλικότητα στην είσοδο αλλά και στο εσωτερικό του αντιδραστήρα παρουσίασε μικρή αύξηση σε σχέση με το 1^ο στάδιο λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή για την είσοδο ήταν ίση με 1238 ± 56 mg CaCO₃/L και η αντίστοιχη τιμή για την έξοδο του αντιδραστήρα ήταν ίση με 1305 ± 130 mg CaCO₃/L. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 17**, η τιμή του λόγου IA/PA αυξήθηκε μετά το πέρας των πρώτων ημερών εγκλιματισμού υπό την εφαρμογή υψηλότερου OLR, σημειώνοντας μέση τιμή ίση με $0,26 \pm 0,06$ έναντι $0,16 \pm 0,03$ της 1^{ης} φάσης λειτουργίας. Η αύξηση του λόγου οφείλεται στην αύξηση των VFAs εντός του αντιδραστήρα και επομένως στην αύξηση του κλάσματος της IA. Παρ' όλα αυτά η μέση τιμή του λόγου IA/PA διατηρείται σε επιθυμητά επίπεδα και δεν ξεπερνά το ανώτατο όριο που ορίζεται στη βιβλιογραφία (0,3) (Martín-González et al., 2013).

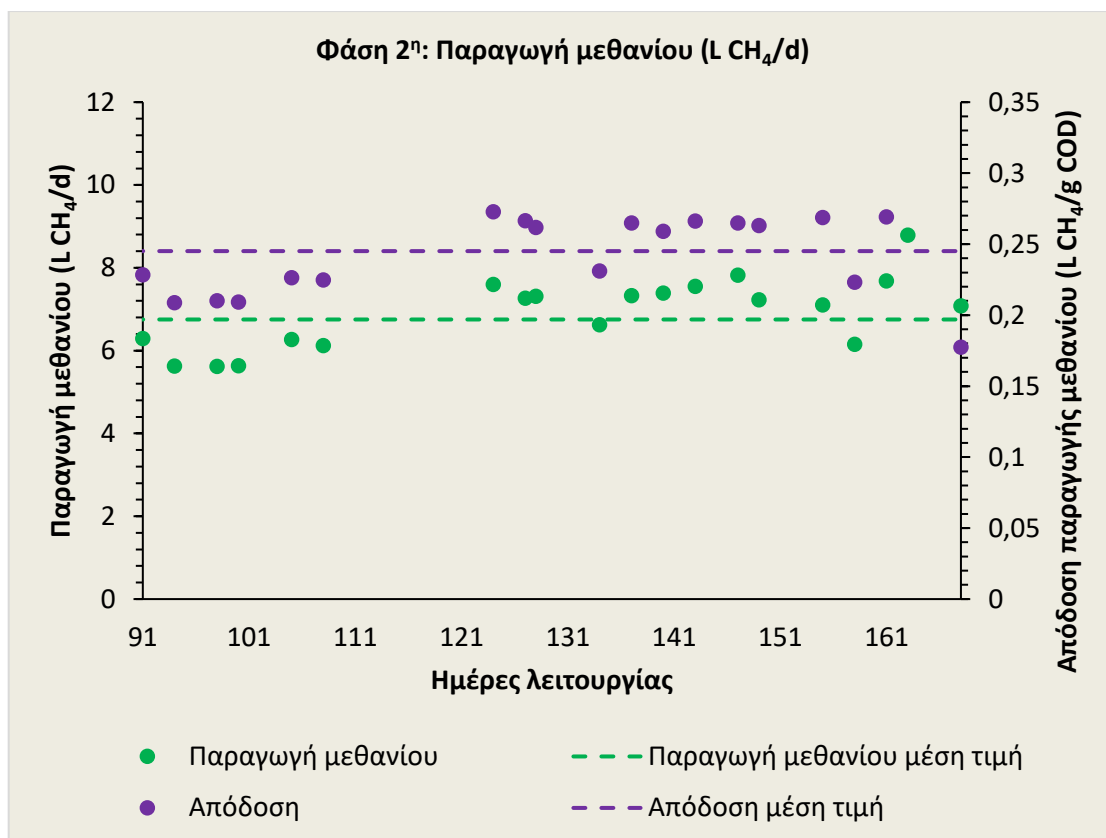
Η μέση τιμή στη συγκέντρωση των VFAs σε όρους COD αυξήθηκε σε σχέση με το 1^ο στάδιο λειτουργίας και ήταν ίση με $119,1 \pm 37,8$ mg COD/L. Η αύξηση των VFAs οφείλεται στη μείωση του HRT του υποστρώματος εντός του αντιδραστήρα και στην παράλληλη αύξηση του OLR. Συγκεκριμένα, στο **Σχήμα 17**, φαίνεται αύξηση στη συγκέντρωση των VFAs από την έναρξη της 2^{ης} φάσης (σε σύγκριση με τις τιμές της 1^{ης} φάσης), ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται στο τέλος της. Οι τιμές αυτές συνδέονται τόσο με τη μείωση του pH κατά το ίδιο χρονικό διάστημα που φαίνεται στο **Σχήμα 15**, όσο και με τη μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης του COD για την ίδια περίοδο που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 16**. Ωστόσο, οι

συγκεντρώσεις των VFAs που προέκυψαν κατά τη 2^η φάση λειτουργίας δεν χαρακτηρίζονται ως αναχαιτιστικές για την αναερόβια διεργασία και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες από εκείνες που έχουν σημειωθεί ως επικίνδυνες για τη σταθερή λειτουργία αναερόβιου συστήματος (3,7g COD/L) (Ferrer et al., 2010).

Σύμφωνα με τους Ahring et al. (1995) μία παράμετρος παρακολούθησης της καλής λειτουργίας ενός αναερόβιου συστήματος είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του προπιονικού προς το οξικό οξύ, ο οποίος δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 1,4. Κάνοντας τους απαραίτητους υπολογισμούς, η μέση τιμή της συγκεκριμένης παραμέτρου για τη 2^η φάση λειτουργίας ήταν ίση με $1,1 \pm 0,35$. Αναφορές έχουν γίνει και για τη χρήση της συγκέντρωσης του ισοβουτυρικού οξέος ως δείκτη για την καλή λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων. Οι τιμές των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια της 2^{ης} φάσης λειτουργίας δεν ξεπέρασαν σε καμία περίπτωση το ανώτατο όριο των 6,12 mg COD/L που τίθεται βιβλιογραφικά, καθώς μετρήθηκαν στο εύρος 0,28-3,04 mg COD/L (Ahring et al., 1995). Αύξηση σημείωσε και η μέση τιμή του λόγου TVFAs/TA που ήταν ίση με $0,21 \pm 0,04$. Η τιμή του λόγου δεν υπερβαίνει τα επιθυμητά όρια που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία (0,4) και η τιμή του μαζί με αυτή του λόγου IA/PA αποτελούν ενδείξεις καλής λειτουργίας του συστήματος (Ganesan et al., 2022).

Παραγωγή μεθανίου- Απόδοση παραγωγής μεθανίου

Οι διακυμάνσεις της παραγωγής μεθανίου αλλά και η απόδοση του συστήματος σε όρους L CH_4/g COD που απομακρύνεται κατά τη 2^η φάση λειτουργίας φαίνονται στο **Σχήμα 18**.



Σχήμα 18: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση (L CH₄ που παράγονται/g COD που απομακρύνεται) κατά την 2^η φάση λειτουργίας

Οι τιμές της παραγωγής μεθανίου κυμάνθηκαν από 5,62 έως 8,79 L/d. Η μείωση του HRT σε σχέση με την 1^η φάση λειτουργίας και η αύξηση του OLR φαίνεται πως οδήγησαν και σε μικρή αύξηση της παραγωγής μεθανίου (6,75±0,86 έναντι 5,92±0,57 L/d). Αντίστοιχες περιπτώσεις κατά τις οποίες η μείωση του HRT οδήγησε σε αύξηση των ποσοτήτων παραγόμενου μεθανίου συναντώνται και βιβλιογραφικά. Σύμφωνα με τους Seghezze et al. (2004) η αύξηση της παραγωγής σε αυτές τις περιπτώσεις οφείλεται στην αύξηση της V_{up} που οδηγεί σε καλύτερη ανάμιξη και επαφή μεταξύ της βιομάζας και του υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, οι ίδιοι εξέτασαν τη λειτουργία πιλοτικού UASB σε θερμοκρασία 23°C και παρατήρησαν πως η ειδική μεθανογόνος δραστηριότητα (Special Methanogenic Activity, SMA) μειώθηκε στις περιπτώσεις που αυξήθηκε ο HRT. Η παραγωγή μεθανίου ανά γραμμάριο απομάκρυνσης COD για τη 2^η φάση της παρούσας διπλωματικής ήταν 0,25±0,02 L CH₄/g COD που απομακρύνεται και δεν εμφάνισε μεγάλες αποκλίσεις με την 1^η φάση λειτουργίας καθώς υπήρξε μείωση του HRT από τις 40 στις 32 ώρες αλλά και ταυτόχρονη αύξηση της V_{up} από 0,34 σε 0,4m/h. Η αύξηση της οργανικής φόρτισης δεν επέφερε ιδιαίτερες μεταβολές στην απόδοση παραγωγής μεθανίου από το σύστημα.

Αμμωνιακό άζωτο-Ορθοφωσφορικά και θειικά ιόντα

Στην περίπτωση των θρεπτικών δεν εντοπίστηκαν σημαντικές μεταβολές σε σχέση με το 1^ο στάδιο λειτουργίας καθώς δεν μεταβλήθηκε η σύσταση των συνθετικών λυμάτων. Η μέση συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο ήταν $25,5 \pm 2,3$ mg/L και η αντίστοιχη στην έξοδο $48,9 \pm 2,7$ mg/L. Οι διαφορές με την 1^η φάση είναι αμελητέες. Όπως αναφέρθηκε και στο 1^ο στάδιο, η μεγαλύτερη τιμή αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο οφείλεται σε φαινόμενα υδρόλυσης του οργανικού αζώτου. Οι μέσες συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου ήταν επίσης παρόμοιες με αυτές της 1^{ης} φάσης λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα η μέση τιμή για την είσοδο ήταν ίση με $46,2 \pm 4$ mg/L ενώ για την έξοδο ίση με $50,6 \pm 2$ mg/L. Η αύξηση του ολικού αζώτου στην έξοδο οφείλεται στη διαφυγή στερεών στην εκροή του συστήματος.

Σχετικά με τα ορθοφωσφορικά ιόντα παρατηρούνται παρόμοιες τιμές συγκεντρώσεων συγκριτικά με την 1^η φάση λειτουργίας, με τη μέση τιμή στην είσοδο να είναι ίση με $6,6 \pm 0,4$ mg/L. Η μέση συγκέντρωση στην έξοδο ($1,5 \pm 0,9$ mg/L) σε σχέση με την αντίστοιχη του 1^{ου} σταδίου ($3,3 \pm 0,6$ mg/L) σημείωσε μια μικρή μείωση, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού σύνθεσης νέας βιομάζας και επομένως στην αύξηση ζήτησης θρεπτικών από τους μικροοργανισμούς.

Η παρουσία των θειικών στο μίγμα της τροφοδοσίας παρέμεινε σταθερή με τη μέση τιμή της συγκέντρωσής τους να είναι ίση με $68,5 \pm 5,9$ mg/L. Αυτά χρησιμοποιούνται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα από τις αντίστοιχες πληθυσμιακές ομάδες.

4.4 Αποτελέσματα 3^{ης} φάσης λειτουργίας

Στην 3^η φάση λειτουργίας εφαρμόστηκε μεγαλύτερο OLR στο αναερόβιο σύστημα προκειμένου να εξεταστεί η απόδοσή του. Το OLR ανέβηκε σημαντικά σε σχέση με την προηγούμενη φάση ($\cong 40\%$), με τη μέση τιμή να είναι ίση με $2,1 \pm 0,09$ g COD/L-d. Η σύσταση των συνθετικών λυμάτων δεν μεταβλήθηκε και η συγκέντρωση του NaCl παρέμεινε σταθερή στα $3,3$ g/L. Η παροχή της τροφοδοσίας αυξήθηκε από τα 15 στα 20 L/d ενώ η V_{up} διατηρήθηκε στα ίδια επίπεδα ($0,4$ m/h) μετά από μείωση του IR από 14 σε 10Q. Τέλος, ο HRT μειώθηκε στις 24h. Όλες οι λειτουργικές και φυσικοχημικές παράμετροι καθώς και οι συγκεντρώσεις του COD δίνονται στον **Πίνακα 11**.

Πίνακας 11: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 3^η φάση λειτουργίας

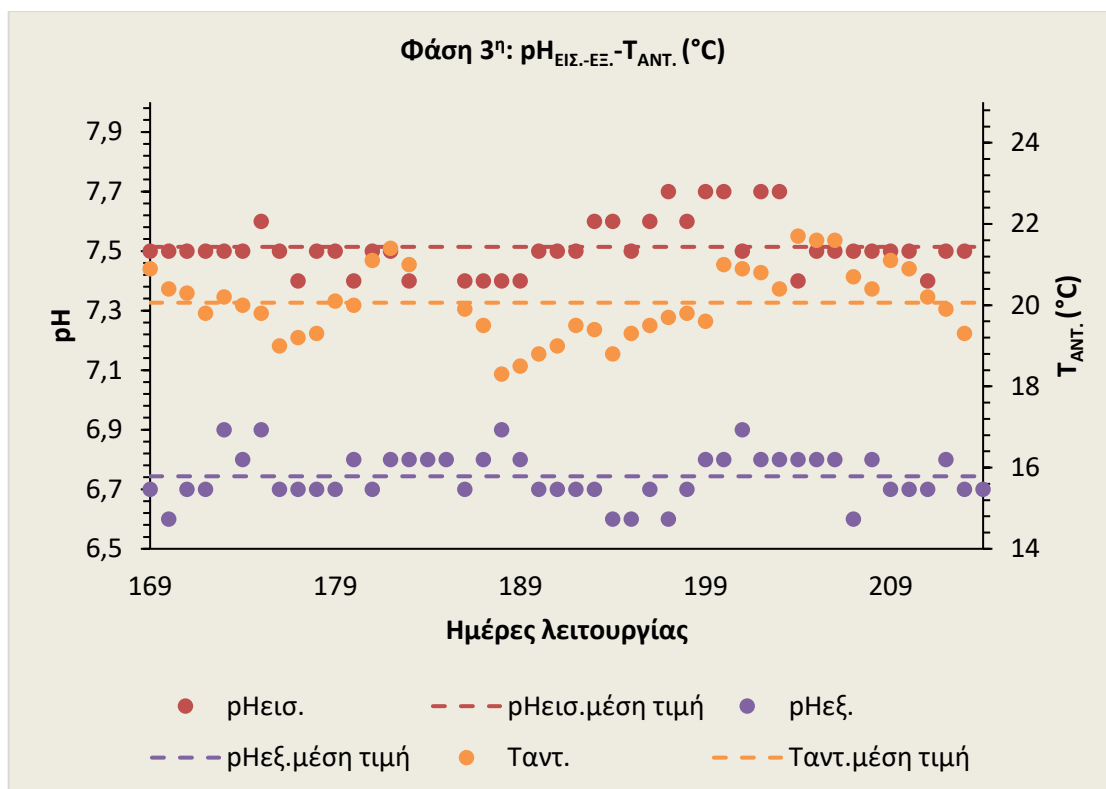
Παροχή εισόδου Q (L/d)

20

| | |
|--|-------------|
| HRT (h) | 24 |
| Εσωτερική ανακυκλοφορία | ≈10Q |
| V_{up} (m/h) | 0,4 |
| OLR (g COD/L-d) | 2,1±0,09 |
| pH _{ΕΙΣ.} | 7,5±0,09 |
| pH _{ΑΝΤ.} | 6,7±0,08 |
| T _{ΕΙΣ.} (°C) | 16,87±1,05 |
| T _{ΑΝΤ.} (°C) | 20,1±0,9 |
| COD _{ΕΙΣ.-ΟΛ.} (g/L) | 2147±93,77 |
| COD _{ΕΙΣ.-ΔΙΑΛ.} (g/L) | 2130±84,54 |
| COD _{ΕΞ.-ΟΛ.} (g/L) | 617±342,69 |
| COD _{ΕΞ.-ΔΙΑΛ.} (g/L) | 523±272,8 |
| TN _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 158,7±6 |
| TN _{ΕΞ.} (mg/L) | 162,4±8 |
| NH ₄ -N _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 139,6±16,79 |
| NH ₄ -N _{ΕΞ.} (mg/L) | 135±12,44 |
| PO ₄ -P _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 21,4±0,79 |
| PO ₄ -P _{ΕΞ.} (mg/L) | 18,6±0,5 |
| SO ₄ ΕΙΣ. (mg/L) | 129±16,6 |
| SO ₄ ΕΞ. (mg/L) | 0,0±0,0 |
| TA _{ΕΙΣ.} (mg CaCO ₃ /L) | 1387±158 |
| TA _{ΕΞ.} (mg CaCO ₃ /L) | 1352±63 |

ρΗ-Θερμοκρασία

Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 19** παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις του ρΗ και της θερμοκρασίας στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος UASB συναρτήσει του χρόνου για την 3^η φάση λειτουργίας.



Σχήμα 19: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά την 3^η φάση λειτουργίας

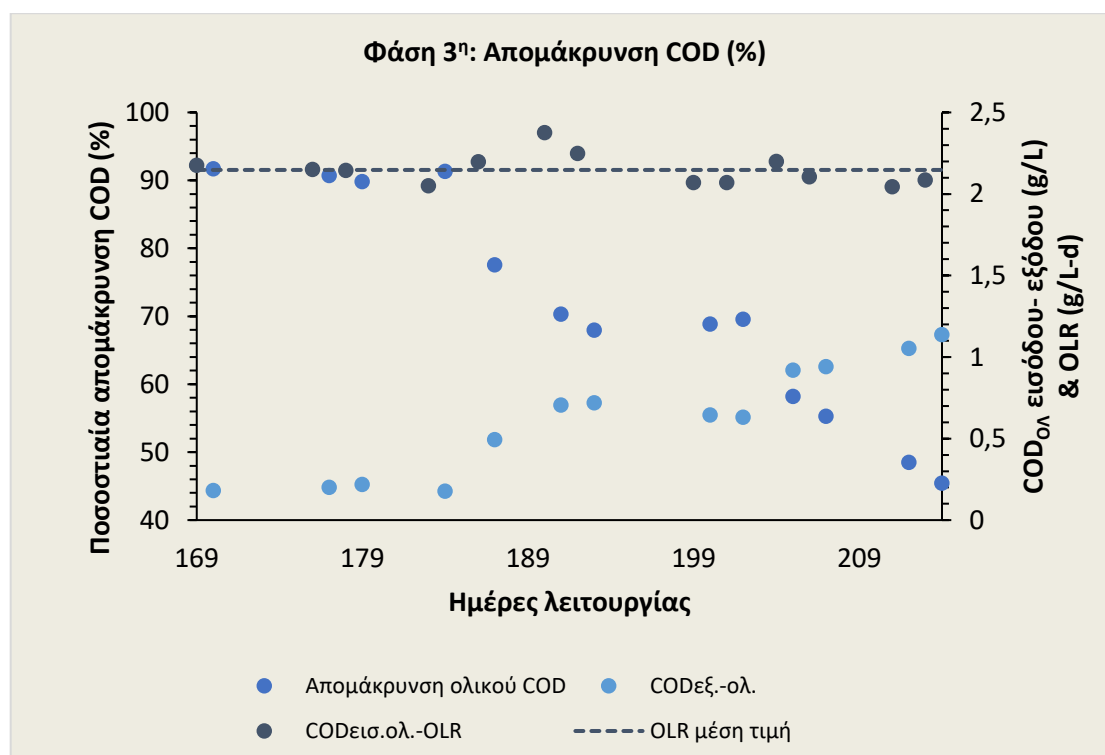
Όπως αναμενόταν, στην είσοδο του συστήματος επεξεργασίας δεν σημειώθηκαν μεγάλες διακυμάνσεις στην τιμή του pH, λόγω της σταθερής προσθήκης αλκαλικότητας στα συνθετικά αστικά λύματα εξόδου της Φ.Ω.. Η μέση τιμή του pH στην είσοδο ήταν ίση με $7,5 \pm 0,09$, και διακυμάνθηκε από 7,4 έως 7,7. Αντίθετα, μείωση παρατηρείται στην τιμή του pH εντός του αντιδραστήρα με τον μέσο όρο να υπολογίζεται ίσος με $6,7 \pm 0,08$, ενώ παρουσιάστηκαν διακυμάνσεις των τιμών από 6,6 έως και 6,9. Η μείωση σε σχέση με τις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας καταδεικνύει οξίνιση του περιβάλλοντος εντός του αντιδραστήρα. Φαίνεται πως το pH είναι οριακά εκτός του ιδανικού εύρους που ορίζεται βιβλιογραφικά (6,8-7,4) για την αποτελεσματική λειτουργία των οργανισμών της αναερόβιας οδού (Ganesan et al., 2022).

Στην περίπτωση της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα, εμφανίστηκαν τιμές από 18,3 έως 21,7 °C με τη μέση τιμή να παραμένει στα ίδια επίπεδα με τις προηγούμενες φάσεις ($20,1 \pm 0,9$ °C). Μείωση παρατηρείται στη μέση θερμοκρασία της εισόδου η οποία οφείλεται στις ψυχρότερες συνθήκες περιβάλλοντος που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια της 3^{ης} περιόδου λειτουργίας του συστήματος. Οι τιμές διακυμάνθηκαν από 15,1 έως 20,2 °C και η μέση τιμή προέκυψε ίση με $16,87 \pm 1,05$ °C. Παρ' όλα αυτά λόγω της χαμηλής παροχής του υποστρώματος και της σχετικά γρήγορης επαναφοράς του σε θερμοκρασίες κοντά στους

20 °C (θερμοκρασία περιβάλλοντος) δεν επηρεάζεται αισθητά η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Συγκεντρώσεις-Απομακρύνσεις ολικού COD και OLR

Στο **Σχήμα 20** παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του ολικού COD συναρτήσει του χρόνου για την 3^η φάση λειτουργίας. Επιπλέον, για το ίδιο διάστημα δίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου καθώς και η διακύμανση της τιμής του OLR στο σύστημα.



Σχήμα 20: Διακυμάνσεις του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και της οργανικής φόρτισης κατά την 3^η φάση λειτουργίας

Κατά την 3^η φάση λειτουργίας η μέση τιμή της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο του συστήματος προέκυψε ίση με $2147 \pm 93,77$ mg/L, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το διαλυτό κλάσμα ίση με $2130 \pm 84,54$ mg/L. Οι συγκεντρώσεις διακυμάνθηκαν από 2045 έως 2375 mg/L για το ολικό COD και από 2025 έως 2320 mg/L για το διαλυτό κλάσμα. Η σύσταση των εισερχόμενων λυμάτων δεν μεταβλήθηκε σε σχέση με τις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας, με αποτέλεσμα οι τιμές αυτές είναι κοντά με τις αντίστοιχες των προηγούμενων σταδίων. Οι συγκεντρώσεις του COD στην έξοδο του συστήματος κυμάνθηκαν από 178 έως 1138 mg/L για το ολικό και από 149,4 έως 885 mg/L για το διαλυτό κλάσμα. Οι τιμές του COD στην εκροή του συστήματος αυξάνονται μετά την ημέρα 190 και ακόμη περισσότερο προς το τέλος της 3^{ης} φάσης λειτουργίας.

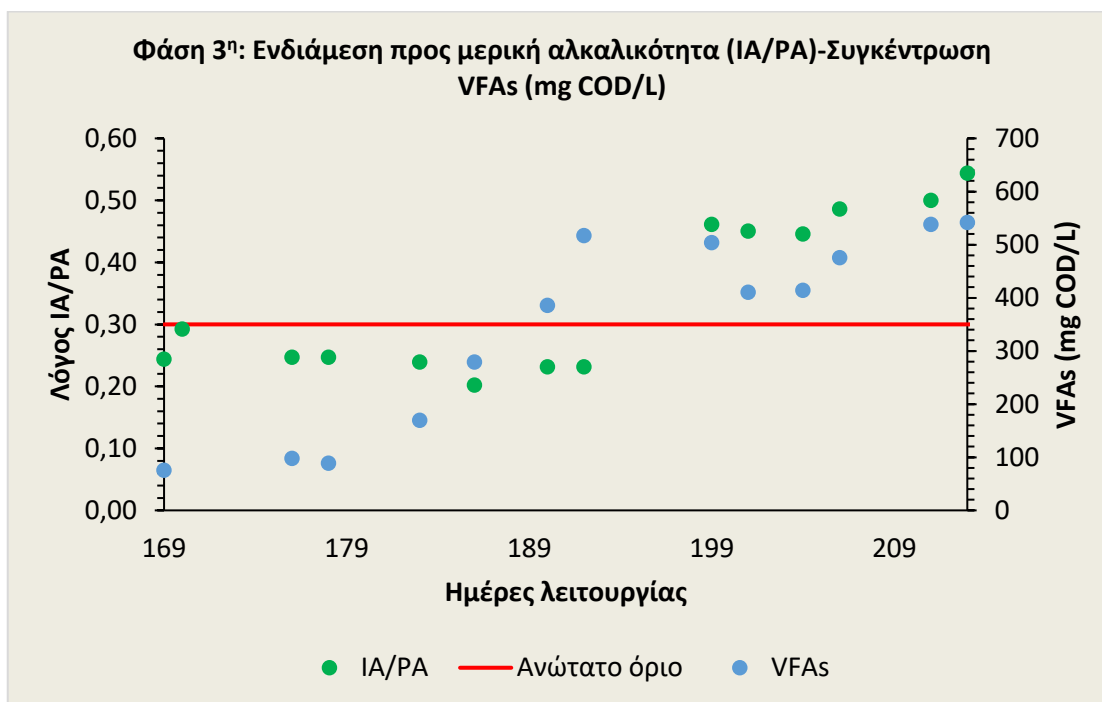
Επομένως, παρατηρείται μία αρκετά μεγάλη αύξηση στη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου που εντοπίζεται στο επεξεργασμένο υγρό σε σχέση με τα προηγούμενα στάδια λειτουργίας. Αντίστοιχα, το αποτέλεσμα αυτό αντικατοπτρίζεται και στα ποσοστά απομάκρυνσης του COD. Η 3^η φάση λειτουργίας χαρακτηρίζεται από δυναμικές συνθήκες λόγω της απότομης και υψηλής αύξησης του δείκτη OLR. Η αύξηση αυτή οδήγησε σε έντονες διακυμάνσεις τα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού COD και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του οργανικού φορτίου στην εκροή του συστήματος. Σύμφωνα με το **Σχήμα 20**, κατά τη διάρκεια των πρώτων ημερών λειτουργίας δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη αλλαγή στην απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σε σύγκριση με την προηγούμενη φάση. Ωστόσο, μετά το πέρας των πρώτων 15 ημερών οι συγκεντρώσεις τόσο του ολικού, όσο και του διαλυτού COD στην έξοδο του συστήματος καταγράφουν μια συνεχώς αυξητική τάση. Για τον λόγο αυτό δεν υπολογίστηκαν μέσα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου για όλη τη φάση, καθώς οι τιμές αυτές δεν θα ήταν αντιπροσωπευτικές για τις εξεταζόμενες συνθήκες λειτουργίας. Πιο αντιπροσωπευτικές κρίνονται οι μετρήσεις στο τελευταίο διάστημα της φάσης μετά την ημέρα 190 όταν και έχει παρέλθει το πρώτο διάστημα εγκλιματισμού της βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, η μέση απομάκρυνση του ολικού COD που υπολογίστηκε σε αυτό το διάστημα της 3^{ης} φάσης λειτουργίας ήταν ίση με $60,51 \pm 10,05\%$, τιμή αισθητά μικρότερη συγκριτικά με τα προηγούμενα στάδια λειτουργίας. Φαίνεται πως η αύξηση του OLR αλλά και η μείωση του HRT οδήγησαν σε σημαντική μείωση στα ποσοστά απομάκρυνσης με τις τιμές για το ολικό COD να φτάνουν ακόμη και το 45% στο τέλος της 3^{ης} φάσης λειτουργίας.

Οι τιμές του OLR κυμάνθηκαν μεταξύ του 2,05 και 2,4 g COD/L και η μέση τιμή τους ήταν $2,1 \pm 0,09$ g COD/L-d. Η απότομη αλλαγή του OLR που οφείλεται στην αύξηση της παροχής εισόδου αλλά και στην ταυτόχρονη μείωση του HRT μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του COD στην έξοδο, λόγω μη επαρκούς επαφής της βιομάζας με το υπόστρωμα (Daud et al., 2018). Επιπλέον, απότομη αύξηση του OLR σε αναερόβια συστήματα τύπου UASB έχει συνδεθεί βιβλιογραφικά και με μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης COD, λόγω της διαφυγής στερεών στην έξοδο μέσω εκτόνωσης συσσωρευμένου βιοαερίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (Abdelgadir et al., 2014). Η διαχείριση υψηλότερων τιμών του OLR μπορεί να επιτευχθεί με την σταδιακή αύξησή του μέσω του εγκλιματισμού της βιομάζας. Οι Farajzadehha et al. (2012) παρατήρησαν τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης COD της τάξεως 73% με $OLR=10,8$ g COD/L-d σε αντιδραστήρα UASB που επεξεργαζόταν αστικά λύματα σε θερμοκρασία 20°C. Σύμφωνα με τους ίδιους το ιδανικό OLR για κάθε σύστημα αποτελεί ένα πολυδιάστατο ζήτημα που συνδέεται άμεσα και με άλλα χαρακτηριστικά και λειτουργικές

παραμέτρους όπως ο HRT, η σύσταση του υποστρώματος, το είδος της βιομάζας, η θερμοκρασία κ.α.

Αλκαλικότητα και VFAs

Στο **Σχήμα 21** παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις για τις τιμές του λόγου IA/PA καθώς και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των VFAs σε όρους COD για την 3^η φάση λειτουργίας του συστήματος.



Σχήμα 21: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 3^η φάση λειτουργίας

Η τιμή της ολικής αλκαλικότητας για την είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα υπολογίστηκε στα ίδια επίπεδα με αυτά των προηγούμενων φάσεων. Η μέση ολική αλκαλικότητα στην είσοδο υπολογίστηκε 1387 ± 158 mg CaCO_3/L ενώ η τιμή της αλκαλικότητας στην έξοδο για την περίοδο μετά την ημέρα 190 κυμάνθηκε μεταξύ 1262,5 και 1425 mg CaCO_3/L με μέση τιμή τα $1340,3 \pm 59$ mg CaCO_3/L . Μέσα από το **Σχήμα 21**, φαίνεται πως ο λόγος IA/PA εμφανίζει για τις πρώτες ημέρες της 3^{ης} φάσης παρόμοιες τιμές με εκείνες που παρουσιάστηκαν στη 2^η φάση λειτουργίας του συστήματος. Ο λόγος αρχίζει να καταγράφει ανοδική τάση περίπου στα μέσα της παρούσας φάσης. Την ίδια χρονική περίοδο εντοπίζεται και μείωση στα ποσοστά απομάκρυνσης του COD στο **Σχήμα 20**. Οι υπολογισμοί για τη μέση τιμή του λόγου IA/PA και των VFAs περιλάμβαναν μόνο το τελευταίο διάστημα, από την ημέρα 190 και μετά, της 3^{ης} φάσης όπως έγινε και στην περίπτωση του ποσοστού απομάκρυνσης του ολικού COD. Για αυτό το διάστημα η μέση τιμή του λόγου IA/PA ήταν ίση

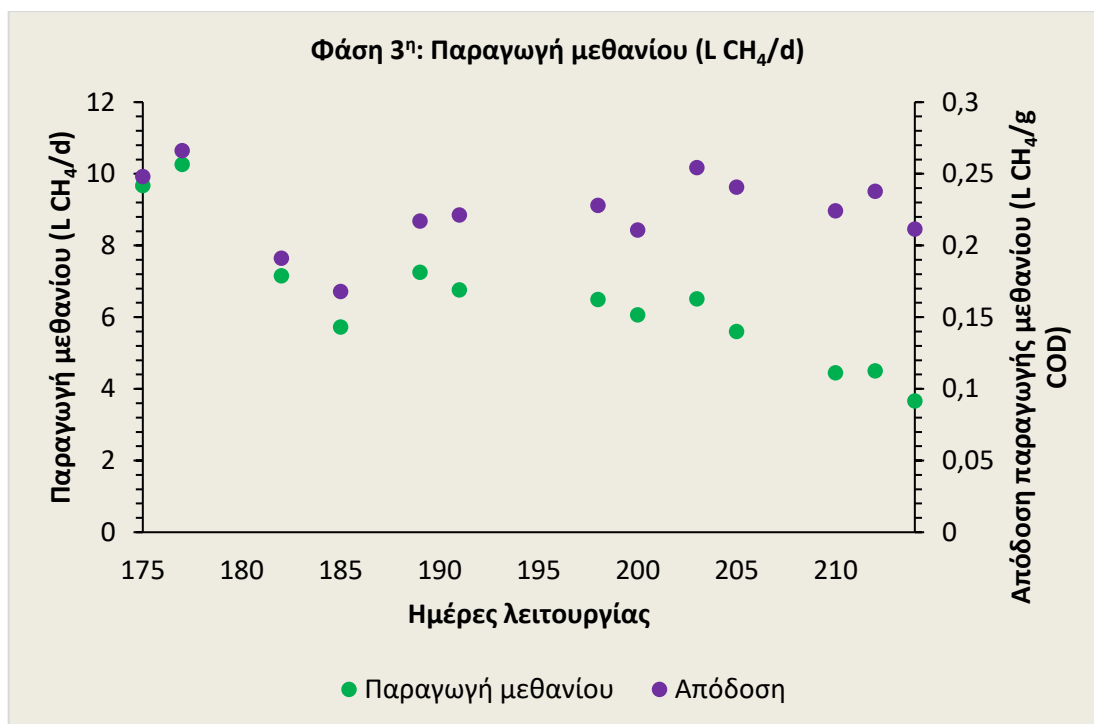
με $0,48 \pm 0,04$, ενώ η μέση τιμή της συγκέντρωσης των VFAs ήταν ίση με $473,5 \pm 62$ mg COD/L. Η αύξηση του λόγου IA/PA σε επίπεδα μεγαλύτερα του ανώτατου ορίου που τίθεται βιβλιογραφικά (0,3) σημαίνει πως το σύστημα είναι ευάλωτο σε περαιτέρω πτώση του pH λόγω μεγαλύτερης αύξησης των VFAs (Martín-González et al., 2013). Τις τελευταίες ημέρες της 3^{ης} φάσης λειτουργίας ο λόγος αυξήθηκε ακόμη περισσότερο στα επίπεδα του 0,5 και για αυτό το λόγο αποφασίστηκε η μείωση της οργανικής φόρτισης ώστε να μην αστοχήσει ο αντιδραστήρας.

Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των VFAs συνδέεται και σε αυτή τη φάση με την αύξηση του λόγου IA/PA αλλά και τη μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης COD. Οι συγκεντρώσεις των VFAs αυξάνονται κατά το ίδιο διάστημα που τα ποσοστά απομάκρυνσης μειώνονται, καθώς η συγκέντρωσή τους συμβάλει στην αύξηση των συγκεντρώσεων COD που εντοπίζονται στο επεξεργασμένο υγρό. Στην περίπτωση του ισοβουτυρικού οξέος οι τιμές κυμάνθηκαν από 0,85 έως 11,26 mg COD/L με τη μέση τιμή για το τέλος της 3^{ης} φάσης λειτουργίας να υπολογίζεται ίση με $6,36 \pm 2,68$ mg COD/L. Η μέση τιμή για αυτό το διάστημα που οι μετρήσεις είναι αντιπροσωπευτικές, υπερβαίνει το ανώτατο όριο των περίπου 6 mg/L που προτείνεται βιβλιογραφικά (Ahrling et al., 1995) υποδηλώνοντας πως δεν υπάρχει πλέον ισορροπία μεταξύ των σταδίων της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης της αναερόβιας διεργασίας.

Η συσσώρευση των VFAs συνδέεται και με τη μείωση του pH που εμφανίστηκε σε σχέση με τις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας. Όπως προαναφέρθηκε, φαίνεται ότι στο σύστημα δεν διατηρείται πλέον η ισορροπία μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης των VFAs. Στο τέλος της 3^{ης} φάσης, ο λόγος IA/PA οδεύει προς ανεπιθύμητες τιμές που ξεπερνούν κατά πολύ το ανώτατο όριο, ενώ και η αύξηση των VFAs λόγω μη κατανάλωσής τους μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε πλήρη αναχαίτιση όλης της διεργασίας λόγω της μείωσης του pH μέσα στον αντιδραστήρα. Όλα τα παραπάνω συναινούν στην ανάγκη αύξησης του HRT ώστε να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση και κατανάλωση των VFAs από τη βιομάζα.

Παραγωγή μεθανίου- Απόδοση παραγωγής μεθανίου

Τα στοιχεία για τις τιμές και τις διακυμάνσεις της παραγωγής μεθανίου αλλά και της απόδοσης του συστήματος κατά την 3^η φάση λειτουργίας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 22**.



Σχήμα 22: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση (L CH₄ που παράγονται/g COD που απομακρύνεται) κατά την 3^η φάση λειτουργίας

Στην 3^η φάση λειτουργίας η τιμή του παραγόμενου μεθανίου παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση καθώς οι μετρήσεις κυμάνθηκαν από 3,66 έως 10,26 L/d. Μέσα από το **Σχήμα 22** φαίνεται πως η παραγωγή μεθανίου ακολουθεί πτωτική τάση κατά τη διάρκεια της 3^{ης} φάσης λειτουργίας του συστήματος. Συγκεκριμένα μετά την ημέρα 190 η παραγωγή μεθανίου μειώνεται περίπου στα 6 L/d ενώ τις τελευταίες ημέρες λειτουργίας είναι κοντά στα 4 L/d. Η πτώση στην παραγόμενη ποσότητα συνδέεται με την αύξηση των VFAs και την μείωση του pH του αντιδραστήρα, καθώς τα μεθανογόνα βακτήρια είναι λειτουργικά σε μικρότερο φάσμα του pH από τις υπόλοιπες ομάδες της αναερόβιας οδού (Abdelgadir et al., 2014). Η μέση παραγόμενη ποσότητα στο τελευταίο διάστημα της 3^{ης} φάσης λειτουργίας ήταν ίση με 5,51±1,16 L CH₄/d αισθητά μικρότερη συγκριτικά με τα προηγούμενα στάδια λειτουργίας. Αυτό σημαίνει πως η μεθανογένεση αναχαιτίζεται πρώτη με τα οξεογόνα βακτήρια να συνεχίζουν την παραγωγή VFAs με αποτέλεσμα την περαιτέρω οξίνιση του συστήματος. Επομένως, η μείωση στην παραγωγή μεθανίου αποτελεί αναμενόμενο αποτέλεσμα, καθώς αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις των VFAs σε επίπεδα που απειλούν ακόμη την ισορροπία του συστήματος.

Στην περίπτωση της απόδοσης του συστήματος, δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις, στη διάρκεια αυτού του κύκλου παρά τη σημαντική μείωση της απόδοσης του συστήματος στην απομάκρυνση του COD. Αυτό είναι λογικό καθώς η απόδοση εξετάζεται

σε σχέση με το απομακρυνόμενο COD. Η μέση τιμή για το τρίτο στάδιο λειτουργίας ήταν ίση με $0,22 \pm 0,03$ L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται}. Η απόδοση εμφάνισε μικρή μείωση σε σχέση με τα προηγούμενα στάδια η οποία οφείλεται στην αύξηση της οργανικής φόρτισης που επιβλήθηκε στο σύστημα για την ίδια περίοδο αλλά και με τη μείωση του HRT.

Αμμωνιακό άζωτο-Ορθοφωσφορικά και θειικά ιόντα

Μετά την έναρξη της παρούσας λειτουργικής φάσης αυξήθηκε η συγκέντρωση των θρεπτικών συστατικών αλλά και των θεικών στην είσοδο του συστήματος, προκειμένου να προσομοιωθεί πλήρως η σύσταση των συμπυκνωμένων λυμάτων του συστήματος Φ.Ω..

Πιο συγκεκριμένα, η μέση συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο υπολογίστηκε ίση με $139,6 \pm 16,8$ mg/L και η αντίστοιχη τιμή για τα ορθοφωσφορικά ίση με $21,4 \pm 0,8$ mg/L. Όπως και στις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας, θα αναμενόταν αύξηση του αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο του αντιδραστήρα λόγω υδρόλυσης του οργανικού κλάσματος του υποστρώματος. Παρ' όλα αυτά, η μέση συγκέντρωση της εξόδου υπολογίστηκε ίση με $135 \pm 12,44$ mg/L. Η χαμηλότερη τιμή στην έξοδο οφείλεται σε σφάλμα των μετρήσεων, εξαιτίας ορισμένων τεχνικών ζητημάτων που προέκυψαν εκείνο το διάστημα στη συσκευή της απόσταξης. Αύξηση σημειώθηκε και στις συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου με την τιμή στην είσοδο να είναι ίση με $158,7 \pm 6$ mg/L και την αντίστοιχη τιμή στην έξοδο ίση με $162,4 \pm 8$ mg/L. Η μεγαλύτερη τιμή στην έξοδο οφείλεται και στο άζωτο που διαφεύγει από το σύστημα μέσω των στερεών της εκροής. Στην περίπτωση των ορθοφωσφορικών, η μέση τιμή της εξόδου προκύπτει μικρότερη της εισόδου λόγω σύνθεσης και είναι ίση με $18,6 \pm 0,5$.

Όσον αφορά στη συγκέντρωση των θεικών στην είσοδο του συστήματος, η μέση τιμή υπολογίστηκε ίση με $129 \pm 16,6$ mg/L σε σύγκριση με την προηγούμενη φάση, στην οποία η μέση συγκέντρωσή τους ήταν ίση με $68,5 \pm 5,9$ mg/L. Αντίστοιχα, ο λόγος COD/SO₄²⁻ που εφαρμόστηκε στο σύστημα κατά την προηγούμενη περίοδο λειτουργίας ήταν περίπου ίσος με 30, ενώ στην παρούσα φάση υποδιπλασιάστηκε (15).

Ο απαιτούμενος λόγος COD/SO₄²⁻ για την πλήρη αναγωγή των θεικών είναι ίσος με 0,67 (g/g). Όταν η τιμή του λόγου είναι μικρότερη της προαναφερθείσας, η ποσότητα της οργανικής ύλης δεν επαρκεί για την πλήρη αναγωγή των θεικών, ενώ όταν είναι υψηλότερη η απομάκρυνση της οργανικής ύλης πραγματοποιείται ταυτόχρονα τόσο από τα μεθανογόνα, όσο και από τα θειοαναγωγικά βακτήρια (Hu et al., 2015). Κατά την εφαρμογή αναλογιών COD/SO₄²⁻ μεγαλύτερων από την τιμή 10, η αναερόβια επεξεργασία διεξάγεται επιτυχώς (Rinzema & Lettinga, 1988). Επιπλέον, οι Choi & Rim (1991) παρατήρησαν πως σε περιπτώσεις

που ο λόγος είναι μεγαλύτερος από 2,7 τα μεθανογόνα βακτήρια υπερισχύουν στον ανταγωνισμό που προκύπτει με τα θειοαναγωγικά για την κατανάλωση του οργανικού φορτίου. Συνεπώς, ο λόγος COD/SO₄²⁻ που εφαρμόστηκε στην παρούσα φάση βάσει των παραπάνω βιβλιογραφικών στοιχείων που παρουσιάστηκαν, δεν επηρεάζει τη δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών.

4.5 Αποτελέσματα 4^{ης} φάσης λειτουργίας

Στην 4^η φάση λειτουργίας του συστήματος, επιλέχθηκε να μειωθεί το OLR από τα 2 στο 1,8 g COD/L-d, καθώς κατά τη διάρκεια εφαρμογής της μεγαλύτερης οργανικής φόρτισης στην προηγούμενη φάση λειτουργίας, η απόδοση του συστήματος μειώθηκε σημαντικά. Η σύσταση των συνθετικών λυμάτων που προσομοίωναν την έξοδο της Φ.Ω. παρέμεινε ίδια με τη συγκέντρωση του NaCl στα 3,3 g/L. Υπήρξε επομένως μείωση στην παροχή εισόδου του αντιδραστήρα στα 16 L/d, προκειμένου η τιμή του OLR να ρυθμιστεί στο 1,8 g COD/L-d. Αντίστοιχα, ο HRT αυξήθηκε στις 30 ώρες, ενώ η V_{up} παρέμεινε σταθερή με την αύξηση του IR (12,8Q). Οι τιμές των λειτουργικών παραμέτρων της 4^{ης} φάσης λειτουργίας φαίνονται στον

Πίνακας 12.

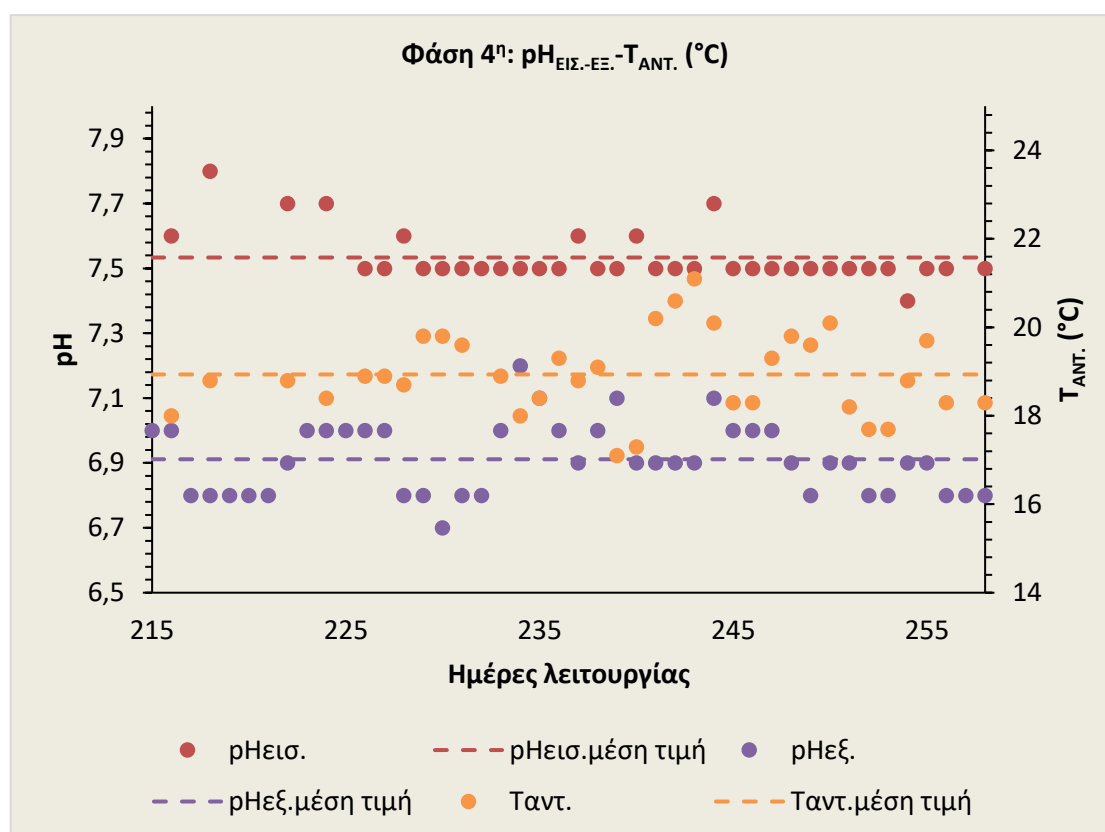
Πίνακας 12: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 4^η φάση λειτουργίας

| | |
|---|------------|
| Παροχή εισόδου Q (L/d) | 16 |
| HRT (h) | 30 |
| Εσωτερική ανακυκλοφορία | ≈12Q |
| V _{up} (m/h) | 0,4 |
| OLR (g COD/L-d) | 1,8±0,08 |
| pH _{ΕΙΣ.} | 7,5±0,08 |
| pH _{ΑΝΤ.} | 6,9±0,11 |
| T _{ΕΙΣ.} (°C) | 14,94±1,34 |
| T _{ΑΝΤ.} (°C) | 18,93±0,93 |
| COD _{ΕΙΣ.-ΟΛ.} (g/L) | 2094±89 |
| COD _{ΕΙΣ.-ΔΙΑΛ.} (g/L) | 2080±95 |
| COD _{ΕΞ.-ΟΛ.} (g/L) | 699±104,7 |
| COD _{ΕΞ.-ΔΙΑΛ.} (g/L) | 615±77,4 |
| TN _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 160,4±4 |
| TN _{ΕΞ.} (mg/L) | 164±1 |
| NH ₄ -N _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 143±1,4 |
| NH ₄ -N _{ΕΞ.} (mg/L) | 139±14 |
| PO ₄ -P _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 20±0,64 |

| | |
|--|------------|
| PO ₄ -P _{ΕΕ} . (mg/L) | 18,6±0,02 |
| SO ₄ ΕΙΣ. (mg/L) | 115±35,9 |
| SO ₄ ΕΞ. (mg/L) | 0,0±0,0 |
| VFAS _{ΕΕ} . (mg COD/L) | 262,4±9,5 |
| TA _{ΕΙΣ} . (mg CaCO ₃ /L) | 1332±114 |
| TA _{ΕΞ} . (mg CaCO ₃ /L) | 1294±81 |
| ΙΑ/ΡΑ | 0,32±0,04 |
| TVFAS/TA | 0,24±0,02 |
| Ποσοστιαία απομάκρυνση COD _{ΟΛ} . (%) | 66,58±5,23 |
| Ποσοστιαία απομάκρυνση COD _{ΔΙΑΛ} . (%) | 70,38±4,13 |

ρΗ-Θερμοκρασία

Στο **Σχήμα 23** δίνονται οι διακυμάνσεις των τιμών της θερμοκρασίας και του ρΗ για την είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με τον χρόνο για όλη τη διάρκεια της 4^{ης} φάσης λειτουργίας του συστήματος.



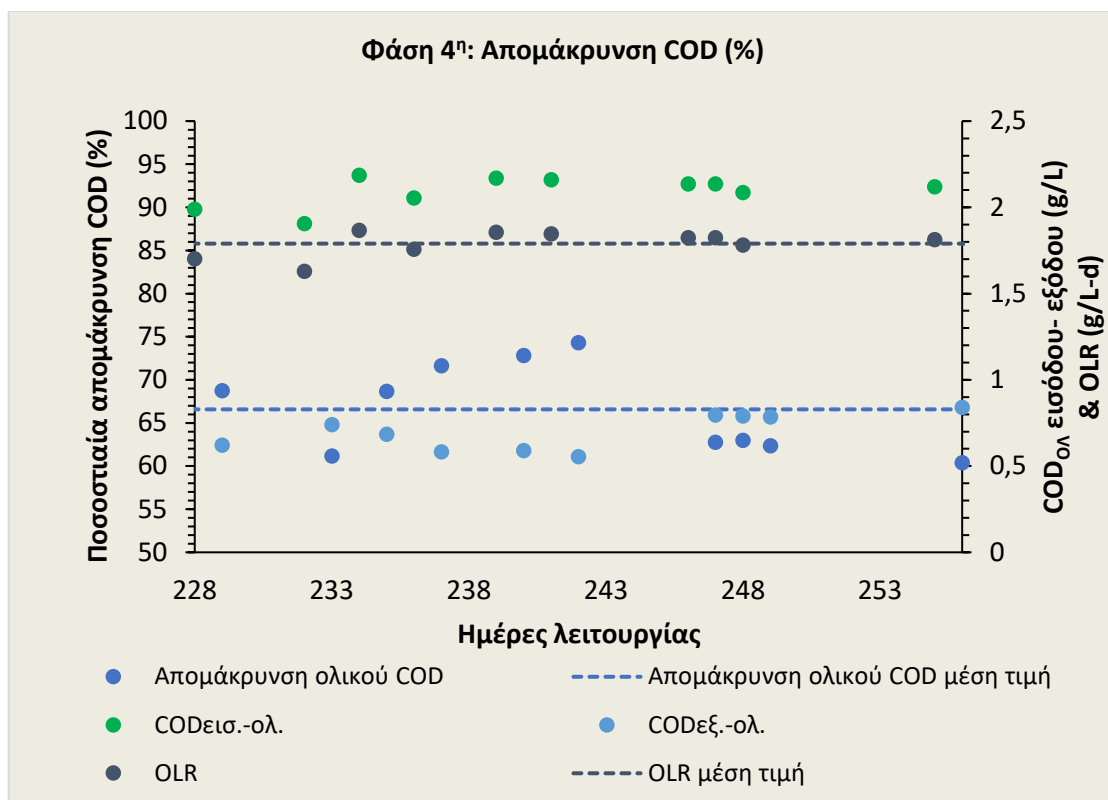
Σχήμα 23: Διακύμανση της τιμής του ρΗ στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά την 4^η φάση λειτουργίας

Όπως επισημάνθηκε και προηγουμένως, στην 3^η φάση λειτουργίας η συσσώρευση των VFAs εντός του αντιδραστήρα είχε οδηγήσει στη μείωση του pH στην έξοδο και επομένως και στο εσωτερικό του. Στην 4^η φάση με τη μείωση του OLR εμφανίστηκε αύξηση της τιμής του pH της εκροής σε σχέση με την προηγούμενη περίοδο με τη μέση τιμή να υπολογίζεται στα $6,9 \pm 0,11$ και τις τιμές να κυμαίνονται στο εύρος 6,7-7,2. Η μέση τιμή για την τροφοδοσία ($7,5 \pm 0,08$) δεν εμφάνισε μεταβολές σε σχέση με την προηγούμενη φάση εφόσον δεν άλλαξε και η σύσταση του μίγματος στην είσοδο.

Η μέση θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα εμφάνισε ελαφρά μείωση και έπεσε για πρώτη φορά κάτω από τους 20°C ($18,93 \pm 0,93$ °C). Η πτώση στις θερμοκρασίες που επικρατούσαν κατά την 4^η περίοδο λειτουργίας οδήγησαν σε τιμές εντός του αντιδραστήρα που κυμάνθηκαν από 17,1°C μέχρι 20,6°C. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η αναερόβια διεργασία διεξάγεται και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20°C με αρκετά χαμηλότερα ποσοστά απόδοσης. Πιο συγκεκριμένα, σε τιμές που η θερμοκρασία πλησιάζει τους 15 °C, η αποτελεσματικότητα ενός αναερόβιου συστήματος μειώνεται σημαντικά λόγω δραστηκής μείωσης του ρυθμού αντίδρασης των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην αναερόβια οδό (Chong et al., 2012).

Συγκεντρώσεις-Απομακρύνσεις ολικού COD και OLR

Οι τιμές για τις συγκεντρώσεις του COD στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος μαζί με τις αντίστοιχες διακυμάνσεις και τα ποσοστά απομάκρυνσης COD παρουσιάζονται στο **Σχήμα 24**. Επιπλέον, στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η διακύμανση του OLR για την 4^η φάση λειτουργίας σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Σχήμα 24: Διακυμάνσεις του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και του OLR κατά την 4^η φάση λειτουργίας

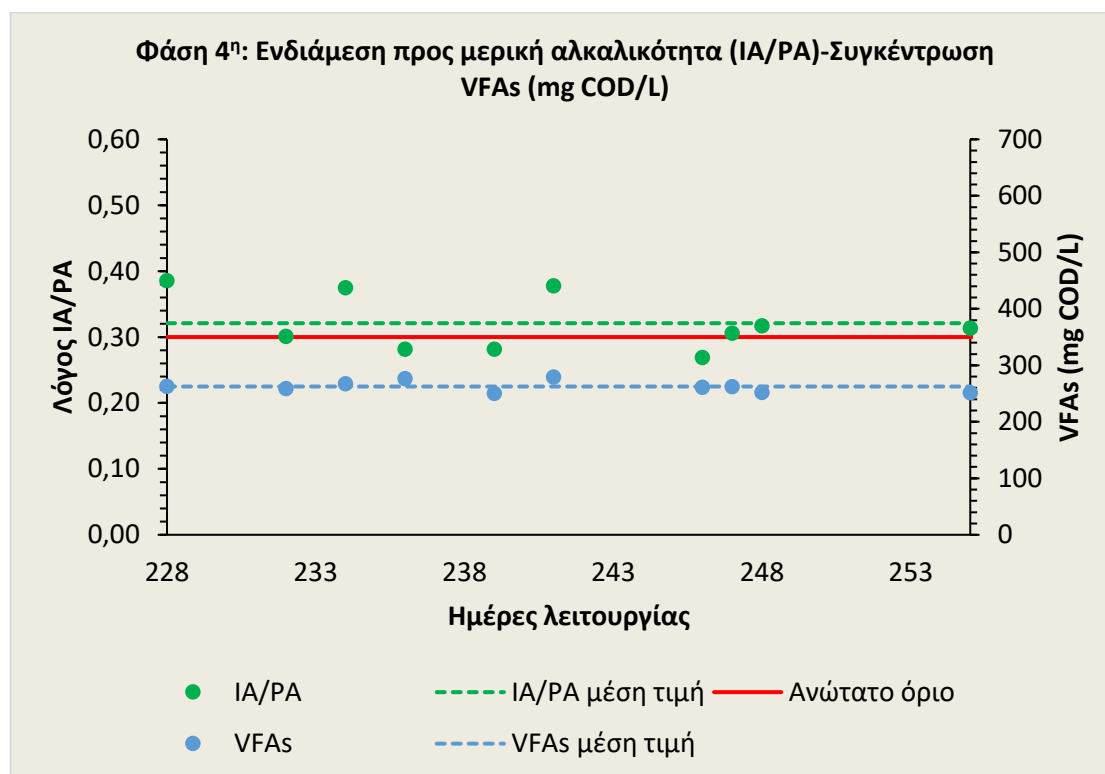
Η συκέντρωση του COD στην είσοδο του συστήματος παρέμεινε και σε αυτή τη φάση στα ίδια επίπεδα τόσο για το ολικό, όσο και για το διαλυτό μέρος με μέσους όρους τιμών 2094 ± 89 mg/L και 2080 ± 95 mg/L, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές για την έξοδο του συστήματος ήταν ίσες με $699 \pm 104,7$ mg/L και $615 \pm 77,4$ mg/L χωρίς να εμφανίζουν έντονες διακυμάνσεις. Οι μέσες ποσοστιαίες απομακρύνσεις του COD ήταν ίσες με $66,58 \pm 5,23$ % για το ολικό και $70,38 \pm 4,13$ % για το διαλυτό COD. Με την έναρξη της 4^{ης} φάσης και την μείωση του OLR από 2 σε 1,8, καταγράφεται ποσοστιαία αύξηση των ποσοστών απομάκρυνσης της οργανικής ύλης κατά 51% σε σχέση με τα ποσοστά απομάκρυνσης ολικού COD που προσδιορίστηκαν στο τέλος της 3^{ης} φάσης (από 45,4% σε 68,7%).

Σε σύγκριση με την προηγούμενη περίοδο λειτουργίας, φαίνεται αρχικά ότι η μείωση της οργανικής φόρτισης συντελεί στην επίτευξη μιας πιο σταθερής απόδοσης του συστήματος UASB. Το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού COD φτάνει ακόμη και το 74% στη μέση της 4^{ης} περιόδου λειτουργίας. Ωστόσο, από το **Σχήμα 24** παρατηρείται και πάλι μια πτωτική τάση στα ποσοστά απομάκρυνσης COD από τα μέσα της 4^{ης} φάσης και έπειτα, προσεγγίζοντας και τιμές της τάξεως του 60%. Αντίστροφη πορεία ακολουθούν οι συγκεντρώσεις του ολικού και διαλυτού κλάσματος του COD στην έξοδο. Η πτώση των ποσοστών απομάκρυνσης δεν οφείλεται σε κάποια μεταβολή του OLR εντός της φάσης λειτουργίας καθώς αυτό εμφάνισε

διακυμάνσεις στην τιμή του από 1,63 έως 1,87 g COD/L-d με τη μέση τιμή να είναι ίση με $1,8 \pm 0,08$ g COD/L-d. Οι πτωτικές τάσεις του βαθμού απομάκρυνσης του COD και οι αντίστοιχες αυξήσεις στις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα στο επεξεργασμένο υγρό υποδηλώνουν την ανάγκη για περαιτέρω μείωση της φόρτισης στο σύστημα προκειμένου να επέλθει ισορροπία και να αυξηθεί και πάλι η απόδοση του ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.

Αλκαλικότητα και VFAs

Στο **Σχήμα 25** παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου IA/PA κατά τη διάρκεια της 4^{ης} φάσης λειτουργίας αλλά και οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων VFAs σε όρους COD για τις ίδιες μέρες λειτουργίας.



Σχήμα 25: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 4^η φάση λειτουργίας

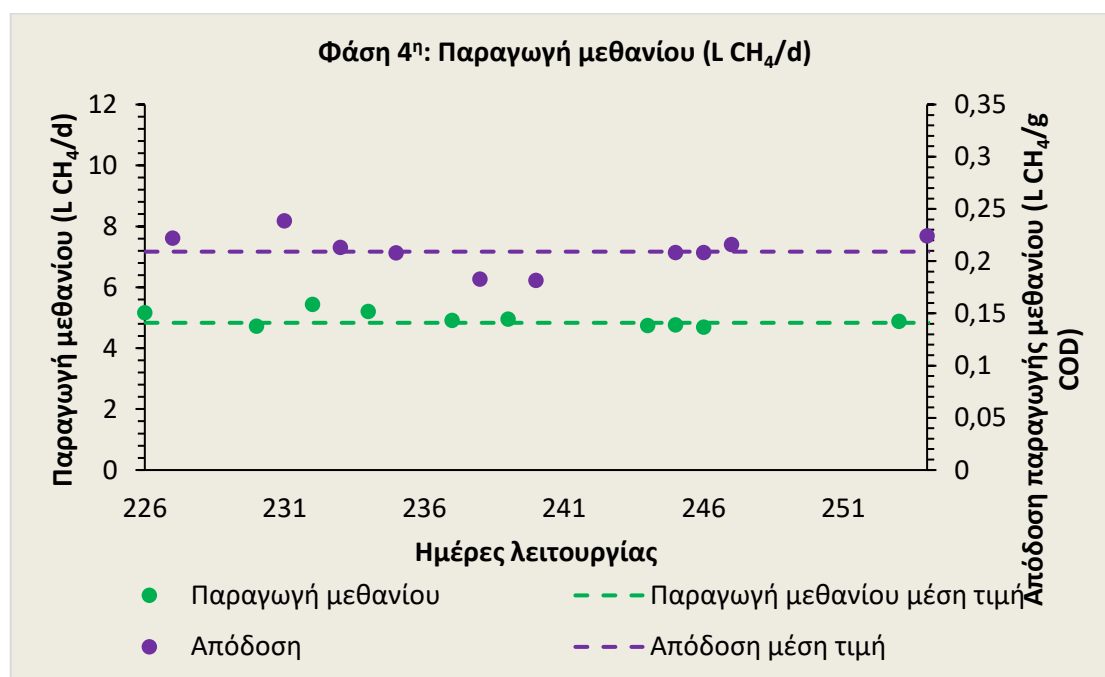
Οι μέσες τιμές της ολικής αλκαλικότητας για την είσοδο και το εσωτερικό του αντιδραστήρα δεν εμφάνισαν ιδιαίτερες μεταβολές σε σχέση με την προηγούμενη φάση και ήταν ίσες με 1332 ± 114 και 1294 ± 81 mgCaCO₃/L, αντίστοιχα. Ο λόγος IA/PA παρ' όλο που μειώθηκε, παρουσιάζει και πάλι τιμές μεγαλύτερες του ορίου που τίθεται βιβλιογραφικά ως κρίσιμο (0,3) για την αναερόβια διεργασία (Martín-González et al., 2013). Παρόμοια τάση καταγράφεται και για τις συγκεντρώσεις των VFAs εντός του αντιδραστήρα, καθώς

μειώθηκαν σε σχέση με τη μέση συγκέντρωση της προηγούμενης φάσης που ήταν ίση με 346,1 mg COD/L. Η μείωση των συγκεντρώσεων των VFAs συμβάλει και στη μείωση του οργανικού φορτίου στην έξοδο του συστήματος (Kimata-Kino et al., 2011).

Τα VFAs για την 4^η φάση λειτουργίας κυμαίνονται από 251,5 έως 279,5 mg COD/L με τη μέση τιμή τους να είναι ίση με 262,4±9,5 mg COD/L. Συγκριτικά με την 3^η φάση λειτουργίας, οι συγκεντρώσεις των VFAs μειώθηκαν αισθητά. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές των μετρήσεων για το τέλος της 3^{ης} φάσης ξεπερνούσαν τα επίπεδα των 500 mg COD/L. Επομένως, φαίνεται πως η αύξηση του HRT οδήγησε σε μεγαλύτερη κατανάλωση των VFAs και μικρότερη συγκέντρωσή τους στην εκροή του συστήματος. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις τους παραμένουν ακόμη σχετικά υψηλές και αρκετά μεγαλύτερες συγκριτικά με την 1^η φάση λειτουργίας. Αυτό υποδεικνύει την ανάγκη για ακόμη μεγαλύτερη αύξηση του HRT και συνεπώς αύξηση του χρόνου επεξεργασίας του υποστρώματος.

Παραγωγή μεθανίου-Απόδοση παραγωγής μεθανίου

Στο **Σχήμα 26** παρουσιάζεται η ημερήσια παραγωγή του μεθανίου αλλά και η απόδοση του συστήματος σε όρους L CH₄/g COD_{που απομακρύνεται}.



Σχήμα 26: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση (L CH₄ που παράγεται / g COD που απομακρύνεται) κατά την 4^η φάση λειτουργίας

Στην 4^η φάση λειτουργίας φαίνεται πως η παραγωγή μεθανίου εμφανίζει μειωμένες τιμές σε σχέση με τις προηγούμενες φάσεις. Η ημερήσια παραγωγή κυμάνθηκε από 4,73 έως 5,44 L/d με μέση τιμή τα 4,83±0,45 L/d. Η ημερήσια διαθεσιμότητα οργανικού άνθρακα στο

σύστημα (σε όρους μάζας) ήταν μικρότερη σε σύγκριση με την προηγούμενη φάση, καθώς μειώθηκε ο δείκτης του OLR. Επομένως, η ημερήσια παραγωγή μεθανίου αναμενόταν να μειωθεί. Όσον αφορά στην απόδοση του συστήματος σε όρους $L\ CH_4/g\ COD_{\text{που απομακρύνεται}}$, σε σύγκριση με την προηγούμενη φάση ($0,22\pm 0,03$) δεν καταγράφονται σημαντικές διαφορές, καθώς η μέση τιμή για την παρούσα φάση ήταν ίση με $0,21\pm 0,02\ L\ CH_4/g\ COD_{\text{που απομακρύνεται}}$. Επίσης η 4^η φάση λειτουργίας είχε τη χαμηλότερη μέση τιμή θερμοκρασίας συγκριτικά με όλες τις υπόλοιπες. Επομένως, η χαμηλότερη θερμοκρασία επηρεάζει και τη δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Αυτό επιβεβαιώνει και η έρευνα των Cecconet et al. (2022) οι οποίοι εξετάζοντας τη λειτουργία πιλοτικού αντιδραστήρα UASB ($V=2,75\ m^3$) σε θερμοκρασιακό εύρος της ψυχρόφιλης περιοχής, παρατήρησαν πως η απόδοση παραγωγής μεθανίου ήταν 19% υψηλότερη όταν το σύστημα λειτουργούσε στους $18,5\ ^\circ C$ ($0,132\ L\ CH_4/g\ COD_{\text{απομακρύνεται}}$) από ότι στους $16,5\ ^\circ C$ ($0,106\ L\ CH_4/g\ COD_{\text{απομακρύνεται}}$) για HRT ίσο με 15 ώρες.

4.6 Αποτελέσματα 5^{ης} φάσης λειτουργίας

Στην 5^η και τελευταία φάση λειτουργίας, που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία, εφαρμόστηκε χαμηλότερο OLR σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο ώστε το σύστημα να επανέλθει σε ισορροπία. Η μέση τιμή του OLR ήταν $1,58\pm 0,06\ g\ COD/L\cdot d$. Το HRT αυξήθηκε εκ νέου στις 32 ώρες όπως και στη 2^η φάση λειτουργίας και η εσωτερική ανακυκλοφορία αυξήθηκε επίσης στα 14Q με στόχο τη διατήρηση της ίδιας V_{up} εντός του αντιδραστήρα ($0,4\ m/h$). Σημαντική παράμετρος που μεταβλήθηκε στη συγκεκριμένη φάση ήταν η αύξηση της αλκαλικότητας στο διάλυμα της τροφοδοσίας με στόχο τη μεγαλύτερη σταθερότητα και ανθεκτικότητα του συστήματος απέναντι σε φαινόμενα οξίνισης. Οι μέσες τιμές για τις λειτουργικές και φυσικοχημικές παραμέτρους καθώς και για τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD παρουσιάζονται στον **Πίνακας 13**.

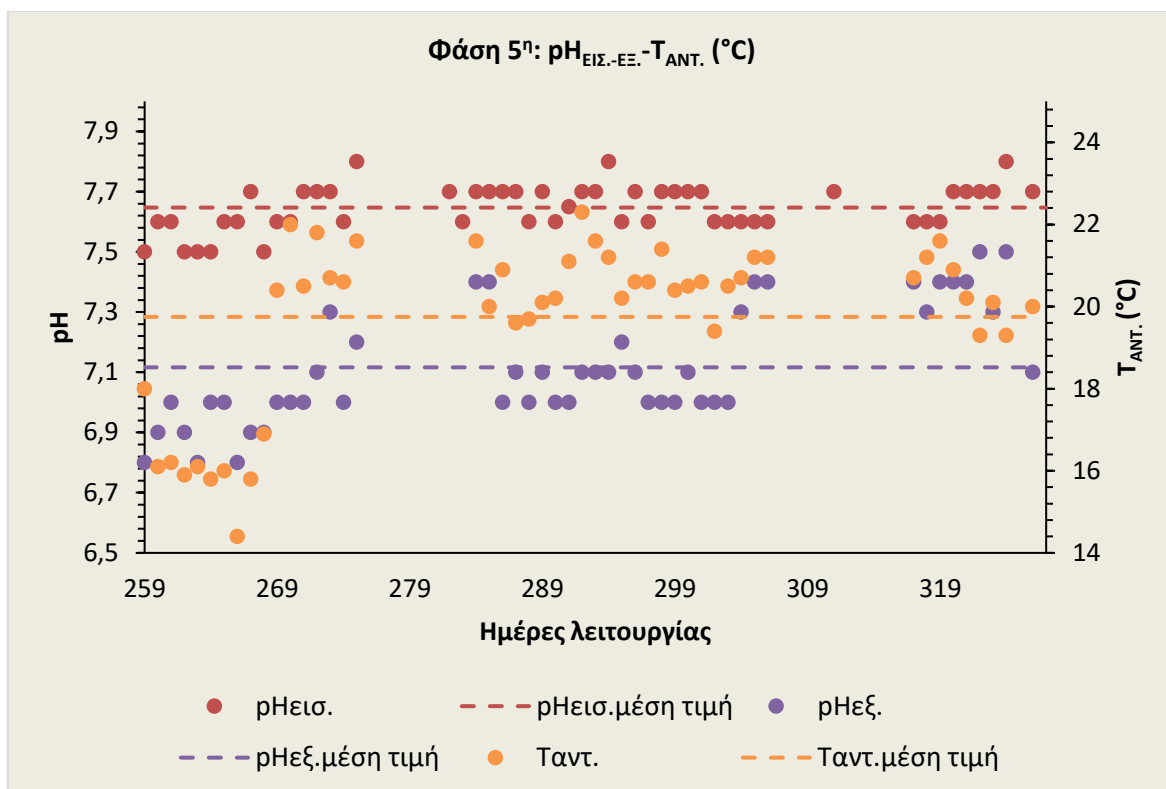
Πίνακας 13: Λειτουργικά χαρακτηριστικά και ποσοστιαία απομάκρυνση COD κατά την 5^η φάση λειτουργίας

| | |
|---------------------------|-----------------|
| Παροχή εισόδου Q (L/d) | 15 |
| HRT (h) | 32 |
| Εσωτερική ανακυκλοφορία | $\approx 14Q$ |
| V_{up} (m/h) | 0,4 |
| OLR (g COD/L-d) | $1,58\pm 0,06$ |
| $pH_{EIS.}$ | $7,65\pm 0,08$ |
| $pH_{ANT.}$ | $7,1\pm 0,19$ |
| $T_{EIS.}$ ($^\circ C$) | $14,63\pm 2,26$ |

| | |
|--|-----------|
| T _{ANT.} (°C) | 19,75±2,0 |
| COD _{ΕΙΣ.-ΟΛ.} (g/L) | 2107±83 |
| COD _{ΕΙΣ.-ΔΙΑΛ.} (g/L) | 2082±83 |
| COD _{ΕΞ.-ΟΛ.} (g/L) | 371±176 |
| COD _{ΕΞ.-ΔΙΑΛ.} (g/L) | 313±170 |
| TN _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 151±9 |
| TN _{ΕΞ.} (mg/L) | 154±6 |
| NH ₄ -N _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 101±0,28 |
| NH ₄ -N _{ΕΞ.} (mg/L) | 116±24,8 |
| PO ₄ -P _{ΕΙΣ.} (mg/L) | 21±2,26 |
| PO ₄ -P _{ΕΞ.} (mg/L) | 15,5±7,76 |
| SO ₄ ΕΙΣ. (mg/L) | 146±16,6 |
| SO ₄ ΕΞ. (mg/L) | 0,4±0,7 |
| TA _{ΕΙΣ.} (mg CaCO ₃ /L) | 1511±125 |
| TA _{ΕΞ.} (mg CaCO ₃ /L) | 1743±106 |

ρΗ-Θερμοκρασία

Για τις παραμέτρους του ρΗ και της θερμοκρασίας, αναλυτικότερα στοιχεία σχετικά με τις μέσες τιμές και τις διακυμάνσεις τους τόσο στην είσοδο, όσο και στην έξοδο του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 27**.



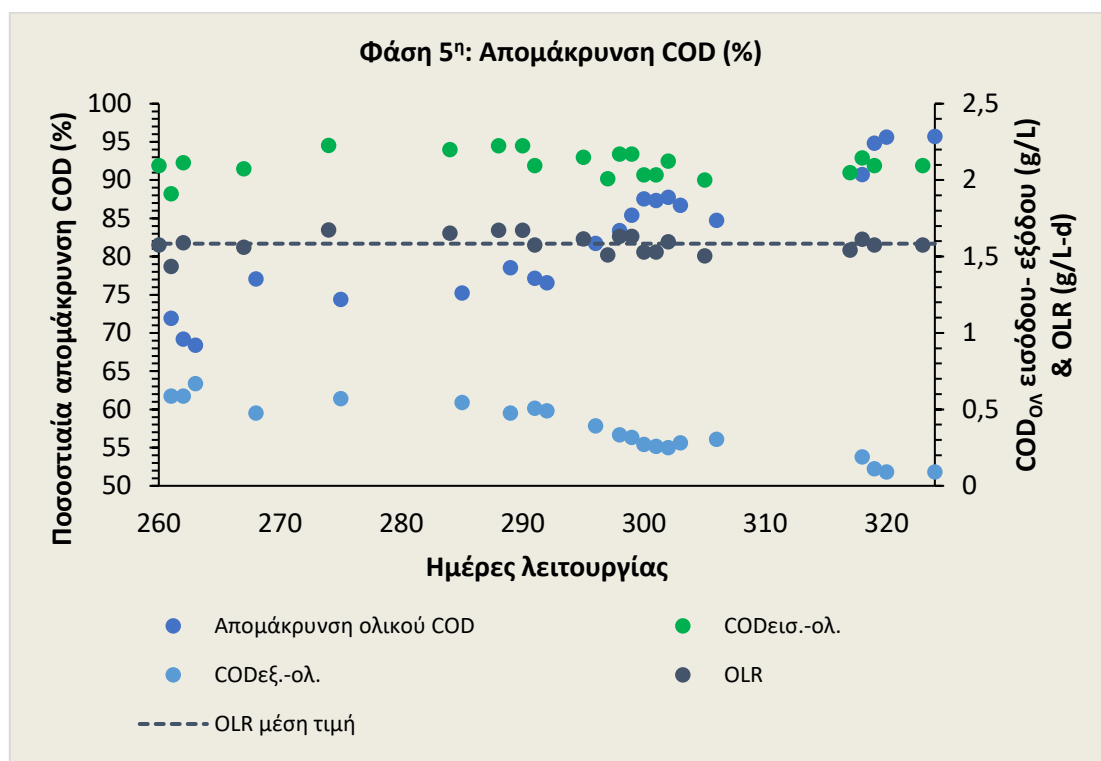
Σχήμα 27: Διακύμανση της τιμής του pH στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την 5^η φάση λειτουργίας

Στην 5^η φάση λειτουργίας τόσο η μέση τιμή του pH στα εισερχόμενα συνθετικά λύματα, όσο και η αντίστοιχη τιμή εντός του αντιδραστήρα εμφάνισαν αύξηση σε σχέση με τα προηγούμενα στάδια. Η τιμή του pH εντός του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου κυμάνθηκε μεταξύ 6,8 και 7,5, ενώ η μέση τιμή ήταν ίση με $7,1 \pm 0,19$. Επομένως, το πλήθος των τιμών ήταν εντός του ιδανικού εύρους για τους μεθανογόνους οργανισμούς (6,8-7,4) (Ganesan et al., 2022). Η αντίστοιχη μέση τιμή στην τροφοδοσία ήταν $7,65 \pm 0,08$. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αύξηση της αλκαλικότητας στο διάλυμα τροφοδοσίας και κατά επέκταση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Η τιμή της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα εμφανίζει χαμηλές τιμές στην αρχή της φάσης κάτι που φαίνεται καθαρά και στο **Σχήμα 27**. Στη συνέχεια οι τιμές της θερμοκρασίας ανεβαίνουν εξαιτίας της αύξησης των περιβαλλοντικών θερμοκρασιών. Οι τιμές για το εσωτερικό του αντιδραστήρα κατά την 5^η φάση λειτουργίας κυμαίνονται από $14,4^{\circ}\text{C}$ έως $22,3^{\circ}\text{C}$ στο ψυχρόφιλο εύρος της αναερόβιας επεξεργασίας με μέση τιμή ίση με $19,75 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$.

Συγκεντρώσεις-Απομακρύνσεις ολικού COD και OLR

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων στην είσοδο και έξοδο του συστήματος αλλά και τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD μαζί με τις διακυμάνσεις του OLR κατά τη διάρκεια της 5^{ης} φάσης παρουσιάζονται στο **Σχήμα 28**.



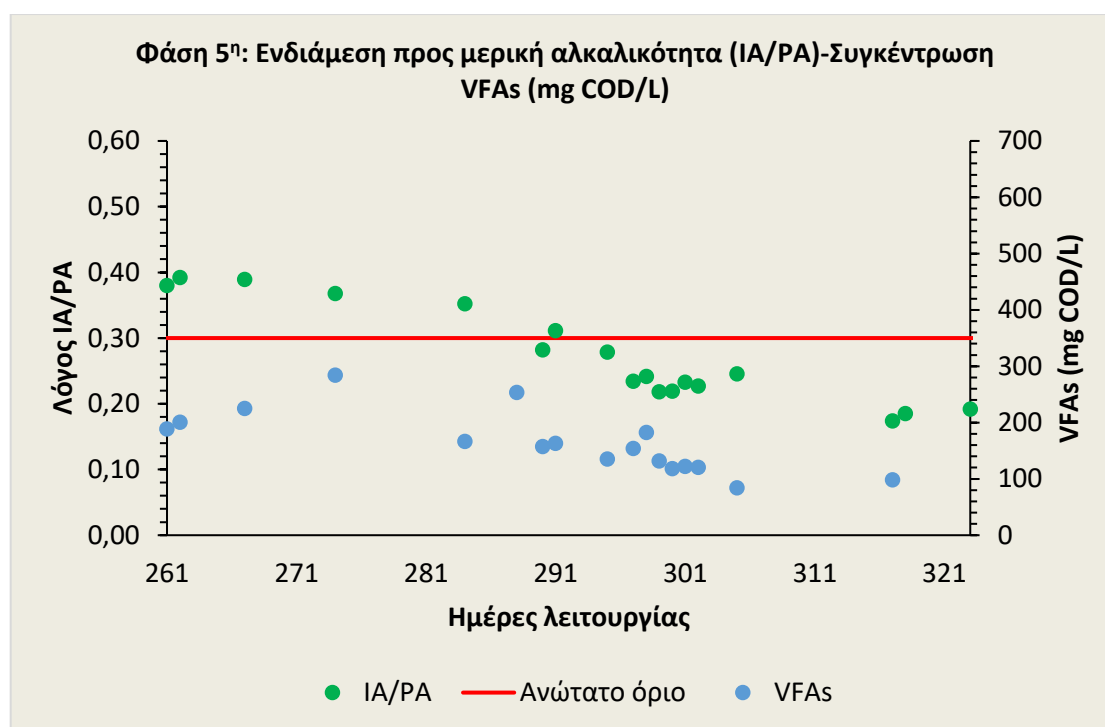
Σχήμα 28: Διακυμάνσεις των ποσοστών απομάκρυνσης ολικού COD, των συγκεντρώσεων COD στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και του OLR κατά την 5^η φάση λειτουργίας

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και απεικονίζεται στο **Σχήμα 24**, τα ποσοστά απομάκρυνσης στο τέλος της 4^{ης} φάσης εμφανίζουν πτωτική τάση τόσο για το ολικό και όσο και για το διαλυτό κλάσμα του COD. Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζεται στην αρχή της 5^{ης} περιόδου όπως φαίνεται στο **Σχήμα 28**. Η βιομάζα φαίνεται πως χρειάζεται ένα χρονικό πλαίσιο ώστε να αρχίσει να ανταποκρίνεται στη μείωση του OLR. Μετά τις πρώτες μετρήσεις τα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού COD εμφανίζουν αυξητικές τάσεις και αγγίζουν ή και ξεπερνούν τα ποσοστά που επιτεύχθηκαν στην 1^η φάση λειτουργίας (90%). Λόγω των δυναμικών συνθηκών που επικράτησαν και σε αυτή τη φάση λειτουργίας, για τον υπολογισμό του μέσου όρου στα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού COD συμπεριλήφθηκαν οι τιμές μετά την ημέρα 295 καθώς αυτές είναι περισσότερο αντιπροσωπευτικές. Επομένως οι τιμές για το διάστημα αυτό κυμάνθηκαν από 81,72 έως 95,7% για το ολικό και από 84,37 έως 96,45% για το διαλυτό κλάσμα του COD. Η μέση τιμή του ποσοστού απομάκρυνσης του ολικού COD για το ίδιο διάστημα αυξάνεται σημαντικά σε σύγκριση με την προηγούμενη φάση λειτουργίας και είναι ίση με $88,46 \pm 4,77\%$.

Η αλλαγή του OLR σε $1,58 \pm 0,06$ g COD/L-d με τιμές που κυμάνθηκαν από 1,5 έως 1,68 g COD/L-d φαίνεται να επιδρά θετικά στην απόδοση του συστήματος. Αυτό φαίνεται και από τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του COD στην έξοδο του συστήματος που ήταν κατά $\cong 50\%$ μικρότερες από τις αντίστοιχες της προηγούμενης φάσης και ίσες με 371 ± 176 mg/L και 313 ± 170 mg/L, για το ολικό και διαλυτό COD, αντίστοιχα. Η παράμετρος του ολικού COD προσδιορίστηκε στο εύρος 90-668mg/L και η αντίστοιχη του διαλυτού κλάσματος στο εύρος 67,1-622 mg/L.

Αλκαλικότητα και VFAs

Στο **Σχήμα 29** παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις για τον λόγο IA/PA αλλά και οι συγκεντρώσεις των VFAs σε όρους COD για όλη τη διάρκεια της 5^{ης} φάσης λειτουργίας.



Σχήμα 29: Διακυμάνσεις του λόγου IA/PA και των συγκεντρώσεων VFAs κατά την 5^η φάση λειτουργίας

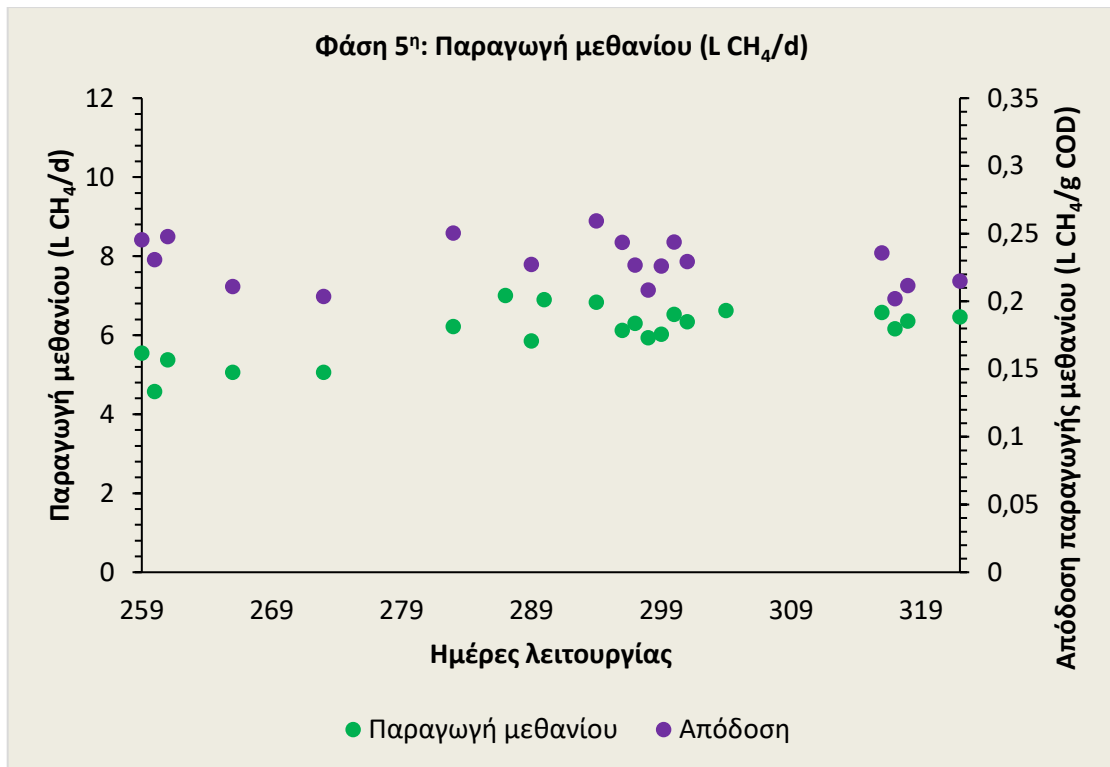
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, σε αυτή τη φάση υπήρξε αύξηση της αλκαλικότητας στην τροφοδοσία του συστήματος για την επίτευξη ευνοϊκότερων συνθηκών για τη διεργασία. Με αυτόν τον τρόπο, η μέση ολική αλκαλικότητα στην είσοδο αυξήθηκε στα 1511 ± 125 mg CaCO₃/L και η αντίστοιχη τιμή της εξόδου ήταν ίση με 1743 ± 106 mg CaCO₃/L. Στο **Σχήμα 29** φαίνεται και σε αυτή τη φάση η άμεση συσχέτιση μεταξύ των VFAs και του λόγου IA/PA. Οι συγκεντρώσεις των VFAs είναι υψηλότερες τις πρώτες μέρες της φάσης λόγω και της προηγούμενης περιόδου λειτουργίας του συστήματος. Αντίστοιχη

πορεία ακολουθεί και ο λόγος IA/PA, ο οποίος αρχικά ξεπερνά το ανώτατο όριο του 0,3 τις πρώτες μέρες της 5^{ης} φάσης λειτουργίας, ενώ στη συνέχεια προσεγγίζει τα επιθυμητά επίπεδα. Λόγω των δυναμικών συνθηκών οι πρώτες τιμές της 5^{ης} φάσης λειτουργίας δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του μέσου όρου του IA/PA και των συγκεντρώσεων των VFAs. Η μέση τιμή του λόγου IA/PA για την 5^η φάση από την ημέρα 295 και μετά είναι ίση με $0,22 \pm 0,03$.

Η συγκέντρωση των VFAs για την 5^η φάση λειτουργίας μετά την ημέρα 295 μειώθηκε και κυμάνθηκε σε επίπεδα μεταξύ 31,8 και 110,8 mg COD/L με τη μέση τιμή να υπολογίζεται ίση με $127,2 \pm 28,8$ mg COD/L. Επομένως, φαίνεται πως η αύξηση του HRT είχε για ακόμη μία φορά θετικό αντίκτυπο στη μείωση των VFAs και συνεπώς στην αύξηση των ποσοστών απομάκρυνσης του ολικού COD από το σύστημα. Ο λόγος TVFAs/TA για την ίδια περίοδο είχε μέση τιμή $0,18 \pm 0,02$ που είναι μικρότερη από το όριο που ορίζει η βιβλιογραφία για τα αναερόβια συστήματα (0,4) (Ganesan et al., 2022). Από τα μέσα της φάσης και μετά εμφανίζεται μείωση της συγκέντρωσης των VFAs, υποδηλώνοντας την κατανάλωσή τους από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς και την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας ως προς την απομάκρυνση του COD. Η μείωση των VFAs οδηγεί και στη μείωση του λόγου IA/PA κατά τα ίδια διαστήματα. Επομένως, η μείωση του OLR αλλά και η αύξηση της αλκαλικότητας βοήθησαν στη μείωση και κατανάλωση των VFAs στο περιβάλλον του αντιδραστήρα και στη διατήρηση καταλληλότερων συνθηκών.

Παραγωγή μεθανίου-Απόδοση παραγωγής μεθανίου

Στο **Σχήμα 30** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τις αντίστοιχες διακυμάνσεις για την παραγωγή μεθανίου αλλά και την απόδοση του συστήματος σε ό,τι αφορά τη μετατροπή του COD σε μεθάνιο κατά την 5^η φάση λειτουργίας.



Σχήμα 30: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση (L CH₄ που παράγονται/g COD που απομακρύνεται) κατά την 5^η φάση λειτουργίας

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στην 5^η φάση λειτουργίας το OLR μειώθηκε καθώς στις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας το σύστημα εμφάνιζε ασταθή λειτουργία. Η αύξηση του HRT οδήγησε στη μείωση των VFAs. Η κατανάλωσή τους από τα μεθανογόνα βακτήρια, συνδέεται άμεσα και με την παραγωγή μεθανίου. Πράγματι, ενώ στην αρχή της 5^{ης} φάσης λειτουργίας η ημερήσια παραγόμενη ποσότητα μεθανίου είναι στα ίδια επίπεδα με το τέλος του προηγούμενου σταδίου, μετά το πέρας των πρώτων μετρήσεων η ποσότητα αυτή φαίνεται να αυξάνεται. Οι τιμές των μετρήσεων σταθεροποιούνται μετά την ημέρα 295 και σε αυτό το διάστημα υπολογίστηκε η μέση τιμή της ημερήσιας παραγωγής η οποία είναι ίση με $6,31 \pm 0,23$ L/d. Η μείωση του OLR φαίνεται πως βοήθησε και στην αύξηση της απόδοσης του συστήματος στην παραγωγή μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή στο τελευταίο διάστημα της 5^{ης} φάσης λειτουργίας ήταν ίση με $0,23 \pm 0,02$ L CH₄/g COD που απομακρύνεται. Η απόδοση και η παραγωγή μεθανίου του συστήματος ωφελήθηκαν μέσω της διατήρησης καταλληλότερων συνθηκών στις περιπτώσεις του pH αλλά και της θερμοκρασίας, η οποία σημείωσε μικρή αύξηση συγκριτικά με την προηγούμενη φάση. Η κατανάλωση των VFAs στο περιβάλλον του αντιδραστήρα και η αύξηση της αλκαλικότητας οδήγησαν το pH σε τιμές που είναι ευνοϊκότερες για τα μεθανογόνα βακτήρια και στις οποίες εμφανίζουν εντονότερη δραστηριότητα.

4.7 Ισοζύγιο COD

Ο υπολογισμός του ισοζυγίου του COD αποτελεί ένα μέσο επαλήθευσης των μετρήσεων καθώς υπολογίζει τη διαφορά που σημειώνεται μεταξύ της εισερχόμενης ποσότητας οργανικού φορτίου που περιέχεται στα τροφοδοτούμενα λύματα και της εξερχόμενης ποσότητας από το σύστημα. Μέσω του ισοζυγίου γίνεται η κλασματοποίηση του COD στις επιμέρους διεργασίες που επιτελούνται σε ένα αναερόβιο σύστημα. Επομένως, το ισοζύγιο μπορεί να δώσει μία εικόνα σχετικά με την αξιοποίηση του οργανικού άνθρακα σε ένα σύστημα επεξεργασίας αλλά και την απόδοσή του.

Πηγή COD στο σύστημα που εξετάζει η παρούσα διπλωματική αποτελεί μόνο η γλυκόζη που περιέχεται στο διάλυμα της τροφοδοσίας του συστήματος. Η μάζα του COD που εισέρχεται στο σύστημα πρέπει να είναι ίση με τη μάζα που χρησιμοποιείται για τις διεργασίες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και τη μάζα που εξέρχεται από αυτόν. Οι διεργασίες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα που συμμετέχουν στην απομάκρυνση του COD αφορούν τη σύνθεση νέας βιομάζας, την αναγωγή των θεικών και την παραγωγή μεθανίου. Το μεθάνιο κατηγοριοποιείται στο κλάσμα της αέριας φάσης που συλλέγεται από το σύστημα και στο κλάσμα της υγρής φάσης που διαφεύγει με το επεξεργασμένο υγρό. Για το διαλυτό μεθάνιο θεωρήθηκε συγκέντρωση 20 mg CH₄/L, και έγινε μετατροπή του από τα g CH₄ σε g COD (1g CH₄ αντιστοιχεί σε 4 g COD στοιχειομετρικά). Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ισοζυγίου, καθώς και τα αποτελέσματα κάθε φάσης.

$$COD_{EΙΣ.} = COD_{EΞ.} + COD_{MEΘ.} + COD_{ΔΙΑΛ.ΜΕΘ.} + COD_{ΒΙΟΜΑΖΑ} + COD_{θεικών} \quad (Eξ. 4.1)$$

Όπου:

$$COD_{EΙΣ.}(g) = C_{EΙΣ.} \left(\frac{g}{L}\right) * Q \left(\frac{L}{d}\right) \quad (Eξ. 4.2)$$

$$COD_{EΞ.}(g) = C_{EΞ.} \left(\frac{g}{L}\right) * Q \left(\frac{L}{d}\right) \quad (Eξ. 4.3)$$

$$COD_{MEΘ.}(g) = L_{MEΘ.} / \left(0,35 \frac{L_{MEΘ.}}{g_{COD}}\right)^1 \quad (Eξ. 4.4)$$

$$COD_{ΒΙΟΜΑΖΑ}(g) = Y * g_{COD_{ΑΠΟΜ.}} * 1,42^2 \quad (Eξ. 4.5)$$

$$COD_{θεικών}(g) = SO_{4_{ΑΠΟΜ.}}(g) * 0,67^3 \quad (Eξ. 4.6)$$

Υποσημείωση:

¹ 0,35 L CH₄/g COD που απομακρύνεται σε συνθήκες STP (0 °C, p=1 atm)

² Y=0,1 g VSS/g COD_{απομ.} και 1,42 για την μετατροπή των VSS σε COD

³0.67 g COD/g SO₄ απομάκρυνση που οφείλεται στην αναγωγή των θειικών

Πίνακας 14: Ισοζύγιο μάζας COD 1^η φάση λειτουργίας

| Θερμοκρασία T(°C) | 20,45±0,33 | Ποσοστό COD (%) |
|---|------------|-----------------|
| COD _{ΕΙΣ.} (g) | 24,51±0,63 | 100 |
| COD _{ΒΙΟΜΑΖΑ} (g) | 3,27±0,14 | 13 |
| COD _{ΕΞ.} (g) | 1,53±0,47 | 6 |
| COD _{ΜΕΘ.} (g) | 16,51±1,62 | 67 |
| COD _{ΔΙΑΛ. ΜΕΘ.} (g) | 0,96 | 4 |
| COD _{ΘΕΙΚΩΝ} (g) | 0,53±0,04 | 2 |
| COD _{ΕΙΣ.} -COD _{ΕΞ.} | 1,73±1,63 | 7 |
| Απόκλιση | 7% | |

Πίνακας 15: Ισοζύγιο μάζας COD 2^η φάση λειτουργίας

| Θερμοκρασία T(°C) | 20,5±1,05 | Ποσοστό COD (%) |
|---|------------|-----------------|
| COD _{ΕΙΣ.} (g) | 30,82±0,69 | 100 |
| COD _{ΒΙΟΜΑΖΑ} (g) | 3,93±0,11 | 13 |
| COD _{ΕΞ.} (g) | 3,17±0,83 | 10 |
| COD _{ΜΕΘ.} (g) | 19,39±2,45 | 63 |
| COD _{ΔΙΑΛ. ΜΕΘ.} (g) | 1,2 | 4 |
| COD _{ΘΕΙΚΩΝ} (g) | 0,73±0,11 | 2 |
| COD _{ΕΙΣ.} -COD _{ΕΞ.} | 2,41±2,24 | 8 |
| Απόκλιση | 8% | |

Πίνακας 16: Ισοζύγιο μάζας COD 3^η φάση λειτουργίας

| Θερμοκρασία T(°C) | 20,1±0,87 | Ποσοστό COD (%) |
|---|------------|-----------------|
| COD _{ΕΙΣ.} (g) | 41,49±2,82 | 100 |
| COD _{ΒΙΟΜΑΖΑ} (g) | 3,42±0,71 | 8 |
| COD _{ΕΞ.} (g) | 17,38±3,74 | 42 |
| COD _{ΜΕΘ.} (g) | 15,73±3,31 | 38 |
| COD _{ΔΙΑΛ. ΜΕΘ.} (g) | 1,6 | 4 |
| COD _{ΘΕΙΚΩΝ} (g) | 1,6±0,41 | 4 |
| COD _{ΕΙΣ.} -COD _{ΕΞ.} | 1,78±1,44 | 4 |
| Απόκλιση | 4% | |

Πίνακας 17: Ισοζύγιο μάζας COD 4^η φάση λειτουργίας

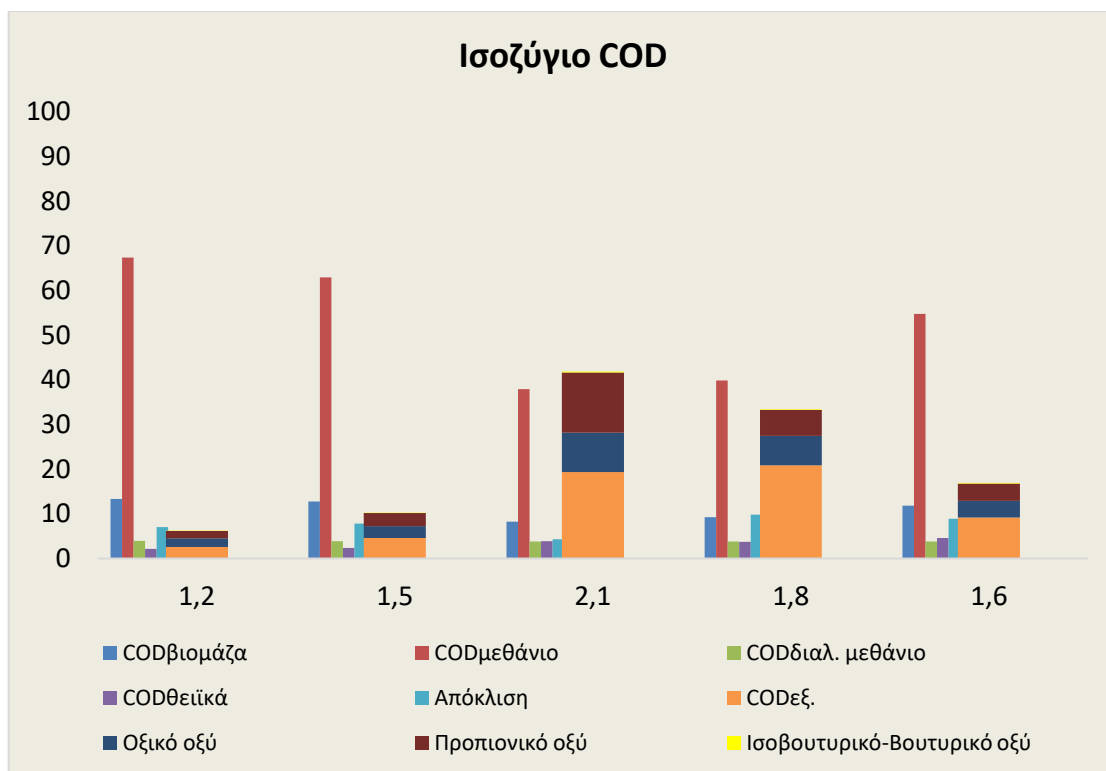
| Θερμοκρασία T(°C) | 18,93±0,93 | Ποσοστό COD (%) |
|---|------------|-----------------|
| COD _{ΕΙΣ.} (g) | 35,51±1,44 | 100 |
| COD _{ΒΙΟΜΑΖΑ} (g) | 3,28±0,42 | 9 |
| COD _{ΕΞ.} (g) | 11,87±2,53 | 33 |
| COD _{ΜΕΘ.} (g) | 14,14±1,29 | 40 |
| COD _{ΔΙΑΛ. ΜΕΘ.} (g) | 1,6 | 4 |
| COD _{ΘΕΙΚΩΝ} (g) | 1,32±0,39 | 4 |
| COD _{ΕΙΣ.} -COD _{ΕΞ.} | 3,5±1,67 | 10 |
| Απόκλιση | 10% | |

Πίνακας 18: Ισοζύγιο μάζας COD 5^η φάση λειτουργίας

| Θερμοκρασία T(°C) | 19,75±2,01 | Ποσοστό COD (%) |
|---|------------|-----------------|
| COD _{ΕΙΣ.} (g) | 31,55±1,97 | 100 |
| COD _{ΒΙΟΜΑΖΑ} (g) | 3,74±0,32 | 12 |
| COD _{ΕΞ.} (g) | 5,35±1,18 | 17 |
| COD _{ΜΕΘ.} (g) | 17,27±2,18 | 55 |
| COD _{ΔΙΑΛ. ΜΕΘ.} (g) | 1,2 | 4 |
| COD _{ΘΕΙΛΩΝ} (g) | 1,46±0,23 | 5 |
| COD _{ΕΙΣ.} -COD _{ΕΞ.} | 2,81±1,65 | 9 |
| Απόκλιση | 9% | |

Από την ανάγνωση των **πινάκων 14-18** μπορούν να προκύψουν χρήσιμα συμπεράσματα που συνδέονται και με τα αποτελέσματα κάθε φάσης που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Αρχικά, παρατηρείται πως η φάση λειτουργίας με το καλύτερο ποσοστό ανάκτησης μεθανίου είναι η 1^η. Σε αυτή τη φάση λειτουργίας εξετάστηκε η μικρότερη τιμή OLR της παρούσας διπλωματικής εργασίας (1,2 g COD/L-d) με τον μεγαλύτερο HRT (40 ώρες). Σε αυτή την περίοδο ο αντιδραστήρας εμφάνισε τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης ολικού COD (93,8±0,5%). Η καλύτερη απόδοση του συστήματος σε αυτή τη φάση υποδεικνύεται ακόμη μέσα από το χαμηλό ποσοστό που αντιστοιχεί στο COD_{ΕΞ.} (6%) στο ισοζύγιο μάζας αλλά και των χαμηλότερων ποσοστών των VFAs στο επεξεργασμένο υγρό συγκριτικά με τα υπόλοιπα στάδια λειτουργίας.

Αντιστρόφως, το χαμηλότερο ποσοστό ανάκτησης μεθανίου εντοπίζεται στην 3^η φάση λειτουργίας και είναι ίσο με 38%. Στη φάση αυτή, με το υψηλότερο OLR που εξετάστηκε (2,1±0,09 g COD/L-d), καταγράφηκαν οι χαμηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις ολικού COD κατά τη διάρκεια ολόκληρης της πειραματικής διαδικασίας (60,51±10,05%). Αντίστοιχα, το ποσοστό του COD_{ΕΞ.} που υπολογίστηκε σε αυτή τη φάση ήταν το υψηλότερο που καταγράφηκε καθ' όλη την πειραματική περίοδο (42%). Αναλυτικότερα, τα στοιχεία και τα ποσοστά κάθε κλάσματος του COD ανά φάση λειτουργίας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 31**.



Σχήμα 31: Ισοζύγιο COD του αντιδραστήρα UASB υπό την εφαρμογή διαφορετικών τιμών OLR

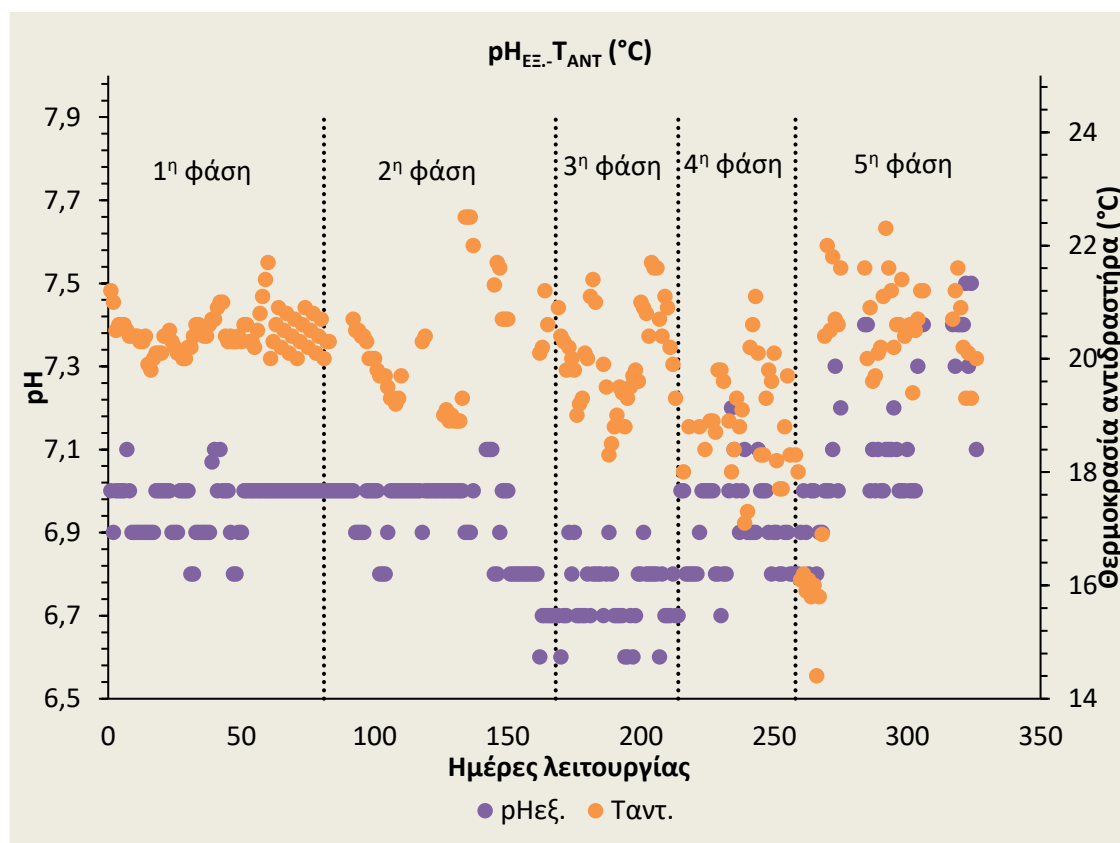
Στο **Σχήμα 31** φαίνονται τα ποσοστά του COD της εισόδου για κάθε OLR που εφαρμόστηκε στο σύστημα. Το σχήμα δείχνει πως η αύξηση του OLR οδήγησε σε μείωση τα ποσοστά του COD της εισόδου που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή μεθανίου από το σύστημα. Η μείωση των ποσοστών αυτών συνοδεύτηκε με αύξηση στα ποσοστά του COD που εντοπίζονται στην έξοδο της επεξεργασίας και αντίστοιχα σε αύξηση των VFAs που περιέχονται στο επεξεργασμένο υγρό. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αύξηση των VFAs συνδέεται με τη μείωση του HRT και υποδηλώνει πως απαιτείται μεγαλύτερη τιμή της παραμέτρου ώστε τα VFAs να υδρολυθούν κατάλληλα και να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεταβολή του ποσοστού COD που καταναλώθηκε για την αναγωγή των θεικών από το 2% των δύο πρώτων φάσεων λειτουργίας στο 4% που εμφανίστηκε στις υπόλοιπες φάσεις. Η αύξηση του ποσοστού αυτού συνδέεται με την αύξηση της συγκέντρωσης θεικών στο μίγμα της τροφοδοσίας που ξεκίνησε στην 3η φάση λειτουργίας. Γενικότερα, οι μεταβολές των ποσοστών αξιοποίησης του COD στο περιβάλλον του αντιδραστήρα, υποδηλώνουν πως το σύστημα δεν μπόρεσε να ανταπεξέλθει στην αύξηση του OLR και αυτό καταδεικνύει και η βελτίωση στα ποσοστά ανάκτησης μεθανίου όταν το OLR μειώθηκε στις τελευταίες φάσεις λειτουργίας. Ενδέχεται η ανταπόκριση του συστήματος να ήταν καλύτερη σε αύξηση του OLR εάν αυτή γινόταν με μικρότερες αυξήσεις σταδιακά.

4.8 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα των αποτελεσμάτων για όλες τις παραμέτρους και τις φάσεις λειτουργίας του συστήματος.

pH-Θερμοκρασία

Στο **Σχήμα 32** παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις για τις τιμές του pH και της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για όλες τις φάσεις λειτουργίας.



Σχήμα 32: Διακυμάνσεις τιμών pH και θερμοκρασίας αντιδραστήρα για όλες τις φάσεις λειτουργίας

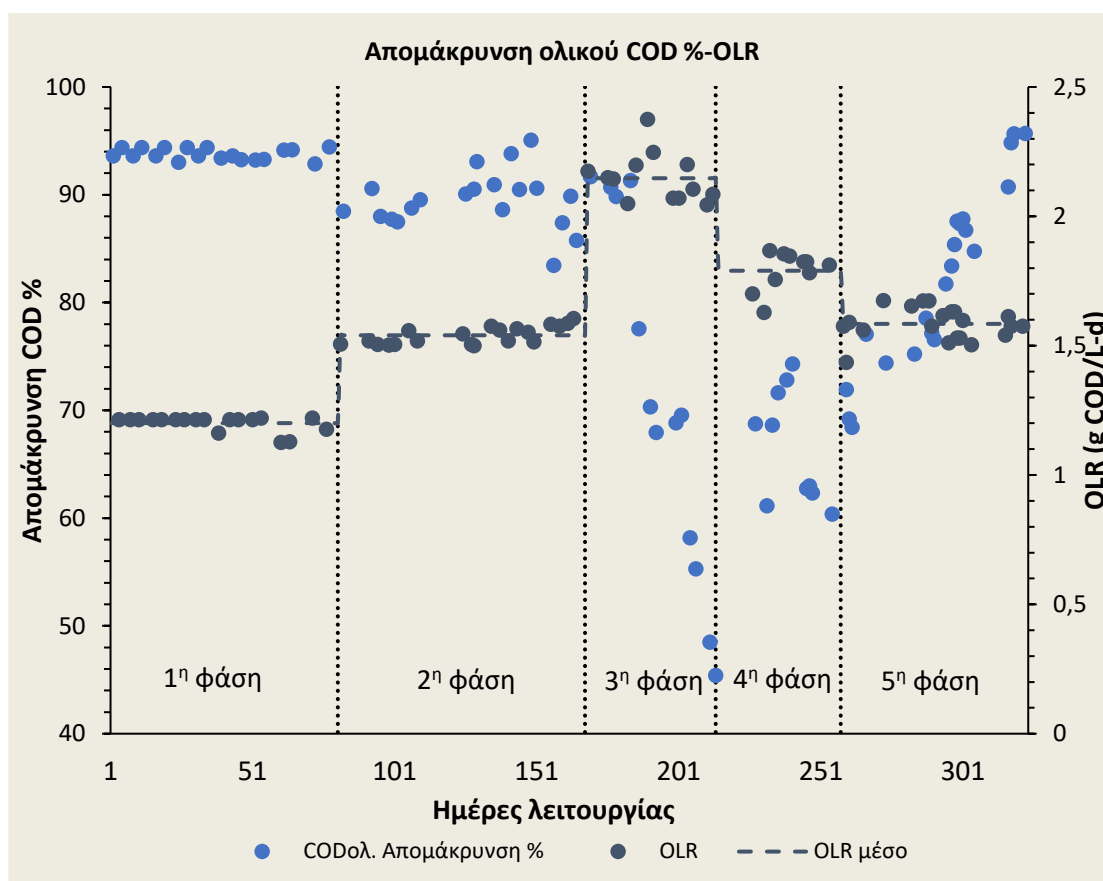
Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας κυμάνθηκε από 14,4 έως 22,5 °C. Οι χαμηλότερες τιμές της θερμοκρασίας εμφανίζονται στα τέλη της 4^{ης} και στις αρχές της 5^{ης} φάσης λόγω των περιβαλλοντικών συνθηκών που επικρατούσαν, κατά την περίοδο αυτή. Παρ' όλα αυτά, ο συνεχής έλεγχος με σκοπό τη διατήρηση σταθερών θερμοκρασιακών συνθηκών στους 20 °C οδήγησε σε μία μέση τιμή ίση με $19,9 \pm 1,23$ °C για όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Εντονότερες είναι οι διακυμάνσεις που εμφανίζονται στο pH του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Παρά το γεγονός πως σε λίγες περιπτώσεις το pH εντοπίστηκε σε οριακά χαμηλές τιμές για το περιβάλλον της αναερόβιας επεξεργασίας, η τιμή

του διατηρήθηκε στο μεγαλύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας στα επίπεδα που αναφέρονται ως ιδανικά σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (6,8-7,2) (Elmoutez et al., 2023).

Απομάκρυνση COD-OLR

Στο **Σχήμα 33** δίνονται οι διακυμάνσεις των ποσοστών απομάκρυνσης του ολικού COD καθώς και οι αντίστοιχες τιμές του OLR για όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.



Σχήμα 33: Διακυμάνσεις των ποσοστών απομάκρυνσης ολικού COD και της οργανικής φόρτισης κατά τη διάρκεια όλης της πειραματικής διαδικασίας

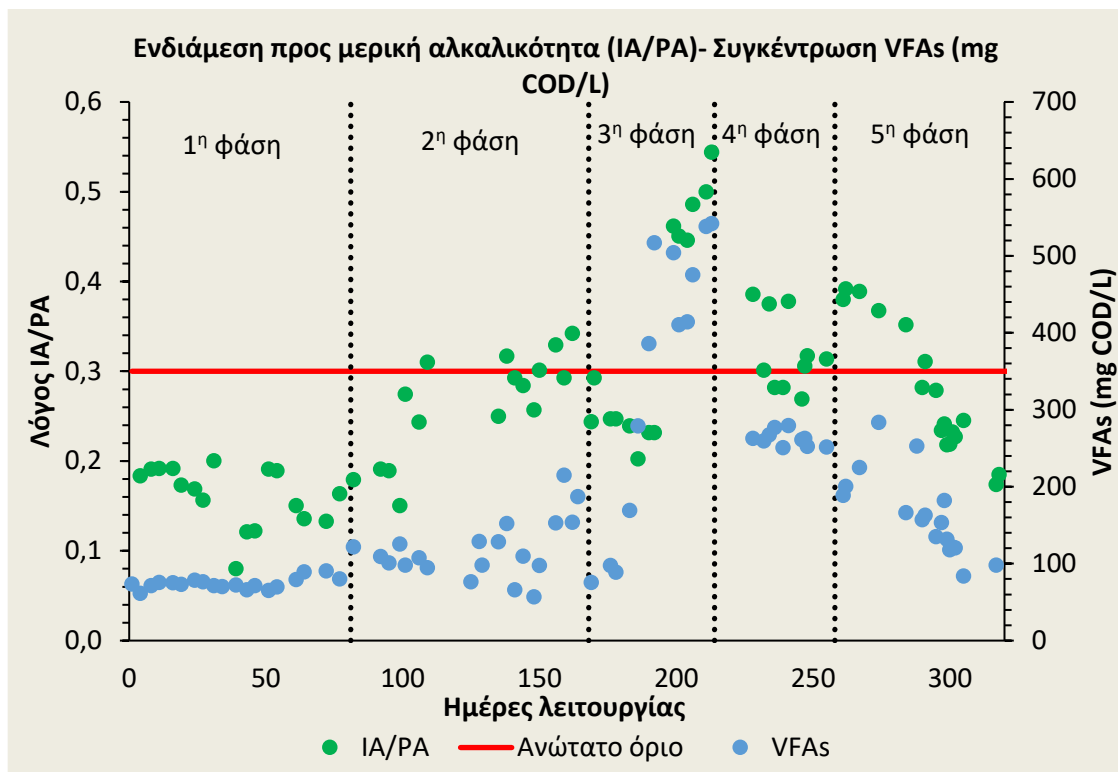
Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 33**, η λειτουργία του συστήματος ξεκινά με υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού COD. Αυτά αρχίζουν να μειώνονται με την αυξανόμενη τιμή του OLR που εξετάστηκε κατά σειρά στην 2^η και 3^η φάση λειτουργίας. Λόγω αδυναμίας του συστήματος να απομακρύνει το οργανικό φορτίο, το OLR στη συνέχεια μειώθηκε με στόχο τη βελτίωση των ποσοστών επεξεργασίας. Η μείωση του OLR στην 4^η και 5^η φάση λειτουργίας καθώς και η αντίστοιχη αύξηση των HRTs οδήγησαν σε άνοδο των ποσοστών απομάκρυνσης. Στο τέλος της 2^{ης} φάσης λειτουργίας για μικρό διάστημα τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD διατηρούνται στα υψηλά επίπεδα της 1^{ης} φάσης. Όσο μεγαλύτερο είναι ένα χρονικό διάστημα λειτουργίας κάτω από σταθερές συνθήκες σε ένα σύστημα, τόσο η βιομάζα του έχει χρόνο να εγκλιματιστεί και να «απορροφήσει» μεταβολές στις λειτουργικές συνθήκες ή

στη σύσταση των εισερχόμενων λυμάτων. Άλλωστε, βιβλιογραφικά αναφέρονται περιπτώσεις που μέσω εγκλιματισμού της βιομάζας επιτεύχθηκαν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης του COD με εφαρμογή υψηλότερων OLR αστικών λυμάτων. Μία τέτοια περίπτωση είναι αυτή των Lew et al. (2011) που σε αντιδραστήρα UASB με εφαρμογή OLR=6,4 g COD/L-d και θερμοκρασία λειτουργίας 15 °C το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού COD ήταν 66%. Ίδιο ποσοστό εμφανίστηκε και στο παράδειγμα των Jawdat & Mahmoud (2004) όπου χρησιμοποιήθηκε διάταξη UASB όγκου 140 L για την επεξεργασία αστικών λυμάτων που είχαν υποστεί πρωτοβάθμια καθίζηση. Για θερμοκρασία λειτουργίας 15 °C, OLR= 2,88 g COD/L-d και HRT=6 h τα ποσοστά απομάκρυνσης έφτασαν το 66%. Το μέγιστο OLR που μπορεί να εφαρμοστεί στο εκάστοτε σύστημα εξαρτάται άμεσα και από το είδος του υποστρώματος που εφαρμόζεται, καθώς από αυτό εξαρτάται και το επίπεδο της βιοχημικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών (Cavalcante et al., 2023).

Στη συγκεκριμένη διάταξη που εξετάζει η παρούσα διπλωματική εργασία, φαίνεται πως υπό την εφαρμογή OLR 1,2-1,5 g COD/L-d η λειτουργία του συστήματος μπορεί να χαρακτηριστεί ως ικανοποιητική, καθώς τα ποσοστά απομάκρυνσης για αυτές τις τιμές δεν έπεσαν κάτω από το 80%.

Λόγος IA/PA- Συγκεντρώσεις VFAs

Στο **Σχήμα 34** παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις και οι μέσες τιμές του λόγου IA/PA καθώς και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των VFAs για όλες τις φάσεις λειτουργίας του συστήματος.



Σχήμα 34: Διακυμάνσεις του λόγου ΙΑ/ΡΑ και των συγκεντρώσεων VFAs κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας

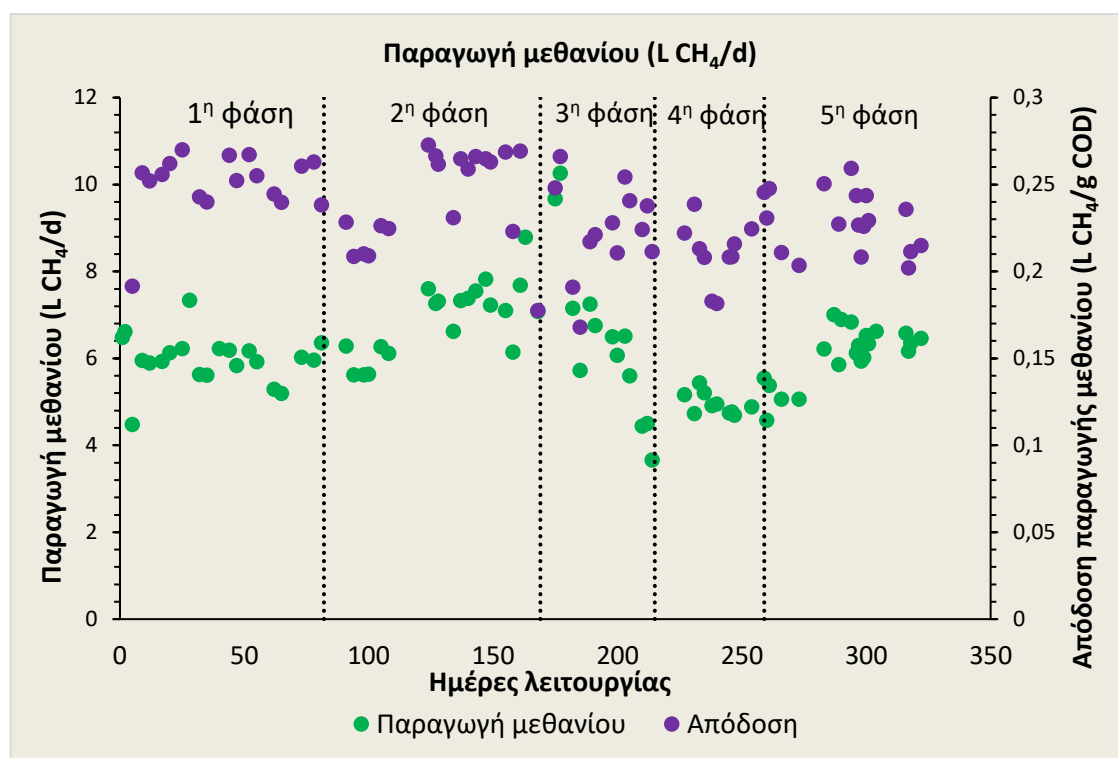
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο λόγος ΙΑ/ΡΑ αποτελεί σημαντική παράμετρο για την παρακολούθηση της ισορροπίας ενός αναερόβιου συστήματος (Martín-González et al., 2013). Τιμές που ξεπερνούν το 0,3 δεν είναι επιθυμητές διότι υποδηλώνουν έντονη παρουσία των VFAs μέσα στον αντιδραστήρα (Ganesan et al., 2022). Οι υψηλότερες τιμές του λόγου ΙΑ/ΡΑ σύμφωνα με το **Σχήμα 34** εμφανίζονται στο τέλος της 3^{ης} φάσης (>0,5) την περίοδο που εμφανίζονται και τα ελάχιστα ποσοστά απομάκρυνσης COD στο **Σχήμα 33**. Επιπλέον, την ίδια περίοδο γίνεται και η εμφάνιση της χαμηλότερης τιμής του pH στο περιβάλλον του αντιδραστήρα όπως φαίνεται στο **Σχήμα 32**.

Αντίστοιχη τάση με την καμπύλη ΙΑ/ΡΑ εμφανίζει και η καμπύλη που αφορά τις συγκεντρώσεις των VFAs. Η αύξηση των VFAs οδηγεί σε αύξηση των συγκεντρώσεων COD στο επεξεργασμένο υγρό και αντίστοιχα σε μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης της οργανικής ύλης. Η αύξηση του COD στην έξοδο, συνοδεύεται με τη χαμηλότερη κατανάλωση των VFAs από τους μικροοργανισμούς, η οποία οδηγεί με τη σειρά της στη μείωση του pH στο περιβάλλον της διεργασίας και υποδηλώνει την ανάγκη αναπροσαρμογής του HRT σε υψηλότερες τιμές για καλύτερη επεξεργασία του υποστρώματος. Η αύξηση του HRT στις φάσεις 4 και 5 οδήγησε πράγματι σε μείωση και στο λόγο ΙΑ/ΡΑ αλλά και τις συγκεντρώσεις

των VFAs. Καθ' όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας ο λόγος TVFAs/TA δεν ξεπέρασε την τιμή του 0,4 που ορίζεται ως ανώτατο όριο από τη βιβλιογραφία (Ganesan et al., 2022).

Παραγωγή μεθανίου- Απόδοση παραγωγής μεθανίου

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε όλες τις φάσεις για την παραγωγή και την απόδοση παραγωγής μεθανίου παρουσιάζονται στο **Σχήμα 35**.



Σχήμα 35: Διακυμάνσεις παραγωγής μεθανίου και η αντίστοιχη απόδοση ($L CH_4$ που παράγονται/g COD που απομακρύνεται) κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας

Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 35**, η εμφάνιση της χαμηλότερης παραγωγής μεθανίου συμπίπτει χρονικά με την αντίστοιχη της ελάχιστης απομάκρυνσης ολικού COD αλλά και την μέγιστη συγκέντρωση VFAs στο σύστημα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η απότομη αύξηση στην καμπύλη της ημερήσιας παραγωγής μεθανίου στην αρχή της 3^{ης} φάσης λειτουργίας παρ'όλο που όπως αναφέρθηκε, η αύξηση του OLR λειτούργησε αρνητικά για την απομάκρυνση COD από τους μεθανόφιλους μικροοργανισμούς. Η απότομη και σύντομη αύξηση στην ημερήσια παραγωγή οφείλεται σε εκτόνωση συσσωρευμένου αερίου εντός του συστήματος. Βιβλιογραφικά, η αύξηση του OLR σε αντιδραστήρα UASB μπορεί να δημιουργήσει την έντονη απελευθέρωση μεγάλων φυσαλίδων βιοαερίου (Kalyuzhnyi et al., 1996). Μετά από την εκτόνωση αυτή, η καμπύλη της ημερήσιας παραγωγής ακολουθεί συνεχώς πτωτική τάση μέχρι και το τέλος της 3^{ης} φάσης λειτουργίας. Η παραγωγή ανακάμπτει μέσα από τη μείωση του OLR στην 4^η και 5^η φάση λειτουργίας.

Εκτός από την ημερήσια ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου, αρνητική επίπτωση της αύξησης του OLR εμφανίστηκε και για την απόδοση του συστήματος. Οι μικρότερες τιμές απόδοσης εμφανίστηκαν κατά την περίοδο εφαρμογής του μέγιστου OLR που εξετάστηκε. Παρ' όλα αυτά η απόδοση δεν επηρεάστηκε στον ίδιο βαθμό με την παραγωγή. Οι διακυμάνσεις της απόδοσης είναι μικρότερες όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 35**. Η μείωση της παραγωγής συνδέεται περισσότερο με τη μη κατανάλωση του COD από τα μεθανογόνα βακτήρια με αποτέλεσμα την αύξησή του στην έξοδο, παρά με χαμηλότερες τιμές απόδοσης.

4.9 Αποτελέσματα BMP

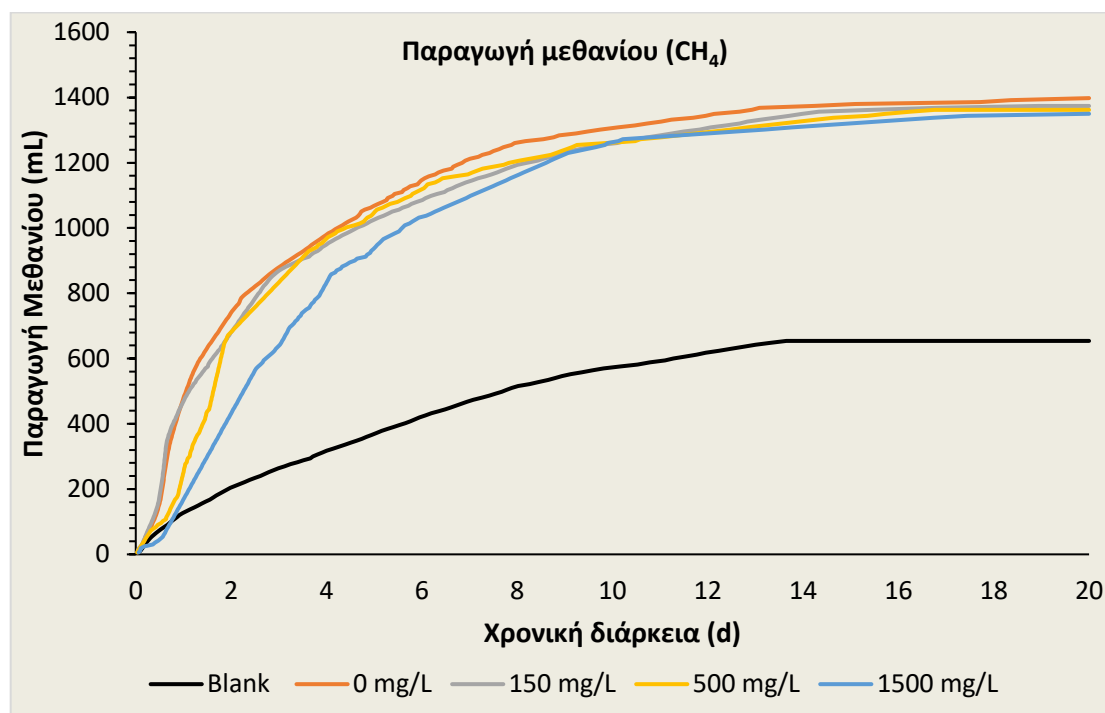
Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής μέσω της δοκιμής BMP (Biochemical Methane Potential). Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν σχετίζονται με την ενδεχόμενη επίδραση της αναερόβιας διεργασίας από την εφαρμογή αυξημένων συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου και διαφορετικών βαθμών συμπύκνωσης που μπορούν να επιτευχθούν στην έξοδο ενός συστήματος Φ.Ω. όταν αυτό εφαρμόζεται ως σύστημα προεπεξεργασίας.

Πιο αναλυτικά, στην 1^η πειραματική διερεύνηση χρησιμοποιήθηκε χωνευμένη ιλύς από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας Αττικής, ώστε να προσδιοριστεί η πιθανή αναχαίτιση των αναερόβιων διεργασιών κατά την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων NH₄-N (0, 150, 500 και 1500 mg/L). Σημαντικές σε αυτή την περίπτωση είναι και οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας (Free Ammonia, FA), εφόσον έχουν συνδεθεί βιβλιογραφικά με αναχαίτιση της αναερόβιας διεργασίας (Yenigün & Demirel, 2013). Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις FA για τις συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου που εξετάστηκαν ήταν 0, 5, 15 και 34 mg/L. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις του NH₄-N στο ρεύμα των συμπυκνωμένων λυμάτων του συστήματος Φ.Ω. συνήθως δεν ξεπερνούν τα 200 mg/L. Ωστόσο, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου επιλέχθηκε να εξεταστούν, προκειμένου να αποκλειστεί οποιοδήποτε ενδεχόμενο αναχαίτισης.

Όσον αφορά στη 2^η πειραματική διερεύνηση, εξετάστηκε η επίδραση διαφορετικών βαθμών συμπύκνωσης των συνθετικών αστικών λυμάτων που μπορεί να προκύψουν υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl (0,6 M) στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις συμπύκνωσης (2, 3 και 4), για τις οποίες προέκυψαν συγκεντρώσεις COD ίσες με 1,2, 2 και 2,4 g/L αλλά και οι ακόλουθες συγκεντρώσεις 3,2, 5,6 και 10 g NaCl/L, αντίστοιχα, στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω.. Προκειμένου τα αποτελέσματα να μπορούν να συγκριθούν και να εξεταστεί η επίδραση της συμπύκνωσης του οργανικού υλικού υπό την παρουσία αλατότητας στην αναερόβια διεργασία, παρασκευάστηκαν και διερευνήθηκαν ξεχωριστά δείγματα που περιείχαν μόνο

γλυκόζη και μηδενικές συγκεντρώσεις NaCl. Όπως και προηγουμένως, χωνευμένη ιλύς από την ίδια ΕΕΛ χρησιμοποιήθηκε ως εμβόλιο, ενώ η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια σταθερή και ίση με 35 °C.

Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 36**, παρουσιάζεται η παραγωγή μεθανίου σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα της 1^{ης} πειραματικής διερεύνησης υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων NH₄-N.

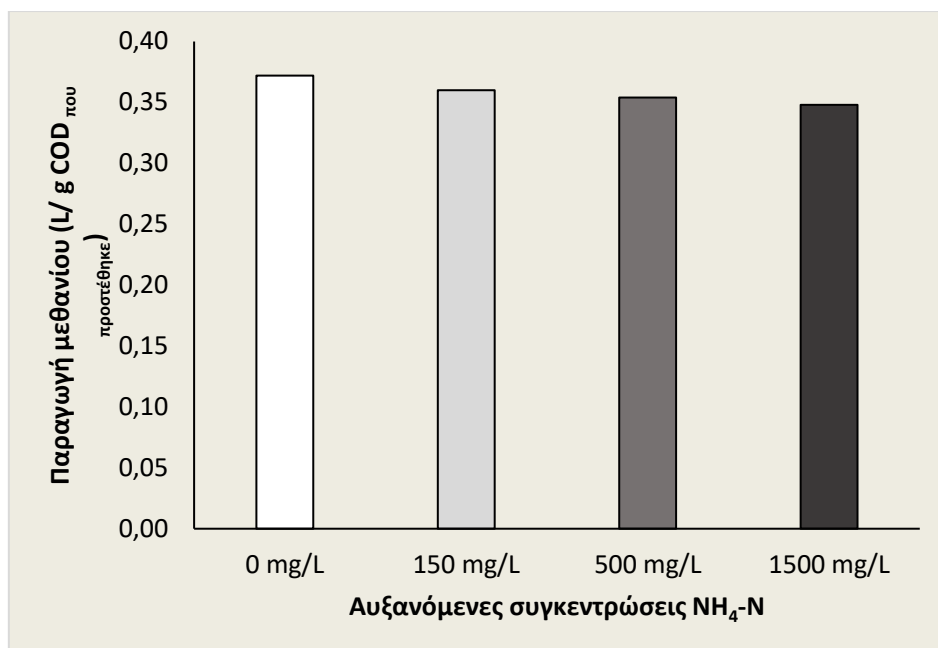


Σχήμα 36: Παραγωγή μεθανίου υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου

Βάσει των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 36**, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές στην τελική παραγωγή μεθανίου υπό την εφαρμογή αυξανόμενων συγκεντρώσεων NH₄-N (150, 500 & 1500 mg/L). Ωστόσο, υπό την εφαρμογή των υψηλότερων συγκεντρώσεων ίσων με 500 (FA=15 mg/L) και 1500 mg/L (FA=34 mg/L), παρατηρείται μια χρονική υστέρηση στις αντίστοιχες καμπύλες. Πιο συγκεκριμένα, οι χρονικές μεταβολές που παρατηρούνται ενδεχομένως να οφείλονται στο χρόνο που απαιτείται για την προσαρμογή της βιομάζας στις νέες συνθήκες. Ειδικότερα, για την περίπτωση διερεύνησης των 1500 mg/L (FA=34 mg/L), παρατηρείται ότι σε σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες η αναερόβια βιομάζα παρουσιάζει μειωμένο χρόνο αντίδρασης. Η χρονική υστέρηση δεν οφείλεται στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας, καθώς αυτές είναι ιδιαίτερα χαμηλές συγκριτικά με εκείνες που ορίζονται βιβλιογραφικά ως τοξικές για την αναερόβια διεργασία (>150 mg/L) (Yenigün & Demirel, 2013).

Αντίθετα αποτελέσματα παρουσιάζονται από τους Gao et al. (2019), όπου χρησιμοποιούνται συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου ίσες με 100, 200, 500, 1000 και 2000 mg/L σε δοκιμή BMP, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων $\text{NH}_4\text{-N}$ στην έξοδο ενός συστήματος προ-συμπύκνωσης των αστικών λυμάτων με τη μέθοδο Φ.Ω. και σημειώνονται αξιοσημείωτες μεταβολές στην παραγωγή μεθανίου. Συγκεκριμένα, συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 500 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, παρουσίασαν μειωμένο ρυθμό παραγωγής μεθανίου περίπου ίσο με 4 mL/h, έναντι του τυφλού δείγματος που χρησιμοποιήθηκε (5 mL/h), ενώ για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση που δοκιμάστηκε (2000 mg/L), ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου ήταν ίσος με 3,5 mL/h. Ωστόσο, σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι και στην προαναφερθείσα έρευνα συμπεραίνεται πως η συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}$ στα συμπυκνωμένα αστικά λύματα δεν αναμένεται να επηρεάσει την αναερόβια διεργασία, καθώς συνήθως εντοπίζεται σε συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν τα 300 mg/L στην έξοδο του συστήματος Φ.Ω.. Επιπλέον, θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο κυριότερος τοξικός/αναχαιτιστικός παράγοντας για την αναερόβια διεργασία αποτελεί η ελεύθερη αμμωνία και όχι το αμμωνιακό άζωτο, καθώς διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών, ενώ η συγκέντρωση ισορροπίας της αντίδρασης επηρεάζεται κυρίως από το pH και τη θερμοκρασία που επικρατεί (Yenigün & Demirel, 2013). Βάσει των βιβλιογραφικών δεδομένων, συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας μεγαλύτερες από 150 mg/L αναφέρονται ως αναχαιτιστικές για την αναερόβια διεργασία, ενώ μείωση του παραγόμενου μεθανίου εξαιτίας της παρουσίας αμμωνιακού αζώτου έχει παρατηρηθεί σε ένα εύρος υψηλών συγκεντρώσεων (1,7 έως 14 g/L), κυρίως λόγω των περιβαλλοντικών συνθηκών που επικρατούν (pH & T), των υποστρωμάτων αλλά και την προέλευση της βιομάζας που εφαρμόζεται ως εμβόλιο (Chen et al., 2008).

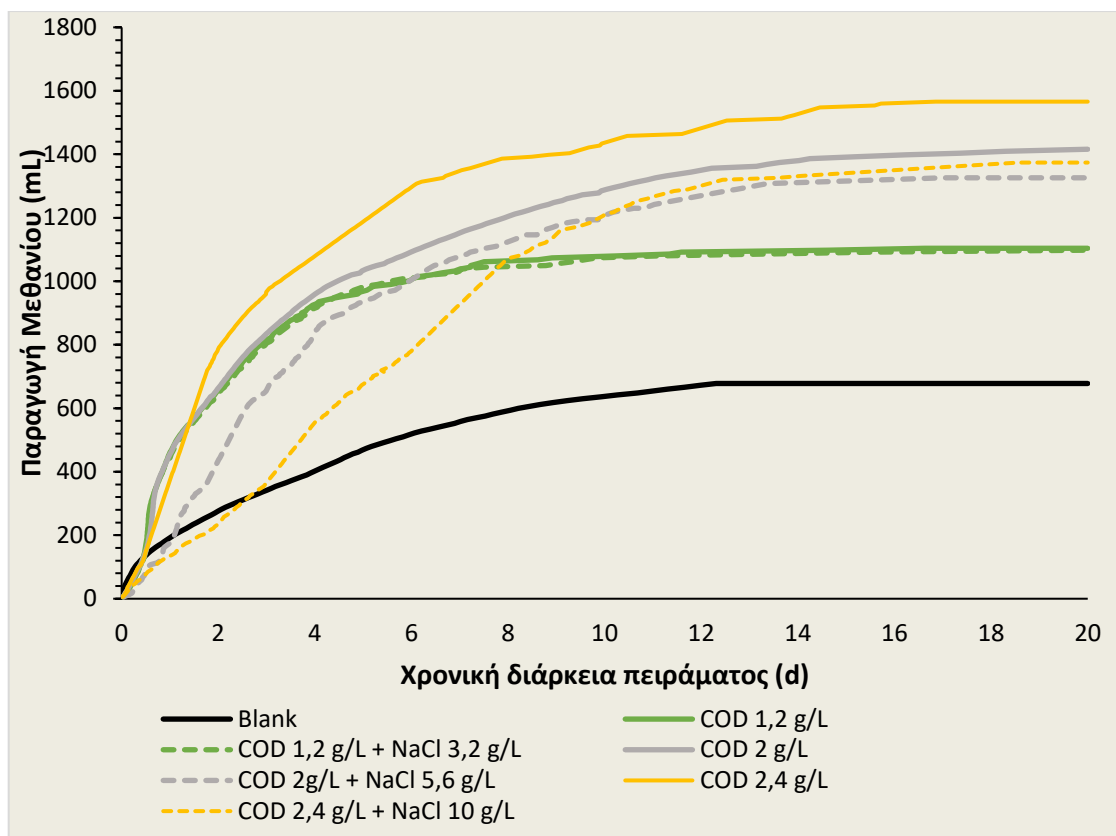
Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 37**, παρουσιάζεται η απόδοση της αναερόβιας διεργασίας ως προς την παραγωγή μεθανίου (L) ανά g $\text{COD}_{\text{διαλυτό}}$ που προστέθηκε υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων $\text{NH}_4\text{-N}$.



Σχήμα 37: Παραγωγή μεθανίου (L/g COD_{προστέθηκε}) υπό την εφαρμογή αυξανόμενων συγκεντρώσεων NH₄-N

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στο **Σχήμα 37**, δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην απόδοση παραγωγής μεθανίου (σε όρους L/g COD_{προστέθηκε}) μεταξύ των διαφορετικών συγκεντρώσεων NH₄-N που διερευνήθηκαν. Για όλες τις συγκεντρώσεις NH₄N, η παραγωγή μεθανίου διακυμάνθηκε από 0,35 έως 0,37 L CH₄/g COD, χωρίς να καταγράφονται ουσιώδεις διαφοροποιήσεις.

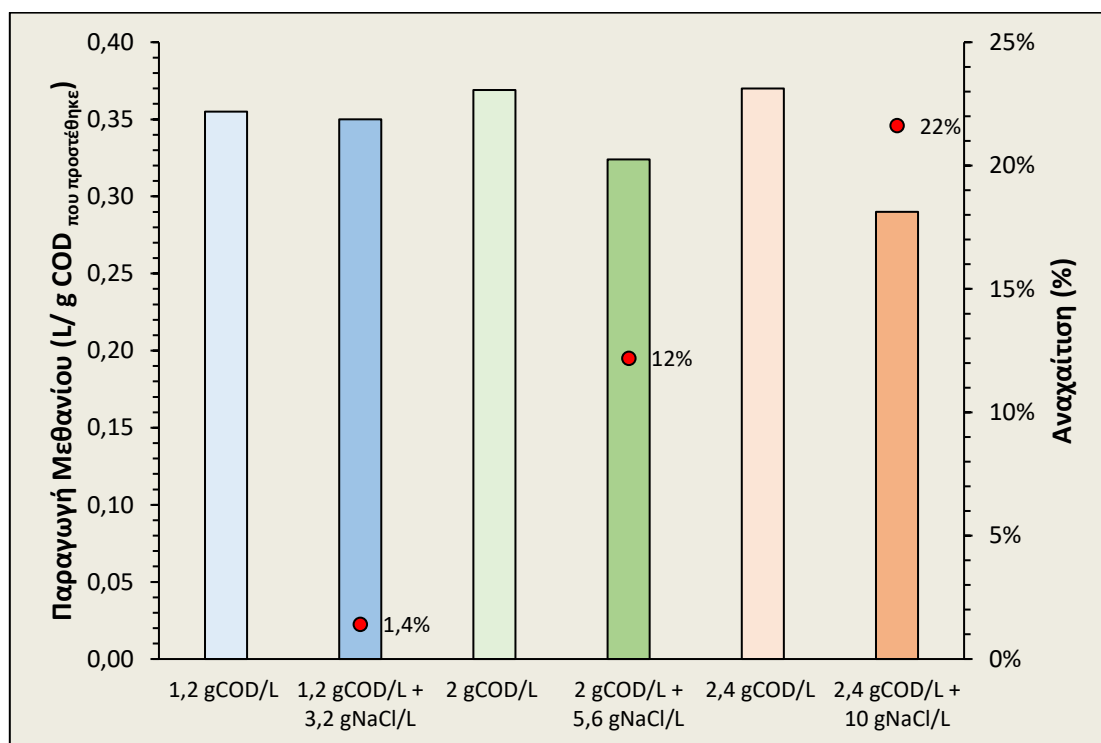
Στο **Σχήμα 38**, απεικονίζεται η διακύμανση της παραγωγής μεθανίου σε συνάρτηση με το χρόνο, υπό την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων οργανικού υλικού και NaCl.



Σχήμα 38: Διακύμανση της παραγωγής μεθανίου σε συνάρτηση με το χρόνο, υπό της εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων οργανικού υλικού και NaCl

Βάσει των αποτελεσμάτων που φαίνονται στο **Σχήμα 38**, παρατηρείται ότι για τη μικρότερη συγκέντρωση τόσο οργανικού υλικού (1,2 g COD/L), όσο και αλατότητας (3,2 g NaCl/L) δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές στην παραγωγή μεθανίου σε σύγκριση με το αντίστοιχο δείγμα στο οποίο δεν προστέθηκε NaCl. Υπό την εφαρμογή 2 g COD/L και αλατότητας ίσης με 5,6 g/L, παρατηρείται μια φάση υστέρησης κατά τη διάρκεια των πρώτων ημερών σε σύγκριση με το δείγμα στο οποίο δεν προστέθηκε αλατότητα. Η διαφορά στην παραγωγή του μεθανίου γίνεται εντονότερη υπό την παρουσία υψηλότερης συγκέντρωσης NaCl ίσης με 10 g/L, σε σύγκριση με το αντίστοιχο δείγμα που περιείχε μόνο γλυκόζη. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στο δείγμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση COD (2,4 g/L) και αλατότητας (10 g/L), ο όγκος του παραγόμενου μεθανίου είναι μικρότερος ακόμη και από το δείγμα στο οποίο εφαρμόστηκε μικρότερη συγκέντρωση COD ίση με 2 g/L. Η φάση υστέρησης που παρατηρείται στα δείγματα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αλατότητας αποδίδονται κυρίως στο χρόνο προσαρμογής που απαιτείται προκειμένου οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί να προσαρμοστούν στις νέες συνθήκες.

Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 39** παρουσιάζεται η απόδοση παραγωγής μεθανίου σε όρους L CH₄/g COD_{προστέθηκε} και το ποσοστό αναχαίτισης της διεργασίας υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl.



Σχήμα 39: Απόδοση παραγωγής μεθανίου σε όρους L CH₄/g COD_{προστέθηκε} και το ποσοστό αναχαίτισης της διεργασίας υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του **Σχήμα 39**, η παρουσία αλατότητας σε συγκέντρωση 3,2 g NaCl/L, δεν επιδρά αρνητικά στην αναερόβια διεργασία, καθώς υπό την εφαρμογή των ίδιων συγκεντρώσεων COD (1,2 g/L) προέκυψε παρόμοια απόδοση της τάξης του 0,35 L/g COD_{που προστέθηκε}. Με την αύξηση την αλατότητας στα οργανικά υποστρώματα παρατηρείται μια τάση μείωσης της απόδοσης της αναερόβιας επεξεργασίας. Συγκριμένα, υπό την εφαρμογή 5,6 g NaCl/L, η απόδοση προέκυψε ίση με 0,32 L CH₄/g COD_{που προστέθηκε}, ενώ στο αντίστοιχο δείγμα στο οποίο δεν εφαρμόστηκε καθόλου αλατότητα αλλά ίδια συγκέντρωση COD (2 g/L), η απόδοση ήταν υψηλότερη και ίση με 0,37 L CH₄/g COD_{που προστέθηκε}. Επομένως το ποσοστό αναχαίτισης ήταν ίσο με 12%. Αντίστοιχα, με την αύξηση της αλατότητας στα 10 g/L, το ποσοστό αναχαίτισης αυξάνεται στο 22%, καθώς η απόδοση της διεργασίας προέκυψε ίση με 0,29 L CH₄/g COD_{που προστέθηκε}, έναντι του δείγματος που δεν περιείχε αλατότητα και ήταν ίση με 0,37 L CH₄/g COD_{που προστέθηκε}. Υψηλή επίδραση της αλατότητας στην παραγωγή βιοαερίου παρατήρησαν και οι Chen et al. (2019) σε πειραματική διάταξη AnMBR. Πιο συγκεκριμένα, σε αντιδραστήρα μεμβρανών όγκου 3,5 L που επεξεργαζόταν συνθετικά λύματα που προσομοίωναν τα αστικά, παρατηρήθηκε σημαντική

μείωση στην απόδοση της βιομάζας σχετικά με την παραγωγή βιοαερίου. Η απόδοση στην παραγωγή βιοαερίου έπεσε από τα 0,35 L_{βιοαερίου}/g COD_{που απομακρύνεται} στα 0,26 L_{βιοαερίου}/g COD_{που απομακρύνεται} για συγκέντρωση NaCl ίση με 5 g/L και στα 0,11 L_{βιοαερίου}/g COD_{που απομακρύνεται} όταν η συγκέντρωση ήταν ίση με 10 g NaCl/L.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η λειτουργία αναερόβιου συστήματος ανοδικής ροής τύπου UASB (όγκου 20 L) που επεξεργαζόταν συμπυκνωμένα συνθετικά αστικά λύματα, τα οποία προσομοίωναν την έξοδο ενός συστήματος Φ.Ω. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας διερευνήθηκε η απόδοση του αναερόβιου συστήματος τύπου UASB, υπό την εφαρμογή διαφορετικών οργανικών φορτίσεων (OLR). Βάσει των OLR που εφαρμόστηκαν, η λειτουργία του συστήματος διακρίθηκε σε 5 φάσεις (**Πίνακας 19**), οι οποίες είχαν συνολική διάρκεια 324 ημέρες. Η πειραματική διερεύνηση έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Πίνακας 19: Παράμετροι λειτουργίας και διάρκεια φάσεων

| Παράμετρος | 1 ^η φάση | 2 ^η φάση | 3 ^η φάση | 4 ^η φάση | 5 ^η φάση |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| OLR (g COD/L-d) | 1,2± 0,03 | 1,5± 0,03 | 2,1± 0,09 | 1,8± 0,08 | 1,6± 0,06 |
| HRT (h) | 40 | 32 | 24 | 28 | 32 |
| V _{up} (m/h) | 0,34 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| IR | 15 | 14 | 10 | 12 | 14 |
| Διάρκεια (d) | 81 | 87 | 46 | 44 | 69 |

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB, υπό την εφαρμογή διαφορετικών τιμών OLR, για την επεξεργασία συμπυκνωμένων αστικών λυμάτων, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η λειτουργία του συστήματος ήταν σταθερή ως προς τις απομακρύνσεις του COD και τα ποσοστά ανάκτησης μεθανίου για τις τιμές OLR 1,2±0,03 & 1,5±0,03 g COD/L-d που εφαρμόστηκαν στις 2 πρώτες φάσεις λειτουργίας. Συγκεκριμένα, υπό την εφαρμογή των προαναφερθέντων τιμών OLR, επιτεύχθηκαν ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού COD ίσα με 93,8±0,5% και 89,5±2,7%, αντίστοιχα. Η απορρύθμιση της λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος και η μείωση της απόδοσής του στα ποσοστά απομάκρυνσης προέκυψε υπό την εφαρμογή της υψηλότερης τιμής OLR, μεταξύ αυτών που δοκιμάστηκαν, ίσης με 2,1±0,09 g COD/L-d (3^η φάση λειτουργίας), με μέση ποσοστιαία απομάκρυνση COD ίση με 60,5±10,05%. Συνεπώς, με την αύξηση του OLR σε 2,1±0,09 g COD/L-d σημειώθηκε ποσοστιαία μείωση στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις του COD κατά 35,5% και 32,3%, σε σύγκριση με την 1^η και 2^η φάση λειτουργίας αντίστοιχα. Επιπλέον, στην 3^η φάση λειτουργίας καταγράφηκε σημαντική μείωση του ανάκτησης μεθανίου συγκριτικά με τις πρώτες φάσεις λειτουργίας. Βάσει των

ισοζυγίων που παρουσιάστηκαν, η ανάκτηση μεθανίου μειώθηκε κατά 43% από την 1^η φάση λειτουργίας (38% από 67% του εισερχόμενου COD) και κατά 40% από την 2^η φάση λειτουργίας (38% από 63% του εισερχόμενου COD). Αντίστοιχα, στην 3^η φάση λειτουργίας, υπό την εφαρμογή της υψηλότερης τιμής OLR ($2,1 \pm 0,09$ g COD/L-d), σημειώθηκε αύξηση του ποσοστού COD που εντοπίζεται στην έξοδο του συστήματος συγκριτικά με τις προηγούμενες φάσεις. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό του εισερχόμενου COD που βρέθηκε στην έξοδο, για την 3^η φάση ήταν ίσο με 41,9%, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την 1^η και 2^η φάση λειτουργίας ήταν 6,2% και 10,3%. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν φαινόμενα διόγκωσης του στρώματος της ιλύος, λόγω εκτόνωσης συσσωρευμένων ποσοτήτων βιοαερίου.

- Η μείωση των τιμών OLR κατά τη διάρκεια της 4^{ης} φάσης σε $1,8 \pm 0,08$ g COD/L-d συνέβαλε στην μερική επαναφορά του συστήματος. Το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού COD αυξήθηκε σημαντικά από 45,4% (που έφτασε στο τέλος της 3^{ης} φάσης λειτουργίας) και έφτασε το $66,54 \pm 5,3\%$, σημειώνοντας ποσοστιαία αύξηση ίση με 46,5%. Ωστόσο, η ισορροπία στην αναερόβια διεργασία αρχίζει να επανέρχεται κατά τη διάρκεια της 5^{ης} φάσης λειτουργίας, όπου καταγράφεται μια συνεχής τάση αύξησης των ποσοστών απομάκρυνσης του ολικού COD που φτάνουν ακόμα και σε επίπεδα της τάξης του 95%.

- Συμπεραίνεται, ότι η αύξηση της τιμής του OLR μέσω της μείωσης του HRT οδήγησε στην αύξηση της συγκέντρωσης των VFAs στον αντιδραστήρα και στη μείωση του pH, λόγω μειωμένης κατανάλωσής τους από τα μεθανογόνα βακτήρια. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των VFAs ήταν υψηλότερες κατά την 3^η φάση λειτουργίας που ο HRT είχε τη χαμηλότερη τιμή (24 ώρες) και κατά τη διάρκεια της οποίας εφαρμόστηκε το υψηλότερο OLR του συστήματος. Η μέση συγκέντρωσή τους σε όρους COD σε αυτή τη φάση ήταν $473,5 \pm 62$ mg COD/L σχεδόν 7 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωσή τους στην 1^η φάση λειτουργίας ($74,3 \pm 7,1$ mg COD/L). Επιπλέον, το μέσο pH στο περιβάλλον της επεξεργασίας κατά την 1^η φάση λειτουργίας ήταν ίσο με $7 \pm 0,06$ ενώ το αντίστοιχο pH για την 3^η φάση λειτουργίας ήταν ίσο με $6,7 \pm 0,08$ που ήταν και το μικρότερο κατά τη διάρκεια της παρούσας πειραματικής διερεύνησης.

- Η αύξηση του OLR μπορεί να οδηγήσει στην απορρύθμιση της ισορροπίας του αναερόβιου συστήματος. Συγκεκριμένα, η αύξηση του OLR από την 2^η στην 3^η φάση (της τάξεως του 40%) από 1,5 σε 2,1 g COD/L-d, επίδρασε σημαντικά στη μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης COD και ανάκτησης μεθανίου, ενώ η σταδιακή εφαρμογή μικρότερων αυξήσεων συντέλεσε στην προσαρμογή της βιομάζας στις νέες συνθήκες.

Από τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Οι μέγιστες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου (ως 300 mg/L) που μπορούν να προκύψουν από τη συμπύκνωση αστικών λυμάτων μέσω συστήματος Φ.Ω., με την εφαρμογή NaCl ως υπερτονικό διάλυμα δεν αποτελούν αναχαιτιστικό παράγοντα της διεργασίας της μεθανογένεσης. Βάσει των αποτελεσμάτων της δοκιμής BMP συμπεραίνεται ότι υπό την παρουσία συγκεντρώσεων έως και 1500 mg NH₄-N/L (FA=34 mg/L) δεν επηρεάζεται η δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών, καθώς η απόδοση της διεργασίας ως προς την παραγωγή μεθανίου είναι παρόμοια ακόμα και με αυτή που προσδιορίστηκε υπό την πλήρη απουσία αμμωνιακού αζώτου.

- Με την αύξηση της συγκέντρωσης NaCl στα συμπυκνωμένα λύματα, επηρεάζεται η δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών και αυξάνονται τα ποσοστά αναχαιτίσης της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, υπό την παρουσία 5 g NaCl/L το ποσοστό αναχαιτίσης της μεθανογόνου δραστηριότητας προέκυψε ίσο με 12%, ενώ με την αύξηση τους σε 10 g NaCl/L η αναχαιτίση έφτασε το 22%.

6. Βιβλιογραφία

- Abdelgadir, A., Chen, X., Liu, J., Xie, X., Zhang, J., Zhang, K., Wang, H., & Liu, N. (2014). Characteristics, process parameters, and inner components of anaerobic bioreactors. In *BioMed Research International* (Vol. 2014). <https://doi.org/10.1155/2014/841573>
- Ahmar Siddiqui, M., Biswal, B. K., Heynderickx, P. M., Kim, J., Khanal, S. K., Chen, G., & Wu, D. (2022). Dynamic anaerobic membrane bioreactor coupled with sulfate reduction (SrDMBR) for saline wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 346. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126447>
- Ahring, B. K., Sandberg, M., & Angelidaki, I. (1995). Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43(3), 559–565. <https://doi.org/10.1007/s002530050451>
- Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., & Janssen, R. (2008). *Biogas handbook*. University of Southern Denmark Esbjerg.
- Balaguer, M. D., Cañ, C., Vicent, T., & Par, J. M. (1992). START-UP OF AN UASB REACTOR TREATING POTATO-STARCH WASTEWATER USING AN ALKALIMETRIC FOLLOW-UP PROCEDURE (Vol. 3, Issue 6).
- Belay, N., Sparling, R., & Daniels, L. (1986). Relationship of Formate to Growth and Methanogenesis by *Methanococcus thermolithotrophicus*. In *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY* (Vol. 52, Issue 5). <https://journals.asm.org/journal/aem>
- Benali, M., Hamad, T., & Hamad, Y. (2019). Experimental Study of Biogas Production from Cow Dung as an Alternative for Fossil Fuels. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 09(03), 91–97. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2019.93007>
- Boiocchi, R., Zhang, Q., Gao, M., & Liu, Y. (2022). Modeling and optimization of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) system treating blackwaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107614>
- Callahan, J. L., Pfluger, A. R., Figueroa, L. A., & Munakata-Marr, J. (2022). BioWin® modeling of anaerobic sludge blanket treatment of domestic wastewater. *Bioresource Technology Reports*, 20. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101231>
- Cavalcante, W. A., de Menezes, C. A., da Silva Júnior, F. C. G., Gehring, T. A., Leitão, R. C., & Zaiat, M. (2023). From start-up to maximum loading: An approach for methane production in upflow anaerobic sludge blanket reactor fed with the liquid fraction of fruit and vegetable waste. *Journal of Environmental Management*, 335. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117578>
- Cecconet, D., Mainardis, M., Callegari, A., & Capodaglio, A. G. (2022). Psychrophilic treatment of municipal wastewater with a combined UASB/ASD system, and perspectives for improving urban WWTP sustainability. *Chemosphere*, 297. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134228>
- Chen, H., Wei, Y., Liang, P., Wang, C., Hu, Y., Xie, M., Wang, Y., Xiao, B., Du, C., & Tian, H. (2020). Performance and microbial community variations of a upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor for treating monosodium glutamate wastewater: Effects of

- organic loading rate. *Journal of Environmental Management*, 253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109691>
- Chen, H., Yuan, J., Xu, Q., Yang, E., Yang, T., Shi, L., Liu, Z., Yu, H., Cao, J., Zhou, Q., & Chen, J. (2023). Swine wastewater treatment using combined up-flow anaerobic sludge blanket and anaerobic membrane bioreactor: Performance and microbial community diversity. *Bioresource Technology*, 373. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128606>
- Chen, L., Gu, Y., Cao, C., Zhang, J., Ng, J. W., & Tang, C. (2014). Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment. *Water Research*, 50, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.12.009>
- Chen, L., Hu, Q., Zhang, X., Chen, Z., Wang, Y., & Liu, S. (2019). Effects of salinity on the biological performance of anaerobic membrane bioreactor. *Journal of Environmental Management*, 238, 263–273. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.03.012>
- Chen, X. G., Zheng, P., Cai, J., & Qaisar, M. (2010). Bed expansion behavior and sensitivity analysis for super-high-rate anaerobic bioreactor. *Journal of Zhejiang University: Science B*, 11(2), 79–86. <https://doi.org/10.1631/jzus.B0900256>
- Chen, X. guang, Zheng, P., Guo, Y. jie, Mahmood, Q., Tang, C. jian, & Ding, S. (2010). Flow patterns of super-high-rate anaerobic bioreactor. *Bioresource Technology*, 101(20), 7731–7735. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.090>
- Chen, X., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Chufo, A., Jaffar, M., & Li, X. (2015). Improving biomethane yield by controlling fermentation type of acidogenic phase in two-phase anaerobic co-digestion of food waste and rice straw. *Chemical Engineering Journal*, 273, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.067>
- Chen, Y., Xiao, K., Jiang, X., Shen, N., Zeng, R. J., & Zhou, Y. (2018). Long solid retention time (SRT) has minor role in promoting methane production in a 65 °C single-stage anaerobic sludge digester. *Bioresource Technology*, 247, 724–729. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.153>
- 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. In *Water Research* (Vol. 46, Issue 11, pp. 3434–3470). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.066>
- 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. In *Journal of Chemistry* (Vol. 2018). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2018/1596319>
- De Baere, L. A., Devocht -, M., Vax Assche-, P., Verstraete, W., Biotechnology, A.-N., Noord, D., & and, G. (1984). INFLUENCE OF HIGH NaCl AND NH₄Cl SALT LEVELS ON METHANOGENIC ASSOCIATIONS. In *Water Res* (Vol. 18, Issue 5).
- Del Nery, V., Alves, I., Zamariolli Damianovic, M. H. R., & Pires, E. C. (2018). Hydraulic and organic rates applied to pilot scale UASB reactor for sugar cane vinasse degradation and biogas generation. *Biomass and Bioenergy*, 119, 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.10.002>

- DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning urban wastewater treatment (recast) (Text with EEA relevance).* (n.d.).
- Elmitwalli, T. A., Van Lier, J., Zeeman, G., & Lettinga, G. (2003). *Seventh International Water Technology Conference Egypt 28-30.*
- Elmoutez, S., Abushaban, A., Necibi, M. C., Sillanpää, M., Liu, J., Dhiba, D., Chehbouni, A., & Taky, M. (2023). Design and operational aspects of anaerobic membrane bioreactor for efficient wastewater treatment and biogas production. In *Environmental Challenges* (Vol. 10). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100671>
- ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY: PRINCIPLES AND APPLICATIONS.* (n.d.).
- 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*, 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.03.016>
- Ferrer, I., Vázquez, F., & Font, X. (2010). Long term operation of a thermophilic anaerobic reactor: Process stability and efficiency at decreasing sludge retention time. *Bioresource Technology*, *101*(9), 2972–2980. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.006>
- Ganesan, S., Limphattharachai, S., Chawengkijwanich, C., Liu, Y., & Janjaroen, D. (2022). Influence of salinity on biofilm formation and COD removal efficiency in anaerobic moving bed biofilm reactors. *Chemosphere*, *304*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135229>
- Gao, Y., Fang, Z., Chen, C., Zhu, X., Liang, P., Qiu, Y., Zhang, X., & Huang, X. (2020). Evaluating the performance of inorganic draw solution concentrations in an anaerobic forward osmosis membrane bioreactor for real municipal sewage treatment. *Bioresource Technology*, *307*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123254>
- Gao, Y., Fang, Z., Liang, P., Zhang, X., Qiu, Y., Kimura, K., & Huang, X. (2019a). Anaerobic digestion performance of concentrated municipal sewage by forward osmosis membrane: Focus on the impact of salt and ammonia nitrogen. *Bioresource Technology*, *276*, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.016>
- Gao, Y., Fang, Z., Liang, P., Zhang, X., Qiu, Y., Kimura, K., & Huang, X. (2019b). Anaerobic digestion performance of concentrated municipal sewage by forward osmosis membrane: Focus on the impact of salt and ammonia nitrogen. *Bioresource Technology*, *276*, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.016>
- Gomec, C. Y., Gonuldinc, S., Eldem, N., & Ozturk, I. (2005). Behavior of an Up-flow Anaerobic Sludge Bed (UASB) reactor at extreme salinity. *Water Science and Technology*, *51*(11), 115–120. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0397>
- Gonzaleza, J. S., Riveraa, A., Borjab, R., & Unchez, E. (1998). Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity: COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses. In *INTERNATIONAL BIODETERIORATION & BIODEGRADATION* (Vol. 41).

- Halalsheh, M., Sawajneh, Z., Zu'bi, M., Zeeman, G., Lier, J., Fayyad, M., & Lettinga, G. (2005). Treatment of strong domestic sewage in a 96 m³ UASB reactor operated at ambient temperatures: Two-stage versus single-stage reactor. *Bioresource Technology*, *96*(5), 577–585. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.014>
- Henze, M. (2008). *Biological wastewater treatment : principles, modelling and design*. IWA Pub.
- Ho, D., Jensen, P., & Batstone, D. (2014). Effects of temperature and hydraulic retention time on acetotrophic pathways and performance in high-rate sludge digestion. *Environmental Science and Technology*, *48*(11), 6468–6476. <https://doi.org/10.1021/es500074j>
- Holm-Nielsen, J. B., Al Seadi, T., & Oleskowicz-Popiel, P. (2009). The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*, *100*(22), 5478–5484. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.046>
- Hu, Y., Jing, Z., Sudo, Y., Niu, Q., Du, J., Wu, J., & Li, Y. Y. (2015). Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater. *Chemosphere*, *130*, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.019>
- Hu, Y., Lu, C. S., Yang, Y., & Li, Y. Y. (2022). Effects of operational variations of micro-oxygenation and pH shock on the competition between methane production and sulfate reduction in a UASB reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108390>
- Hu, Y., Shi, C., Ma, H., Wu, J., Kobayashi, T., & Xu, K. Q. (2021). Biofilm formation enhancement in anaerobic treatment of high salinity wastewater: Effect of biochar/Fe addition. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105603>
- Huang, Z., Ong, S. L., & Ng, H. Y. (2011). Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: Effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling. *Water Research*, *45*(2), 705–713. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.035>
- Intanoo, P., Rangsanvigit, P., Malakul, P., & Chavadej, S. (2014). Optimization of separate hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) system under thermophilic operation. *Bioresource Technology*, *173*, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.039>
- Jawdat, N., & Mahmoud, A.-H. (n.d.). *Anaerobic Pre-treatment of Sewage Under Low Temperature (15 °C) Conditions in an Integrated UASB-Digester System*.
- Ji, J., Chen, Y., Hu, Y., Ohtsu, A., Ni, J., Li, Y., Sakuma, S., Hojo, T., Chen, R., & Li, Y. Y. (2021). One-year operation of a 20-L submerged anaerobic membrane bioreactor for real domestic wastewater treatment at room temperature: Pursuing the optimal HRT and sustainable flux. *Science of the Total Environment*, *775*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145799>
- Kalyuzhnyi, S. V., Sklyar, V. I., Davlyatshina, M. A., Parshina, S. N., Simankova, M. V., Kostrikina, N. A., & Nozhevnikova, A. N. (1996). ORGANIC REMOVAL AND

MICROBIOLOGICAL FEATURES OF UASB-REACTOR UNDER VARIOUS ORGANIC LOADING RATES. In *Bioresource Technology* (Vol. 55).

- Kappa, S., & Malamis, S. (n.d.). *Integration of Forward Osmosis in Municipal Wastewater Treatment Applications*. www.intechopen.com
- Kassab, G., Halalsheh, M., Klapwijk, A., Fayyad, M., & van Lier, J. B. (2010). Sequential anaerobic-aerobic treatment for domestic wastewater - A review. In *Bioresource Technology* (Vol. 101, Issue 10, pp. 3299–3310). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.039>
- Ketheesan, B., & Stuckey, D. C. (2015). Effects of hydraulic/organic shock/transient loads in anaerobic wastewater treatment: A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 45, Issue 24, pp. 2693–2727). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1046771>
- Khan, A. A., Mehrotra, I., & Kazmi, A. A. (2015). Sludge profiling at varied organic loadings and performance evaluation of UASB reactor treating sewage. *Biosystems Engineering*, 131, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2014.12.011>
- Kim, M. S., Kim, D. H., & Yun, Y. M. (2017). Effect of operation temperature on anaerobic digestion of food waste: Performance and microbial analysis. *Fuel*, 209, 598–605. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.033>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.09.002>
- Korenak, J., Basu, S., Balakrishnan, M., Hélix-Nielsen, C., & Petrinic, I. (2017). Forward osmosis in wastewater treatment processes. *Acta Chimica Slovenica*, 64(1), 83–94. <https://doi.org/10.17344/acsi.2016.2852>
- Lew, B., Lustig, I., Beliaevski, M., Tarre, S., & Green, M. (2011). An integrated UASB-sludge digester system for raw domestic wastewater treatment in temperate climates. *Bioresource Technology*, 102(7), 4921–4924. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.030>
- Li, H., Han, K., Li, Z., Zhang, J., Li, H., Huang, Y., Shen, L., Li, Q., & Wang, Y. (2018). Performance, granule conductivity and microbial community analysis of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors from mesophilic to thermophilic operation. *Biochemical Engineering Journal*, 133, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.01.029>
- Luo, J., Qian, G., Liu, J., & Xu, Z. P. (2015). Anaerobic methanogenesis of fresh leachate from municipal solid waste: A brief review on current progress. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 49, pp. 21–28). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.053>
- Magdalena, J. A., Greses, S., & González-Fernández, C. (2020). Anaerobic degradation of protein-rich biomass in an UASB reactor: Organic loading rate effect on product output and microbial communities dynamics. *Journal of Environmental Management*, 274. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111201>

- Mahmoud, N., Zeeman, G., Gijzen, H., & Lettinga, G. (2003). Solids removal in upflow anaerobic reactors, a review. *Bioresource Technology*, *90*(1), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00095-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00095-6)
- Mahmoud, N., Zeeman, G., Gijzen, H., & Lettinga, G. (2004). Anaerobic sewage treatment in a one-stage UASB reactor and a combined UASB-Digester system. *Water Research*, *38*(9), 2348–2358. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.041>
- Martín-González, L., Font, X., & Vicent, T. (2013). Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. *Biochemical Engineering Journal*, *76*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.03.016>
- Mishra, S., Singh, V., Ormeci, B., Hussain, A., Cheng, L., & Venkiteshwaran, K. (2023). Anaerobic–aerobic treatment of wastewater and leachate: A review of process integration, system design, performance and associated energy revenue. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 327). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116898>
- Montes, J. A., Leivas, R., Martínez-Prieto, D., & Rico, C. (2019). Biogas production from the liquid waste of distilled gin production: Optimization of UASB reactor performance with increasing organic loading rate for co-digestion with swine wastewater. *Bioresource Technology*, *274*, 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.060>
- Ozalp, G., Gomec, C. Y., Ozturk, I., Gonuldinc, S., & Altinbas, M. (2003). *Effect of high salinity on anaerobic treatment of low strength effluents*. <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/422048/207.pdf>
- Ozgun, H., Ersahin, M. E., Tao, Y., Spanjers, H., & van Lier, J. B. (2013). Effect of upflow velocity on the effluent membrane fouling potential in membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresource Technology*, *147*, 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.039>
- Ozgun, H., Tao, Y., Ersahin, M. E., Zhou, Z., Gimenez, J. B., Spanjers, H., & van Lier, J. B. (2015). Impact of temperature on feed-flow characteristics and filtration performance of an upflow anaerobic sludge blanket coupled ultrafiltration membrane treating municipal wastewater. *Water Research*, *83*, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.035>
- Pollice, A., Rozzi, A., Tomei, M. C., Di Pinto, A. C., & Limoni, N. (2000). Monitoring the inhibitory effect of nacl on anaerobic wastewater treatment processes by the rantox biosensor. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *21*(5), 535–544. <https://doi.org/10.1080/09593332408618095>
- Rajeshwari, K. V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., & Kishore, V. V. N. (n.d.). *State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment*. www.elsevier.com/locate/rser
- Raketh, M., Kongjan, P., Trably, E., Samahae, N., & Jariyaboon, R. (2023). Effect of organic loading rate and effluent recirculation on biogas production of desulfated skim latex serum using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Environmental Management*, *327*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116886>

- Rincón, B., Borja, R., González, J. M., Portillo, M. C., & Sáiz-Jiménez, C. (2008). Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the performance, stability and microbial communities of one-stage anaerobic digestion of two-phase olive mill solid residue. *Biochemical Engineering Journal*, *40*(2), 253–261.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.12.019>
- ROBUSTNESS OF UASB REACTORS TREATING SEWAGE UNDER TROPICAL CONDITIONS*
 RENATO CARRHÁ LEITÃO. (n.d.).
- Rodrigues, L. S., Silva, I. J., Oliveira, P. R., Pinto, A. C. A., & Lima, C. A. (2014). Influence of the Ratio IA/PA and Volatile Acids in the Monitoring of UASB Reactor in the Treating of Swine Waste Water. *Journal of Water Resource and Protection*, *06*(05), 526–531.
<https://doi.org/10.4236/jwarp.2014.65051>
- Roopnarain, A., Rama, H., Ndaba, B., Bello-Akinosho, M., Bamuza-Pemu, E., & Adeleke, R. (2021). Unravelling the anaerobic digestion ‘black box’: Biotechnological approaches for process optimization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *152*.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111717>
- Rovirosa, N., Sánchez, E., Cruz, M., Veiga, M. C., & Borja, R. (2004). Coliform concentration reduction and related performance evaluation of a down-flow anaerobic fixed bed reactor treating low-strength saline wastewater. *Bioresource Technology*, *94*(2), 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.12.010>
- Seghezze A', L., Zeeman B', G., Van Liel, J. B., Hamelers, H. V. M., & Lettinga, G. (1998). A REVIEW: THE ANAEROBIC TREATMENT OF SEWAGE IN UASB AND EGSB REACTORS. In *Bioresource Technology* (Vol. 65).
- Seghezze, L. (n.d.). *Anaerobic treatment of domestic wastewater in subtropical regions*.
- Shankar Singh, K., Harada, H., & Viraraghavan, T. (1996). LOW-STRENGTH WASTEWATER TREATMENT BY A UASB REACTOR. In *Bioresource Technology* (Vol. 55).
- Siatou, A., Manali, A., & Gikas, P. (2020). Energy consumption and internal distribution in activated sludge wastewater treatment plants of Greece. *Water (Switzerland)*, *12*(4).
<https://doi.org/10.3390/W12041204>
- Singh, R. P., Kumar, S., & Ojha, C. S. P. (n.d.). *Nutrient requirement for UASB process: a review*.
- Smith, A. L., Stadler, L. B., Love, N. G., Skerlos, S. J., & Raskin, L. (2012). Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review. *Bioresource Technology*, *122*, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.055>
- Stazi, V., Annesini, M. C., & Tomei, M. C. (2022). Anaerobic domestic wastewater treatment in a sequencing granular UASB bioreactor: Feasibility study of the temperature effect on the process performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(5).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108512>
- Takemura, Y., Aoki, M., Danshita, T., Iguchi, A., Ikeda, S., Miyaoka, Y., Sumino, H., & Syutsubo, K. (2022). Effects of sulfate concentration on anaerobic treatment of wastewater containing monoethanolamine using an up-flow anaerobic sludge blanket

- reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 440.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129764>
- Torkian, A., Eqbali, A., & Hashemian, S. J. (2003). The effect of organic loading rate on the performance of UASB reactor treating slaughterhouse effluent. *Resources, Conservation and Recycling*, 40(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(03\)00021-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(03)00021-1)
- Trego, A. C., Conall Holohan, B., Keating, C., Graham, A., O'Connor, S., Gerardo, M., Hughes, D., Ijaz, U. Z., & O'Flaherty, V. (2021). First proof of concept for full-scale, direct, low-temperature anaerobic treatment of municipal wastewater. *Bioresource Technology*, 341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125786>
- Uemura, S., & Harada, H. (n.d.). *Treatment of sewage by a UASB reactor under moderate to low temperature conditions*.
- Wenhui Lee, L., Zhu, X., Liu, Z., Gao, Y., Chen, C., & Huang, X. (2021). Probing the key foulants and membrane fouling under increasing salinity in anaerobic osmotic membrane bioreactors for low-strength wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 413. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127450>
- Wu, Y., Wang, X., Tay, M. Q. X., Oh, S., Yang, L., Tang, C., & Cao, B. (2017). Metagenomic insights into the influence of salinity and cytostatic drugs on the composition and functional genes of microbial community in forward osmosis anaerobic membrane bioreactors. *Chemical Engineering Journal*, 326, 462–469. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.172>
- Xie, Z., Wang, Z., Wang, Q., Zhu, C., & Wu, Z. (2014a). An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance and microbial community identification. *Bioresource Technology*, 161, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.014>
- Xie, Z., Wang, Z., Wang, Q., Zhu, C., & Wu, Z. (2014b). An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance and microbial community identification. *Bioresource Technology*, 161, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.014>
- Yenigün, O., & Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. In *Process Biochemistry* (Vol. 48, Issues 5–6, pp. 901–911). <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>
- Yin, Y., Zhang, Z., Yang, K., Gu, P., Liu, S., Jia, Y., Zhang, Z., Wang, T., Yin, J., & Miao, H. (2022). Deeper insight into the effect of salinity on the relationship of enzymatic activity, microbial community and key metabolic pathway during the anaerobic digestion of high strength organic wastewater. *Bioresource Technology*, 363. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127978>
- Yoda, M., Kitagawa, M., & Miyaji, Y. (1987). LONG TERM COMPETITION BETWEEN SULFATE-REDUCING AND METHANE-PRODUCING BACTERIA FOR ACETATE IN ANAEROBIC BIOFILM. In *Wat. Res* (Vol. 21, Issue 12).
- Zakoura, M., Kopsahelis, A., Tsigkou, K., Ntougias, S., Ali, S. S., & Kornaros, M. (2022). Performance evaluation of three mesophilic upflow anaerobic sludge blanket

bioreactors treating olive mill wastewater: Flocculent and granular inocula tests, organic loading rate effect and anaerobic consortia structure. *Fuel*, 313. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122951>

Zhang, Y., Li, C., Yuan, Z., Wang, R., Angelidaki, I., & Zhu, G. (2023). Syntrophy mechanism, microbial population, and process optimization for volatile fatty acids metabolism in anaerobic digestion. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 452). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139137>

Zhou, H., Li, X., Xu, G., & Yu, H. (2018). Overview of strategies for enhanced treatment of municipal/domestic wastewater at low temperature. In *Science of the Total Environment* (Vol. 643, pp. 225–237). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.100>

Zhou, W., Imai, T., Ukita, M., Li, F., & Yuasa, A. (2007). Effect of loading rate on the granulation process and granular activity in a bench scale UASB reactor. *Bioresource Technology*, 98(7), 1386–1392. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.035>

Zuo, X., Yuan, H., Wachemo, A. C., Wang, X., Zhang, L., Li, J., Wen, H., Wang, J., & Li, X. (2020). The relationships among sCOD, VFAs, microbial community, and biogas production during anaerobic digestion of rice straw pretreated with ammonia. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(1), 286–292. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.07.015>

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟ, ΤΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ, ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΩΝ Ένα νέο σχέδιο δράσης για την κυκλική οικονομία Για μια πιο καθαρή και πιο ανταγωνιστική Ευρώπη. (n.d.).