



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**«Διαχείριση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε  
αντιδραστήρα AnMBR»**

**Διπλωματική Εργασία**

Μαρκουλή Παναγιώτα

**Επιβλέπων Καθηγητής**

Γεράσιμος Λυμπεράτος

Αθήνα, Ιούλιος 2025

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας και στην Ημιοβιομηχανική Μονάδα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την καθοδήγηση και την πολύτιμη επιστημονική του εποπτεία. Η δυνατότητα που μου προσέφερε να εργαστώ πάνω σε ένα σύγχρονο και απαιτητικό αντικείμενο αποτέλεσε για εμένα σημαντική εμπειρία μάθησης και εξέλιξης.

Ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη εκφράζω προς τον διδάκτορα κ. Χαράλαμπο Παυλόπουλο, για την υποστήριξη, την επιστημονική καθοδήγηση και τη συμπαράστασή του σε κάθε στάδιο της εργασίας. Η συνεργασία μας υπήρξε εξαιρετική και η συμβολή του καθοριστική για την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στη Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, μέλος ΕΔΙΠ του εργαστηρίου, για την πολύπλευρη βοήθεια και τη θετική της στάση καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας για την ευχάριστη συνεργασία και τη βοήθειά τους στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, αλλά και την οικογένεια και τους/τις φίλους/-ες μου για την καθημερινή τους υποστήριξη.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά διαφορετικών τύπων μεμβρανών, με στόχο την επιλογή της αποδοτικότερης για χρήση της σε αναερόβιο αντιδραστήρα μεμβρανών (AnMBR) προς αξιοποίηση συνθετικών αστικών αποβλήτων (synthetic municipal waste water) για παραγωγή βιοαερίου.

Οι μεμβράνες διέφεραν μεταξύ τους ως προς το υλικό (PES, PVDF) και το πορώδες (40nm, 60nm και 450nm) αλλά και ως προς την παρουσία επικάλυψης (coating) με οξείδιο του χαλκού (CuO). Εξετάστηκε η επίδραση αυτών των παραμέτρων αλλά και της ανάγκης για καθαρισμό (backwash), για την αποφυγή της έμφραξής τους. Κριτήριο επιλογής αποτέλεσε ο όγκος του υγρού εκροής (permeate), καθώς συνδέεται άμεσα με τον Υδραυλικό Χρόνο Παραμονής (HRT).

Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η βέλτιστη μεμβράνη σε σύστημα AnMBR εργαστηριακής κλίμακας (όγκου 4 L), με στόχο την επίτευξη οργανικού ρυθμού φόρτισης (OLR) ίσου με 1 kg COD/m<sup>3</sup>·day, ρυθμίζοντας καθημερινά την παροχή τροφοδοσίας. Η παρακολούθηση της λειτουργίας της διεργασίας πραγματοποιήθηκε μέσω καθημερινών αναλύσεων, περιλαμβάνοντας προσδιορισμούς pH, αλκαλικότητας, στερεών (TSS, VSS), του ολικού και διαλυτού COD, πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), αμμωνιακού αζώτου και ορθοφωσφορικών ιόντων. Συνολικά, οι ημέρες λειτουργίας του συστήματος ήταν 73, με μία ενδιάμεση παύση 17 ημερών, για λόγους συντήρησης.

Αξιολογώντας τα αποτελέσματα, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η αποδοτικότερη μεμβράνη ήταν η 450nm PES Coated, καθώς συνδύαζε ικανοποιητικά επίπεδα διαπερατότητας με υψηλή λειτουργική σταθερότητα και μικρή εξάρτηση από καθαρισμό. Ακόμη, η επικάλυψη συνέβαλε στον περιορισμό της απόφραξης των πόρων, που αποτελεί βασική πρόκληση σε AnMBR συστήματα, σταθεροποιώντας το HRT στις 7-8 ημέρες. Το σύστημα εμφάνισε αποτελεσματική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου με μέση τιμή 97% και σταθερή μικροβιακή δραστηριότητα. Παρότι δεν επετεύχθη μέτρηση παραγόμενου βιοαερίου, εκτιμήθηκε η μέση θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου (CH<sub>4</sub>) ίση με 0.34L/L<sub>Reactor</sub>/day.

## ABSTRACT

This thesis investigates the performance of different types of membranes with the aim of identifying the most efficient one for use in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating synthetic municipal wastewater for biogas production.

The membranes varied in terms of material (PES, PVDF), pore size (40 nm, 60 nm, and 450 nm), and the presence or absence of a copper oxide (CuO) coating. The impact of these parameters, along with the need for backwashing to prevent membrane fouling, was examined. Membrane selection was based on the volume of permeate produced, which is directly linked to the Hydraulic Retention Time (HRT).

The optimal membrane was subsequently applied to a lab-scale AnMBR system (4 L volume), aiming to achieve an Organic Loading Rate (OLR) of 1 kg COD/m<sup>3</sup>·day by adjusting the influent flow rate daily. The system's performance was monitored through daily measurements including pH, alkalinity, total and volatile suspended solids (TSS, VSS), total and soluble COD, volatile fatty acids (VFAs), ammonium nitrogen, and orthophosphates. The total operation period was 73 days, including a 17-day maintenance break.

Based on the results, the most efficient membrane was identified as the 450 nm PES with coating, as it provided a favorable balance between permeability, operational stability, and low cleaning demand. The coating effectively limited pore blockage—one of the main challenges in AnMBR systems—maintaining a stable HRT of 7–8 days. The system achieved a high organic load removal efficiency - 97% on average and demonstrated stable microbial activity. Although biogas production was not directly measured, the average theoretical methane yield (CH<sub>4</sub>) was estimated at 0.34 L/L<sub>Reactor</sub>/day.

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	2
ABSTRACT .....	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	13
A. Θεωρητικό Μέρος .....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ενεργειακό Ζήτημα .....	14
1.1 Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας .....	14
1.2 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας .....	15
1.3 Βιοκαύσιμα .....	16
1.3.1 Βιοαέριο .....	17
1.3.2 Ιδιότητες και σύσταση βιοαερίου .....	17
1.3.3 Εφαρμογές βιοαερίου στην Ε.Ε .....	18
1.3.4 Το βιοαέριο στην Ελλάδα .....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΑΠΟΒΛΗΤΑ .....	21
2.1 Διαχείριση αποβλήτων .....	21
2.1.1 Νομοθετικό πλαίσιο .....	22
2.2 Αστικά απόβλητα .....	23
2.2.1 Αστικά Στερεά Απόβλητα .....	24
2.2.2 Αστικά υγρά απόβλητα .....	24
2.2.2.1 Χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων .....	24
2.2.2.2 Φυσικά χαρακτηριστικά .....	25
2.2.2.3 Χημικά Χαρακτηριστικά .....	25
2.2.2.4 Βιολογικά χαρακτηριστικά .....	26
2.3 Πρόγραμμα SYMSITES .....	27
2.3.1 Βιομηχανική-Αστική Συμβίωση (B-ΑΣ) .....	27
2.3.2 Ελληνικό EcoSite .....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ .....	31
3.1 Στάδια της Αναερόβιας Χώνευσης .....	31
3.1.1 Υδρόλυση .....	32
3.1.2 Οξεογένεση .....	32
3.1.3 Οξικογένεση .....	32
3.1.4 Μεθανογένεση .....	33
3.2 Φυσικοχημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση .....	33
3.2.1 Θερμοκρασία .....	33
3.2.2 pH .....	34

3.2.3	Θρεπτικά Στοιχεία.....	35
3.2.4	Ολικά Στερεά .....	35
3.2.5	Τοξικές Ουσίες.....	35
3.2.6	Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs).....	37
3.2.7	Αμμωνία.....	37
3.2.8	Ανάδευση .....	37
3.3	Παράμετροι Λειτουργίας αναερόβιας χώνευσης.....	38
3.3.1	Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (HRT, Hydraulic Retention Time).....	38
3.3.2	Ρυθμός Οργανικής Φόρτισης (Organic Loading Rate-OLR) .....	38
3.4	Συστήματα αναερόβιας χώνευσης.....	39
3.4.1	Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor) .....	39
3.4.2	Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR).....	40
3.4.3	Αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (AFBR) .....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αναερόβιος Αντιδραστήρας Μεμβρανών ( Anaerobic Membrane Bioreactor, AnMBR).....		43
4.1	Διατάξεις των AnMBR .....	44
4.1.1	Εξωτερικοί και Εμβαπτισμένοι MBR.....	44
4.2	Μεμβράνες.....	44
4.2.1	Κατηγορίες Μεμβρανών .....	44
4.2.2	Υλικά και Χαρακτηριστικά Μεμβρανών .....	46
4.2.3	Έμφραξη μεμβρανών (Membrane Fouling).....	49
4.2.4	Είδη και Μηχανισμοί έμφραξης .....	50
4.2.5	Μέθοδοι καθαρισμού μεμβρανών.....	51
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....		54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Πειραματική Διάταξη.....		54
5.1	Σύστημα μεμβρανών .....	54
5.1.1	Εξαρτήματα του συστήματος μεμβράνης .....	54
5.2	Σύστημα αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών (AnMBR).....	56
5.2.1	Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (Continuous Stirred-Tank Reactor) .....	56
5.2.2	Κλικογράφος.....	56
5.2.3	Πίνακας Ελέγχου (PLC Control Panel) .....	57
5.2.4	Διάγραμμα ροής του συστήματος αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών, AnMBR .....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματική Διαδικασία .....		59

6.1 Σύστημα Μεμβρανών .....	59
6.2 Σύστημα AnMBR .....	63
6.2.1 Τροφοδοσία αντιδραστήρα .....	63
6.2.2 Αναλυτικές Μέθοδοι .....	64
6.2.2.1 Μέτρηση pH.....	64
6.2.2.2 Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας.....	65
6.2.2.3 Προσδιορισμός Ολικών και ολικών πτητικών, ολικών αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών.....	65
6.2.2.4 Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (tCOD, sCOD) .....	67
6.2.2.5 Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VOLATILE FATTY ACIDS - VFAs) .....	68
6.2.2.6 Υγρή χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).....	69
6.2.2.7 Αμμωνιακό Άζωτο (N-NH <sub>3</sub> ) .....	70
6.2.2.8 Ορθοφωσφορικά ιόντα (Ortho-Phosphate) .....	71
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας συστήματος μεμβρανών.....	73
7.1 <i>Batch 1</i> .....	73
7.2 <i>Batch 2</i> .....	79
7.3 <i>Batch 3</i> .....	85
7.4 <i>Batch 4</i> .....	91
7.5 <i>Batch 5</i> .....	96
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας για το σύστημα AnMBR.....	104
8.1 Θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου (CH <sub>4</sub> ) .....	105
8.2 pH.....	106
8.3 Αλκαλικότητα.....	107
8.4 Ολικά και Ολικά Πτητικά, Αιωρούμενα και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (TS, VS, TSS, VSS).....	108
8.5 Ολικό και Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (tCOD, sCOD).....	110
8.6 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs).....	111
8.7 Αμμωνία (NH <sub>3</sub> ) .....	113
8.8 Ορθοφωσφορικά Ιόντα (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ).....	113
8.9 Λειτουργία Συστήματος Μεμβρανών στον αναερόβιο αντιδραστήρα AnMBR...	114
8.10 Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (HRT) .....	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Συμπεράσματα και Προτάσεις .....	119
9.1 Σύστημα Μεμβρανών .....	119
9.2 Σύστημα AnMBR .....	120

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	121
Βιβλιογραφία .....	122

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά καύσιμο,2021.....	14
Εικόνα 2:Προέλευση ανανεώσιμης ενέργειας στην Ευρώπη, 2024 .....	16
Εικόνα 3: Διαδρομή από την πηγή του βιοαερίου, την αναερόβια χώνευση και τον καθαρισμό, έως τη διανομή για χρήση.....	17
Εικόνα 4: Τυπική σύσταση (%) του βιοαερίου.....	18
Εικόνα 5: Δυναμικό παραγωγής βιομεθανίου (bcm/έτος) το 2040 ανά χώρα και τεχνολογία	19
Εικόνα 6: Εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου (GWh) στην Ελλάδα.....	20
Εικόνα 7: Εξέλιξη αριθμού εγκαταστάσεων παραγωγής βιοαερίου.....	20
Εικόνα 8: Ιεράρχηση των αποβλήτων σύμφωνα με την οδηγία 2008/98/EK.....	23
Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων (WWTP) του δήμου Δυτικής Αχαΐας.....	29
Εικόνα 10: Μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων (WWTP) του δήμου Δυτικής Αχαΐας ..	29
Εικόνα 11:Σχηματική απεικόνιση των σταδίων, των προϊόντων τους και των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση .....	31
Εικόνα 12: Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (CSTR) .....	40
Εικόνα 13: Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (UASBR).....	41
Εικόνα 14: Αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (AFBR).....	42
Εικόνα 15: Βασικές διατάξεις MBR :α) εμβαπτιζόμενο και β) εξωτερικό MBR.....	44
Εικόνα 16:Επίπεδες Μεμβράνες (Flat Sheet) .....	45
Εικόνα 17: Μεμβράνες κοίλων ινών(hollow fiber membrane).....	45
Εικόνα 18: Σωληνοειδής μεμβράνη(tubular membrane) .....	46
Εικόνα 19:Σπειροειδείς μεμβράνες (Spiral wound membranes) .....	46
Εικόνα 20: Οι σημαντικότεροι παράγοντες που συμβάλλουν στην έμφραξη της μεμβράνης	50
Εικόνα 21: Μηχανισμοί έμφραξης των μεμβρανών: (α) στένωση των πόρων (β) απόφραξη των .....	50
Εικόνα 22: Πειραματική Διάταξη τύπου Batch συστήματος μεμβρανών .....	55
Εικόνα 23: Αναερόβιος Αντιδραστήρας Μεμβρανών (AnMBR) στην Ημιβιομηχανική Μονάδα της Σχολής.....	56
Εικόνα 24: Κλικογράφος.....	57
Εικόνα 25: Πίνακας Ελέγχου PLC.....	58
Εικόνα 26: Διάγραμμα ροής του συστήματος αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών, AnMBR .....	58
Εικόνα 27: Διάγραμμα ροής της διαδικασίας επικάλυψης των μεμβρανών .....	60
Εικόνα 28: Διαδικασία κύλισης μεμβράνης κατά τη διαδικασία επικάλυψης .....	61
Εικόνα 29: Πάνω Αριστερά: Κωδική ονομασία μεμβράνης/Πάνω Δεξιά: 40nm PES/Κάτω Αριστερά: 40nm PES Coated (Front Side)/Κάτω Δεξιά: 40nm PES Coated (Back Side).....	62

Εικόνα 30: Πάνω Αριστερά: Κωδική ονομασία μεμβράνης/Πάνω Δεξιά: 450nm PES/Κάτω Αριστερά: 450nm PES Coated (Front Side)/Κάτω Δεξιά: 450nm PES Coated (Back Side)...	62
Εικόνα 31: Πεχάμετρο SHSANXIN-Y/PHS-3D .....	65
Εικόνα 32: MACHEREY-NAGEL Heating block NANOCOLOR VARIO 4.....	68
Εικόνα 33: Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800) .....	68
Εικόνα 34: Shimadzu/GC-2010 .....	69
Εικόνα 35: HPLC-Agilent 1260 Infinity II.....	70
Εικόνα 36: Φωτόμετρο Aquaculture Photometer HI83303 .....	71
Εικόνα 37: MACHEREY-NAGEL Single-beam photometer NANOCOLOR 500 D.....	72
Εικόνα 38: MACHEREY-NAGEL O-Phosphat R1,R2 (Test1-78) .....	72
Εικόνα 39: Μεμβράνες 40nm PES-a: non-coated, b: coated 47.5% , c: coated 95%,, d: coated original .....	97

### **Κατάλογος Διαγραμμάτων**

Διάγραμμα 1: Batch 1-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	74
Διάγραμμα 2: Batch 1-Ρυθμός ροής Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	75
Διάγραμμα 3: Batch 1-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό .....	76
Διάγραμμα 4: Batch 1- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES.....	77
Διάγραμμα 5 : Batch 1- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES Coated .....	77
Διάγραμμα 6: Batch 1- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PVDF Coated .....	78
Διάγραμμα 7: Batch 1- Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στη 1 ώρα λειτουργίας .....	79
Διάγραμμα 8: Batch 2-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	80
Διάγραμμα 9: Batch 2-Ρυθμός ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	81
Διάγραμμα 10: Batch 2-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό .....	82
Διάγραμμα 11: Batch 2- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES .....	82
Διάγραμμα 12: Batch 2- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated .....	83

Διάγραμμα 13: Batch 2- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES .....	83
Διάγραμμα 14: Batch 2- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES .....	84
Διάγραμμα 15: Batch 2- Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης για 1 ώρα λειτουργίας .....	85
Διάγραμμα 16: Batch 3-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	86
Διάγραμμα 17:Batch 3-Ρυθμός ροής Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα για 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	87
Διάγραμμα 18: Batch 3-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό .....	88
Διάγραμμα 19: Batch 3-Σύγκριση ροής permeate κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES .....	89
Διάγραμμα 20: Batch 3-Σύγκριση ροής permeate κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated.....	89
Διάγραμμα 21: Batch 3-Σύγκριση ροής permeate κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES .....	90
Διάγραμμα 22: Batch 3-Σύγκριση ροής permeate κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES Coated.....	90
Διάγραμμα 23: Batch 3- Μέση Ροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στη 1 ώρα λειτουργίας .....	91
Διάγραμμα 24: Batch 4-Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας χωρίς καθαρισμό .....	93
Διάγραμμα 25: Batch 4-Μέσος ρυθμός ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα στις 4 ώρες λειτουργίας χωρίς καθαρισμό .....	93
Διάγραμμα 26: Batch 4-Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό .....	94
Διάγραμμα 27: Batch 4-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES.....	95
Διάγραμμα 28: Batch 4-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated .....	95
Διάγραμμα 29: Batch 4- Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στη 1 ώρα λειτουργίας .....	96
Διάγραμμα 30: Batch 5-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	98
Διάγραμμα 31:Batch 5- Ρυθμός ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα στις 4 ώρες λειτουργίας χωρίς καθαρισμό .....	99
Διάγραμμα 32: Batch 5-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό .....	100

Διάγραμμα 33: Batch 5-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES non-coated.....	100
Διάγραμμα 34: Batch 5-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated .....	101
Διάγραμμα 35: Batch 5-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated 47.5%.....	101
Διάγραμμα 36: Batch 5-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated 95%.....	102
Διάγραμμα 37: Θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου ανά ημέρα.....	106
Διάγραμμα 38:Διάγραμμα διακύμανσης του pH στον αντιδραστήρα και στο permeate στις 73 ημέρες λειτουργίας.....	107
Διάγραμμα 39: Διάγραμμα διακύμανσης της αλκαλικότητας για τον αντιδραστήρα στις 73 ημέρες λειτουργίας του.....	108
Διάγραμμα 40: Τιμές του λόγου VSS/TSS στις 73 ημέρες λειτουργίας.....	109
Διάγραμμα 41: Τιμές TSS και VSS για τον αντιδραστήρα στις 73 ημέρες λειτουργίας.....	109
Διάγραμμα 42: Τιμές διαλυτού COD για τον αντιδραστήρα και ολικού COD για το permeate .....	110
Διάγραμμα 43: Τιμές ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στον αντιδραστήρα.....	110
Διάγραμμα 44: Ποσοστιαία απομάκρυνση COD ανά ημέρα .....	111
Διάγραμμα 45: Συγκέντρωση οξικού οξέος στον αντιδραστήρα .....	112
Διάγραμμα 46: Συγκέντρωση προπιονικού οξέος στον αντιδραστήρα .....	112
Διάγραμμα 47: Συγκέντρωση αμμωνίας στο υγρό permeate.....	113
Διάγραμμα 48: Συγκέντρωση ορθοφωσφορικών ιόντων στο υγρό permeate .....	114
Διάγραμμα 49: Φάση A: Αθροιστικό permeate για 45 ημέρες λειτουργίας .....	117
Διάγραμμα 50: Φάση B: Αθροιστικό permeate για 63-73 ημέρες λειτουργίας.....	117

## **Κατάλογος Πινάκων**

Πίνακας 1: Θερμικά στάδια και Θερμοκρασιακό Εύρος.....	34
Πίνακας 2: Συνολική και διαλυτή συγκέντρωση μετάλλων στους αναερόβιους χωνευτήρες[28] .....	36
Πίνακας 3: Τοξικότητα οργανικών ενώσεων .....	36
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων οργανικών υλικών [44]47	
Πίνακας 5:Κωδικοί μεμβράνης και οι σύντομες ονομασίες που θα τους περιγράφουν στη συνέχεια της εργασίας.....	59
Πίνακας 6: Σύσταση για τροφοδοσία .....	63
Πίνακας 7: Σύσταση διαλύματος ιχνοστοιχείων .....	64
Πίνακας 8: Πειραματικά Batches, Τύποι μεμβρανών, Εξεταζόμενες Παράμετροι .....	73

Πίνακας 9: Batch 1-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate ανά επιφάνεια στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	74
Πίνακας 10: Batch 1-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό.....	76
Πίνακας 11: Batch 2-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate ανά επιφάνεια στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	80
Πίνακας 12: Batch 2-Μέγιστη παρατηρούμενη ροή permeate στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό.....	81
Πίνακας 13: Batch 3-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος Permeate ανά επιφάνεια στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	86
Πίνακας 14: Batch 3: Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό.....	88
Πίνακας 15: Batch 4-Μέσος μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας.....	92
Πίνακας 16: Batch 4-Μέγιστη παρατηρούμενη ροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης για 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό.....	94
Πίνακας 17: Batch 5-Μέγιστη παρατηρούμενη ροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης.....	98
Πίνακας 18: Batch 5-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό.....	99
Πίνακας 19: Ροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης για 40nm PES και 3 διαφορετικές επικαλύψεις για τις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό.....	102
Πίνακας 20:Ποσοστό μεταβολής ροής Permeate πριν και μετά τον καθαρισμό.....	115
Πίνακας 21: Υπολογισμός HRT μέσω κλίσης αθροιστικού permeate.....	118

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, ο έντονος ρυθμός αστικοποίησης και η βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της παραγωγής υγρών και στερεών αποβλήτων. Η ανεπαρκής ή μη βιώσιμη διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί ένα από τα πλέον κρίσιμα περιβαλλοντικά προβλήματα παγκοσμίως, επηρεάζοντας τόσο τη δημόσια υγεία όσο και τους φυσικούς πόρους. Παράλληλα, η οικονομική επιβάρυνση που συνεπάγεται η επεξεργασία των αποβλήτων καθιστά επιτακτική την ανάγκη για ανάπτυξη καινοτόμων, αποδοτικών και οικονομικά βιώσιμων τεχνολογιών.

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της αναερόβιας χώνευσης υγρών αποβλήτων, με στόχο την παραγωγή βιοαερίου και την ελαχιστοποίηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT). Η αναερόβια επεξεργασία αποτελεί μια ευρέως εφαρμοζόμενη τεχνολογία για την αποδόμηση οργανικών ενώσεων χωρίς την παρουσία οξυγόνου, προσφέροντας σημαντικά ενεργειακά και περιβαλλοντικά οφέλη. Ωστόσο, ένα από τα βασικά μειονεκτήματά της είναι ο σχετικά μεγάλος απαιτούμενος χρόνος παραμονής των αποβλήτων στον αντιδραστήρα, γεγονός που αυξάνει τον απαιτούμενο όγκο, το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας και περιορίζει τη δυναμικότητα των μονάδων.

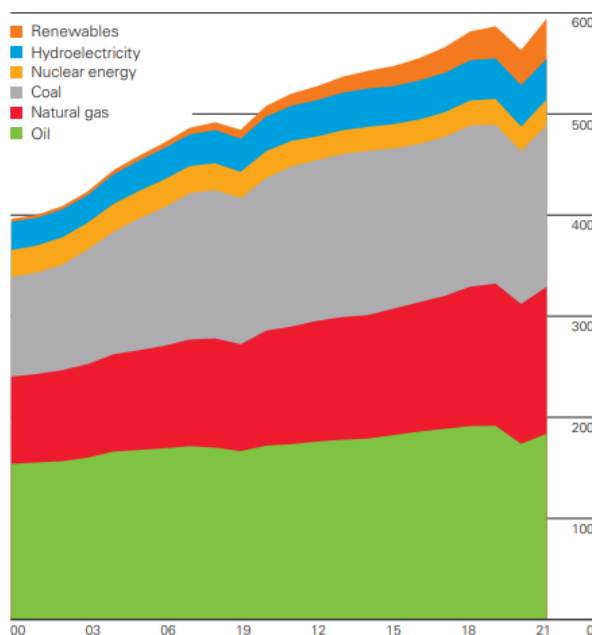
Για αυτό τον λόγο, η επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια στρέφεται σε τεχνολογικές λύσεις που στοχεύουν στη μείωση του HRT, διατηρώντας παράλληλα υψηλή αποδοτικότητα στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και στην παραγωγή μεθανίου [1] [2]. Μία από αυτές τις τεχνολογίες είναι η χρήση μεμβρανών στους AnMBRs, καθώς επιτρέπουν τον αποτελεσματικό διαχωρισμό της βιομάζας από το καθαρισμένο υγρό, διατηρώντας υψηλές συγκεντρώσεις μικροοργανισμών στον αντιδραστήρα. Ως αποτέλεσμα, επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, χωρίς υποβάθμιση της ποιότητας εκροής ή της παραγωγής βιοαερίου.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, η προτεινόμενη μέθοδος για τη μείωση του HRT είναι η επιλογή και χρήση κατάλληλων μεμβρανών σε αναερόβιο αντιδραστήρα μεμβρανών τύπου AnMBR, με στόχο την αυξημένη ροή εξόδου (permeate flux) και τη βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας του συστήματος.

## Α. Θεωρητικό Μέρος

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ενεργειακό Ζήτημα

Η ενέργεια αποτελεί βασικό πυλώνα για την ανάπτυξη των κοινωνιών, καθώς η ζωή και η πρόοδος εξαρτώνται από τη διαθεσιμότητα αξιόπιστης και οικονομικά προσιτής ενέργειας. Η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας έχει σημειώσει σταδιακή αύξηση τις τελευταίες δεκαετίες και αναμένεται να αυξηθεί ραγδαία στο μέλλον. Παραδοσιακά, η κάλυψη αυτής της αυξανόμενης ζήτησης στηρίχθηκε κυρίως στην αύξηση της προσφοράς συμβατικών ενεργειακών πόρων, όπως το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο άνθρακας, επενδύοντας σε νέες γεωτρήσεις και ανάπτυξη κοιτασμάτων. Ωστόσο, η υπερβολική εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα δημιουργεί σοβαρές προκλήσεις με νομοθετικούς περιορισμούς και κινδύνους που συνδέονται με την κλιματική αλλαγή. Ακόμη, η σταδιακή εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, σε συνδυασμό με την επιτακτική ανάγκη περιορισμού των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής, οδήγησαν στην κατανόηση ότι οι ενεργειακοί πόροι του πλανήτη δεν είναι ανεξάντλητοι. Το ενεργειακό πρόβλημα καθιστά απαραίτητη την υποκατάσταση των συμβατικών ορυκτών καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και η μετάβαση προς αυτές υπήρξε αποτέλεσμα μιας μακροχρόνιας και διαρκώς εξελισσόμενης διαδικασίας, η οποία αναπτύχθηκε σταδιακά μέσα σε αρκετές δεκαετίες [3].



Εικόνα 1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά καύσιμο, 2021 [3]

#### 1.1 Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Οι μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι εκείνες που είτε δεν ανανεώνονται καθόλου είτε το κάνουν με εξαιρετικά αργό ρυθμό σε σχέση με τις ανθρώπινες ανάγκες και το χρόνο ζωής του ανθρώπου. Οι βασικές κατηγορίες περιλαμβάνουν τα ορυκτά καύσιμα —άνθρακας, πετρέλαιο και φυσικό αέριο— καθώς και την πυρηνική ενέργεια. Αυτές οι πηγές ενέργειας δημιουργήθηκαν από υπολείμματα φυτών, φυτοπλαγκτόν και μικροοργανισμών που κάλυπταν την επιφάνεια της Γης πριν από εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια. Όταν αυτοί οι οργανισμοί πέθαιναν, βυθίζονταν στο βυθό λιμνών και θαλασσών, αποθηκεύοντας ενέργεια στο εσωτερικό τους. Με την πάροδο του χρόνου, θάφτηκαν κάτω από στρώματα ιζημάτων, υποβλήθηκαν σε

υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες και τελικά μετατράπηκαν σε άνθρακα, πετρέλαιο ή φυσικό αέριο.

Τα ορυκτά καύσιμα είναι μια σημαντική ενεργειακή πηγή καθώς είναι σχετικά οικονομικά στην εξόρυξη και μπορούν να μεταφερθούν και να αποθηκευτούν εύκολα. Ωστόσο, η καύση τους έχει αρνητικές περιβαλλοντικές συνέπειες. Εκπέμπονται τοξικά αέρια και σωματίδια που ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος. Παράλληλα, η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) από την καύση τους διαταράσσει την ισορροπία του άνθρακα στον πλανήτη, ενισχύοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την παγκόσμια θέρμανση.

Οι γαιάνθρακες ξεχωρίζουν για την υψηλή ενεργειακή τους απόδοση και την αξιοπιστία τους, ενώ τα υποπροϊόντα της καύσης τους χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, όπως στην παραγωγή τσιμέντου και χημικών. Παρόλο που τα αποθέματά τους εκτιμάται ότι θα διαρκέσουν για αιώνες, η εκτεταμένη καύση τους προκαλεί σοβαρή ρύπανση με την απελευθέρωση τοξικών αερίων και στερεών ρύπων.

Το πετρέλαιο, από την άλλη, είναι ιδιαίτερα πρακτικό λόγω της εύκολης μεταφοράς και επεξεργασίας του, χρησιμοποιούμενο κυρίως στις μεταφορές και ως πρώτη ύλη για πολλά προϊόντα. Παρόλα αυτά, οι περιβαλλοντικές συνέπειες από την καύση ή ενδεχόμενα ατυχήματα, όπως πετρελαιοκηλίδες, το καθιστούν μια επιβαρυντική πηγή ενέργειας. Επιπλέον, τα αποθέματά του ενδέχεται να εξαντληθούν τις επόμενες δεκαετίες.

Το φυσικό αέριο θεωρείται το "καθαρότερο" από τα ορυκτά καύσιμα, καθώς κατά την καύση του παράγονται κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί. Παρόλο που προσφέρει καλή απόδοση και είναι σχετικά φιλικό προς το περιβάλλον, η εξόρυξή του μπορεί να προκαλέσει τοπικά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως σεισμούς μικρής έντασης και μόλυνση υδάτων. Τα αποθέματά του εκτιμάται ότι θα διαρκέσουν για μερικές δεκαετίες ακόμη.

Τέλος, η πυρηνική ενέργεια βασίζεται στη σχάση ατόμων και αξιοποιεί την ισχυρή ενέργεια στον πυρήνα τους. Αν και η ίδια η πυρηνική ενέργεια θεωρείται ανανεώσιμη, το ουράνιο U-235 που απαιτείται για την παραγωγή της είναι σπάνιο και μη ανανεώσιμο. Τα πυρηνικά εργοστάσια δεν εκπέμπουν αέρια θερμοκηπίου, αλλά είναι πολύπλοκα και δαπανηρά. Επιπλέον, παράγουν ραδιενεργά απόβλητα, τα οποία είναι εξαιρετικά τοξικά και δύσκολα στη διαχείριση, με σοβαρούς κινδύνους για την υγεία και το περιβάλλον [4].

## 1.2 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) αναφέρονται σε πόρους που μπορούν να αξιοποιηθούν επανειλημμένα, ενώ ακόμη χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να παράγουν ενέργεια με ελάχιστες ή μηδενικές εκπομπές ρύπων του θερμοκηπίου καθιστώντας τους φιλικούς ως προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Οι βασικές μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι η ηλιακή, η αιολική, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμική ενέργεια και η ενέργεια από βιομάζα.

Η ηλιακή ενέργεια αξιοποιείται μέσω τριών διαφορετικών τεχνολογιών, όπως τα ηλιακά συστήματα που εκμεταλλεύονται τη θερμότητα του ήλιου, τα ηλιοθερμικά συστήματα που παράγουν θερμική ενέργεια και τα φωτοβολταϊκά συστήματα που μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια.

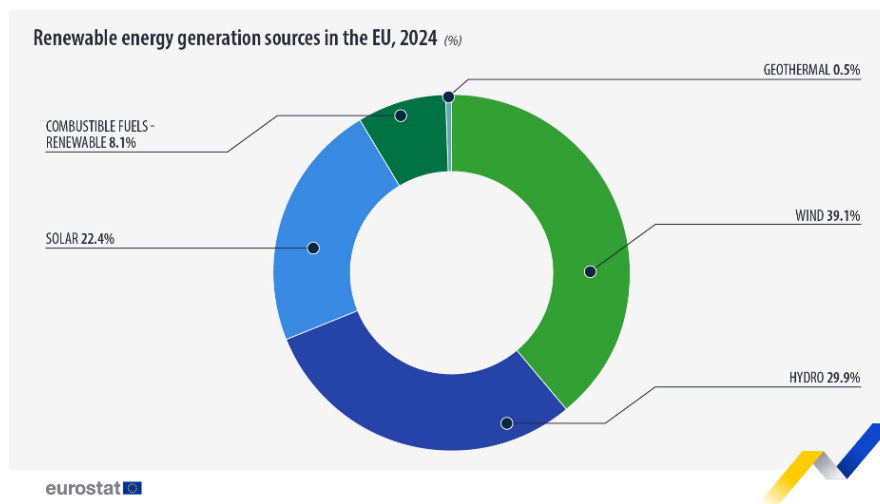
Η αιολική ενέργεια προκύπτει ως αποτέλεσμα της άνισης θέρμανσης της γήινης επιφάνειας από τον ήλιο, που προκαλεί την κίνηση των μαζών του αέρα. Η εκμετάλλευση της γίνεται μέσω ανεμογεννητριών που μετατρέπουν την κινητική ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική.

Η γεωθερμική ενέργεια αξιοποιεί τη θερμότητα που προέρχεται από το εσωτερικό της Γης. Η ενέργεια αυτή μεταφέρεται στην επιφάνεια είτε μέσω αγωγής είτε μέσω ρευμάτων μεταφοράς,

κυρίως σε περιοχές με έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα. Η γεωθερμία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση χώρων, για παραγωγή ζεστού νερού ή ακόμη και για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Τέλος, η βιομάζα περιλαμβάνει όλα τα οργανικά υλικά φυτικής ή ζωικής προέλευσης, όπως ξύλο, γεωργικά και κτηνοτροφικά απόβλητα, αλλά και υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων. Η ενέργεια που περιέχει προέρχεται από την ηλιακή ακτινοβολία, η οποία αποθηκεύεται μέσω της φωτοσύνθεσης στα φυτά. Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί είτε με άμεση καύση για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού είτε έμμεσα, μετατρεπόμενη σε βιοκαύσιμα[4].

Το 2024, το 46,9% της καθαρής ηλεκτρικής ενέργειας που παρήχθη στην Ευρωπαϊκή Ένωση προήλθε από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η αιολική και η υδροηλεκτρική ενέργεια αντιπροσώπευαν περισσότερο από τα δύο τρίτα της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας που παράχθηκε από ανανεώσιμες πηγές (39,1% και 29,9% αντίστοιχα). Το υπόλοιπο ένα τρίτο της ηλεκτρικής ενέργειας προήλθε από την ηλιακή ενέργεια (22,4%), από καύσιμα (8,1%) και μόνο περίπου 0,5% από γεωθερμική ενέργεια[5].



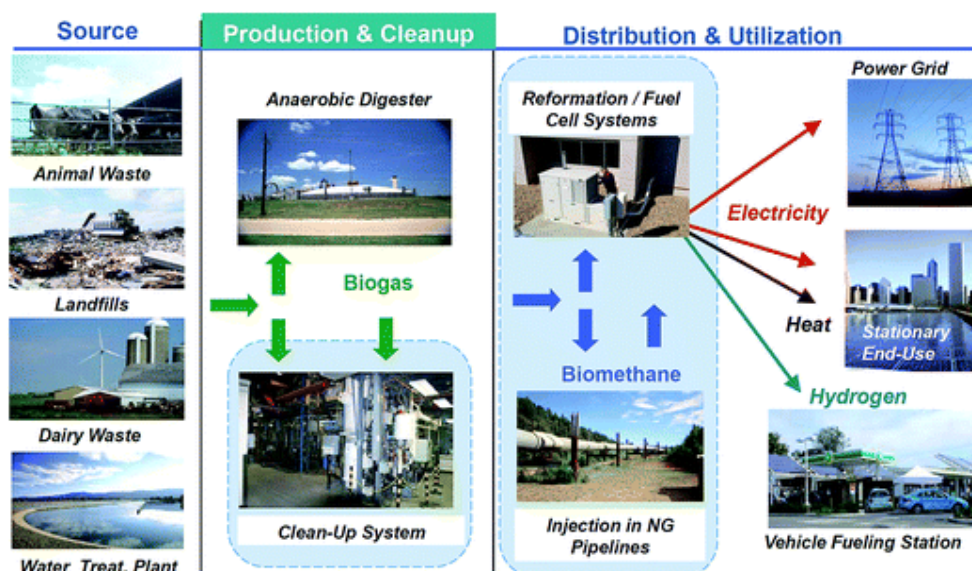
Εικόνα 2: Προέλευση ανανεώσιμης ενέργειας στην Ευρώπη, 2024 [5]

### 1.3 Βιοκαύσιμα

Τα βιοκαύσιμα και το βιοαέριο είναι βιώσιμες πηγές ενέργειας που προέρχονται από οργανική ύλη, προσφέροντας πιθανές λύσεις για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών και ενεργειακών προκλήσεων που αντιμετωπίζουμε σήμερα. Τα βιοκαύσιμα αναφέρονται σε υγρά ή αέρια καύσιμα που παράγονται από βιομάζα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτική λύση στα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Συνήθως προέρχονται από την αξιοποίηση αποβλήτων ή από φυτικά υλικά, όπως καλλιέργειες, γεωργικά υπολείμματα, ακόμη και φύκια. Οι διεργασίες από τις οποίες παράγονται ποικίλλουν. Μπορούν να παρασκευαστούν από θερμοχημικές, χημικές ή βιολογικές διεργασίες. Τα βιοκαύσιμα και το βιοαέριο προέρχονται από πρόσφατα αναπτυγμένη οργανική ύλη, με αποτέλεσμα σημαντικά χαμηλότερο καθαρό αποτύπωμα άνθρακα σε σχέση με τα ορυκτά. Η χρήση των βιοκαυσίμων προωθείται τα τελευταία χρόνια σαν αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων κυρίως μέσω νομοθεσίας για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου[6],[7].

### 1.3.1 Βιοαέριο

Το βιοαέριο, άοσμο και άχρωμο παράγεται μέσω της βιολογικής μετατροπής οργανικής ύλης υπό αναερόβιες συνθήκες (χωρίς την παρουσία οξυγόνου), από απόβλητα όπως ζωικά υπολείμματα, λύματα, ιλύ, αστικά απορρίμματα, πράσινα απόβλητα και φυτικά υπολείμματα. Τα περισσότερα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαερίου προέρχονται από στερεά απόβλητα ή υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τη βιομηχανία τροφίμων, τη βιομηχανία ποτών, αποστακτήρια αλκοόλης, τη βιομηχανία χαρτιού και άλλους διάφορους τομείς. Οι κύριες πηγές παραγωγής βιοαερίου είναι το αέριο χωματερών (LFG), η γεωργική παραγωγή, καθώς και διάφορα οργανικά ρεύματα αποβλήτων που προέρχονται από αστικά, οικιακά και εμπορικά απόβλητα. Μια ακόμα σημαντική πηγή είναι τα υπολείμματα από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Επιπλέον, το βιοαέριο παράγεται συνήθως από τοπικά διαθέσιμα απόβλητα, γεγονός που συμβάλλει στη μείωση της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων. Αποτελεί ανανεώσιμο καύσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρισμού, θέρμανσης ή ως καύσιμη ύλη για οχήματα κατόπιν κατάλληλης επεξεργασίας. Η Εικόνα 3, παρουσιάζει την πορεία ζωής του βιοαερίου, από τις βιολογικές πηγές μέχρι τις τελικές χρήσεις [8],[9].



Εικόνα 3: Διαδρομή από την πηγή του βιοαερίου, την αναερόβια χώνευση και τον καθαρισμό, έως τη διανομή για χρήση [8]

### 1.3.2 Ιδιότητες και σύσταση βιοαερίου

Το βιοαέριο αποτελείται από μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), αλλά και από άλλες χημικές ενώσεις καθώς και κορεσμένους ή αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, όπως φαίνεται αναλυτικά στην Εικόνα 4. Ακόμη, το μίγμα αερίων είναι κορεσμένο με υδρατμούς και ενδέχεται να περιέχει στερεά σωματίδια και σιλοξάνες. Έχει σημείο βρασμού τους  $-162^\circ\text{C}$ , ενώ καίγεται παράγοντας κυανόχρωμη φλόγα. Σε πίεση  $P=1\text{atm}$  και θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$ , το μεθάνιο έχει πυκνότητα περίπου  $0,75\text{kg/m}^3$ . Καθώς το διοξείδιο του άνθρακα είναι βαρύτερο, η πυκνότητα του βιοαερίου σε αυτές τις συνθήκες είναι περίπου  $1,5\text{kg/m}^3$ . Το μεθάνιο παρουσιάζει θερμογόνο δύναμη ίση με  $39,8\text{MJ/m}^3$ , τιμή που ισοδυναμεί με  $11,06\text{kWh/m}^3$ . Συνεπώς το βιοαέριο, του οποίου η θερμογόνο δύναμη είναι ανάλογη της περιεκτικότητάς του σε  $\text{CH}_4$ , που περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό 55-70%, εμφανίζει θερμογόνο δύναμη που κυμαίνεται μεταξύ  $6-7,5\text{kWh/m}^3$ . Η θερμοκρασία ανάφλεξης του κυμαίνεται μεταξύ  $650-750^\circ\text{C}$ [10].

Component	Agricultural waste	Landfills	Industrial waste
Methane CH <sub>4</sub>	50–80	50–80	50–70
Carbon dioxide CO <sub>2</sub>	30–50	20–50	30–50
Hydrogen sulphide H <sub>2</sub> S	0.70	0.10	0.80
Hydrogen H <sub>2</sub>	0–2	0–5	0–2
Nitrogen N <sub>2</sub>	0–1	0–3	0–1
Oxygen O <sub>2</sub>	0–1	0–1	0–1
Carbon monoxide CO	0–1	0–1	0–1
Ammonia NH <sub>3</sub>	Traces	Traces	Traces
Siloxanes	Traces	Traces	Traces
Water H <sub>2</sub> O	Saturation	Saturation	Saturation

Εικόνα 4: Τυπική σύσταση (%) του βιοαερίου[8]

### 1.3.3 Εφαρμογές βιοαερίου στην Ε.Ε

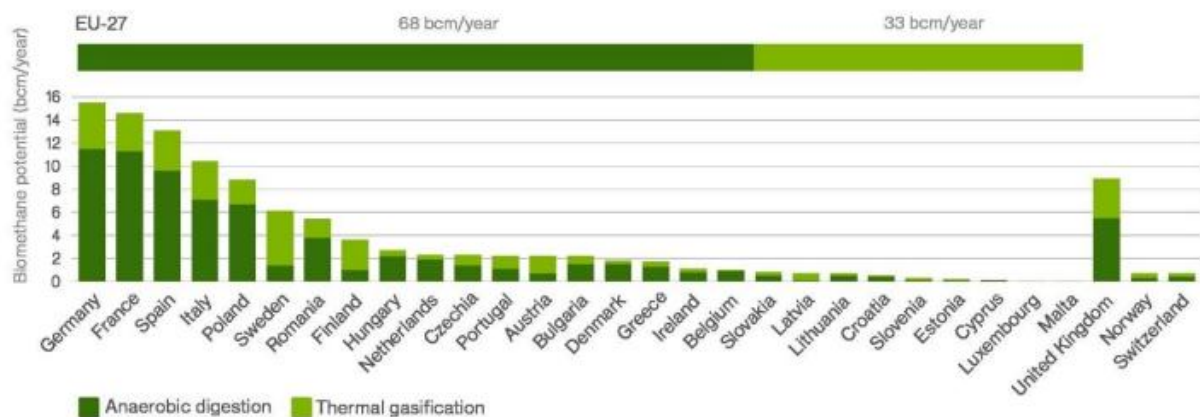
Η παραγωγή βιοαερίου έχει σημειώσει σημαντική ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη, κυρίως λόγω των προγραμμάτων στήριξης που ισχύουν σε αρκετά κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σήμερα, υπάρχουν χιλιάδες μονάδες βιοαερίου που λειτουργούν σε εμπορική κλίμακα στην Ευρώπη. Το μεγαλύτερο μέρος του βιοαερίου στην ΕΕ χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, είτε σε μονάδες αποκλειστικής παραγωγής ηλεκτρισμού είτε σε μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, με στόχο τη μέγιστη αξιοποίηση της θερμότητας ώστε να αυξηθούν τα έσοδα και να βελτιωθεί η οικονομική βιωσιμότητα των μονάδων βιοαερίου. Οι κινητήρες αερίου είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι, με δυνατότητα επίτευξης ηλεκτρικής απόδοσης 35–40%, ανάλογα με τον τύπο και το μέγεθος του κινητήρα[11].

Το βιοαέριο παρουσίασε έντονη αύξηση μεταξύ 2006 και 2013 από 0,13 έως 0,50 EJ, με τη μεγαλύτερη παραγωγή να πραγματοποιείται στη Γερμανία. Από το 2014 εξακολουθεί να υπάρχει αύξηση, αλλά με χαμηλότερο ρυθμό, φθάνοντας το 0,67 EJ το 2022. Η κύρια ανάπτυξη αφορά τώρα το βιοαέριο που αναβαθμίζεται σε βιομεθάνιο που διοχετεύεται στο δίκτυο φυσικού αερίου (ένα μέρος του διανέμεται για χρήση σε οδικά οχήματα)-το 2022 το εγχυόμενο βιομεθάνιο αντιπροσώπευε το 0,8% της κατανάλωσης φυσικού αερίου από το δίκτυο [12].

Το 2022, ο οργανισμός Gas for Climate δημοσίευσε μια μελέτη που εκτιμά το δυναμικό παραγωγής βιομεθανίου στην ΕΕ-27 (καθώς και στη Νορβηγία, την Ελβετία και το Ηνωμένο Βασίλειο) για τα έτη 2030 και 2050. Μέσω του σχεδίου REPowerEU, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θέσει στόχο την ετήσια παραγωγή 35 δισεκατομμυρίων κυβικών μέτρων (bcm)

βιομεθανίου στην ΕΕ έως το 2030, που αντιστοιχεί σε δεκαπλασιασμό της σημερινής παραγωγής βιομεθανίου.

Πραγματοποιήθηκε αναθεώρηση της μελέτης του Gas for Climate του 2022, ενσωματώνοντας τα πιο πρόσφατα δεδομένα και ευρήματα, προκειμένου να επικαιροποιηθούν οι εκτιμήσεις για το δυναμικό παραγωγής το 2030 και το 2050 και δίνοντας έμφαση στο 2040 για την παροχή μιας ρεαλιστικής εκτίμησης για τη μελλοντική εξέλιξη της παραγωγής βιομεθανίου στην Ευρώπη. Η επικαιροποιημένη εκτίμηση δείχνει ότι έως το 2030 θα μπορούσαν να παραχθούν στην Ευρώπη έως και 44 bcm βιομεθανίου και 165 bcm έως το 2050 (από τα οποία 40 bcm το 2030 και 150 bcm το 2050 αναλογούν στην ΕΕ-27). Οι εκτιμήσεις για το δυναμικό παραγωγής βιομεθανίου σε αυτή τη μελέτη ευθυγραμμίζονται σε γενικές γραμμές με τη μελέτη του 2022, καθώς η βασική μεθοδολογία και οι κύριες παραδοχές δεν έχουν ουσιαστικά αλλάξει. Το 2040, η Ευρώπη θα μπορούσε να παράγει 111 bcm βιομεθανίου, εκ των οποίων 101 bcm αφορούν την ΕΕ-27. Το δυναμικό αυτό αποτελείται από 74 bcm μέσω αναερόβιας χώνευσης (67% του συνόλου) και 37 bcm μέσω θερμικής αεριοποίησης (33% του συνόλου). Οι χώρες της ΕΕ-27 με το υψηλότερο δυναμικό το 2040 είναι η Γερμανία, η Γαλλία, η Ισπανία, η Ιταλία και το Ηνωμένο Βασίλειο. Συλλογικά, αυτές οι χώρες αντιπροσωπεύουν πάνω από το 50% του συνολικού δυναμικού βιομεθανίου. Υψηλό δυναμικό παρατηρείται επίσης και στην Πολωνία.

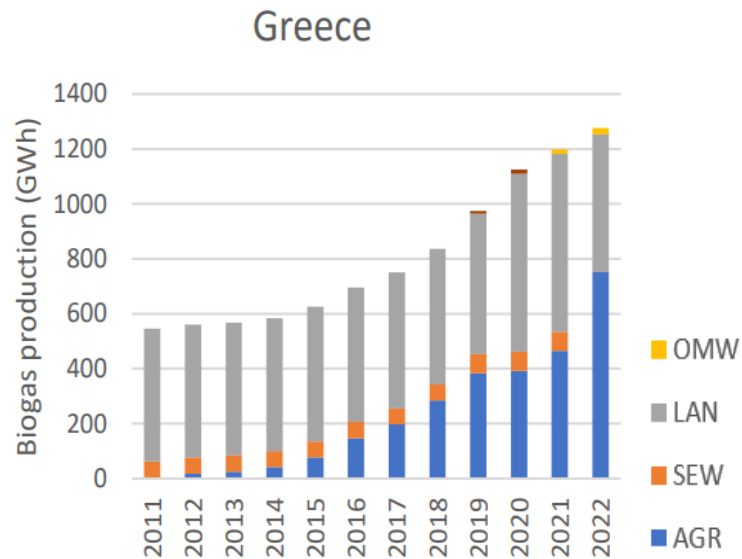


Εικόνα 5: Δυναμικό παραγωγής βιομεθανίου (bcm/έτος) το 2040 ανά χώρα και τεχνολογία[13]

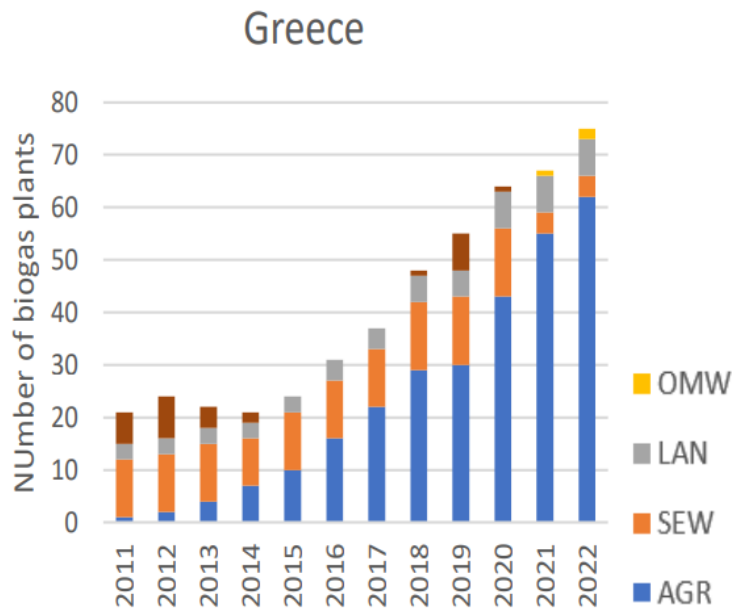
Κύριες πρώτες ύλες το 2040 είναι οι διαδοχικές καλλιέργειες (43%), καθώς και τα γεωργικά υπολείμματα (20%) και η κτηνοτροφική κοπριά (19%). Συνολικά, αυτές οι πρώτες ύλες αντιπροσωπεύουν το 82% του συνολικού δυναμικού. Επιπλέον, τα βιομηχανικά λύματα συμβάλλουν με 11% στο δυναμικό του 2040[13].

#### 1.3.4 Το βιοαέριο στην Ελλάδα

Το 2020, η Ελλάδα φιλοξένησε 64 μονάδες βιοαερίου και η συνολική παραγωγή βιοαερίου για το 2020 ήταν 1.126 GWh. Προς το παρόν δεν υπάρχει παραγωγή βιομεθανίου στην Ελλάδα.



Εικόνα 6: Εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου (GWh) στην Ελλάδα



Εικόνα 7: Εξέλιξη αριθμού εγκαταστάσεων παραγωγής βιοαερίου

Σύμφωνα με τα διαγράμματα το βιοαέριο στην Ελλάδα παράγεται κυρίως μέσω της βιοαποικοδόμησης των οργανικών αποβλήτων που έχουν ταφεί σε χωματερές, από οργανικά υλικά που προέρχονται από τη γεωργική παραγωγή, από το οργανικό περιεχόμενο των λυμάτων αλλά και από την οργανική ύλη των αποβλήτων που προκύπτουν από την παραγωγή ελαιόλαδου[14].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Ως απόβλητο ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει[15].

Τα απόβλητα, ανάλογα με τη σύστασή τους, μπορεί να περιέχουν πληθώρα συστατικών, τα οποία είτε προϋπάρχουν στο περιβάλλον ως φυσικά συστατικά αλλά εισέρχονται μέσω των αποβλήτων σε επίπεδα μεγαλύτερα των φυσικών (π.χ. θρεπτικά συστατικά, μέταλλα, κ.λπ.), είτε δεν υπάρχουν σε φυσικές πηγές και εισέρχονται ως ξένα στοιχεία (υδρογονάνθρακες, διοξίνες κ.λπ.)[15],[16].

Τα απόβλητα διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φυσική τους μορφή: στερεά, υγρά και αέρια (ή αερολύματα).

- **Στερεά απόβλητα** περιλαμβάνουν κυρίως τα απορρίμματα που προέρχονται από αστικές, βιομηχανικές και οικοδομικές δραστηριότητες, καθώς και από πετρελαιοειδή, γεωργία και κτηνοτροφία.
- **Υγρά απόβλητα** είναι μίγματα υγρών με διαλυμένα στερεά σωματίδια (όπως σε νερό ή άλλους διαλύτες), και αποτελούν μία από τις βασικές αιτίες περιβαλλοντικής ρύπανσης. Προέρχονται από οικιακές, αστικές και βιομηχανικές πηγές.
- **Αέρια απόβλητα** περιλαμβάνουν κυρίως τα αερολύματα που δημιουργούνται από βιομηχανικές διεργασίες, και συνίστανται από πολύ λεπτά, ελαφριά στερεά σωματίδια τα οποία αιωρούνται στον αέρα ή βρίσκονται σε μορφή υγρού νέφους με υψηλή τάση εξάτμισης[17].

Τα απόβλητα διαθέτουν ορισμένα φυσικά χαρακτηριστικά, όπως η περιεκτικότητα σε στερεά υλικά, το χρώμα, η οσμή και η θερμοκρασία τους. Τα στερεά συστατικά μπορεί να βρίσκονται σε αιώρηση, να είναι διαλυμένα ή να υπάρχουν υπό μορφή κολλοειδών σωματιδίων. Το χρώμα των αποβλήτων επηρεάζεται από τον χρόνο επώασής τους. Όσο περισσότερη σήψη υφίστανται, τόσο πιο σκούρο γίνεται το χρώμα τους, ενώ η απόχρωση διαφέρει ανάλογα με την προέλευσή τους. Η οσμή γίνεται πιο δυσάρεστη με την επώαση και οφείλεται στην έκλυση αμμωνίας και κυρίως υδρόθειου. Η δυσάρεστη οσμή δεν σημαίνει και κίνδυνο μόλυνσης, εκτός αν πρόκειται για βιομηχανικά απόβλητα, οπότε ο κίνδυνος δεν προέρχεται από μικρόβια, αλλά από τοξικές ουσίες, διαλυτικά, οξέα κ.ά. Η θερμοκρασία αποτελεί έναν καθοριστικό παράγοντα στη συμπεριφορά των αποβλήτων. Τα οικιακά λύματα συνήθως έχουν θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή του περιβάλλοντος, γεγονός που ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Όταν πρόκειται για βιομηχανικά απόβλητα, όπως θερμά νερά από ψύξη μηχανών ή από βαφές υφασμάτων, το φαινόμενο αυτό είναι ακόμη πιο έντονο. Παράλληλα, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τη διαλυτότητα του οξυγόνου και άλλων αερίων, οδηγώντας σε διαταραχή της ισορροπίας του μικροβιακού πληθυσμού[18].

### 2.1 Διαχείριση αποβλήτων

Η διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί ένα από τα πιο κρίσιμα και σύνθετα ζητήματα που αντιμετωπίζουν οι σύγχρονες κοινωνίες σε παγκόσμιο επίπεδο, είτε αυτά προέρχονται από οικιακές δραστηριότητες είτε από τη βιομηχανία. Ένα πλήρες σύστημα διαχείρισης περιλαμβάνει τη φάση της συλλογής, της μεταφοράς, της προκαταρκτικής επεξεργασίας, της κυρίως επεξεργασίας και της τελικής διάθεσης των υπολειμμάτων.

Η συνεχής αύξηση του όγκου των αποβλήτων, εξαιτίας της πληθυσμιακής ανάπτυξης, της επέκτασης των πόλεων και της εντατικής κατανάλωσης, έχει δημιουργήσει σοβαρές προκλήσεις για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Η ανεπαρκής διαχείριση μπορεί να

οδηγήσει σε ρύπανση του εδάφους, των υδάτων και της ατμόσφαιρας, επιδεινώνοντας την ποιότητα του περιβάλλοντος και απειλώντας τη βιοποικιλότητα.

Για τον λόγο αυτό, η προώθηση της ανακύκλωσης, η ανάκτηση υλικών και η εφαρμογή αποτελεσματικών πρακτικών διαχείρισης αποτελούν βασικές προτεραιότητες για την επίτευξη βιώσιμης ανάπτυξης και την προστασία του περιβάλλοντος για τις επόμενες γενιές[19].

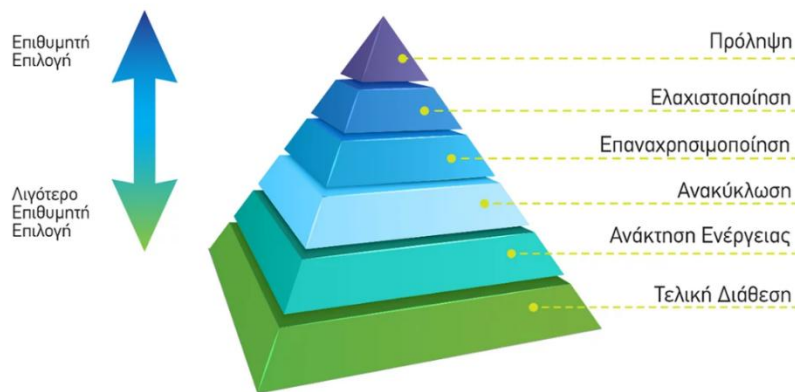
Η διαχείριση αποβλήτων περιλαμβάνει μια σειρά από διαδοχικά στάδια, καθένα από τα οποία είναι κρίσιμο για την ορθολογική και βιώσιμη αντιμετώπιση των απορριμμάτων:

- *Συλλογή αποβλήτων:* Αφορά τη συγκέντρωση των αποβλήτων από τα σημεία παραγωγής τους, όπως κατοικίες, επιχειρήσεις και βιομηχανίες.
- *Μεταφορά αποβλήτων:* Περιλαμβάνει τη μετακίνηση των αποβλήτων από τα σημεία συλλογής προς εγκαταστάσεις όπου θα αποθηκευτούν προσωρινά, θα υποστούν επεξεργασία, θα ανακυκλωθούν ή θα διατεθούν τελικά.
- *Επεξεργασία:* Αποτελείται από μεθόδους που μειώνουν τον όγκο των αποβλήτων, απομακρύνουν επικίνδυνες ουσίες, ανακτούν χρήσιμα υλικά ή ενέργεια και εξασφαλίζουν την ασφαλή διάθεσή τους.
- *Ανακύκλωση:* Αφορά τη διαδικασία μετατροπής των αποβλήτων σε νέα προϊόντα, υλικά ή ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε για τον αρχικό τους σκοπό είτε για νέες χρήσεις. Συμπεριλαμβάνεται η επανεπεξεργασία οργανικών υλικών, εξαιρουμένης της ανάκτησης ενέργειας.
- *Βιολογική επεξεργασία:* Γίνεται είτε μέσω κομποστοποίησης (παρουσία οξυγόνου), όπου τα οργανικά απόβλητα αποδομούνται από μικροοργανισμούς και μετατρέπονται σε κομπόστ, είτε με αναερόβια χώνευση (απουσία οξυγόνου), που οδηγεί στην παραγωγή βιοαερίου και σταθερού οργανικού υπολείμματος, χρήσιμου ως λίπασμα.
- *Ενεργειακή ανάκτηση:* Σε αυτό το στάδιο, τα απόβλητα αξιοποιούνται ως ενεργειακοί πόροι, μετατρέπόμενα σε θερμότητα, ηλεκτρισμό ή καύσιμα. Οι κύριες τεχνικές περιλαμβάνουν την καύση και την αναερόβια χώνευση, περιορίζοντας την ανάγκη για ταφή.
- *Τελική διάθεση:* Αφορά την υγειονομική ταφή των υπολειμμάτων που δεν μπορούν να τύχουν περαιτέρω αξιοποίησης μέσω επεξεργασίας ή ανακύκλωσης[20].

### 2.1.1 Νομοθετικό πλαίσιο

Η οδηγία 2008/98/ΕΚ θεσπίζει ένα νομικό πλαίσιο για την επεξεργασία των αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ). Το πλαίσιο αποσκοπεί στην προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας τονίζοντας τη σημασία της ορθής διαχείρισης των αποβλήτων, της ανάκτησης και των τεχνικών ανακύκλωσης για τη μείωση της πίεσης που ασκείται στους πόρους και τη βελτίωση της χρήσης τους[21].

Η ιεράρχηση παρουσιάζεται συνήθως με τη μορφή αντίστροφης πυραμίδας (Εικόνα 8) με τις προτιμώμενες επιλογές να εμφανίζονται στο πάνω μέρος και τη διάθεση στο κάτω μέρος, ως ύστατο μέτρο για τη διαχείριση των αποβλήτων.



Εικόνα 8: Ιεράρχηση των αποβλήτων σύμφωνα με την οδηγία 2008/98/EK [22]

Η οδηγία θεσπίζει την ιεράρχηση των αποβλήτων ως εξής:

**Πρόληψη:** Τα μέτρα που λαμβάνονται πριν μια ουσία, ένα υλικό ή προϊόν καταστούν απόβλητα, και τα οποία μειώνουν την ποσότητα των αποβλήτων, μέσω επαναχρησιμοποίησης ή παράτασης της διάρκειας ζωής των προϊόντων, τις αρνητικές επιπτώσεις των παραγόμενων αποβλήτων στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία ή την περιεκτικότητα των υλικών και προϊόντων σε επικίνδυνες ουσίες.

**Προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση:** Κάθε εργασία ανάκτησης που αφορά έλεγχο, καθαρισμό ή επισκευή, με την οποία προϊόντα ή συστατικά στοιχεία προϊόντων που αποτελούν πλέον απόβλητα προετοιμάζονται προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθούν χωρίς άλλη προεπεξεργασία.

**Ανακύκλωση:** Οποιαδήποτε εργασία ανάκτησης με την οποία τα απόβλητα μετατρέπονται ξανά σε προϊόντα, υλικά ή ουσίες, για τον ίδιο ή για διαφορετικό σκοπό. Περιλαμβάνει την επανεπεξεργασία οργανικών υλικών (π.χ. λιπασματοποίηση), αλλά όχι την ανάκτηση ενέργειας και την επανεπεξεργασία σε υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή σε εργασίες επίχωσης.

**Άλλου τύπου ανάκτηση (π.χ. ανάκτηση ενέργειας):** Οποιαδήποτε άλλη εργασία που έχει ως αποτέλεσμα την αξιοποίηση των αποβλήτων αντικαθιστώντας άλλα υλικά που διαφορετικά θα χρησιμοποιούνταν για μια συγκεκριμένη λειτουργία, ή την προετοιμασία των αποβλήτων για την πραγματοποίηση αυτής της λειτουργίας, είτε στην εγκατάσταση είτε στην ευρύτερη οικονομία.

**Διάθεση:** Οποιαδήποτε εργασία που δεν συνιστά ανάκτηση, ακόμη και αν έχει ως δευτερογενή συνέπεια την ανάκτηση ουσιών ή ενέργειας (π.χ. υγειονομική ταφή, αποτέφρωση)[22].

## 2.2 Αστικά απόβλητα

Ως Αστικά Απόβλητα νοούνται «τα οικιακά απόβλητα, καθώς και άλλα απόβλητα, που λόγω της φύσης ή της σύνθεσης, προσομοιάζουν με τα οικιακά, όπως τα δημοτικά απόβλητα». Δηλαδή, ως ΑΣΑ ορίζονται τα στερεά απόβλητα που παράγονται από τα νοικοκυριά (οικιακά στερεά απόβλητα), τις εμπορικές δραστηριότητες (εμπορικά στερεά απόβλητα), τα διάφορα ιδρύματα, όπως σχολεία, νοσοκομεία (εξαιρουμένων των μολυσματικών αποβλήτων), καθώς και τον καθαρισμό των κοινόχρηστων χώρων (δρόμων, πάρκων κ.ά.). Βάσει της κοινοτικής νομοθεσίας (Οδηγία 6919/98) διαχωρίζονται τα ΑΣΑ από τρεις άλλες κατηγορίες: τα επικίνδυνα (βιομηχανικά ή μολυσματικά), τα αδρανή (κυρίως από οικοδομικές εργασίες) και

τις λύες, για τα οποία προβλέπεται χωριστή συλλογή και επεξεργασία/διάθεση (με εξαίρεση τις λύες για τις οποίες είναι δυνατή η συνύπαρξη και συνδιάθεση)[17].

### *2.2.1 Αστικά Στερεά Απόβλητα*

Ορίζεται ως στερεό απόβλητο οποιοδήποτε υλικό είναι ανεπιθύμητο και δεν είναι αέριο ή υγρό. Η ταξινόμησή τους μπορεί να γίνει είτε ως προς τη φύση τους (τα υλικά που περιέχουν) είτε ως προς την πηγή προέλευσής τους.

Με βάση το πρώτο σύστημα κατάταξης μπορούν να χωριστούν σε ραδιενεργά, χημικά (τοξικά, ευκόλως αντιδρώντα, διαβρωτικά), βιολογικά, εύφλεκτα, εκρηκτικά. Με βάση πάλι το πρώτο σύστημα κατάταξης διακρίνονται σε συμβατικά στερεά απόβλητα (conventional solid wastes) και επικίνδυνα στερεά απόβλητα (hazardous wastes) ή τοξικά (toxic). Με βάση το δεύτερο σύστημα κατάταξης διακρίνονται σε οικιακά (απορρίμματα, σκουπίδια) και βιομηχανικά.

Τα συμβατικά στερεά απόβλητα διακρίνονται σε: υπόλοιπα τροφίμων (garbage), τα οποία προέρχονται από όλα τα στάδια προετοιμασίας τροφής, σε στερεά υπόλοιπα (rubbish) εκτός τροφίμων ή άλλων υλικών που μπορούν να υποστούν σήψη, όπως είναι τα χαρτιά, τα πλαστικά, τα υφάσματα, τα ελαστικά, τα ξύλα, τα δέρματα, το γυαλί, τα κεραμικά, τα μεταλλικά κουτιά, τα μέταλλα κλπ. Ακόμη διακρίνονται σε στάχτες και κατάλοιπα καύσης (ashes and residues). Αυτά τα απόβλητα αποτελούνται από σκόνες, στάχτες, κάρβουνα και μικρά κομμάτια μερικώς καμένων υλικών. Τα κατάλοιπα των μονάδων παραγωγής ενέργειας δεν ταξινομούνται εδώ. Άλλα αστικά στερεά απόβλητα είναι τα υλικά οικοδομών (demolition and construction wastes), που περιλαμβάνουν σκόνη, πέτρες, τούβλα, τσιμέντο, γύψο, ξυλεία, στέγες, υδραυλικό και ηλεκτρολογικό εξοπλισμό. Τέλος είναι τα διάφορα απόβλητα, όπως εγκαταλελειμμένα αυτοκίνητα, σκουπίδια από δρόμους, από χαντάκια κλπ., τα στερεά απόβλητα από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων (treatment plant wastes), καθώς και τα αγροτικά απόβλητα (agricultural wastes)[23].

### *2.2.2 Αστικά υγρά απόβλητα*

Ο όρος “λύμα” σημαίνει το ακάθαρτο υγρό που περιέχει τα υπολείμματα μιας ανθρώπινης δραστηριότητας. Τα λύματα ή αλλιώς υγρά απόβλητα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η μια αποτελεί τα οικιακά λύματα που προέρχονται από την εξυπηρέτηση οικιακών αναγκών και η δεύτερη τα αστικά λύματα που αναφέρονται στα προκύπτοντα από δραστηριότητες πόλης υγρά απόβλητα[24].

Η συλλογή και η επεξεργασία των αστικών λυμάτων είναι αναγκαία για την αποφυγή προβλημάτων κατά την εκκένωση και συντήρηση απορροφητικών λάκκων και σηπτικών δεξαμενών, την αποφυγή δυσοσμίας, περιβαλλοντικής μόλυνσης, την προστασία των λιγιστών υπογείων νερών και υδροφορέων, την αποφυγή οχληρίας κατά την εκκένωση των λάκκων, εστίες μόλυνσης, την αποφυγή ρύπανσης των παράκτιων περιοχών και των θαλασσών στα σημεία απόρριψης, την αποφυγή δυσμενών επιπτώσεων στη δημόσια υγεία, την αναβάθμιση της ποιότητας ζωής, τη συμμόρφωση με την Κοινοτική Οδηγία 91/271/ΕΟΚ για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων καθώς και την εφαρμογή των Περί Αποχευτικών Συστημάτων Νόμων 1971-2007 (Ν 148 Ι/2007)[25].

#### *2.2.2.1 Χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων*

Ο πλήρης χαρακτηρισμός των αστικών λυμάτων αποδίδεται έπειτα από την συλλογή όλων των χαρακτηριστικών τους. Τα χαρακτηριστικά αυτά πρόκειται για φυσικά, χημικά και βιολογικά. Τα πρώτα αν και πιο αντιληπτά από το ευρύ κοινό δεν έχουν την ισχύ των άλλων δύο κατηγοριών σε περιβάλλον και δημόσια υγεία.

### 2.2.2.2 Φυσικά χαρακτηριστικά

Στα φυσικά χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων ανήκουν τα στερεά, η οσμή, η θερμοκρασία και το χρώμα.

Η θερμοκρασία αποτελεί φυσική ιδιότητα που επηρεάζει την βιολογική δραστηριότητα και την απελευθέρωση αερίων στο απόβλητο.

Τα στερεά είναι ένα από τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και των νερών γενικά. Διαχωρίζονται σε:

- Αιωρούμενα στερεά που καθιζάνουν ή επιπλέουν με την πάροδο του χρόνου
- Στερεά σε κολλοειδή διασπορά που απαιτούν κροκίδωση για να επέλθει καθίζηση ή επίπλευσή τους
- Διαλυμένα στερεά.

Πιο αναλυτικά, ολικά στερεά (Total Solids, TS) είναι το στερεό υπόλειμμα που παραμένει μετά από εξάτμιση σε θερμοκρασία 103 – 105°C. Κύριες κατηγορίες τους είναι τα αιωρούμενα στερεά (SS), που δεν διηθούνται και τα διηθούμενα (FS), που δύνανται να διηθηθούν. Όλες οι τελικές χαρακτηριστικές υποομάδες στερεών που δημιουργούνται μπορούν να διακριθούν σε πτητικά (VS) και μη πτητικά στερεά. Στα πτητικά συγκαταλέγεται το οργανικό μέρος των στερεών που διαφεύγει ως αέριο κατά την καύση τους στους 500 – 600°C, ενώ τα μη, παραμένουν ως στάχτη και αναφέρονται στο ανόργανο περιεχόμενο [24].

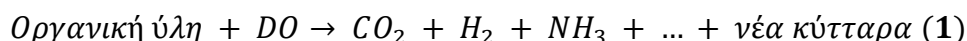
### 2.2.2.3 Χημικά Χαρακτηριστικά

Υπάρχει ποικιλία τόσο οργανικών όσο και ανόργανων μορίων στα αστικά λύματα. Στο οργανικό περιεχόμενο των αποβλήτων ανήκουν από τα πιο απλά μέχρι τα πιο σύνθετα οργανικά μόρια. Στα χαρακτηριστικά αυτού του περιεχομένου ανήκει η ευκολία και η δυνατότητά τους να οξειδώνονται βιολογικά, η οποία εκφράζεται μέσω του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), ολικά απαιτούμενου οξυγόνου (TOD) και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Όσον αφορά το ανόργανο περιεχόμενο των λυμάτων, προσδιορίζεται με χημικούς δείκτες όπως είναι το pH, η αλκαλικότητα, το άζωτο, ο φώσφορος και άλλα.

#### 1) Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο – Biochemical Oxygen Demand (BOD)

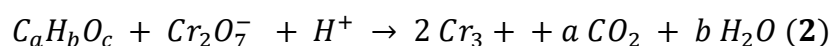
Ως βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, ορίζεται η ποσότητα καταναλισκόμενου οξυγόνου από τους αερόβιους μικροοργανισμούς του περιβάλλοντος για την βιοοξείδωση ενός λίτρου αποβλήτου σε θερμοκρασία 20°C. Το BOD είναι η συχνότερη παράμετρος για τον καθορισμό του οργανικού ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων. Υπολογίζεται συνήθως για χρόνο διάρκειας του πειράματος τις 5 ημέρες (BOD<sub>5</sub>). Η επιλογή αυτού του χρόνου δεν είναι τυχαία καθώς στον χρόνο αυτόν έχει επιτευχθεί το 60 – 70% της οξείδωσης, αποφεύγοντας παρεμβολές βακτηρίων νιτροποίησης, η οποία ξεκινά την 6η – 7 η μέρα.

Αντίδραση βιοχημικής οξείδωσης:



#### 2) Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο – Chemical Oxygen Demand (COD).

Με τον όρο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο εννοείται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Αποτελεί ένα χαρακτηριστικό του οργανικού φορτίου των λυμάτων, εναλλακτικό του BOD. Η οξείδωση αυτή γίνεται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο (όπως το διχρωμικό κάλιο), σε συνθήκες όξινης και υψηλής θερμοκρασίας παρουσία καταλύτη (όπως ο θειικός άργυρος).



Η τιμή του COD είναι πάντοτε υψηλότερη απ' αυτή του BOD αφού περισσότερες ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν χημικά παρά βιολογικά.

### 3) pH & Αλκαλικότητα

Το pH είναι μια χημική παράμετρος στενά συνδεδεμένη με την βιολογική δραστηριότητα των μικροοργανισμών στα λύματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι πλειοψηφία των μικροοργανισμών αυτών είναι ουδετερόφιλοι, με αποτελεσματική δράση σε pH εύρους 6 – 9. Εντός του εύρους αυτού, σχεδόν εξισώνονται τα pH που έχουν βάση την αλκαλικότητα (alkalinity – based pHs) και αυτά που έχουν βάση τα όξινα ανθρακικά (bicarbonate – based pHs). Επίσης, αρκετοί ρύποι, για να καθιστούν βιοεπεξεργάσιμοι, χρειάζονται εξουδετέρωση με κάποια βάση ή οξύ.

Η αλκαλικότητα αποτελεί δείγμα της αντοχής και αντίστασης του δείγματος σε επιδράσεις που μεταβάλλουν το pH, όπως η προσθήκη οξέων ή βάσεων και προσδιορίζεται με τιτλοδότηση.

### 4) Άζωτο

Το άζωτο είναι σημαντικό συστατικό του ανόργανου περιεχομένου των αστικών λυμάτων. Έχει βασικό ρόλο γιατί χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς για την ανάπτυξή τους. Στα λύματα βρίσκεται υπό μορφή αμμωνίας ή αμμωνιακών ιόντων σε ισορροπία και κατά την επεξεργασία των λυμάτων δημιουργούν την έναρξη του κύκλου του αζώτου, δημιουργώντας και καταναλώνοντας συνεχώς διάφορες μορφές αζώτου, όπως νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνιακά, ανάλογα τις συνθήκες που επικρατούν.

### 5) Φώσφορος

Ο φώσφορος αποτελεί και αυτός κυρίως ανόργανη ουσία των λυμάτων. Οι οργανικές ενώσεις του φωσφόρου στα αστικά λύματα είναι μηδαμινές. Διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη μικροοργανισμών σε έναν βιολογικό καθαρισμό, αφού ενσωματώνονται στην κυτταρική μάζα ως κύριο συστατικό της δομής της. Στα λύματα βρίσκεται υπό μορφή ορθοφωσφορικών ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) και πολυφωσφορικών, με τα δεύτερα να υδρολύονται προς παραγωγή των πρώτων.

#### 2.2.2.4 Βιολογικά χαρακτηριστικά

Η παρουσία και η ποικιλία μικροοργανισμών, καθώς και μεγαλύτερων φυτικών και ζωικών οργανισμών, σε ένα υδάτινο αποδέκτη θεωρείται το τελικό και πιο αξιόπιστο κριτήριο για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας λυμάτων. Τα λύματα προσφέρουν ιδανικές συνθήκες για την ανάπτυξη μικροβιακών πληθυσμών — είτε σε αερόβιες είτε σε αναερόβιες συνθήκες — εντός των εγκαταστάσεων επεξεργασίας.

Τα βακτήρια και τα πρωτόζωα διαδραματίζουν βασικό ρόλο τόσο στη λειτουργία των βιολογικών μονάδων επεξεργασίας όσο και στον φυσικό κύκλο ζωής των υδάτινων οικοσυστημάτων. Όταν υπάρχει επαρκές διαλυμένο οξυγόνο, τα βακτήρια αποδομούν την οργανική ύλη μετατρέποντάς την σε νέα μικροβιακά κύτταρα και ανόργανες ενώσεις. Αυτά τα παραγόμενα προϊόντα στη συνέχεια αποτελούν τροφή για ανώτερους οργανισμούς, γεγονός που οδηγεί σε μείωση του οργανικού φορτίου των υδάτων.

Συνεπώς, ο στόχος της επεξεργασίας λυμάτων είναι η αξιοποίηση και απομάκρυνση των κοινών βακτηρίων σε συνδυασμό με τα οργανικά και ανόργανα συστατικά, ώστε να επιτευχθεί η περιβαλλοντική εξισορρόπηση και καθαρότητα των τελικών εκροών.

## 2.3 Πρόγραμμα SYMSITES

### 2.3.1 Βιομηχανική-Αστική Συμβίωση (B-ΑΣ)

Η Βιομηχανική-Αστική Συμβίωση (B-ΑΣ), Industrial-Urban Symbiosis (I-US) είναι ένας στρατηγικός τρόπος για την αύξηση της παραγωγικότητας των πόρων μέσω της συνεργασίας. Στη Βιομηχανική Συμβίωση, βιομηχανίες από διαφορετικούς τομείς συνεργάζονται για την ανταλλαγή πόρων, υλικών και ενέργειας. Η B-ΑΣ προσθέτει το αστικό στοιχείο, ενθαρρύνοντας τη συμμετοχή των δήμων και άλλων σχετικών παραγόντων από τις αστικές περιοχές. Η στρατηγική, που βασίζεται στη μακροπρόθεσμη συνεργασία, έχει πολλά οφέλη:

- Ενισχύει την περιφερειακή ανάπτυξη
- Βελτιώνει την ανταγωνιστικότητα των εταιρειών
- Προωθεί την περιβαλλοντική αυτονομία
- Αυξάνει την αξία των μη χρησιμοποιούμενων πόρων
- Μειώνει τις εκπομπές και τη χρήση πρώτων και ορυκτών πόρων

Οι λύσεις του έργου SYMSITES βασίζονται στη βιομηχανική και αστική συμβίωση, καθώς μετατρέπουν τα απόβλητα και τα υποπροϊόντα τους σε ενέργεια και προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Το έργο SYMSITES δοκιμάζει νέες τεχνολογίες, μεθοδολογίες και στρατηγικές εμπλοκής των ενδιαφερομένων σε τέσσερις ευρωπαϊκές χώρες EcoSites, καθεμία από τις οποίες διαφέρει σε κοινωνικοοικονομικές και περιβαλλοντικές πτυχές, από το βορρά (Δανία), την κεντρική Ευρώπη (Αυστρία) και νότια έως την Ισπανία και την Ελλάδα.

### 2.3.2 Ελληνικό EcoSite

Το EcoSite της Ελλάδας βρίσκεται στη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων (WWTP) του δήμου Δυτικής Αχαΐας. Αυτή η αστική-βιομηχανική συμβίωση εκτείνεται σε μια ευρύτερη περιοχή περίπου 13,5 km<sup>2</sup>, που περιλαμβάνει την περιοχή του Άνω Αλισσού, τη βιομηχανική ζώνη και την μονάδα επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων. Το EcoSite εστιάζει στα απόβλητα από την παραγωγή ελαιόλαδου και έχει σχεδιαστεί για την επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών λυμάτων (ΑΛ) καθώς και Τροφικών Αποβλήτων (ΤΑ).

Το ελληνικό EcoSite αποτελείται από τους ακόλουθους εταίρους

- NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS (NTUA)-Manager
- SIRMET S.A (SIRMET)-Developer
- MUNICIPALITY OF WESTERN ACHAIA (MWA)-Operator of the WWTP
- ELAIOYRGIKES EPIHEIRISEIS PATRON S.A (EEP)-Partner from the olive oil industry

Η περιοχή αντιμετωπίζει σημαντικές προκλήσεις λόγω των διαφορετικών πηγών και τύπων αποβλήτων που παράγονται, γεγονός που καθιστά αναγκαία μια ολοκληρωμένη λύση.

Συγκεκριμένα, η βιομηχανία ελαιόλαδου παράγει σημαντικές ποσότητες υγρών και στερεών αποβλήτων. Οι βασικές προκλήσεις περιλαμβάνουν.

- **Υψηλό οργανικό φορτίο:** Το απόβλητο ελαιόλαδου περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης, γεγονός που περιπλέκει την επεξεργασία με τις συμβατικές μεθόδους.
- **Εποχιακή Παραγωγή:** Ο εποχιακός χαρακτήρας της παραγωγής ελαιολάδου προκαλεί διακυμάνσεις στον όγκο, δυσκολεύοντας τον σχεδιασμό χωρητικότητας για τις εγκαταστάσεις διαχείρισης αποβλήτων.

• **Διάθεση Στερεών Αποβλήτων:** Ο πυρήνας της ελιάς, το κύριο στερεό απόβλητο, δημιουργεί προβλήματα διάθεσης λόγω του όγκου και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Επιπλέον, υπάρχει κρίσιμη ανάγκη για την επεξεργασία των αστικών στερεών αποβλήτων για την πρόληψη της υποβάθμισης του περιβάλλοντος και τη βελτίωση της δημόσιας υγείας. Το Ελληνικό EcoSite αξιοποιεί βιώσιμες διαδικασίες επεξεργασίας αποβλήτων για την αντιμετώπιση αυτών των ζητημάτων, μετριάζοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και ενισχύοντας το συνολικό σύστημα διαχείρισης αποβλήτων στην ευρύτερη περιοχή του δήμου Δυτικής Αχαΐας[27].

Ο κύριος στόχος του Ελληνικού EcoSite είναι η συν-επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών υγρών αποβλήτων (WW) από τον Δήμο Δυτικής Αχαΐας, μαζί με τα αστικά οργανικά στερεά απόβλητα από την περιοχή του Άνω Αλισσού. Αυτή η διαδικασία επεξεργασίας στοχεύει στην παραγωγή υδρογόνου, μεθανίου (AnMBR), βιοπλαστικών (PHAs), κομπόστ και καθαρού νερού. Οι τρεις πηγές αποβλήτων στο Ελληνικό EcoSite είναι:

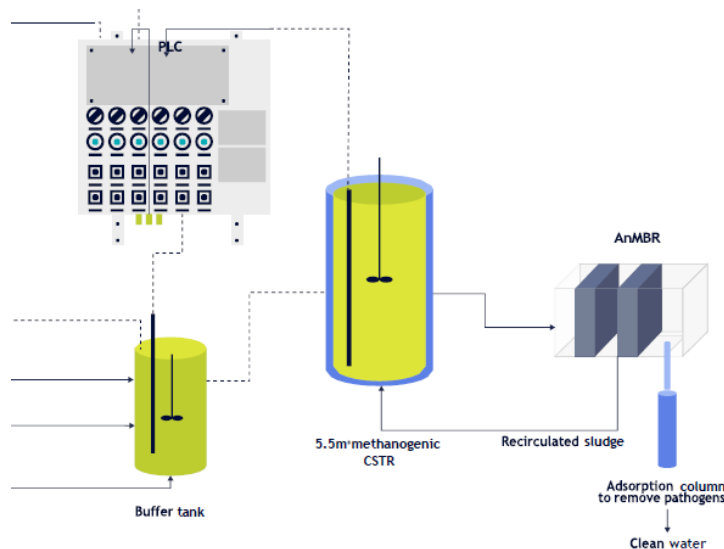
- Αστικά οργανικά στερεά απόβλητα
- Αστικά υγρά απόβλητα
- Βιομηχανικά υγρά απόβλητα από την εταιρία Ελαιουργικές Επιχειρήσεις Πατρών

Το ελληνικό EcoSite θα επεξεργάζεται 2-4 m<sup>3</sup>/ημέρα αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων και έως 100-200 kg/ημέρα αστικών οργανικών στερεών αποβλήτων. Μέσω κατάλληλων διεργασιών θα παράγονται αέρια βιοκαύσιμα (υδρογόνο και μεθάνιο) και άλλα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Το Ελληνικό EcoSite αποτελείται από πολλαπλές αλληλένδετες διαδικασίες:

- Προεπεξεργασία τροφικών αποβλήτων: μέσω συμπίεσης. Το παραγόμενο υγρό κλάσμα θα χρησιμοποιηθεί για παραγωγή υδρογόνου. Το παραγόμενο στερεό κλάσμα μετά την μηχανική προεπεξεργασία και υποστεί περαιτέρω επεξεργασία (ζήρανση/τεμαχισμός), με απώτερο στόχο την παραγωγή βιομάζας (FORBI, Food Residue Biomass) και χρήση της για κομποστοποίηση.
- Βιοαντιδραστήρες: Οξικογόνος CSTR 0,350 m<sup>3</sup> για παραγωγή υδρογόνου και 5,5 m<sup>3</sup> μεθανογόνος CSTR σε συνδυασμό με αναερόβιο σύστημα μεμβρανών (AnMBR) για παραγωγή μεθανίου.
- Μονάδα μεμβρανών: Για παραγωγή καθαρού νερού.

Ως αποτέλεσμα, η παραγωγή νέων πόρων υψηλής προστιθέμενης αξίας:

- Βιοαέριο πλούσιο σε μεθάνιο
- Παραγωγή υδρογόνου
- Βιοπλαστικά (εργαστηριακή κλίμακα)
- Καθαρό νερό για άρδευση
- Κομπόστ από τη στερεά φάση μετά την προεπεξεργασία (FORBI) μαζί με το χωνεμένο υπόλειμμα



Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων (WWTP) του δήμου Δυτικής Αχαΐας



Εικόνα 10: Μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων (WWTP) του δήμου Δυτικής Αχαΐας

Το Ελληνικό EcoSite, που βρίσκεται στη Δυτική Αχαΐα, αποτελεί παράδειγμα των πλεονεκτημάτων της βιομηχανικής-αστικής συμβίωσης (I-US) μέσω των καινοτόμων διαδικασιών συν-επεξεργασίας αποβλήτων και της ολοκληρωμένης προσέγγισής τους. Με την προώθηση της συνεργασίας μεταξύ βιομηχανιών και αστικών περιοχών, το EcoSite βελτιστοποιεί τη χρήση των πόρων και ελαχιστοποιεί τα απόβλητα, αντιμετωπίζοντας κρίσιμες προκλήσεις διαχείρισης των αποβλήτων στην περιοχή. Συνοπτικά τα οφέλη που προκύπτουν από αυτή τη συμβίωση είναι:

- **Ανάκτηση και Ανακύκλωση Πόρων:** Η συνεργασία μεταξύ της ΣΥΡΜΕΤ ΑΕ., της ΕΕΠ, του ΕΜΠ και του Δήμου Δυτικής Αχαΐας οδηγεί σε ένα πιλοτικό σύστημα συν-επεξεργασίας βιομηχανικών, αστικών υγρών και στερεών οργανικών αποβλήτων με προεπεξεργασία (συμπύεση, ξήρανση, τεμαχισμό) και παραγωγή ενέργειας καθώς και προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.
- **Αξιοποίηση Υποπροϊόντων:** Η ΕΕΠ παρέχει υγρά απόβλητα που προκύπτουν κατά την παραγωγική διαδικασία και ξηρό πυρήνα ελιάς, διερευνώντας τις πιθανές χρήσεις τους. Τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα ενισχύουν την παραγωγή βιοαερίου, ενώ οι ιδιότητες του πυρήνα ελιάς διερευνώνται για παραγωγή βιοεξανθρακώματος και χρήση του ως μέσο φιλτραρίσματος στην τριτογενή επεξεργασία λυμάτων, μετατρέποντας τα απόβλητα σε πόρους.

- Συμμετοχή Ενδιαφερόμενων Μερών: Η συγκρότηση φόρουμ ενδιαφερομένων με συμμετοχή τοπικών κοινοτήτων, βιομηχανιών επεξεργασίας τροφίμων, πανεπιστημίων και κυβερνητικών οργανισμών διασφαλίζει την ενσωμάτωση της προηγμένης γνώσης για την εκμετάλλευση των αποβλήτων στις τοπικές πρακτικές και αντιμετωπίζει τις ανάγκες της κοινότητας.
- Δοκιμή και Βελτιστοποίηση: Το ελληνικό EcoSite επεξεργάζεται τρία διαφορετικά απόβλητα (βιομηχανική και αστική συμβίωση), βελτιστοποιώντας τις διαδικασίες επεξεργασίας αυτών. Αντιμετωπίζοντας προκλήσεις όπως το υψηλό οργανικό φορτίο, οι αναστολές βιομηχανικών αποβλήτων, η παραγωγή ενέργειας μέσω αναερόβιας χώνευσης και η συμμετοχή των ενδιαφερομένων, το έργο γίνεται πρότυπο για καινοτόμο διαχείριση αποβλήτων.

Μέσω της βιομηχανικής-αστικής συμβίωσης, το ελληνικό EcoSite όχι μόνο αντιμετωπίζει τις προκλήσεις διαχείρισης αποβλήτων, αλλά προωθεί επίσης τη βιωσιμότητα, την αποδοτικότητα των πόρων και την περιβαλλοντική διαχείριση στη Δυτική Αχαΐα, θέτοντας βάσεις για παρόμοιες πρωτοβουλίες παγκοσμίως[27].

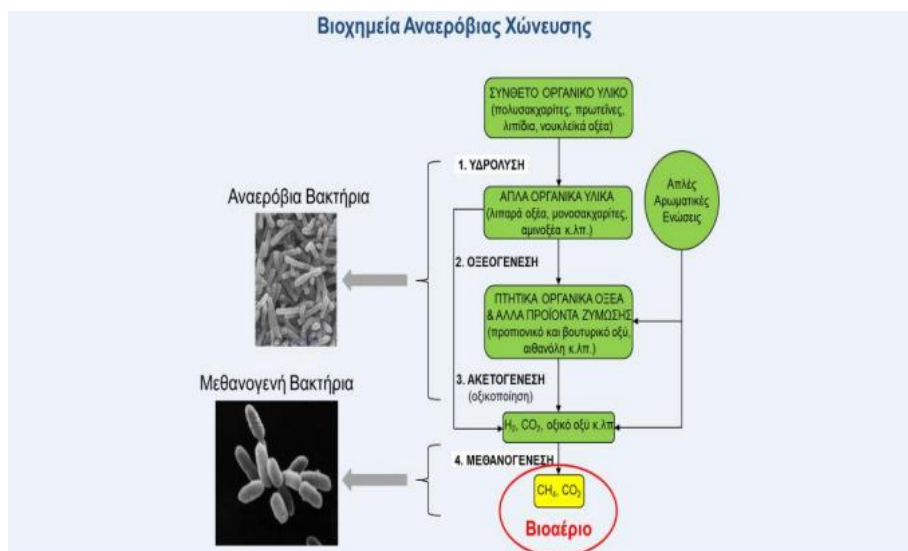
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Η Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Digestion) είναι μια βιοχημική διεργασία κατά την οποία διάφοροι μικροοργανισμοί, δρώντας σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο, διασπούν και αποδομούν την οργανική ύλη, μετατρέποντάς την σε ένα αέριο μείγμα που περιλαμβάνει κυρίως μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, γνωστό ως βιοαέριο. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για τη σταθεροποίηση της ιλύος που παράγεται σε εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων. Επιπλέον, εφαρμόζεται για την επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών απορριμμάτων, των οικιακών αποβλήτων, καθώς και βιομηχανικών αποβλήτων τόσο σε υγρή όσο και σε στερεά μορφή[28].

### 3.1 Στάδια της Αναερόβιας Χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση ως σύνθετη βιοδιεργασία αποτελείται από διαδοχικά και συχνά αλληλεπιδραστικά στάδια, τα οποία εκτελούνται από ομάδες μικροοργανισμών με διαφορετικούς ρυθμούς ανάπτυξης και διαφορετική ευαισθησία σε περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως το pH ή η μερική πίεση του υδρογόνου.

Η αναερόβια αποδόμηση του σύνθετου οργανικού υλικού μπορεί να περιγραφεί ως μια διαδικασία τεσσάρων σταδίων: υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και μεθανογένεση, στα οποία λαμβάνουν χώρα ένα πλήθος από αντιδράσεις όπως φαίνεται στην Εικόνα 11.



Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων, των προϊόντων τους και των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση[29]

Αρχικά, σύνθετες πολυμερικές ενώσεις όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα σε διαλυτά προϊόντα μικρότερου μεγέθους, έτσι ώστε να μπορούν να εισχωρήσουν διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης στο εσωτερικό του κυττάρου. Αυτές οι σχετικά απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια σε πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και αμμωνία. Τα πτητικά λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια, παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, είτε από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο είτε απευθείας από το οξικό οξύ. Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος σε αυτές τις αντιδράσεις χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες: (1) βακτήρια ζύμωσης, (2) οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο, (3) οξικογόνα βακτήρια που

καταναλώνουν υδρογόνο, (4) μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα, (5) ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια[29].

### 3.1.1 Υδρόλυση

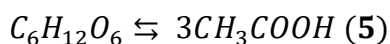
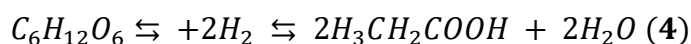
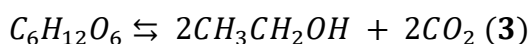
Η υδρόλυση αποτελεί το αρχικό στάδιο της αναερόβιας επεξεργασίας, στο οποίο οι πολυμερείς οργανικές ενώσεις – όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια – διασπώνται σε μικρότερα μόρια όπως σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα αντίστοιχα. Αυτή η διάσπαση επιτυγχάνεται με τη δράση υδρολυτικών ενζύμων που εκκρίνονται από ειδικά υδρολυτικά βακτήρια τα οποία υπάρχουν στο υπόστρωμα. Η διαδικασία αυτή είναι χρονοβόρα και θεωρείται το πιο περιοριστικό βήμα στην αναερόβια χώνευση.

Η αποικοδόμηση των σύνθετων οργανικών ενώσεων πραγματοποιείται με τη βοήθεια εξωκυτταρικών ενζύμων που παράγονται από τους μικροοργανισμούς. Οι πολυσακχαρίτες, όπως και η κυτταρίνη, υδρολύονται σε μόρια γλυκόζης – η κυτταρίνη ειδικά αποικοδομείται με τη δράση της κυτταρινάσης. Οι πρωτεΐνες διασπώνται σε αμινοξέα μέσω των εξωκυτταρικών ενζύμων πρωτεασών), οι οποίες διακρίνονται σε ενδοπρωτεάσες και εξωπρωτεάσες, ανάλογα με το αν διασπούν δεσμούς στο εσωτερικό ή στα άκρα της πρωτεϊνικής αλυσίδας. Τα λιπίδια, τέλος, αποδομούνται από τις λιπάσες σε γλυκερόλη και λιπαρά οξέα με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα, με τον ρυθμό διάσπασής τους να είναι σημαντικά χαμηλότερος σε σύγκριση με αυτόν των πρωτεϊνών.

### 3.1.2 Οξεογένεση

Στο δεύτερο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, τα προϊόντα που προέκυψαν από την υδρόλυση χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα από οξεογόνους μικροοργανισμούς. Αυτοί μεταβολίζουν τις ενώσεις αυτές και παράγουν πτητικά λιπαρά οξέα (όπως το οξικό και το προπιονικό οξύ), καθώς και άλλα ενδιάμεσα προϊόντα όπως αιθανόλη, μεθανόλη, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Αρχικά, τα λιπαρά οξέα υψηλού μοριακού βάρους μετατρέπονται σε μικρότερα μόρια μέσω της μεταβολικής τους διάσπασης.

Ο ρυθμός αυτής της διάσπασης εξαρτάται από τη χημική δομή των οξέων: μειώνεται όταν αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας ή όταν μειώνεται ο βαθμός κορεσμού των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Παρ' όλα αυτά, η οξεογένεση είναι γενικά το ταχύτερο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Τα βασικά προϊόντα της – κυρίως το οξικό οξύ, το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα – μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς στο επόμενο στάδιο της διαδικασίας.



### 3.1.3 Οξικογένεση

Στο τρίτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, την οξικογένεση, τα ενδιάμεσα προϊόντα της προηγούμενης φάσης – όπως το προπιονικό, το n-βουτυρικό και το βαλερικό οξύ – μετατρέπονται από οξικογόνους μικροοργανισμούς σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Σε αυτή τη διαδικασία, το υδρογόνο έχει έναν κρίσιμο ρόλο ως ενδιάμεσος παράγοντας: η μετατροπή των λιπαρών οξέων μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο όταν η μερική πίεση του υδρογόνου διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, ώστε να είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή η αντίδραση.

Η διατήρηση αυτής της χαμηλής πίεσης επιτυγχάνεται μέσω της δράσης υδρογονοτροφικών βακτηρίων, τα οποία καταναλώνουν το παραγόμενο υδρογόνο. Συνεπώς, η συγκέντρωση του

υδρογόνου στο εσωτερικό του χωνευτή αποτελεί βασικό δείκτη για την εύρυθμη λειτουργία και τη σταθερότητα της διαδικασίας.

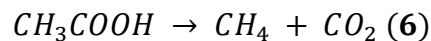
Όλες οι χημικές αντιδράσεις που σχετίζονται με τη διάσπαση των λιπαρών οξέων σε οξικό οξύ είναι ενδόθερμες, δηλαδή απαιτούν σημαντική ποσότητα ελεύθερης ενέργειας για να πραγματοποιηθούν. Για να καταστεί δυνατή η μετατροπή των λιπαρών οξέων μικρού μοριακού βάρους, είναι απαραίτητο να απομακρύνεται το υδρογόνο που παράγεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Η απομάκρυνση αυτή επιτυγχάνεται χάρη στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, οι οποίοι καταναλώνουν το υδρογόνο. Με αυτόν τον τρόπο, διευκολύνουν τη δράση των οξικογόνων μικροοργανισμών και καθιστούν θερμοδυναμικά εφικτή τη συνέχιση της διάσπασης των λιπαρών οξέων.

### 3.1.4 Μεθανογένεση

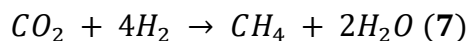
Η μεθανογένεση αποτελεί το τελικό στάδιο της αναερόβιας αποικοδόμησης και πραγματοποιείται από μεθανογόνα βακτήρια, τα οποία είναι αυστηρά αναερόβιοι μικροοργανισμοί. Πρόκειται για το πιο κρίσιμο στάδιο της διαδικασίας, καθώς τα μεθανογόνα αναπτύσσονται με πολύ αργό ρυθμό και είναι εξαιρετικά ευάλωτα σε μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών και στην παρουσία ορισμένων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων, οι οποίες μπορούν είτε να αναστείλουν είτε να παρεμποδίσουν την παραγωγή μεθανίου.

Τα κυριότερα υποστρώματα που χρησιμοποιούν οι μεθανογόνοι οργανισμοί για την παραγωγή μεθανίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα σε συνδυασμό με υδρογόνο, το οξικό οξύ, η μεθανόλη, οι μεθυλαμίνες και το διμεθυλσουλφίδιο. Παρ' όλα αυτά, το μεγαλύτερο ποσοστό του μεθανίου παράγεται από το οξικό οξύ (6) και από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα με υδρογόνο (7). Σε αναερόβιους αντιδραστήρες που επεξεργάζονται ιλύ, περίπου το 65-70% του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από το οξικό οξύ, ενώ το υπόλοιπο 30-35% παράγεται από τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα μέσω υδρογόνου.

- Μετατροπή οξικού οξέος σε μεθάνιο



- Παραγωγή μεθανίου μέσω υδρογόνου



## 3.2 Φυσικοχημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από διάφορους φυσικούς και χημικούς παράγοντες. Σε συνθήκες ασταθούς λειτουργίας, τα ενδιάμεσα προϊόντα, όπως τα πτητικά λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες, συσσωρεύονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις προκαλώντας αστάθεια στη διεργασία

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση είναι η θερμοκρασία, το pH, τα θρεπτικά στοιχεία, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), η αμμωνία, οι τοξικές ουσίες και τα μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα.

### 3.2.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν από τους πιο καθοριστικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών και κατ' επέκταση τη σταθερότητα και την αποδοτικότητα της αναερόβιας χώνευσης. Η σωστή ρύθμιση της θερμοκρασίας στους χωνευτές, λαμβάνοντας υπόψη τόσο την ικανότητα παραγωγής βιοαερίου όσο και τις θερμικές απαιτήσεις της διεργασίας, είναι ζωτικής σημασίας για τη βιώσιμη και οικονομικά αποδοτική

λειτουργία τους. Συνεπώς, η ενέργεια που απαιτείται για τη θέρμανση των χωνευτών αποτελεί σημαντικό ποσοστό του συνολικού λειτουργικού κόστους.

Αν και έχει καταγραφεί παραγωγή μεθανίου σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 0 έως και 97 °C, οι τρεις κύριες θερμοκρασιακές ζώνες για την αναερόβια λειτουργία είναι η ψυχρόφιλη, η μεσόφιλη και η θερμόφιλη. Εξαιτίας της ευαισθησίας των μεθανογόνων οργανισμών σε αλλαγές της θερμοκρασίας, η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας λειτουργίας και η σταθερή της διατήρηση είναι πολύ σημαντικές. Η πιο συνηθισμένη θερμοκρασία για αναερόβια επεξεργασία λυμάτων είναι η μεσόφιλη, και ειδικά οι 35 °C, όπου η λειτουργία είναι αποδοτική και εύκολα διαχειρίσιμη. Ωστόσο, ερευνητικά δεδομένα δείχνουν πως η μετάβαση από τη μεσόφιλη στη θερμόφιλη περιοχή μπορεί να προσφέρει οφέλη, όπως την επιτάχυνση και ενίσχυση των υδρολυτικών και μεθανογόνων διεργασιών.

Παρακάτω παρατίθεται ο Πίνακας 1 με το θερμοκρασιακό εύρος των θερμικών σταδίων.

Πίνακας 1: Θερμικά στάδια και θερμοκρασιακό εύρος

Θερμικό Στάδιο	Θερμοκρασιακό Εύρος (°C)
Ψυχρόφιλο	<25
Μεσόφιλο	25-40
Θερμόφιλο	40-65

Η πιο διαδεδομένη θερμοκρασία για την αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων είναι στη μεσόφιλη περιοχή και συγκεκριμένα στους 35 °C. Η άνοδος της θερμοκρασίας στους 35 °C δεν παρουσιάζει δυσκολίες ενώ στη θερμοκρασία αυτή οι αναερόβιοι αντιδραστήρες εμφανίζουν σχετικά υψηλή απόδοση. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με έρευνες η αύξηση της θερμοκρασίας από τη μεσόφιλη στη θερμόφιλη περιοχή παρουσιάζει πλεονεκτήματα. Έχει βρεθεί ότι η λειτουργία των αναερόβιων αντιδραστήρων στην θερμόφιλη περιοχή βελτιώνει και επιταχύνει την υδρολυτική και μεθανογενή δραστηριότητα. Επίσης η θερμόφιλη διεργασία διαρκεί 12-14 ημέρες ενώ η μεσόφιλη διαρκεί 25-30 ημέρες.

### 3.2.2 pH

Το pH επιδρά καθοριστικά στην διάσταση των ασθενών οξέων και βάσεων επηρεάζοντας, έτσι, το σχηματισμό αδιάστατων οξέων και βάσεων, τα οποία μπορούν εύκολα να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη και να αλλάξουν το pH στο εσωτερικό των κυττάρων. Επίσης, η τιμή του pH επηρεάζει τη λειτουργία των παραγόμενων εξωκυτταρικών ενζύμων και αυτό έχει αντίκτυπο στον ρυθμό του σταδίου της υδρόλυσης

Η ανάπτυξη των μεθανογενών βακτηρίων επηρεάζεται σημαντικά από το pH, καθώς μεταβολή της τιμής του έχει σημαντικές επιπτώσεις στο διαχωρισμό ενώσεων, όπως αμμωνία, σουλφίδια και οργανικά οξέα. Συγκεκριμένα, χαμηλές τιμές pH οδηγούν σε συσσώρευση ενδιάμεσων οξέων που αναστέλλουν περισσότερο την ανάπτυξη των μεθανογενών βακτηρίων σε σχέση με τα οξεογενή. Τα οξεογενή βακτήρια είναι ικανά να αναπτυχθούν και να συνεχίσουν να παράγουν οξέα και σε χαμηλότερες τιμές pH (5-6) με αποτέλεσμα να εντείνονται οι συνθήκες παρεμπόδισης για τους μεθανογενείς μικροοργανισμούς.

Συνεπώς, η τιμή του pH αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την αποτελεσματικότητα της αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων, καθώς επηρεάζει άμεσα τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στη διαδικασία. Η πλειονότητα των αναερόβιων

μικροοργανισμών, και ιδιαίτερα οι μεθανογόνοι, ευδοκιμούν σε τιμές pH μεταξύ 6.8 και 7.2. Αντίθετα, τα οξεογόνα βακτήρια προτιμούν πιο όξινο περιβάλλον, με βέλτιστο εύρος μεταξύ 5.5 και 6.5.

Κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, το pH μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες. Πτώση της τιμής του pH μπορεί να προκληθεί από τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων ή την αύξηση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα. Αντίθετα, αύξηση του pH συνήθως παρατηρείται όταν αυξάνεται η συγκέντρωση της αμμωνίας. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι πιο ευαίσθητοι στις διακυμάνσεις του pH σε σύγκριση με τα ζυμωτικά βακτήρια, τα οποία είναι πιο ανθεκτικά.

Αυτό έχει ως συνέπεια να συνεχίζεται η παραγωγή οξέων από τα ζυμωτικά βακτήρια, ενώ παράλληλα παρεμποδίζεται η παραγωγή μεθανίου, οδηγώντας σε οξύνιση του περιβάλλοντος του αντιδραστήρα. Έχει διαπιστωθεί ότι συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων άνω των 2000–3000 mg/L μπορούν να προκαλέσουν αναστολή της αναερόβιας επεξεργασίας[30].

### 3.2.3 Θρεπτικά Στοιχεία

Η χημική σύσταση του υποστρώματος είναι ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει την αναερόβια διεργασία. Ανάλογα με τα ανόργανα και τα οργανικά συστατικά που περιέχονται στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα, εξαρτάται το είδος των βακτηρίων που θα αναπτυχθούν μέσα σε αυτόν. Βασικά θρεπτικά συστατικά για τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών είναι ο άνθρακας, το άζωτο και ο φώσφορος.

Εκτός από το άζωτο και τον φώσφορο, για την ομαλή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης απαιτούνται και άλλα θρεπτικά στοιχεία, όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το θείο, το ασβέστιο, καθώς και ίχνη μικροοργανισμών. Υπάρχει μια ιδανική αναλογία αυτών των στοιχείων, με τη βέλτιστη σχέση άνθρακα, αζώτου, φωσφόρου και θείου (C:N:P:S) να είναι 600:15:5:1. Τόσο η έλλειψη όσο και η υπερβολική παρουσία αυτών των θρεπτικών μπορεί να προκαλέσουν δυσλειτουργίες και να επηρεάσουν αρνητικά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης[31].

### 3.2.4 Ολικά Στερεά

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με βάση την περιεκτικότητα του υποστρώματος σε ολικά στερεά σε δύο βασικούς τύπους: την αναερόβια χώνευση υγρής φάσης, όπου τα ολικά στερεά δεν υπερβαίνουν το 15%, και την αναερόβια χώνευση στερεής φάσης, όπου η περιεκτικότητα σε στερεά υπερβαίνει αυτό το ποσοστό.

Η στερεής φάσης αναερόβια χώνευση προσφέρει κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η ανάγκη για μικρότερο όγκο αντιδραστήρα για την ίδια ποσότητα υλικού και η μειωμένη ενεργειακή κατανάλωση για τη θέρμανση και την ανάδευση του συστήματος. Ωστόσο, σε σύγκριση με τη χώνευση υγρής φάσης, παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα: το σύστημα είναι λιγότερο σταθερό, η απόδοση παραγωγής μεθανίου είναι χαμηλότερη και το κόστος συντήρησης του αντιδραστήρα είναι αυξημένο[28].

### 3.2.5 Τοξικές Ουσίες

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια διεργασία που μπορεί να παρεμποδιστεί από διάφορες ουσίες που είναι τοξικές για την παραγωγή μεθανίου. Αυτές είναι το οξυγόνο, η αμμωνία, τα λιπαρά οξέα, τα βαρέα μέταλλα, ταθειούχα και θειικά ιόντα και διάφορες άλλες ξενοβιοτικές ενώσεις. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αυστηρά αναερόβιοι. Για το λόγο αυτό, η παρουσία οξυγόνου, ακόμα και σε ίχνη εμποδίζει την ανάπτυξή τους και κατά συνέπεια την ομαλή λειτουργία της αναερόβιας διεργασίας. Τα θειικά ιόντα αποτελούν συστατικό πολλών αποβλήτων και κυρίως αυτών που προέρχονται από βιομηχανίες. Κατά τη διάρκεια της

αναερόβιας επεξεργασίας, αναπτύσσονται βακτήρια που μετατρέπουν τα θειικά ιόντα σε θειούχα, τα οποία είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης.

Στον Πίνακα 2 δίνεται η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του κάθε μετάλλου στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται ορισμένες τοξικές οργανικές ενώσεις που δρουν παρεμποδιστικά στη διεργασία[28].

Πίνακας 2: Συνολική και διαλυτή συγκέντρωση μετάλλων στους αναερόβιους χωνευτήρες[28]

Μέταλλα	Ολική συγκέντρωση (ppm)	Διαλυτή συγκέντρωση (ppm)
<b>Cr (VI)</b>	520	3.0
<b>Cu</b>	196	0.7
<b>Ni</b>	70	1.6
<b>Zn</b>	341	0.1

Η ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διεργασιών όπως η καθίζηση και η ρόφηση. Η σχετική ευαισθησία της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης στα βαρέα μέταλλα είναι  $Cu > Zn > Cr > Cd > Ni > Pb$  και  $Cd > Cu > Cr > Zn > Pb > Ni$ , αντίστοιχα.

Πίνακας 3: Τοξικότητα οργανικών ενώσεων[28]

Ένωση	Συγκέντρωση για την οποία ελαττώνεται κατά 50% η βιολογική δραστηριότητα (mM)
<b>1-Χλωροπροπάνιο</b>	0.1
<b>Νιτροβενζόλιο</b>	0.1
<b>Acrolein</b>	0.2
<b>1-Χλωροπροπάνιο</b>	1.9
<b>Φορμαλδεΐδη</b>	2.4
<b>Lauric Acid</b>	2.6
<b>Αιθυλοβενζόλιο</b>	3.2
<b>Acrylonitrille</b>	4
<b>3 χλωρο 1,2 Propandiol</b>	6
<b>Crotonaldehyde</b>	6.5
<b>2 Χλωροπροπανικό Οξύ</b>	8
<b>Vinyl Acetate</b>	8
<b>Ακεταλδεΐδη</b>	10

<b>Ethyl Acetate</b>	11
<b>Ακρυλικό Οξύ</b>	12
<b>Catechol</b>	24
<b>Φαινόλη</b>	26
<b>Ανιλίνη</b>	26
<b>Resorcinol</b>	29
<b>Προπανάλη</b>	90

### 3.2.6 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) είναι ενδιάμεσες ενώσεις (οξικά, προπιονικά, βουτυρικά, γαλακτικά άλατα) και ενδιάμεσα προϊόντα της οξειογένεσης, με μια αλυσίδα άνθρακα από έξι ή λιγότερα άτομα. Αποτελούν έναν κρίσιμο παράγοντα που επηρεάζει τη σταθερότητα της αναερόβιας χώνευσης. Η αύξηση της συγκέντρωσής τους είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς, ιδιαίτερα για τα μεθανογόνα βακτήρια, ενώ η υπερσυσσώρευσή τους συνδέεται συχνά με δυσλειτουργίες στο σύστημα και συνοδεύεται από μείωση του pH. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση των VFAs δεν μπορεί να προταθεί ως αυτόνομη παράμετρος ελέγχου της διεργασίας, καθώς διαφορετικοί χωνευτές μπορεί να συμπεριφέρονται διαφορετικά ως προς την ίδια συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων, αφού η σύνθεση των πληθυσμών μικροοργανισμών διαφέρει ανάλογα τον χωνευτή[31].

### 3.2.7 Αμμωνία

Η αμμωνία (NH<sub>3</sub>) είναι μια σημαντική θρεπτική ουσία που λειτουργεί τόσο ως υπόστρωμα όσο και ως αναστολέας. Είναι βασικό συστατικό των ενώσεων που περιέχουν άζωτο, όπως οι πρωτεΐνες και τα αμινοξέα, που υπάρχουν στις πρώτες ύλες οργανικών αποβλήτων. Κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, η αμμωνία δημιουργείται από την υδρόλυση αζωτούχων ενώσεων, όπως οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα και η ουρία, κυρίως στην ιονισμένη της μορφή (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Ωστόσο, η πολύ υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας μέσα στο χωνευτή, ειδικότερα η ελεύθερη αμμωνία (στη μη ιονισμένη μορφή της) παρεμποδίζει τη διεργασία. Για αυτό το λόγο η συγκέντρωση της αμμωνίας πρέπει να διατηρείται κάτω από 80mg/l[31], [32].

### 3.2.8 Ανάδευση

Η ανάδευση του υποστρώματος μέσα στον βιοαντιδραστήρα αποτελεί καθοριστική παράμετρο της βιοδιεργασίας, καθώς εξασφαλίζει την ομοιογενή κατανομή των μικροοργανισμών και διευκολύνει τη θερμική μεταφορά. Έχει ιδιαίτερη σημασία για την αποτροπή της διαστρωμάτωσης και της συσσώρευσης αδρανών υλικών στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Ωστόσο, η ένταση της ανάδευσης πρέπει να ρυθμίζεται προσεκτικά, καθώς η υπερβολική πίεση μπορεί να βλάψει τα ευαίσθητα κύτταρα. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές ανάδευσης, όπως η μηχανική ανάδευση, η ανακυκλοφορία του περιεχομένου του αντιδραστήρα και η αξιοποίηση του παραγόμενου αερίου μέσω αντλιών.

Η ένταση και η διάρκεια της ανάδευσης ποικίλουν ανάλογα με τη φύση του υποστρώματος και επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση της διεργασίας. Ωστόσο, παραμένει ένα θέμα επιστημονικής συζήτησης. Έρευνες έχουν δείξει ότι σε πιλοτικούς βιοαντιδραστήρες χωρητικότητας 4,5 m<sup>3</sup> χωρίς ανάδευση παρατηρήθηκε μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου σε σύγκριση με συστήματα συνεχούς ανάδευσης. Αντίστοιχα, στη χώνευση κοπριάς βοοειδών, η συνεχής ανάδευση μείωσε την παραγωγή μεθανίου έως και 75%. Αντίθετα, σε χώνευση

αποβλήτων από ελαιουργεία, η συνεχής ανάδευση αύξησε την παραγωγή βιοαερίου. Παρά τις αντιφατικές παρατηρήσεις, η πλειοψηφία των ερευνών προκρίνει τη διακοπτόμενη, και όχι τη συνεχή, ανάδευση ως την πιο αποτελεσματική προσέγγιση για τους αναερόβιους χωνευτές[32].

### 3.3 Παράμετροι Λειτουργίας αναερόβιας χώνευσης

#### 3.3.1 Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (HRT, Hydraulic Retention Time)

Η σημαντικότερη παράμετρος για τη διαστασιολόγηση του χωνευτή είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, δηλαδή το μέσο χρονικό διάστημα κατά το οποίο διατηρείται το υπόστρωμα στη δεξαμενή του χωνευτή. Έχει άμεση σχέση με τον όγκο του αναερόβιου χωνευτή και τον όγκο που τροφοδοτείται στη μονάδα του χρόνου (Εξ.1 )

$$HRT = \frac{V_R}{Q} \quad (1)$$

Όπου:

HRT: ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (d)

$V_R$ : ο όγκος του χωνευτή ( $m^3$ )

$Q$ : ο όγκος του υποστρώματος που τροφοδοτείται στη μονάδα του χρόνου ( $m^3/d$ )

Το HRT πρέπει να είναι τέτοιο, ώστε να επιτρέπει στα αναερόβια βακτήρια να ολοκληρώσουν το μεταβολισμό τους και να πολλαπλασιαστούν. Ακόμα, το HRT πρέπει να ρυθμίζεται κατάλληλα, ώστε η παραγωγικότητα του βιοαερίου, η οποία μειώνεται όσο το HRT αυξάνεται, να είναι ικανοποιητική.

Με δεδομένη σταθερή σύσταση του διαθέσιμου αποβλήτου, ο ρυθμός παροχής οργανικού υλικού στον αντιδραστήρα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Μεγάλοι ρυθμοί παροχής μπορούν να επιφέρουν συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και αποτυχία του συστήματος επεξεργασίας. Αντίθετα, μικροί ρυθμοί παροχής οργανικού υλικού και επομένως μεγάλος υδραυλικός χρόνος παραμονής οδηγεί σε αύξηση του λειτουργικού κόστους του αντιδραστήρα. Πρακτικά, κατά τον σχεδιασμό συστημάτων αναερόβιας επεξεργασίας πραγματοποιείται συμβιβασμός μεταξύ απόδοσης και οικονομίας. Για παράδειγμα, αντιδραστήρες τύπου CSTR έχουν συνηθέστερο χρόνο παραμονής 21 ημέρες για μεσόφιλο αντιδραστήρα και 15 μέρες για θερμόφιλο[33].

#### 3.3.2 Ρυθμός Οργανικής Φόρτισης (Organic Loading Rate-OLR)

Ο Ρυθμός Οργανικής Φόρτισης (OLR – *Organic Loading Rate*) αποτελεί βασική παραμετρική μεταβλητή στον σχεδιασμό και τη λειτουργία συστημάτων αναερόβιας χώνευσης (AD). Εκφράζει την ποσότητα οργανικής ύλης που εισάγεται στον αντιδραστήρα ανά μονάδα όγκου και χρόνου, δηλαδή την ικανότητα του συστήματος να μεταβολίζει το διαθέσιμο υπόστρωμα προς παραγωγή βιοαερίου. Ο OLR λαμβάνει υπόψη τόσο τη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου (συνήθως μέσω της μέτρησης του COD ή των πτητικών στερεών – VS) όσο και τη ροή του υποστρώματος σε σχέση με τον διαθέσιμο όγκο επεξεργασίας.

Συνήθως εκφράζεται σε μονάδες όπως  $kg\ COD/m^3 \cdot \eta\acute{\mu}\epsilon\rho\alpha$  ή  $kg\ VS/m^3 \cdot \eta\acute{\mu}\epsilon\rho\alpha$  και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$OLR = \frac{S}{HRT * 1000} \quad (2)$$

Όπου:

- *OLR*: οργανικός ρυθμός φορτίου ( $\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ )
- *S*: συγκέντρωση COD ( $\text{mg/L}$ )
- *HRT*: χρόνος υδραυλικής παραμονής (ημέρες)

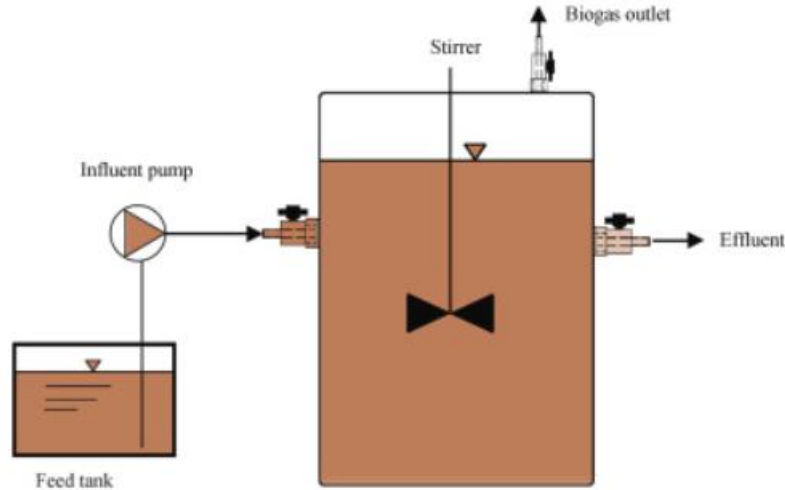
Τυπικές τιμές *OLR* για αντιδραστήρες ημι-συνεχούς αναερόβιας χώνευσης κυμαίνονται από 0,5 έως 2  $\text{kg VS/m}^3 \cdot \text{day}$  ή 1 έως 2  $\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ . Η διατήρηση του *OLR* εντός αυτών των ορίων είναι κρίσιμη για την αποφυγή υπερφόρτωσης του συστήματος, η οποία μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), πτώση του pH και εν τέλει αποσταθεροποίηση της διεργασίας[34].

### 3.4 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης

#### 3.4.1 Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor)

Οι αντιδραστήρες τύπου CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) αποτελούνται από ένα κλειστό, αεροστεγές δοχείο διαφόρων μεγεθών, το οποίο διαθέτει ειδικές βαλβίδες για την είσοδο των λυμάτων, την έξοδο του χωνευμένου υπολείμματος και την απομάκρυνση του παραγόμενου βιοαερίου. Η τροφοδοσία με λύματα πραγματοποιείται με χρήση περισταλτικής αντλίας, ενώ ταυτόχρονα απομακρύνεται αντίστοιχη ποσότητα χωνευμένου υλικού. Η ανάδευση είναι κρίσιμη και επιτυγχάνεται μέσω αναδευτήρα, ώστε να διασφαλίζεται η ομοιόμορφη κατανομή του περιεχομένου. Οι CSTR είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος αντιδραστήρα για την κατεργασία υγρών αποβλήτων και αγροτοβιομηχανικών απορριμμάτων με περιεκτικότητα σε ολικά στερεά άνω του 3%. Η διαδικασία θέρμανσης του αντιδραστήρα πραγματοποιείται παράλληλα με την ανάδευση[29].

Ο αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (CSTR) είναι ένας από τους πιο κοινούς τύπους αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαερίου, ιδιαίτερα για την επεξεργασία στερεών υποστρωμάτων. Το παραγόμενο βιοαέριο εξέρχεται από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα. Αποτελεί τον παλαιότερο (πρώτης γενιάς) αντιδραστήρα υψηλού ρυθμού αναερόβιας χώνευσης. Χαρακτηρίζεται για την αξιοπιστία του και χρησιμοποιείται ευρέως για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλά επίπεδα αιωρούμενων στερεών κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης (AD). Σε ένα σύστημα CSTR, οι μικροοργανισμοί αιωρούνται μέσα στο χωνευτήρα μέσω διακοπτόμενης ή συνεχούς ανάδευσης. Η πλήρης ανάδευση εξασφαλίζει καλή επαφή υποστρώματος-ιλύος με ελάχιστη αντίσταση στη μεταφορά μάζας, αλλά απαιτεί σημαντική κατανάλωση ενέργειας και είναι απαιτητική σε εργασία. Ένα από τα μειονεκτήματα αυτών των αντιδραστήρων είναι η απορρόφηση (washout) των μικροοργανισμών σε χαμηλούς χρόνους υδραυλικής παραμονής (HRT), κάτι που μπορεί να σχετίζεται με υψηλό οργανικό φορτίο (OLR). Όταν αυτοί οι αντιδραστήρες τροφοδοτούνται με μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης, συμβαίνει ταχεία οξίνιση, οδηγώντας σε παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων που αναστέλλουν τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης (AD). Ο αντιδραστήρας μπορεί να κατασκευαστεί και να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες διαστάσεις. Η θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα μπορεί να ρυθμίζεται αποτελεσματικά στο επιθυμητό επίπεδο μέσω ενός περιμετρικού μανδύα, εσωτερικών σωληνώσεων ή εξωτερικού εναλλάκτη θερμότητας[35].



Εικόνα 12: Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (CSTR)[35]

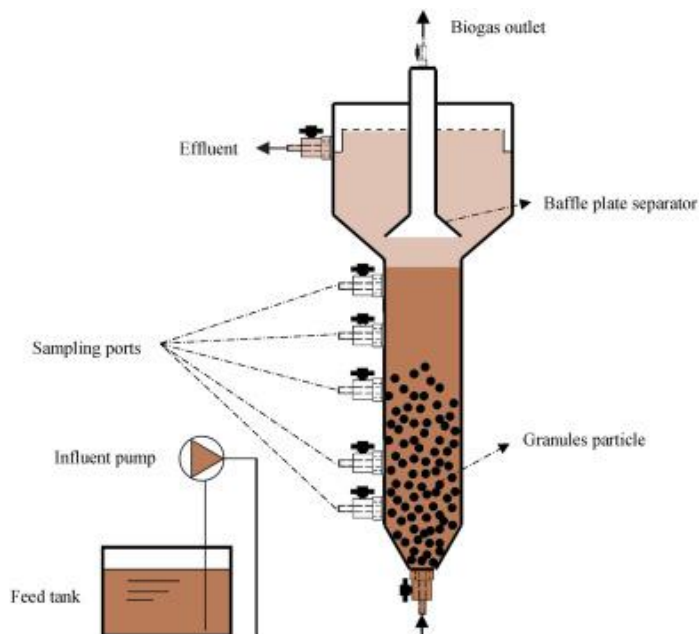
### 3.4.2 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR)

Ο αντιδραστήρας αναερόβιας λάσπης με ανοδική ροή (UASB) είναι μια απλή, διαδεδομένη και οικονομικά αποδοτική τεχνολογία επεξεργασίας λυμάτων. Ανήκει στην κατηγορία των ταχύρρυθμων συστημάτων και αποτελεί τη σημαντικότερη εξέλιξη της αναερόβιας χώνευσης, με περισσότερες από 1000 μονάδες αυτού του τύπου να λειτουργούν παγκοσμίως, ιδιαίτερα σε τροπικές περιοχές. Η βασική αρχή λειτουργίας του βασίζεται σε ένα συμπαγές στρώμα κοκκώδους ή κροκιδωτής λάσπης που βρίσκεται στη βάση του αντιδραστήρα και επιτρέπει την άμεση επαφή των λυμάτων με τη βιομάζα, η οποία επεξεργάζεται από αναερόβιους μικροοργανισμούς. Το αποτέλεσμα αυτής της αναερόβιας διεργασίας είναι η παραγωγή μεθανίου.

Ο αντιδραστήρας UASB χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση, καθώς απαιτεί μικρότερο όγκο και χώρο σε σύγκριση με άλλους τύπους αντιδραστήρων, επιτυγχάνει υψηλότερη ταχύτητα ροής και πιο αποδοτική παραγωγή βιοαερίου. Επιπλέον, μπορεί να επεξεργάζεται λύματα με υψηλό οργανικό φορτίο χωρίς την ανάγκη ανακύκλωσης του ρεύματος, ενώ χάρη στο σύστημα διανομής λυμάτων διατηρεί καλή επαφή ακόμη και σε χαμηλά φορτία. Η χρήση της κοκκώδους λάσπης επιτρέπει τη μείωση του χρόνου παραμονής και ενισχύει τη μεθανογένεση, ενώ η λειτουργία του αντιδραστήρα βασίζεται εξ ολοκλήρου στην ανοδική ροή, χωρίς την ανάγκη για εξωτερική ανάδευση. Μπορεί να λειτουργήσει τόσο σε μεσοφιλικές όσο και σε θερμοφιλικές συνθήκες, και κατασκευάζεται είτε σε οριζόντια είτε σε κατακόρυφη διάταξη.

Παρά τα πλεονεκτήματά του, η απόδοσή του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της λάσπης. Ο σχηματισμός κοκκίων δεν επιτυγχάνεται εξίσου εύκολα με όλα τα είδη αποβλήτων, καθώς ορισμένα υποστηρίζουν τη διαδικασία, ενώ άλλα όχι. Επίσης, η εκκίνηση του αντιδραστήρα απαιτεί αρκετό χρόνο και εξειδικευμένη διαχείριση, καθώς κατά την αρχική φάση είναι συχνή η έκπλυση της λάσπης. Για την αντιμετώπιση αυτών των περιορισμών έχουν αναπτυχθεί τροποποιημένες εκδοχές του αντιδραστήρα UASB. Σε μία εφαρμογή, η χρήση διεργασίας δύο σταδίων, που περιλαμβάνει οξυγόνωση και μεθανογένεση, οδήγησε σε μετατροπή του 44% του οργανικού υλικού από αστερίες σε μεθάνιο. Ο UASB μπορεί να μετατρέψει περισσότερο από το 50% του οργανικού φορτίου (COD) σε βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή του εντοπίζεται στην επεξεργασία αποβλήτων από ζαχαροκάλαμο, όπου θεωρείται κορυφαία τεχνολογία για την απορρύπανση της βινάσας. Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τη χρήση του UASB για την επεξεργασία αυτού του είδους αποβλήτων[35],[36],[37].



Εικόνα 13: Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (UASBR)

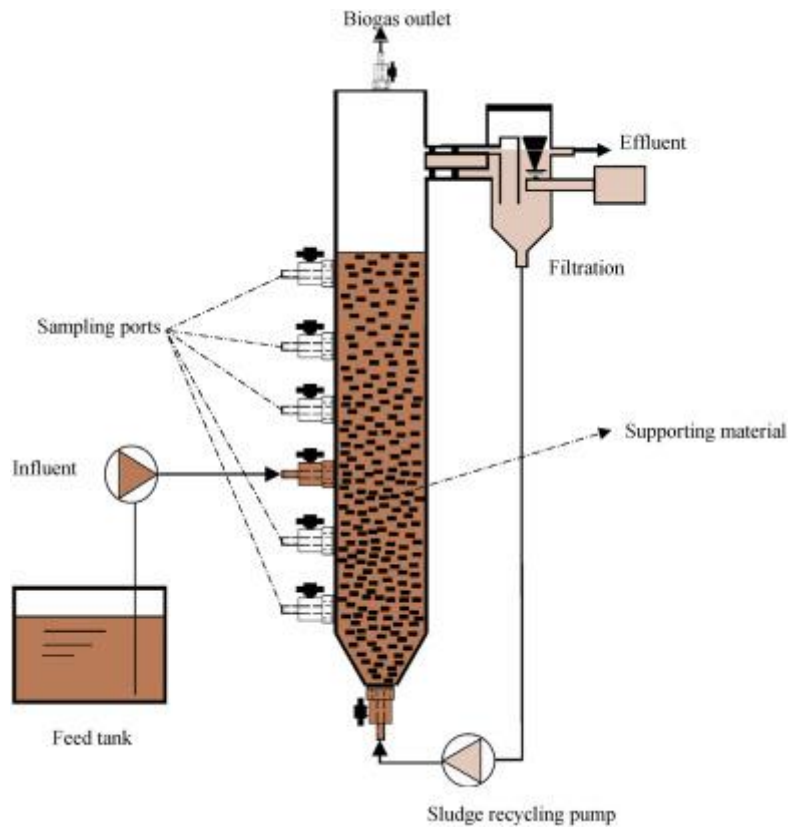
### 3.4.3 Αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (AFBR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (AFBR) είναι ένα σύστημα με μη σταθερό υλικό στήριξης στο οποίο προσκολλάται η βιομάζα. Το σύστημα έχει χρησιμοποιηθεί πρόσφατα για τη μείωση της οργανικής ύλης και των θεικών αλάτων από τα απόβλητα. Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη και είναι ένας από τους πιο χρήσιμους βιοαντιδραστήρες AD. Η υπάρχουσα βιομάζα στον αντιδραστήρα δεν ξεπλένεται λόγω της ακινητοποίησής της στα σωματίδια στήριξης. Τα υποστρώματα ανεβαίνουν λόγω της δύναμης έλξης και εξέρχονται από τον αντιδραστήρα και η ανάδευση πραγματοποιείται με την κυκλοφορία αερίου και υγρού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Σε αυτόν τον αντιδραστήρα, οι μικροβιακές κοινότητες που πραγματοποιούν την αναερόβια χώνευση των λυμάτων μετατρέπονται σε μικρά ρευστοποιημένα σωματίδια με αλλαγμένη πυκνότητα, μέγεθος, γεωμετρία και υδροδυναμική συμπεριφορά. Η βιομάζα αναπτύσσεται με τη μορφή διπλών στρωμάτων γύρω από αυτά τα μικρά αλλά βαριά σωματίδια και τα καλύπτει. Λόγω του μεγάλου βάρους των σωματιδίων, ο ρυθμός καθίζησης του αντιδραστήρα είναι πολύ υψηλός (περίπου 50 m/h), γεγονός που αυξάνει την ταχύτητα του υγρού (10–30 m/h). Αυτή η αυξημένη ταχύτητα έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση λυμάτων και την αύξηση της δραστηριότητας της ιλύος. Ακόμη, ο AFBR απαιτεί μικρό όγκο, ενώ ο πρώτος AFBR μεγάλης κλίμακας κατασκευάστηκε το 1984.

Ορυκτά υλικά, χαλίκι, άμμος, ενεργός άνθρακας, ανιονικές και κατιονικές ρητίνες ανταλλαγής και σωματίδια πολυστυρενίου χρησιμοποιούνται συνήθως σε ένα AFBR για να ενισχύσουν τη συνοχή των μικροοργανισμών και να αποτρέψουν την έκπλυση τους. Αυτά τα υποστηρικτικά υλικά έχουν ως αποτέλεσμα υψηλότερη ταχύτητα ροής των υλικών και τη δυνατότητα λειτουργίας σε OLR υψηλότερο από εκείνο που εφαρμόζεται στους αντιδραστήρες UASB.

Τα πιο διακριτικά χαρακτηριστικά αυτού του αντιδραστήρα περιλαμβάνουν υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς μάζας και θερμότητας, υψηλή απόδοση επεξεργασίας σε υψηλό OLR, ομοιόμορφη

κατανομή της υγρής φάσης και σταθερότητα. Άλλα πλεονεκτήματα αυτού του αντιδραστήρα είναι η μικρότερη ευαισθησία σε άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία και το pH, και η καλύτερη πέψη του υποστρώματος μαζί με την αναστολή του σχηματισμού κόκκων λόγω του υψηλότερου πορώδους του στρώματος. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, ο χρόνος παραμονής της ιλύος (SRT) είναι υψηλός[35].



Εικόνα 14: Αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (AFBR) [35]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αναερόβιος Αντιδραστήρας Μembrανών ( Anaerobic Membrane Bioreactor, AnMBR)

Τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογία των μεμβρανικών βιοαντιδραστήρων (MBR) έχει καθιερωθεί ως μια αξιόπιστη εναλλακτική επιλογή για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, με την εφαρμογή της να είναι διαδεδομένη σε πλήθος εγκαταστάσεων του κλάδου. Μια σημαντική εξέλιξη αυτής της τεχνολογίας υπήρξε η προσαρμογή της σε αναερόβιες συνθήκες, οδηγώντας στην ανάπτυξη των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων μεμβρανών (AnMBR). Οι AnMBR αποτελούν μια αναβαθμισμένη μορφή των παραδοσιακών αναερόβιων διαχωριστών, προσφέροντας βελτιωμένες επιδόσεις ως προς τον διαχωρισμό και την επεξεργασία οργανικών ρύπων[38]. Ο συνδυασμός μιας αναερόβιας διεργασίας επεξεργασίας με τεχνολογία διήθησης μέσω μεμβρανών, γνωστός ως αναερόβιος βιοαντιδραστήρας μεμβράνης (AnMBR), έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε διάφορες κλίμακες για τη διατήρηση των αναερόβιων μικροοργανισμών[39].

Η διαδικασία ξεκινά μέσα σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα, όπου τα εισερχόμενα λύματα υφίστανται βιολογική επεξεργασία: οι μικροοργανισμοί διασπών το οργανικό υλικό και παράγουν βιοαέριο. Στη συνέχεια, τα μερικώς επεξεργασμένα λύματα οδηγούνται στον αναερόβιο μεμβρανικό βιοαντιδραστήρα (AnMBR), όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός τους από τη λάσπη. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω διήθησης, καθώς το μείγμα διέρχεται από μεμβράνη με πόρους μικρότερους από το μέγεθος των μικροοργανισμών και των αιωρούμενων στερεών. Το καθαρό, υψηλής ποιότητας υγρό περνά μέσα από τη μεμβράνη και απομακρύνεται ως εκροή, ενώ τα στερεά και οι μικροοργανισμοί συγκρατούνται εντός του αντιδραστήρα.

Οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (AnMBRs) έχουν αποκτήσει αυξανόμενη δημοτικότητα στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, καθώς αποτελούν μια λιγότερο δαπανηρή εναλλακτική λύση σε σύγκριση με τις αερόβιες μεθόδους. Οι AnMBRs είναι αποτελεσματικοί στη μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και προάγουν τη μετατροπή της οργανικής ύλης σε χρήσιμη μορφή ενέργειας υπό τη μορφή βιοαερίου. Έχουν χαμηλή απαίτηση ενέργειας και χαμηλή έως μέτρια ευαισθησία στη θερμοκρασία. Ακόμη, παράγουν εκροή με χαμηλή περιεκτικότητα σε ιζήματα και θρεπτικά, απαλλαγμένη από παθογόνα, συγκεντρώνοντας όλα αυτά τα πλεονεκτήματα σε μικρό χώρο εγκατάστασης. Η κατακράτηση της βιομάζας μέσω της μεμβράνης ενισχύει την απόδοση των AnMBRs, ειδικά όταν επεξεργάζονται υποστρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις ανασταλτικών ή τοξικών ενώσεων.

Παρά την εντυπωσιακή πρόοδο που έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλές προκλήσεις για την ευρεία εφαρμογή της τεχνολογίας AnMBR, κυρίως όσον αφορά [40]:

- Την έμφραξη της μεμβράνης (fouling)
- Μείωση της διαπερατότητας στο εξαγόμενο τμήμα της μεμβράνης
- Μειωμένη αποδοτικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Το χαμηλό ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο
- Την υψηλή περιεκτικότητα του βιοαερίου σε διαλυμένο μεθάνιο
- Την ανεπαρκή απομάκρυνση αμμωνίας
- Τη χαμηλή ανάκτηση φωσφόρου

Παρά τις αβεβαιότητες σχετικά με το αν αυτή η προσέγγιση μπορεί να κυριαρχήσει στο μέλλον, είναι σχεδόν βέβαιο ότι το υβριδικό αυτό μοντέλο θα ενισχύσει την ανάπτυξη και ανταγωνιστικότητα των τεχνολογιών AnMBR σε πραγματικές εφαρμογές, συμβάλλοντας στην οικοδόμηση μιας βιώσιμης, ενεργειακά αυτόνομης και χαμηλών εκπομπών άνθρακα κοινωνίας [41].

Απαιτείται περαιτέρω έρευνα σε τομείς όπως[40]:

- Η μείωση του χρόνου υδραυλικής παραμονής (HRT),
- Η απομάκρυνση θρεπτικών και μικρορρυπαντών,
- Η ποσοτική αποτύπωση μαζικών και ενεργειακών/οικονομικών ισοζυγίων
- Η ανάκτηση διαλυμένου μεθανίου με υψηλή απόδοση.

## 4.1 Διατάξεις των AnMBR

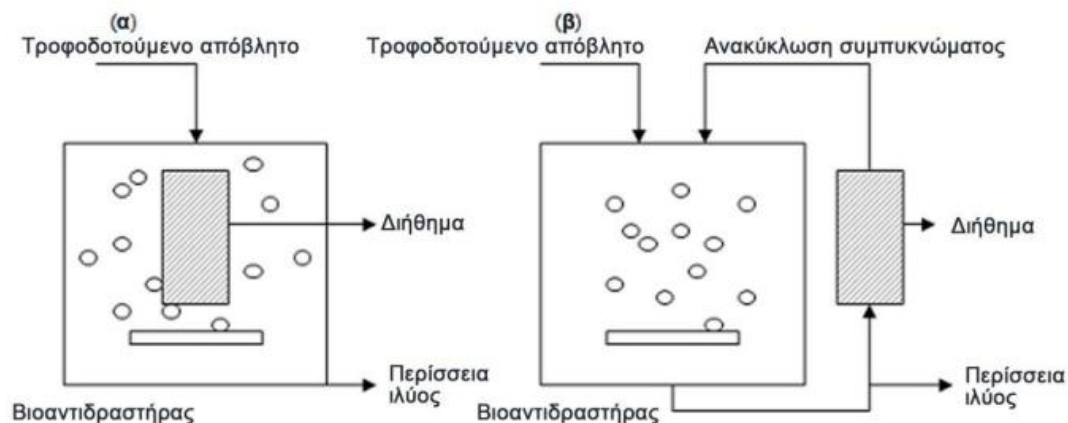
Οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών μπορούν να διαχωριστούν αναλόγως με την θέση των μεμβρανών σε εξωτερικούς MBR και σε εμβαπτισμένους MBR.

### 4.1.1 Εξωτερικοί και Εμβαπτισμένοι MBR

Στους εξωτερικούς MBR, οι μεμβράνες βρίσκονται εκτός του αντιδραστήρα, χωρίς να έρχονται σε άμεση επαφή με αυτόν. Το υγρό μεταφέρεται από τον βιοαντιδραστήρα στη μονάδα των μεμβρανών, όπου πραγματοποιείται η διήθηση, συνήθως υπό πίεση. Το καθαρό διήθημα απομακρύνεται από τη μονάδα, ενώ το συμπύκνωμα επιστρέφει πίσω στον βιοαντιδραστήρα. Αντίθετα, στους εμβαπτισμένους MBR, ο βιοαντιδραστήρας και οι μεμβράνες βρίσκονται στον ίδιο χώρο. Οι βιολογικές διεργασίες και η διήθηση συμβαίνουν ταυτόχρονα μέσα στο ίδιο δοχείο, γεγονός που επιτρέπει την άμεση απομάκρυνση του διηθήματος και προσφέρει χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση σε σύγκριση με τους εξωτερικούς MBR.

Ωστόσο, ένα βασικό μειονέκτημα των εμβαπτισμένων MBR είναι ότι ο καθαρισμός των μεμβρανών, σε περίπτωση ρύπανσης, είναι πιο πολύπλοκος και χρονοβόρος, καθώς απαιτείται η διακοπή λειτουργίας του αντιδραστήρα. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, έχει προστεθεί μία παραλλαγή στην κατηγορία των εμβαπτισμένων MBR, κατά την οποία οι μεμβράνες τοποθετούνται σε ξεχωριστό δοχείο από τον αντιδραστήρα.

Η πιο συνηθισμένη διάταξη MBR που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία αστικών αποβλήτων είναι το εμβαπτισμένο MBR. Η μονάδα των μεμβρανών τοποθετείται μέσα στον βιοαντιδραστήρα, με αποτέλεσμα η διήθηση να πραγματοποιείται στον ίδιο χώρο που πραγματοποιούνται και οι βιολογικές διεργασίες. Η περίσσεια ιλύος αφαιρείται κατευθείαν από την δεξαμενή, όπου είναι τοποθετημένες οι μεμβράνες[42].



Εικόνα 15: Βασικές διατάξεις MBR :α) εμβαπτιζόμενο και β) εξωτερικό MBR [42]

## 4.2 Μεμβράνες

### 4.2.1 Κατηγορίες Μεμβρανών

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στα συστήματα MBR διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες, ανάλογα με τη γεωμετρική τους μορφή: (1) επίπεδες μεμβράνες (flat sheet), (2)

μεμβράνες κοίλων ινών (hollow fiber), (3) σωληνοειδείς μεμβράνες (tubular) και (4) σπειροειδώς ελιγμένες μεμβράνες (spiral wound).

· *Επίπεδες Μεμβράνες*

Οι επίπεδες μεμβράνες αποτελούνται από δύο φύλλα μεμβρανών, τα οποία συγκολλούνται μεταξύ τους με τη βοήθεια πλαισίου. Παρότι παρουσιάζουν υψηλό κόστος παραγωγής, δεν επιτρέπουν τον αυτοματοποιημένο καθαρισμό με αντίστροφη ροή (backwashing). Έτσι, ο καθαρισμός τους πραγματοποιείται κυρίως μετά από παροδική διακοπή της λειτουργίας. Οι κύριες εφαρμογές τους εντοπίζονται κυρίως στην υπερδιήθηση και, σε μικρότερο βαθμό, στην αντίστροφη ώσμωση.



*Εικόνα 16: Επίπεδες Μεμβράνες (Flat Sheet)*

· *Μεμβράνες Κοίλων Ινών*

Οι μεμβράνες κοίλων ινών είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων. Χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος και από την ικανότητα αυτοκαθαρισμού μέσω αντιστροφής της ροής (backwashing), γεγονός που βοηθά στην αποφυγή εμφράξεων. Από μηχανική άποψη, οι ίνες παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στην εξωτερική πίεση, γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για εφαρμογές σε διεργασίες με σχετικά υψηλές πιέσεις. Οι μεμβράνες κοίλων ινών χρησιμοποιούνται στη μικροδιήθηση, στην υπερδιήθηση, καθώς και στην αντίστροφη ώσμωση.



*Εικόνα 17: Μεμβράνες κοίλων ινών (hollow fiber membrane)*

- *Σωληνοειδείς Μεμβράνες*

Οι σωληνοειδείς μεμβράνες βρίσκονται στο εσωτερικό σωλήνων και έχουν συνήθως διάμετρο από 5 έως 15 mm. Η σημαντικά μεγαλύτερη διάμετρός τους, σε σύγκριση με τις μεμβράνες κοίλων ινών, μειώνει σημαντικά την πιθανότητα φραγής (clogging). Σε περιπτώσεις εμφράξεων (fouling), οι σωληνοειδείς μεμβράνες μπορούν να καθαριστούν μέσω αύξησης της εφαπτομενικής ταχύτητας ροής (crossflow velocity), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις είναι τεχνικά εφικτός και ο καθαρισμός με αντιστροφή της ροής (backwashing). Παρόλα αυτά, το κόστος παραγωγής τους είναι το υψηλότερο από όλες τις κατηγορίες μεμβρανών, ενώ διαθέτουν μικρότερη ειδική επιφάνεια ανά κυβικό μέτρο εγκατάστασης. Επιπλέον, η αντικατάστασή τους θεωρείται σχετικά περίπλοκη και χρονοβόρα. Οι σωληνοειδείς μεμβράνες χρησιμοποιούνται κυρίως στη νανοδιήθηση, την υπερδιήθηση και τη μικροδιήθηση.



*Εικόνα 18: Σωληνοειδής μεμβράνη (tubular membrane)*

- *Σπειροειδείς Μεμβράνες*

Οι σπειροειδώς ελιγμένες μεμβράνες χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία νερού, καθώς διαθέτουν μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο, γεγονός που τις καθιστά ιδιαίτερα αποδοτικές. Διακρίνονται για το σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής τους, όμως η χρήση τους περιορίζεται σε καθαρά υγρά ρεύματα με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε αιωρούμενα σωματίδια, λόγω του γεγονότος ότι ο καθαρισμός τους αποτελεί σημαντική πρόκληση για αυτή την κατηγορία μεμβρανών [43].



*Εικόνα 19: Σπειροειδείς μεμβράνες (Spiral wound membranes)*

#### *4.2.2 Υλικά και Χαρακτηριστικά Μεμβρανών*

Για την κατασκευή των μεμβρανών μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ανόργανα είτε οργανικά υλικά. Τα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιούνται στις σύγχρονες μεμβράνες βασίζονται σε μέταλλα ή κεραμικά, ενώ τα οργανικά περιλαμβάνουν κυτταρίνη ή τροποποιημένα πολυμερή. Στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, οι μεμβράνες κατασκευάζονται κυρίως από πολυμερή, λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής τους. Κάποια από τα

πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι η οξική κυτταρίνη (CA), το πολυαμίδιο (PA), η πολυσουλφόνη (PSU), το πολυβινυλιδενοφθορίδιο (PVDF), η πολυαιθεροσουλφόνη (PES), το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο (PP), το φθορίδιο του πολυβινυλίου και το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Ωστόσο, οι πολυμερικές μεμβράνες παρουσιάζουν χαμηλότερη διαπερατότητα και μειωμένη σταθερότητα κατά τον χημικό καθαρισμό σε σύγκριση με τις μεταλλικές και κεραμικές μεμβράνες.

Ακολουθεί πίνακας με τα χαρακτηριστικά των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων υλικών στη βιομηχανία μεμβρανών.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων οργανικών υλικών [44]

Υλικό μεμβράνης	Χαρακτηριστικά
<b>Πολυσουλφόνες (PSU)/ Πολυαιθερικές σουλφόνες (PES)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Μετρίως υδρόφοβα υλικά που ενδέχεται όμως να είναι επιρρεπή σε μεγάλο βαθμό έμφραξης.</li> <li>· Πολύ σταθερά και εμφανίζουν εξαιρετική χημική και βιολογική ανθεκτικότητα.</li> <li>· Αντέχουν σε συγκεντρώσεις ελεύθερου χλωρίου έως και 200 mg/L για σύντομους χρόνους επαφής,</li> <li>· Τιμές pH : 1 - 13 και θερμοκρασίες έως 75°C.</li> </ul> <p>Ως εκ τούτου, οι συνθήκες καθαρισμού και απολύμανσής τους μπορεί να είναι αρκούντως επιθετικές, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αποικοδόμησης.</p>
<b>Πολυβινυλιδενοφθορίδιο (PVDF)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Μετρίως υδρόφοβο</li> <li>· Εμφανίζει εξαιρετική διάρκεια ζωής</li> <li>· Χημική σταθερότητα</li> <li>· Βιολογική ανθεκτικότητα</li> <li>· Αντέχει σε συνεχή έκθεση σε οποιαδήποτε συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου</li> <li>· Τιμές pH: 2 - 10 και θερμοκρασίες έως 75°C.</li> </ul> <p>Ως εκ τούτου, οι συνθήκες καθαρισμού και απολύμανσής του μπορεί να είναι επιθετικές, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αποικοδόμησης.</p>
<b>Πολυπροπυλένιο (PP)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Το πλέον υδρόφοβο από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά στη βιομηχανία μεμβρανών.</li> <li>· Έχει μεγάλη διάρκεια ζωής</li> <li>· Χημικά και βιολογικά σταθερό</li> <li>· Αντέχει σε μετρίως υψηλές θερμοκρασίες</li> <li>· Τιμές pH : 1 – 13</li> </ul> <p>Επομένως, επιτρέπει την εφαρμογή επιθετικών συνθηκών καθαρισμού. Δυστυχώς, το πολυπροπυλένιο δεν είναι ανθεκτικό στο χλώριο, γεγονός που περιορίζει τη δυνατότητα ελέγχου της βιολογικής ανάπτυξης στη μεμβράνη.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Το πλέον υδρόφιλο από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά στη βιομηχανία μεμβρανών,</li> </ul>

<p><b>Οξική κυτταρίνη (CA)</b></p>	<p>γεγονός που περιορίζει την έμφραξη και βοηθάει στη διατήρηση υψηλών τιμών ροής διηθήματος.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Εύχρηστο</li> <li>· Χαμηλό κόστος</li> <li>· Διατίθεται σε μεγάλη ποικιλία μεγέθους πόρων</li> <li>· Μη ανθεκτικές σε συνθήκες pH κάτω από 4 ή πάνω από 8.5, σε θερμοκρασίες άνω των 30°C και σε επιθετικά χημικά.</li> </ul> <p>Ως εκ τούτου, η οξική κυτταρίνη δε δύναται να καθαριστεί το ίδιο αποτελεσματικά όπως άλλα υλικά.</p>
------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Οι κεραμικές μεμβράνες είναι κατάλληλες για εφαρμογές με υψηλές θερμοκρασίες ή αυξημένες συγκεντρώσεις χημικών ουσιών, καθώς παρουσιάζουν εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα, υψηλή αντοχή στη διάβρωση και την τριβή, αλλά και ευκολία στον καθαρισμό σε σχέση με τις πολυμερικές. Από την άλλη, οι μεταλλικές μεμβράνες, παρότι εμφανίζουν υψηλές υδραυλικές αποδόσεις, εύκολη ανάκτηση της διαπερατότητας μετά από ρύπανση και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και οξείδωση, χρησιμοποιούνται περιορισμένα λόγω του υψηλού κόστους τους και εφαρμόζονται κυρίως σε ειδικές διεργασίες.

Η χρήση της μεμβράνης σε έναν βιοαντιδραστήρα μεμβρανών έχει ως κύριο σκοπό τον διαχωρισμό της υγρής φάσης από τα αιωρούμενα στερεά (ενεργή ιλύς). Για αυτό, η μεμβράνη μπορεί να χαρακτηριστεί ως το βασικό υλικό για την επίτευξη διαχωρισμού, με τον βαθμό επιλεκτικότητας να ρυθμίζεται μέσω του μεγέθους των πόρων της. Είναι επομένως σημαντικό μια μεμβράνη να διαθέτει κατάλληλο πορώδες, ώστε να εξασφαλίζει τον επιθυμητό διαχωρισμό, διατηρώντας ταυτόχρονα σχετικά υψηλή διαπερατότητα (permeance).

Επιπλέον, η μεμβράνη πρέπει να παρουσιάζει μεγάλη χημική και θερμική σταθερότητα, ώστε να μπορεί να υποβληθεί σε χημικό καθαρισμό σε περίπτωση ρύπανσης. Τέλος, καθοριστικό κριτήριο επιλογής αποτελεί και η σχέση κόστους-απόδοσης της μεμβράνης.

Τα κύρια χαρακτηριστικά μιας μεμβράνης παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω[45]:

- Κατάλληλο πορώδες
- Μηχανική αντοχή
- Υδροφιλικότητα
- Χαμηλή τάση ρύπανσης
- Υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα
- Καλή σχέση κόστους-αποδοτικότητας μεμβράνης
- Κατάλληλη εσωτερική συμμετρία

Η εσωτερική συμμετρία των μεμβρανών, δηλαδή το επίπεδο ομοιομορφίας στη δομή τους, επηρεάζει σημαντικά την απόδοσή τους. Ανάλογα με τη συμμετρία αυτή, οι μεμβράνες διακρίνονται σε συμμετρικές, ασύμμετρες και σύνθετες. Οι συμμετρικές μεμβράνες κατασκευάζονται από ένα μόνο υλικό και διαθέτουν ομοιόμορφη πυκνότητα σε όλη τη διατομή τους. Αντίθετα, οι ασύμμετρες μεμβράνες παρουσιάζουν διαβαθμισμένη δομή, με την πυκνότητα του πορώδους υλικού να μειώνεται σταδιακά από την πλευρά της τροφοδοσίας προς την έξοδο του διηθήματος. Οι σύνθετες μεμβράνες έχουν παρόμοια κατασκευή με τις ασύμμετρες, με τη διαφορά ότι το επιφανειακό φιλμ και το πορώδες υπόστρωμα είναι κατασκευασμένα από διαφορετικά υλικά[45].

#### 4.2.3 Έμφραξη μεμβρανών (Membrane Fouling)

Γενικά, ο όρος ρύπανση της μεμβράνης (membrane fouling) αναφέρεται σε μη αποδεκτές εναποθέσεις στους πόρους και/ή στις επιφάνειες της μεμβράνης. Ο μηχανισμός σχηματισμού του fouling σχετίζεται με τη διαδικασία μεταφοράς μάζας, κατά την οποία το συμπύκνωμα συσσωρεύεται, προσροφάται, προσκολλάται ή εισχωρεί στην επιφάνεια ή στους πόρους της μεμβράνης και σταδιακά σχηματίζει ένα φίλτρο-κέικ ή ένα στρώμα γέλης στην επιφάνεια ή εντός των πόρων.

Οι κύριες αιτίες του fouling είναι:

- Σωματίδια που συσσωρεύονται φυσικά και σχηματίζουν στρώμα φίλτρου, φράζοντας τα κανάλια.
- Οργανικές ενώσεις που προσροφώνται κυρίως στην επιφάνεια της μεμβράνης.
- Ανόργανες ουσίες ενώσεις (που δημιουργούνται από μεταβολές pH, οξείδωση κ.ά.) προσκολλώνται στην επιφάνεια ή εισχωρούν στους πόρους της μεμβράνης
- Μικροοργανισμοί (όπως βακτήρια, μικροκυστίδες κ.ά.) που προσκολλώνται στη μεμβράνη και προκαλούν βιολογική ρύπανση.

Επιπλέον, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη ρύπανση της μεμβράνης περιλαμβάνουν:

- Παραμέτρους του υγρού (pH, κατάσταση ρύπων, συγκέντρωση κατιόντων κ.ά.),
- Ροή διηθήματος (permeate flux),
- Εγγενή χαρακτηριστικά της μεμβράνης (υδροφιλικότητα, τραχύτητα, μηχανική αντοχή, επιφανειακό φορτίο),
- Συνθήκες λειτουργίας, όπως η ταχύτητα ροής.

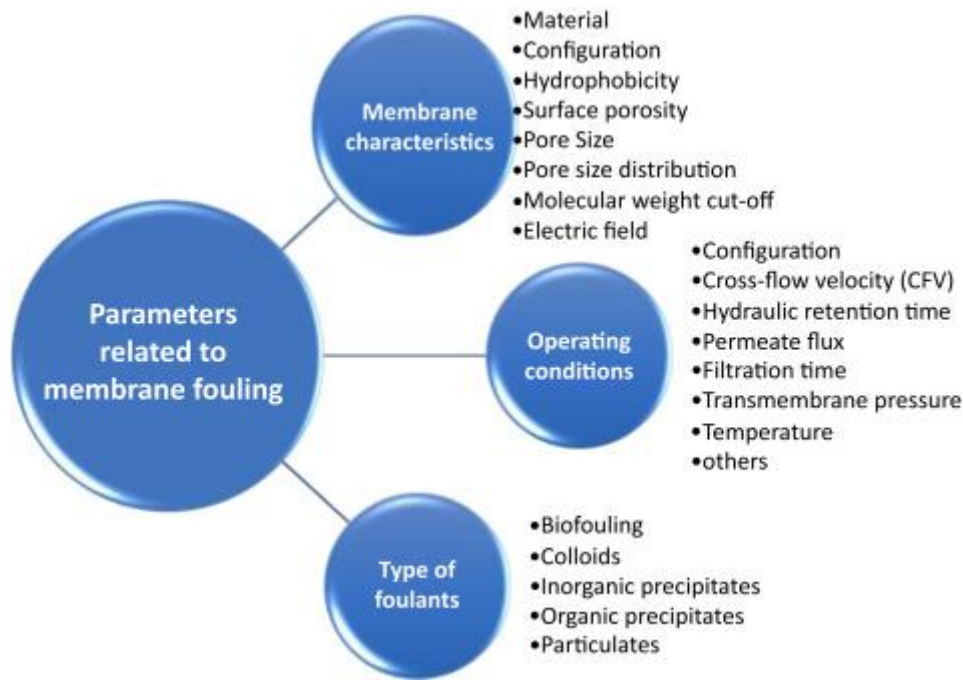
Η ρύπανση της μεμβράνης μπορεί να περιγραφεί ως η συσσώρευση υλικών (ρυπαντών) στην επιφάνεια ή στους πόρους της μεμβράνης, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας (permeate flux) της μεμβράνης. Συνήθως, η ρύπανση διακρίνεται σε:

- Εξωτερική fouling, όπου οι ρυπαντές εναποτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης,
- Εσωτερική fouling, όπου σωματίδια ή μακρομόρια προσροφώνται ή συσσωρεύονται στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης[46].

Η ρύπανση των μεμβρανών αποτελεί μια σημαντική και αναπόφευκτη πρόκληση σε όλες τις τεχνολογίες μεμβρανών. Η μείωση του fouling οδηγεί σε υψηλότερη παραγωγικότητα νερού, λιγότερες ανάγκες καθαρισμού, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής της μεμβράνης και χαμηλότερο λειτουργικό και κεφαλαιουχικό κόστος.

Οι βασικοί παράγοντες που συμβάλλουν στη ρύπανση της μεμβράνης μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες [47]:

1. Συνθήκες λειτουργίας (π.χ. πίεση, ροή, θερμοκρασία),
2. Χαρακτηριστικά της μεμβράνης (π.χ. υλικό, τραχύτητα, υδροφιλικότητα),
3. Ιδιότητες των ρυπαντών (π.χ. μέγεθος σωματιδίων, διαλυτότητα, οργανικό ή ανόργανο φορτίο)



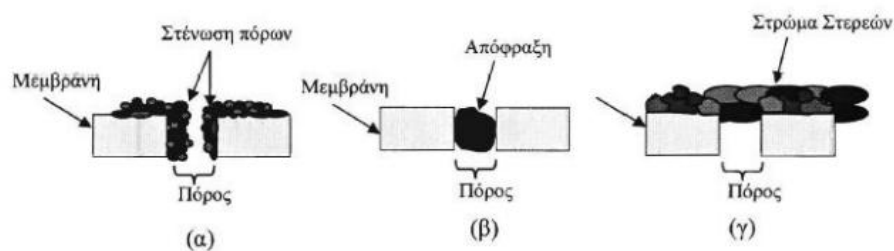
Εικόνα 20: Οι σημαντικότεροι παράγοντες που συμβάλλουν στην έμφραξη της μεμβράνης[47]

#### 4.2.4 Είδη και Μηχανισμοί έμφραξης

Η έμφραξη που παρατηρείται στις μεμβράνες των συστημάτων MBR μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με δύο βασικά κριτήρια: (α) τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό της μεμβράνης, και (β) το είδος των σωματιδίων που την προκαλούν, καθώς και την αντιστρεψιμότητα ή μη του φαινομένου.

Οι μηχανισμοί έμφραξης στα MBR είναι πολύπλοκοι, γεγονός που αποδίδεται στην ετερογενή σύσταση της ενεργού ιλύος αλλά και στις σύνθετες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια μεταξύ της μεμβράνης και της ιλύος. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3, τρεις είναι οι βασικοί μηχανισμοί που ευθύνονται για την αύξηση της αντίστασης της μεμβράνης στη ροή διήθησης του υγρού:

- Η στένωση των πόρων της μεμβράνης (pore narrowing), η οποία προκαλείται από την προσρόφηση διαλυτών και μικροκολλοειδών σωματιδίων στο εσωτερικό των πόρων
- Η απόφραξη των πόρων (pore plugging), που συμβαίνει λόγω της επικάλυψης σωματιδίων μεγέθους παρόμοιου με αυτό των πόρων
- Η δημιουργία ενός στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης.[48]



Εικόνα 21: Μηχανισμοί έμφραξης των μεμβρανών: (α) στένωση των πόρων (β) απόφραξη των

Ανάλογα με το είδος των επικαθίσεων η έμφραξη διακρίνεται σε βιολογική, οργανική και ανόργανη έμφραξη.

Η οργανική έμφραξη προκαλείται από την προσρόφηση οργανικών πολυμερών, κυρίως πρωτεϊνών και υδατανθράκων, τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό της μεμβράνης[49].

Από την άλλη πλευρά, η βιολογική έμφραξη προκύπτει από την προσκόλληση, την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό μικροοργανισμών ή βιοκροκίδων στην επιφάνεια της μεμβράνης, γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία στρώματος στερεών μέσω της προσκόλλησης και έκκρισης εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών. Οι μικροβιακές κοινότητες που αναπτύσσονται στην επιφάνεια της μεμβράνης μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από εκείνες που βρίσκονται στην αιωρούμενη βιομάζα, καθώς οι συνθήκες στην περιοχή της μεμβράνης είναι διαφορετικές [50]. Η μελέτη της οργανικής και, κυρίως, της βιολογικής έμφραξης – η οποία στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται με τον όρο «biofouling» – παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στα συστήματα MBR, καθώς αυτά τα είδη έμφραξης συμβάλλουν σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό στην επιδείνωση της απόδοσης των μεμβρανών σε σύγκριση με άλλες μορφές έμφραξης. Η ανάπτυξη στρώματος βιοφίλμ ευνοείται ιδιαίτερα στα συστήματα MBR, λόγω της παρουσίας θρεπτικών συστατικών και οξυγόνου[51].

Η ανόργανη έμφραξη προκαλείται κυρίως από την κατακρήμνιση ουσιών όπως ανθρακικά άλατα ασβεστίου, μαγνησίου και σιδήρου, όταν οι συγκεντρώσεις τους στη διεπιφάνεια μεμβράνης-υγρού υπερβαίνουν το σημείο κορεσμού, λόγω του φαινομένου της πόλωσης συγκέντρωσης. Παράλληλα, μπορεί να συμβεί και μέσω βιολογικής κατακρήμνισης, όταν μέταλλα των αποβλήτων σχηματίζουν σύμπλοκα με αρνητικά φορτισμένες οργανικές ενώσεις των βιοκροκίδων, ενισχύοντας έτσι την εναπόθεση υλικών στους πόρους και την επιφάνεια της μεμβράνης. Ωστόσο, η ανόργανη έμφραξη δεν αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό στα MBR, καθώς οι συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων στα εισερχόμενα λύματα είναι συνήθως χαμηλές[52].

#### *4.2.5 Μέθοδοι καθαρισμού μεμβρανών*

Η διαδικασία καθαρισμού είναι ένα καθοριστικό βήμα για την αναγέννηση των μεμβρανών, καθώς τις επαναφέρει σε ενεργή κατάσταση κατάλληλη για χρήση. Ο καθαρισμός πρέπει να εφαρμόζεται όταν παρατηρείται μείωση της διαμεμβρανικής ροής (flux) και ταυτόχρονη απότομη αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης. Η διαδικασία καθαρισμού πραγματοποιείται συνήθως με τρεις τρόπους: φυσικό, χημικό ή συνδυασμό των δύο. Μέσω τεχνικών όπως η αντίστροφη ροή (backwashing), η φάση χαλάρωσης (relaxation), η υδραυλική έκπλυση (hydraulic scouring) και οι χημικές αντιδράσεις, απομακρύνονται οι ρυπαντές (όπως μικροβιακές συσσωματώσεις) από την επιφάνεια της μεμβράνης.

#### *Φυσικός Καθαρισμός*

Στα συστήματα MBR, οι φυσικές τεχνικές καθαρισμού χρησιμοποιούνται για την ουσιαστική αποκατάσταση της διαπερατότητας της μεμβράνης. Περιλαμβάνουν κυρίως δύο βασικές διαδικασίες:

- Περιοδική αποσυμπίεση των μεμβρανών (relaxation), κατά την οποία διακόπτεται προσωρινά η διήθηση
- Με αντίστροφη ροή διήθηματος (backwashing), κατά την οποία το διήθημα διοχετεύεται αντίστροφα μέσω της μεμβράνης προς το κανάλι τροφοδοσίας με σκοπό την απομάκρυνση των συσσωρευμένων σωματιδίων από την επιφάνειά της.

Οι μέθοδοι relaxation και backwashing έχουν καθιερωθεί ως βασικές λειτουργικές πρακτικές στους βιοαντιδραστήρες μεμβρανών για την αντιμετώπιση της έμφραξης.

Η αντίστροφη πλύση (backwashing) αποτελεί βασική φυσική μέθοδο καθαρισμού των μεμβρανών στα MBR και εφαρμόζεται για την απομάκρυνση αναστρέψιμης έμφραξης και την ανάκτηση της διαπερατότητας. Η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται από τη συχνότητα, τη διάρκεια και τη σχέση τους με τον κύκλο φιλτραρίσματος. Έχει αποδειχθεί ότι λιγότερες αλλά μεγαλύτερης διάρκειας αντίστροφες πλύσεις (π.χ. 600 δευτερόλεπτα φιλτραρίσματος / 45 δευτερόλεπτα backwash) είναι πιο αποδοτικές από συχνότερες αλλά σύντομες.

Η αποσυμπίεση της μεμβράνης (relaxation) είναι διακοπή της φιλτραρίσματος κατά διαστήματα, όπου η μεμβράνη εκτίθεται σε καθαριστική δράση μέσω της διάχυσης ρυπαντών προς τα πίσω (απομάκρυνση μη μόνιμα προσκολλημένων ουσιών), ειδικά όταν συνοδεύεται από αερισμό. Αυτή η μέθοδος αυξάνει σημαντικά την παραγωγικότητα, επιτρέποντας μεγαλύτερο χρόνο λειτουργίας πριν χρειαστεί χημικός καθαρισμός, αν και ενδέχεται να μην είναι οικονομικά βιώσιμη σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις.

Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι ο συνδυασμός relaxation και backwashing μπορεί να μειώσει την ανάγκη για χημικό καθαρισμό και να παρατείνει τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης.

### *Χημικός Καθαρισμός*

Όπως είναι αναμενόμενο, η αποτελεσματικότητα των φυσικών μεθόδων καθαρισμού, όπως η αντίστροφη πλύση (backwashing) και η χαλάρωση της μεμβράνης (relaxation), μειώνεται με τον χρόνο λειτουργίας, καθώς συσσωρεύονται μη αντιστρεπτές ρυπάνσεις στην επιφάνεια της μεμβράνης. Για τον λόγο αυτό, έχουν προταθεί διάφορες χημικές μέθοδοι καθαρισμού, οι οποίες περιλαμβάνουν:

- Ενισχυμένη χημική πλύση (κάθε μέρα), συνήθως σε συνδυασμό με την αντίστροφη πλύση.
- Καθαρισμό συντήρησης με υψηλότερη συγκέντρωση χημικού παράγοντα (εβδομαδιαία).
- Εντατικό ή αποκαταστατικό καθαρισμό (1–2 φορές τον χρόνο), όταν η διαπερατότητα της μεμβράνης δεν είναι πλέον επαρκής. Αυτή η διαδικασία στοχεύει στην απομάκρυνση μη αναστρέψιμης έμφραξης.

Ο καθαρισμός συντήρησης στοχεύει στη διατήρηση της διαπερατότητας και στη μείωση της συχνότητας εντατικών καθαρισμών. Ο χημικός καθαρισμός είναι απαραίτητος για την αντιμετώπιση ρυπάνσεων όπως η ανόργανη επικάλυψη (scaling), η οργανική ρύπανση και η βιολογική έμφραξη (biofouling), οι οποίες δεν αφαιρούνται με φυσικά μέσα. Συνήθως εφαρμόζεται όταν το φιλτράρισμα καθίσταται μη βιώσιμο λόγω υψηλής διαμεμβρανικής πίεσης (TMP).

Οι μεγάλες εταιρείες κατασκευής MBR συστημάτων (Kubota, Memcor, Mitsubishi, Zenon) χρησιμοποιούν διαφορετικές χημικές συνταγές καθαρισμού, οι οποίες ποικίλουν ως προς τη συγκέντρωση και τη μέθοδο εφαρμογής. Για την απομάκρυνση οργανικών και βιολογικών ρυπαντών, το υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl) σε συγκεντρώσεις 0,1–0,5% και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) είναι οι πιο συνηθισμένοι οξειδωτικοί παράγοντες. Αυτά επιτυγχάνουν οξείδωση και απολύμανση, υδρολύοντας οργανικά μόρια και αποδομώντας βιοφίλμ και σωματίδια προσκολλημένα στις μεμβράνες. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση υψηλών ποσοτήτων NaOCl μπορεί να προκαλέσει αναστολή της βιολογικής αποδόμησης οργανικών ενώσεων και λύση των μικροβιακών κυττάρων, επηρεάζοντας αρνητικά τη μικροβιακή κοινότητα του MBR[53].

Συνοπτικά, ο φυσικός καθαρισμός αφαιρεί κυρίως το επιφανειακό στρώμα στερεών και χονδροειδών ρυπαντών, ενώ ο χημικός καθαρισμός απαιτείται για βαθύτερη απορρύπανση

(π.χ. βιολογικοί θύλακες και μικροκολλοειδή). Παρ' όλα αυτά, η κατανάλωση ενέργειας για τον φυσικό καθαρισμό αποτελεί παράγοντα που πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη.

## B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Πειραματική Διάταξη

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από δύο σκέλη πειραματικών διαδικασιών. Το πρώτο κομμάτι περιλαμβάνει το μεμονωμένο σύστημα μεμβράνης, που στήθηκε στον χώρο του εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ώστε να ελεγχθούν συγκεκριμένοι τύποι μεμβράνης, με διάφορους τρόπους λειτουργίας τους, με τελικό σκοπό την επιλογή του καταλληλότερου. Το δεύτερο σκέλος αφορά την εγκαταστημένη διάταξη στην Ημιβιομηχανική Μονάδα της σχολής του αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών (Anaerobic Membrane reactor, AnMBR).

Ο στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η επιλογή του αποδοτικότερου είδους μεμβράνης, που συμπίπτει με αυξημένη ροή εξόδου και η εφαρμογή της μεμβράνης σε αναερόβιο αντιδραστήρα μεμβρανών, αξιοποιώντας αστικά απόβλητα για παραγωγή βιοαερίου σε ελάχιστο χρόνο παραμονής HRT.

#### 5.1 Σύστημα μεμβρανών

##### 5.1.1 Εξαρτήματα του συστήματος μεμβράνης

1. Περισταλτικές αντλίες (δύο) της εταιρίας SANI Membranes, μία για την εισροή της ιλύος στο κάτω μέρος της μεμβράνης και μία για την εκροή της λάσπης από το πάνω μέρος της[54].



2. Μονάδα μεμβράνης (Lab35 Cartridge). Η μονάδα μεμβράνης μέσα στην οποία τοποθετείται και εφαρμόζεται η μεμβράνη περιέχει τρεις οπές: μία στο κάτω μπροστινό μέρος για την είσοδο της ιλύος, μία στο πάνω μπροστινό μέρος για την έξοδό του και μία στο πάνω πίσω μέρος για το ρεύμα εξόδου-permeate[54].



3. Pneumatic Drive: Τοποθετείται σε ένα στήριγμα από ανοξείδωτο χάλυβα, το οποίο συνδέεται με φύλλα ελατηρίων. Σε αυτό τοποθετείται η μεμβράνη, ώστε να δονείται, με στόχο την αποφυγή της έμφραξης των μεμβρανών[54].



4. Μανόμετρο: Στη διάταξη τοποθετείται μανόμετρο, ώστε να ελέγχεται η πίεση του συστήματος.
5. Ογκομετρικός Κύλινδρος: Στον ογκομετρικό κύλινδρο καταλήγει η ροή εξόδου της μεμβράνης (permeate), ώστε να υπολογιστεί ο όγκος του.
6. Μαγνητικός αναδευτήρας: Με στόχο την ανάδευση της λάσπης προκαλεί περιστροφή της μπάρας ανάδευσης (μαγνητάκι) που έχει τοποθετηθεί στο ποτήρι ζέσεως στο οποίο βρίσκεται το υγρό.

Παρατίθενται η Εικόνα 22 που απεικονίζει την πειραματική διάταξη σε εργαστηριακή κλίμακα, τύπου Batch, που πραγματοποιήθηκε για τις διάφορες μεμβράνες, με στόχο την ανάδειξη της καταλληλότερης.



Εικόνα 22: Πειραματική Διάταξη τύπου Batch συστήματος μεμβρανών

- 1) Ποτήρι ζέσεως που περιέχει τη λάσπη
- 2) Μαγνητικός αναδευτήρας
- 3) Αντλίες (εισόδου, εξόδου)
- 4) Μονάδα μεμβράνης τοποθετημένη στο Pneumatic Drive
- 5) Μανόμετρο
- 6) Ογκομετρικός κύλινδρος

## 5.2 Σύστημα αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών (AnMBR)

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την αξιοποίηση αστικών αποβλήτων με στόχο την παραγωγή βιοαερίου απαρτίζεται από τα παρακάτω στοιχεία:

- 1 μεσόφιλος αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου CSTR, ενεργού όγκου 4L
- 1 δοχείο τροφοδοσίας
- 3 αντλίες: εισόδου, εξόδου, τροφοδοσίας
- 1 boiler
- Πίνακας ελέγχου (PLC Control Panel)
- Κλικογράφος
- Αισθητήρας θερμοκρασίας
- Αισθητήρας στάθμης
- Σύστημα μεμβράνης
- Σακούλα συλλογής αερίου
- 1 Δοχείο συλλογής της ροής εξόδου (Permeate)

### 5.2.1 Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (Continuous Stirred-Tank Reactor)

Η αναερόβια χώνευση του αποβλήτου πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα τύπου CSTR, ενεργού όγκου 4L. Ο αντιδραστήρας διαθέτει διπλό εξωτερικό τοίχωμα, όπου περνάει θερμό νερό, με στόχο τη διατήρηση της θερμοκρασίας στους 35-37°C. Στο κέντρο του αντιδραστήρα βρίσκεται ένα τάρρακτρο που με τη βοήθεια ενός μοτέρ που υπάρχει στην κορυφή του προσφέρει συνεχή ανάδευση. Για τη συνεχή παρακολούθηση της θερμοκρασίας και του pH, το σύστημα περιλαμβάνει θερμομόμετρο και πεχάμετρο. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι τοποθετημένα τα ηλεκτρόδια στάθμης που ελέγχουν τον ενεργό όγκο του αντιδραστήρα και κατά την μείωσή του, εκκινείται η αντλία της τροφοδοσίας. Ακόμη, υπάρχει αγωγός για την έξοδο της αέριας εκροής, δηλαδή του βιοαερίου, άλλος ένας από τον οποίο επιστρέφει η λάσπη από την μεμβράνη στο σύστημα και ένας τρίτος από τον οποίο τροφοδοτείται το σύστημα. Χαμηλότερα στα πλάγια του αντιδραστήρα, βρίσκεται η βάνα δειγματοληψίας, που αποτελεί ταυτόχρονα και την ροή εισόδου στο σύστημα της μεμβράνης.



Εικόνα 23: Αναερόβιος Αντιδραστήρας Μεμβρανών (AnMBR) στην Ημυβιομηχανική Μονάδα της Σχολής

### 5.2.2 Κλικογράφος

Ο κλικογράφος αποτελεί ένα όργανο μέτρησης της παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου. Η κατασκευή του βασίζεται σε έναν σωλήνα τύπου U, ο οποίος περιέχει ορυκτέλαιο, και σε ένα

φωτοκύτταρο που λειτουργεί ως αισθητήρας, αποστέλλοντας ηλεκτρικό σήμα προς τον προγραμματιζόμενο λογικό ελεγκτή (PLC), όπου πραγματοποιείται η καταγραφή της ροής. Το ένα σκέλος του σωλήνα U είναι μονωμένο από το περιβάλλον και συνδέεται με τον αντιδραστήρα, επιτρέποντας έτσι την εξισορρόπηση της πίεσης μεταξύ της διάταξης και του εσωτερικού του αντιδραστήρα. Στον σωλήνα σύνδεσης μεταξύ της κορυφής του αντιδραστήρα και του κλικογράφου είναι τοποθετημένη μια τρίοδη βαλβίδα εκτόνωσης του βιοαερίου, η οποία ενεργοποιείται αυτόματα μέσω του πίνακα ελέγχου. Στο χαμηλότερο σημείο της διάταξης ενσωματώνεται παγίδα για τη δειγματοληψία του παραγόμενου βιοαερίου. Η λειτουργική αρχή του κλικογράφου βασίζεται στην ανίχνευση της μετατόπισης του ορυκτελαίου. Καθώς το βιοαέριο εισέρχεται στη διάταξη, προκαλεί μετατόπιση του ορυκτελαίου εντός του σωλήνα. Όταν το επίπεδο του ορυκτελαίου φτάσει στο ύψος του φωτοκύτταρου, το τελευταίο ενεργοποιείται και στέλνει σήμα στον PLC, καταγράφοντας ένα «κλικ». Η βαλβίδα εκτόνωσης ανοίγει στιγμιαία ώστε να επιτρέψει την αποσυμπίεση του συστήματος και την επιστροφή του ορυκτελαίου στην αρχική του θέση, επαναφέροντας τη διάταξη στην κατάσταση ηρεμίας για τον επόμενο κύκλο. Η βαθμονόμηση του κλικογράφου πραγματοποιείται με ογκομέτρηση του όγκου του ορυκτελαίου εντός του σωλήνα τύπου U. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, προκειμένου να διασφαλίζεται η ακρίβεια της μέτρησης του παραγόμενου βιοαερίου, δεδομένου ότι ενδέχεται να υπάρξουν απώλειες ορυκτελαίου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας.



Εικόνα 24: Κλικογράφος

### 5.2.3 Πίνακας Ελέγχου (PLC Control Panel)

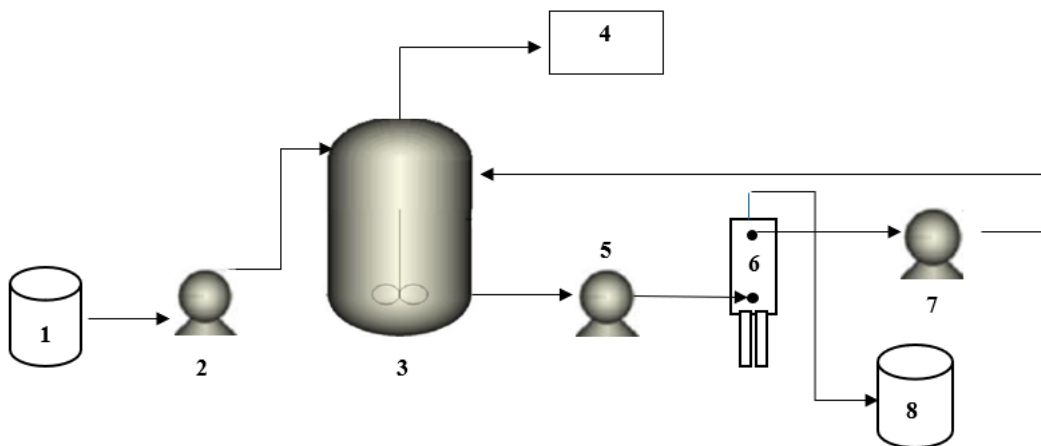
Ολόκληρη η εγκατάσταση είναι διασυνδεδεμένη με έναν ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου τύπου PLC, ο οποίος επιτρέπει τον αυτοματισμό της λειτουργίας και την παρακολούθηση βασικών λειτουργικών παραμέτρων σε πραγματικό χρόνο. Ένα σύστημα PLC περιλαμβάνει μονάδες εισόδου, οι οποίες λαμβάνουν σήματα από αισθητήρες και άλλες διατάξεις, καθώς και μονάδες εξόδου που εκτελούν συγκεκριμένες ενέργειες βάσει των σημάτων ή εντολών που δέχονται. Η πλειονότητα των λειτουργιών της διεργασίας ρυθμίζεται μέσω του πίνακα ελέγχου, ο οποίος μπορεί να δέχεται χρονικά σήματα για τον προγραμματισμό επιμέρους συστημάτων. Για παράδειγμα, η παροχή της τροφοδοσίας μπορεί να ρυθμιστεί χρονικά, καθορίζοντας μέσω του PLC πότε θα ενεργοποιηθεί η αντλία θετικής εκτόπισης. Κάθε ηλεκτροβαλβίδα του συστήματος αντιστοιχίζεται σε συγκεκριμένη έξοδο του PLC, επιτρέποντας στον χειριστή να δίνει εντολές για το άνοιγμα και το κλείσιμο των βαλβίδων, ελέγχοντας έτσι τις ροές με βάση προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Επιπλέον, στο PLC συνδέονται με κατάλληλη καλωδίωση αισθητήρες για τη μέτρηση του pH, της θερμοκρασίας, της στάθμης της τροφοδοσίας, καθώς και ο κλικογράφος. Μέσω αυτών των συνδέσεων, καθίσταται δυνατή η

προσαρμογή κρίσιμων λειτουργικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία και η ανάδευση του αντιδραστήρα.



Εικόνα 25: Πίνακας Ελέγχου PLC

#### 5.2.4 Διάγραμμα ροής του συστήματος αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών, AnMBR



Εικόνα 26: Διάγραμμα ροής του συστήματος αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών, AnMBR

1. Δοχείο Τροφοδοσίας
2. Περισταλτική αντλία εισόδου τροφοδοσίας
3. CSTR αναερόβιος χωνευτήρας με συνεχή ανάδευση
4. Έξοδος βιοαερίου
5. Περισταλτική αντλία εισόδου της ιλύος στο κάτω μέρος του συστήματος της μεμβράνης
6. Σύστημα μεμβράνης
7. Περισταλτική αντλία εξόδου της ιλύος από το πάνω μέρος του συστήματος της μεμβράνης
8. Δοχείο συλλογής υγρού permeate

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματική Διαδικασία

### 6.1 Σύστημα Μεμβρανών

Αρχικά στήθηκε μεμονωμένα το σύστημα μεμβρανών στο εργαστήριο της σχολής, ώστε να επιλεχθεί η χρήση της καταλληλότερης μεμβράνης και του βέλτιστου τρόπου λειτουργίας της. Κριτήριο αξιολόγησης ήταν η ποσότητα της ροής εξόδου (permeate), καθώς η αύξηση της ροής εξόδου (permeate flux) σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα μεμβρανών (AnMBR) αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT - Hydraulic Retention Time).

Στην παρούσα διπλωματική εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι μεμβρανών με και χωρίς coating από τις εταιρίες SANI Membranes και MANN+HUMMEL με τις παρακάτω κωδικές ονομασίες:

- MANN+HUMMEL: UV400 Membrane Sample/Pore Size 0.06μm
- SANI Membranes: Lab35 Filter element/DuraPES 450/Pore Size 0.45μm
- MANN+HUMMEL: NADIR UP150 T Membrane Sample/Pore Size 0.04μm

Για τη συνέχεια της εργασίας θα χρησιμοποιηθούν οι παρακάτω ονομασίες για τον κάθε τύπο μεμβράνης (Πίνακας 5):

Πίνακας 5: Κωδικοί μεμβράνης και οι σύντομες ονομασίες που θα τους περιγράφουν στη συνέχεια της εργασίας

MANN+HUMMEL: UV400 Membrane Sample	60nm PVDF
SANI Membranes Lab35 Filter element/DuraPES	450nm PES
MANN+HUMMEL NADIR UP150 T Membrane Sample	40nm PES

Κάθε τύπος μεμβράνης που μελετήθηκε διακρίνεται σε 2 υποκατηγορίες:

- Με επικάλυψη (Coating)
- Χωρίς επικάλυψη

#### *Περιγραφή Διαδικασίας Επικάλυψης με CuO (Coating)*

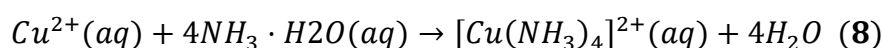
Για τη σύνθεση του οξειδίου του χαλκού (CuO) και την εφαρμογή επικάλυψης στις μεμβράνες, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής χημικά, προμηθευμένα από την εταιρεία Sigma-Aldrich:

- Μονοένυδρος οξικός Χαλκός (II)/Copper (II) acetate monohydrate, ACS reagent, ≥98% (Κωδικός: 217557)
- Υδροξείδιο του αμμωνίου/Ammonium hydroxide solution, ACS reagent, 28.0–30.0%
- Καθαρό νερό

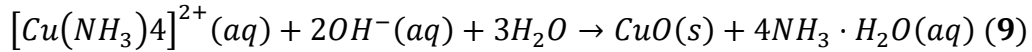
#### **Αντιδράσεις σύνθεσης του CuO**

Η διαδικασία σύνθεσης του CuO περιλαμβάνει τις εξής χημικές αντιδράσεις:

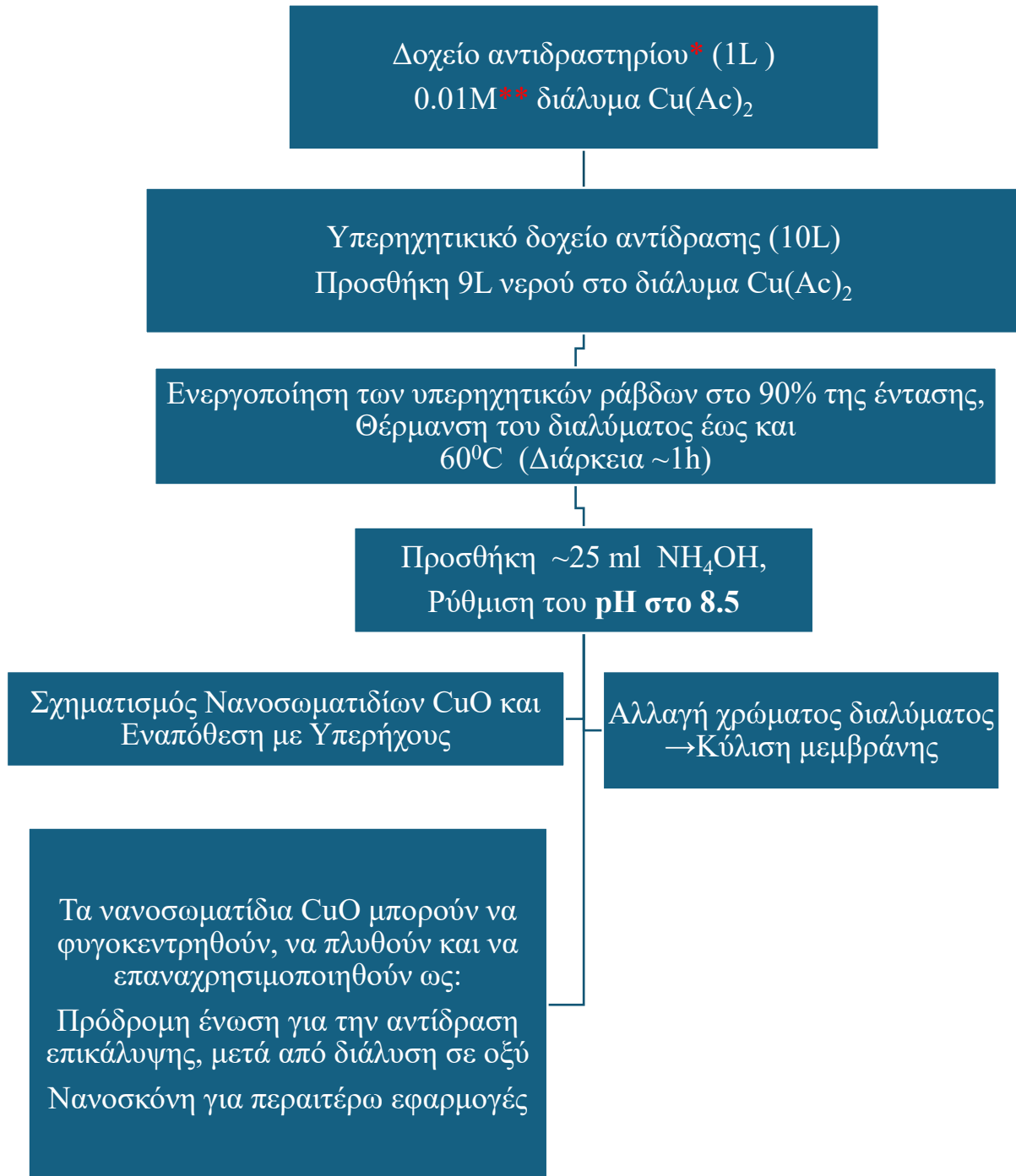
1. **Σχηματισμός του τετραμινικού συμπλόκου του χαλκού:**



2. **Καθίζηση CuO:**



Ακολουθεί διάγραμμα για κάθε δοκιμή (για πιλοτικό σύστημα ΒΙΥ χωρητικότητας 10 L), που περιγράφει την ηχοχημική σύνθεση και επικάλυψη μεταλλικού οξειδίου.



Εικόνα 27: Διάγραμμα ροής της διαδικασίας επικάλυψης των μεμβρανών

\* Το δοχείο αντιδραστηρίων μπορεί να περιέχει στοιχείο ανάδευσης για τη διάλυση της σκόνης. Εναλλακτικά, η διάλυση της σκόνης μπορεί να γίνει εκτός της συσκευής.

**\*\***Διάλυμα 0,01 M οξικού άλατος μετάλλου σε συνολικό όγκο 10 L αντιστοιχεί σε 20 g  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ .

Η επικάλυψη πραγματοποιήθηκε σε πιλοτικό σύστημα υπερήχων BIU χωρητικότητας 10 λίτρων. Η μέθοδος βασίστηκε σε ηχοχημική σύνθεση (sonochemical synthesis) οξικών μετάλλων. Διάλυμα συγκέντρωσης 0.01M, που αντιστοιχεί σε 20 γραμμάρια  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  σε συνολικό όγκο 10 λίτρων, δισοξικού χαλκού  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ , εισέρχεται στο σύστημα BIU και πραγματοποιείται θέρμανση έως  $60^\circ\text{C}$  (διάρκεια ~1h). Στη συνέχεια προστίθεται υδροξείδιο του αμμωνίου  $\text{NH}_4\text{OH}$  και το pH ρυθμίζεται στο 8.5. Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η αντίδραση και σχηματίζονται νανοσωματίδια  $\text{CuO}$ , τα οποία προσκολλώνται στις ίνες της μεμβράνης. Ακολουθεί αλλαγή του χρώματος του διαλύματος και ενεργοποιείται η κύλιση (rolling)- (Εικόνα 28) της μεμβράνης.

Τα νανοσωματίδια  $\text{CuO}$  μπορούν να φυγοκεντρηθούν, να πλυθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν ως:

- πρόδρομη ένωση για την αντίδραση επικάλυψης, μετά από διάλυση σε οξύ
- νανοσκόνη για περαιτέρω εφαρμογές



*Εικόνα 28: Διαδικασία κύλισης μεμβράνης κατά τη διαδικασία επικάλυψης*

Η μέθοδος Coating εφαρμόστηκε σε 3 διαφορετικά είδη μεμβρανών: 60nm PVDF, 450nm PES και 40nm PES και, συνολικά, στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η συμπεριφορά των παρακάτω τύπων μεμβρανών:

- 60nm PVDF
- 60nm PVDF Coated
- 450nm PES
- 450nm PES Coated
- 40nm PES
- 40nm PES Coated

Παρατίθενται οι παρακάτω εικόνες με τους κωδικούς και τις αντίστοιχες μεμβράνες χωρίς και με επικάλυψη, όπως στάλθηκαν από τις εταιρίες:



Εικόνα 29: Πάνω Αριστερά: Κωδική ονομασία μεμβράνης/Πάνω Δεξιά: 40nm PES/Κάτω Αριστερά: 40nm PES Coated (Front Side)/Κάτω Δεξιά: 40nm PES Coated (Back Side)



Εικόνα 30: Πάνω Αριστερά: Κωδική ονομασία μεμβράνης/Πάνω Δεξιά: 450nm PES/Κάτω Αριστερά: 450nm PES Coated (Front Side)/Κάτω Δεξιά: 450nm PES Coated (Back Side)

Κατά τη λειτουργία του συστήματος μεμβράνης, λάσπη (αραιωμένη ή μη) από ποτήρι ζέσεως εισέρχεται στο κάτω μέρος της μεμβράνης με τη βοήθεια της αντλίας εισόδου, εξέρχεται από το πάνω μέρος της και επιστρέφει με τη βοήθεια της αντλίας εξόδου στο ποτήρι. Από το πίσω μέρος της μεμβράνης εξέρχεται το υγρό permeate και μετριέται ο όγκος του με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 500mL.

Εξετάστηκαν για κάθε μεμβράνη οι παρακάτω τύποι λειτουργίας:

- **1h Λειτουργίας:**  
Για 1 ώρα λειτουργίας της μεμβράνης μετρήθηκε ο όγκος του Permeate που συσσωρεύθηκε στον ογκομετρικό κύλινδρο
- **4h Συνεχούς Λειτουργίας (χωρίς ενδιάμεσο καθαρισμό):**  
Για συνολικά 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας της μεμβράνης καταγραφόταν ο όγκος του υγρού εξόδου (Permeate) κάθε 30min.
- **4h Λειτουργίας με ενδιάμεσο καθαρισμό:**

Ο καθαρισμός των μεμβρανών πραγματοποιήθηκε με αντίστροφη κυκλοφορία του υγρού εξόδου (permeate) για περίπου 10 min, ανά 1 ώρα, στις συνολικές 4 ώρες λειτουργίας. Ο όγκος του Permeate καταγραφόταν κάθε 30min.

Για κάθε τύπο μεμβράνης και τρόπο λειτουργίας της παρέμειναν σταθερά τα παρακάτω:

- Θερμοκρασία: θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C)
- Ταχύτητα περιστροφής της αντλίας εξόδου: 20 στροφές ανά λεπτό (rpm)
- Ταχύτητα περιστροφής της αντλίας εισόδου: 45-60 στροφές ανά λεπτό (rpm)

## 6.2 Σύστημα AnMBR

Με το πέρας των πειραμάτων για τη μελέτη της συμπεριφοράς των μεμβρανών από τα οποία αναδείχθηκε η καταλληλότερη μεμβράνη με τον αντίστοιχο τρόπο λειτουργίας τους στήθηκε η διάταξη του αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών (AnMBR) στην Ημιβιομηχανική Μονάδα της Σχολής, ώστε η επιλεγμένη μεμβράνη να αξιολογηθεί στην πράξη.

### 6.2.1 Τροφοδοσία αντιδραστήρα

Με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου, αξιοποιήθηκαν συνθετικά αστικά λύματα (Synthetic Municipal Wastewater, sMWW). Ωστε να εξασφαλιστεί σταθερή σύσταση τροφοδοσίας, αποφεύχθηκε η χρήση πραγματικών αστικών λυμάτων, προσομοιάζοντας τη σύστασή τους. Έτσι, το απόβλητο παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, αξιοποιώντας βιβλιογραφικά δεδομένα και η σύστασή του παρουσιάζεται στον Πίνακα 6. Ωστόσο, η συγκέντρωση της γλυκόζης μεταβαλλόταν, ώστε να διατηρείται σταθερός ο ρυθμός οργανικού φορτίου (OLR) και συχνά γινόταν προσθήκη όξινου ανθρακικού νατρίου για την σταθεροποίηση της αλκαλικότητας και επομένως του συστήματος.

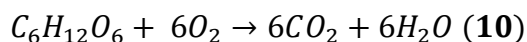
Πίνακας 6: Σύσταση για τροφοδοσία [55]

Συστατικό	Συγκέντρωση
Γλυκόζη (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	3.75 g/L <sup>1</sup>
χλωριούχο αμμώνιο (NH <sub>4</sub> Cl)	0.167 g/L
Φωσφορικό κάλιο (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	0.044 g/L
θεικό μαγνήσιο επταένυδρο (MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	0.0275 g/L
όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO <sub>3</sub> )	1.25 g/L
Διάλυμα ιχνοστοιχείων <sup>2</sup>	0.12 mL/L

<sup>1</sup> Η συγκέντρωση της γλυκόζης στη συνθετική τροφοδοσία καθορίστηκε με στόχο την επίτευξη οργανικού ρυθμού φορτίου (OLR) ίσου με 1 g COD/m<sup>3</sup>·day, ώστε να διατηρηθεί μια ήπια οργανική φόρτιση στον αντιδραστήρα. Δεδομένου ότι ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα ήταν 4 L (0.004 m<sup>3</sup>), το αντίστοιχο οργανικό φορτίο που απαιτείται ημερησίως είναι:

$$OLR \times V = \frac{1 \text{ g COD}}{m^3} \cdot \text{day} \times 0.004 \text{ m}^3 = \frac{4 \text{ g COD}}{\text{day}}$$

Για τον μετασχηματισμό της COD σε ισοδύναμη ποσότητα γλυκόζης, χρησιμοποιήθηκε η στοιχειομετρία της πλήρους αερόβιας οξείδωσης:



Σύμφωνα με αυτή, 1 g γλυκόζης αντιστοιχεί θεωρητικά σε 1.067 g O<sub>2</sub> ή ισοδύναμα σε 1.067 g COD. Άρα, για την παραγωγή 4 g COD απαιτούνται:

$$\frac{4 \text{ g COD}}{1.067 \text{ g COD}} \approx 3.75 \text{ g γλυκόζης/day}$$

Συνεπώς, η συγκέντρωση γλυκόζης στη συνθετική τροφοδοσία καθορίστηκε σε 3.75 g/L, ώστε να εξασφαλιστεί το επιθυμητό OLR των 1 g COD/m<sup>3</sup>·day για τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα όγκου 4 L.

<sup>2</sup>Το διάλυμα των ιχνοστοιχείων αποτελείται από ενώσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα:

Πίνακας 7: Σύσταση διαλύματος ιχνοστοιχείων [55]

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
Τριγλωριούχος σίδηρος εξαένυδρος (FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	1.8750
Βορικό οξύ (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	0.1875
Ιωδιούχο κάλιο (KI)	0.2250
Θειικό μαγγάνιο (MnSO <sub>4</sub> )	0.1500
Θειικό ψευδάργυρο επταένυδρο (ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	0.0275
Θειικός χαλκός πενταένυδρος (CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O)	0.0375
EDTA	12.5000

## 6.2.2 Αναλυτικές Μέθοδοι

### 6.2.2.1 Μέτρηση pH

Στο πλαίσιο του συγκεκριμένου εργαστηρίου, η μέτρηση του pH των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός φορητού, βαθμονομημένου ηλεκτρονικού πεχάμετρου της εταιρίας SHSANXIN-Y, μοντέλου PHS-3D (εικόνα 31). Το όργανο βασίζεται στην αρχή της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH (ηλεκτρομετρική μέθοδος). Για την εξασφάλιση μεγαλύτερης ακρίβειας, το pH-μετρο βαθμονομούνταν καθημερινά (calibration), χρησιμοποιώντας πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα γνωστού pH.



Εικόνα 31: Πεχάμετρο SHS/NXIN-Y/PHS-3D

### 6.2.2.2 Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας

Η Ολική Αλκαλικότητα εκφράζει το πόσο εύκολα ή δύσκολα μπορεί να μεταβληθεί το pH ενός διαλύματος. Όταν η αλκαλικότητα είναι χαμηλή, το pH παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις, ενώ σε υψηλή αλκαλικότητα το pH παραμένει πιο σταθερό. Η αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στην παρουσία ανθρακικών ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), όξινων ανθρακικών ( $\text{HCO}_3^-$ ) και υδροξυλίων ( $\text{OH}^-$ ) ιόντων στο διάλυμα.

Εργαστηριακά, για τον προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας, πραγματοποιείται τιτλοδότηση 10 ml δείγματος με πρότυπο διάλυμα θεικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,1 N, υπό συνεχή ανάδευση και με το πεχάμετρο βυθισμένο στο ποτήρι ζέσεως. Καταγράφεται ο όγκος του θεικού οξέος που απαιτείται για να φτάσει το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο, δηλαδή όταν το πεχάμετρο δείξει τιμή pH 4,5. Η ολική αλκαλικότητα (σε mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) υπολογίζεται με τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Ολική Αλκαλικότητα (TA)} = \frac{A}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 5000 \quad (3)$$

Όπου:

**A:** όγκος θεικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε (ml)

**$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ :** όγκος δείγματος (ml)

**$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ :** κανονικότητα του οξέος

### 6.2.2.3 Προσδιορισμός Ολικών και ολικών πτητικών, ολικών αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ο προσδιορισμός των ολικών και ολικών πτητικών, αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιείται με βάση την αντίστοιχη μέθοδο που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods of Water and Wastewater”, 1999 [58] και λαμβάνει χώρα τόσο σε δείγματα της τροφοδοσίας όσο και της εξόδου του αντιδραστήρα.

Τα ολικά στερεά (Total Solids, TS) αποτελούν το σύνολο των στερεών που υπάρχουν σε ένα διάλυμα, ενώ τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids, TSS) είναι τα μη διηθούμενα στερεά. Τα πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS) και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS) είναι τα κλάσματα των TS και TSS, αντίστοιχα, τα οποία εξαερώνονται στους 550 °C.

Για τον προσδιορισμό των TS γίνεται λήψη δείγματος 10 mL σε προζυγισμένη κάψα, αφού έχει προηγηθεί απομάκρυνση της υγρασίας της κάψας στους 550 °C για δεκαπέντε λεπτά. Μετά την εναπόθεση του δείγματος, η κάψα τοποθετείται σε φούρνο στους 105 °C και

αφήνεται για 24 ώρες. Ακολουθεί ζύγιση της κάψας και από τη διαφορά βάρους της προκύπτουν τα TS. Έτσι, τα ολικά στερεά υπολογίζονται με βάση την εξής σχέση:

$$TS \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{105} - m_{κάψας}}{V_{δείγματος}} \cdot 10^6 \quad (4)$$

Όπου

*TS*: η συγκέντρωση των ολικών στερεών στο δείγμα σε mg/L

*m*<sub>105</sub>: το βάρος της κάψας, σε g, μετά την παραμονή της στους 105 °C για 24 ώρες

*m*<sub>κάψας</sub> : το αρχικό βάρος της κάψας σε g

*V*<sub>δείγματος</sub>: ο όγκος του δείγματος σε mL (10 mL)

Για τη μέτρηση των VS η κάψα τοποθετείται στους 550 °C για δύο ώρες και μετά ζυγίζεται. Η μείωση του βάρους της κάψας σε σχέση με πριν αντιστοιχεί στα πτητικά στερεά. Τα VS υπολογίζονται από τη σχέση:

$$VS \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{105} - m_{550}}{V_{δείγματος}} \cdot 10^6 \quad (5)$$

Όπου

*VS*: η συγκέντρωση των πτητικών στερεών στο δείγμα σε mg/L

*m*<sub>105</sub>: το βάρος της κάψας, σε g, μετά την παραμονή της στους 105 °C για 24 ώρες

*m*<sub>550</sub>: το βάρος της κάψας, σε g, μετά την παραμονή της στους 550 °C για 2 ώρες

*V*<sub>δείγματος</sub>: ο όγκος του δείγματος σε mL (10 mL)

Για τον προσδιορισμό των TSS διηθούνται υπό κενό 10 mL δείγματος σε προζυγισμένο φίλτρο πόρων 55 nm, το οποίο τοποθετείται σε φούρνο στους 105 °C για 24 ώρες. Στη συνέχεια, ζυγίζεται και από τη διαφορά βάρους του φίλτρου προκύπτουν τα TSS ως εξής:

$$TSS \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{105} - m_{φίλτρου}}{V_{δείγματος}} \cdot 10^6 \quad (6)$$

Όπου,

*TSS*: η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο δείγμα σε mg/L

*m*<sub>105</sub>: το βάρος του φίλτρου, σε g, μετά την παραμονή του στους 105 °C για 24 ώρες

*m*<sub>φίλτρου</sub>: το αρχικό βάρος του φίλτρου σε g

*V*<sub>δείγματος</sub>: ο όγκος του δείγματος που διηθήθηκε σε mL (10 mL)

Για τη μέτρηση των VSS το φίλτρο εναποτίθεται σε φούρνο στους 550 °C για δεκαπέντε λεπτά και μετά ζυγίζεται. Η μείωση του βάρους του φίλτρου σε σχέση με πριν αντιστοιχεί στα VSS. Επομένως, τα VSS δίνονται από την ακόλουθη σχέση:

$$VSS \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{105} - m_{550}}{V_{\text{δείγματος}}} \cdot 10^6 \quad (7)$$

Όπου

$VSS$ : η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών στο δείγμα σε mg/L

$m_{105}$ : το βάρος του φίλτρου, σε g, μετά την παραμονή του στους 105 °C για 24 ώρες

$m_{550}$ : το βάρος του φίλτρου, σε g, μετά την παραμονή της στους 550 °C για 15 λεπτά

$V_{\text{δείγματος}}$ : όγκος του δείγματος που διηθήθηκε σε mL (10 mL)

#### 6.2.2.4 Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (tCOD, sCOD)

Ο προσδιορισμός του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Total Chemical Oxygen Demand, tCOD) και του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD) πραγματοποιείται με φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 600nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο. Για συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου μεταξύ 100 και 900 mg/L, προτιμάται η χρήση φωτόμετρησης με ακτινοβολία μήκους κύματος 600 nm. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων  $Cr^{3+}$  τα οποία προέρχονται από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το  $K_2Cr_2O_7$  σε όξινο περιβάλλον και επομένως ανάλογα με το διχρωμικό κάλιο που έχει αντιδράσει μεταβάλλεται η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση.

Συγκεκριμένα, ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού και του διαλυτού COD γίνεται με τη χρήση πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης, όπου η απορρόφηση ανάγεται σε συγκέντρωση. Προκειμένου να κατασκευαστεί η καμπύλη αυτή φωτομετρούνται πρότυπα δείγματα με γνωστό COD. Η βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου πρέπει να επαναλαμβάνεται κάθε φορά που παρασκευάζεται καινούριο διάλυμα  $K_2Cr_2O_7$ .

Για την παρασκευή διαλυμάτων προς φωτομέτρηση, τοποθετούμε σε κατάλληλα φιαλίδια κατά σειρά 2.8 mL καταλύτη θεικού οξέος, 1.2 mL αντιδραστηρίου χώνευσης και 2.0 mL δείγματος, χωρίς να αναμιχθούν, προκειμένου να αποφευχθεί η έναρξη της έντονα εξώθερμης αντίδρασης οξείδωσης του οργανικού φορτίου. Για τη μέτρηση του διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (sCOD), το δείγμα υποβάλλεται σε διήθηση υπό κενό, χρησιμοποιώντας φίλτρο με πόρους διαμέτρου 55 nm. Για τη μέτρηση του ολικού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (tCOD), δεν απαιτείται κάποια επεξεργασία του υγρού δείγματος, παρά μόνο η αραιώσή του, ώστε το μετρούμενο οργανικό φορτίο να βρίσκεται εντός των ορίων της καμπύλης βαθμονόμησης. Μετά την τοποθέτηση των διαλυμάτων στα φιαλίδια, αναδεύονται και τοποθετούνται στο φουρνάκι "NANOCOLOR-VARIO 4" (Εικόνα 32). Εκεί παραμένουν για 2 ώρες σε θερμοκρασία 148°C, ώστε να πραγματοποιηθεί η οξειδωτική αντίδραση. Στη συνέχεια, αφήνονται να ψυχθούν σε σκοτεινό μέρος λόγω της φωτοευαισθησίας του διχρωμικού καλίου και τελικά μετρούνται με μονοχρωματική ακτινοβολία με μήκος κύματος 600 nm, χρησιμοποιώντας το ηλεκτρικό φασματοφωτόμετρο "Hach Lange (DR2800)" (Εικόνα 33). Επιπλέον, παρασκευάζεται και ένα δείγμα μόνο με απιονισμένο νερό, το οποίο αποτελεί το τυφλό δείγμα (blank) και η απορρόφησης του αφαιρείται από όλες τις υπόλοιπες απορροφήσεις για τη χάραξη της καμπύλης βαθμονόμησης.



Εικόνα 32: MACHERY-NAGEL Heating block NANOCOLOR VARIO 4



Εικόνα 33: Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800)

Η απόδοση απομάκρυνσης οργανικού φορτίου (COD Removal) υπολογίζεται με βάση τη μέτρηση του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου και γίνεται χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$\text{Απόδοση απομάκρυνσης COD \%} = \frac{COD_{\text{αρχ}} - COD_{\text{τελ}}}{COD_{\text{αρχ}}} \cdot 100\% \quad (8)$$

Όπου:

- $COD_{\text{αρχ}}$  (mg/L) η συγκέντρωση COD του διαλύματος της εισόδου (τροφοδοσία)
- $COD_{\text{τελ}}$  (mg/L) η συγκέντρωση του διαλύματος της εξόδου (permeate)

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για 3 δείγματα:

- $tCOD_R$ : Ολικό Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνο για το αραιωμένο δείγμα του αντιδραστήρα
- $tCOD_P$ : Ολικό Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνο για το διάλυμα εξόδου (Permeate)
- $sCOD_R$ : Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου για το δείγμα του αντιδραστήρα (Διήθημα)

#### 6.2.2.5 Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VOLATILE FATTY ACIDS - VFAs)

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids) πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο της εταιρείας Shimadzu (GC-2010) (Εικόνα 34). Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Hewlett Packard FFAP, μήκους 30 m, εσωτερικής

διαμέτρου 0.53 mm και φιλμ 1 μm) και ο ανιχνευτής είναι φλόγας ιονισμού (Flame Ionization Detector - FID). Το φέρον αέριο είναι ήλιον υψηλής καθαρότητας. Για τον προσδιορισμό των VFAs, χρησιμοποιείται αρχικά 1ml διηθημένου δείγματος, στο οποίο προστίθενται 30μL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20% v/v). Στη συνέχεια το μίγμα αναδεύεται σε αναδευτήρα τύπου Vortex, για να διαχωριστούν τα σχηματιζόμενα θειικά ιζήματα και έπειτα διηθείται με φίλτρο Whatman πορώδους 0,2 μm, για να απομακρυνθούν τυχόν θειικά ιζήματα και μικροσωματίδια που μπορεί να έχουν παραμείνει.. Ύστερα, εγχέεται με μικροσύριγγα σε ειδικό φιαλίδιο (septum vial) το οποίο τοποθετείται στην υποδοχή του χρωματογράφου σε ποσότητα 10 μL με ειδική μικροσύριγγα. Η θερμοκρασία του θαλάμου της στήλης αρχικά είναι 105°C, ακολουθεί θέρμανση μέχρι τους 160°C με ρυθμό 15°C/min και έπειτα έως τους 225°C με ρυθμό 20°C/min, όπου διατηρείται για 3 min. Η παροχή του ηλίου ως φέρον αέριο είναι 30 mL/min, ενώ η θερμοκρασία του FID παραμένει σταθερή στους 230°C. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με την χρήση πρότυπων καμπυλών, οι οποίες προκύπτουν από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων υψηλής καθαρότητας για διάφορες αραιώσεις. Τα πτητικά λιπαρά οξέα που προσδιορίζονται με την παραπάνω διαδικασία είναι το οξικό, βουτυρικό, προπιονικό, βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ.



Εικόνα 34: Shimadzu/GC-2010

#### 6.2.2.6 Υγρή χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Η πειραματική διάταξη της υγρής χρωματογραφίας αποτελείται από μία ισοκρατική αντλία τύπου Agilent 1260 Infinity II Quaternary Pump, από αυτόματο δειγματολήπτη τύπου Agilent 1260 Infinity II Preparative Autosampler και σύστημα εισαγωγής δείγματος σταθερού όγκου, μια στήλη Agilent Hi-Plex H διαστάσεων 7,7x300mm και διάμετρο 8μm, έναν ανιχνευτή σάρωσης υπεριώδους ακτινοβολίας τύπου Agilent 1260 Infinity II Diode Array Detector, ανιχνευτή δείκτη διάθλασης τύπου Agilent 1260 Infinity II Refractive Index Detector.

Η τεχνική βασίζεται στη χρήση αντλιών που λειτουργούν σε πολύ υψηλές πιέσεις (έως 6000 psi ή 400 bar), εξασφαλίζοντας σταθερή και αδιάλειπτη ροή του διαλύτη. Η στήλη της HPLC είναι γεμισμένη με κατάλληλο υλικό (όπως σίλικα, αλούμινα, ρητίνες ή πολυμερή), με το είδος και το μέγεθος των σωματιδίων να καθορίζονται ανάλογα με το μίγμα που πρόκειται να διαχωριστεί. Κατά τη διαδικασία, ένας διαλύτης (κινητή φάση) παροχής 0,6mL/min κυκλοφορεί συνεχώς, μεταφέροντας το δείγμα μέσα στη στήλη, η οποία περιέχει το στατικό υλικό (στατική φάση). Οι ουσίες του μίγματος κατανομούνται ανάμεσα στις δύο φάσεις και κινούνται μέσα στη στήλη, της οποίας η θερμοκρασία παραμένει ίση με 50°C, με ταχύτητες που εξαρτώνται από το βαθμό αλληλεπίδρασής τους με κάθε φάση. Έτσι, κάθε συστατικό προοδεύει κατά μήκος της στήλης με διαφορετικό ρυθμό. Ο χρόνος ανάσχεσης (retention time), δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για την έκλυση μιας ουσίας από τη στήλη, αποτελεί

το βασικό κριτήριο για τον ποιοτικό προσδιορισμό των συστατικών του μίγματος. Για την ποσοτική ανάλυση των οργανικών οξέων, χρησιμοποιείται ανιχνευτής UV-Vis ρυθμισμένος στα 210 nm και για την ανίχνευση αλκοολών και σακχάρων χρησιμοποιείται ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (Refractive Index Detector) [Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.]

Η υγρή χρωματογραφία πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό αλκοολών, οργανικών οξέων και σακχάρων κυρίως γλυκόζης για το δείγμα από την έξοδο του αντιδραστήρα (Permeate) και το διήθημα του δείγματος του αντιδραστήρα. Πειραματικά, γίνεται χρήση 1mL δείγματος, το οποίο διηθείται με φίλτρο Whatman πορώδους 0,55μm, για την απομάκρυνση τυχόν μικροστερεών, τα οποία δύνανται να εμποδίσουν την ομαλή λειτουργία της διάταξης HPLC. Έστερα, το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό φιαλίδιο το οποίο μπαίνει στην υποδοχή του χρωματογράφου.



Εικόνα 35: HPLC-Agilent 1260 Infinity II

#### 6.2.2.7 Αμμωνιακό Άζωτο (N-NH<sub>3</sub>)

Η μέτρηση του Αμμωνιακού Αζώτου πραγματοποιήθηκε με χρήση φωτόμετρου Aquaculture Photometer HI83303 (Εικόνα 36) και του αντιδραστήριου HI-93733-01 Ammonia HR της εταιρίας Hanna Instruments. Η διαδικασία περιλάμβανε τη λήψη 1mL δείγματος Permeate και την προσθήκη του σε ειδικό φιαλίδιο. Ακολουθούσε η προσθήκη 9mL του αντιδραστήριου HI-93733-01 Ammonia HR. Στη συνέχεια, το πραγματοποιούνταν εισαγωγή του διαλύματος στην ειδική θύρα του φωτόμετρου και πρώτα αντιστοιχίζεται η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων που ανιχνεύονται με την ένδειξη 00.0 mg/L (πατώντας το πλήκτρο zero). Μετά, πραγματοποιούνταν προσθήκη 3 σταγόνων οξέων στο φιαλίδιο, το οποίο επανατοποθετούνταν στη θύρα εισαγωγής. Η διαδικασία της φωτομέτρησης διαρκούσε 3.5 min και έπειτα το όργανο εμφάνιζε για το δείγμα τις συγκεντρώσεις του Αμμωνιακού Αζώτου (N-NH<sub>3</sub>), της Αμμωνίας (NH<sub>3</sub>) και των Ιόντων Αμμωνίου (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).



Εικόνα 36: Φωτόμετρο Aquaculture Photometer HI83303

#### 6.2.2.8 Ορθοφωσφορικά ιόντα (Ortho-Phosphate)

Η αναερόβια χώνευση αποσυνθέτει την οργανική ύλη, συμπεριλαμβανομένων των οργανικών ενώσεων φωσφόρου, και απελευθερώνει φωσφόρο με τη μορφή ορθοφωσφορικού ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Αυτή η απελευθέρωση προκαλείται από τις μεταβολικές δραστηριότητες των αναερόβιων μικροοργανισμών [56].

Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών πραγματοποιήθηκε με χρήση φωτόμετρου “NANOCOLOR 500 D” (Εικόνα 37) και του αντιδραστηριακού σετ Test 1-78 NANOCOLOR της εταιρείας MACHEREY-NAGEL.

Η διαδικασία περιλάμβανε την προετοιμασία δύο δειγμάτων:

- Blank δείγμα: 4 mL απιονισμένου νερού σε ογκομετρική φιάλη 10 mL
- Δείγμα permeate: 20 mL δείγματος *permeate* σε ογκομετρική φιάλη 25 mL

Σε κάθε δείγμα προστέθηκαν:

- 1 mL αντιδραστηρίου R1
- 1 mL αντιδραστηρίου R2 (Εικόνα 38)

Τα διαλύματα αναταράχθηκαν και συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Ακολουθούσε αναμονή 10 λεπτών, ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση και να αναπτυχθεί το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα του συμπλόκου.

Μετά την πάροδο του χρόνου αναμονής, το δείγμα τοποθετούνταν στη θύρα μέτρησης του φωτόμετρου, με πρώτη μέτρηση μηδενισμού (zero) χρησιμοποιώντας το blank. Ακολουθούσε η μέτρηση του δείγματος, η οποία έδινε άμεσα την συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών σε  $\text{mg/L PO}_4^{3-}$ .

Η μέθοδος έχει εύρος μέτρησης 0.00–2.50  $\text{mg/L}$  και είναι κατάλληλη για περιβαλλοντικά



Εικόνα 37: MACHERY-NAGEL Single-beam photometer NANOCOLOR 500 D



Εικόνα 38: MACHERY-NAGEL O-Phosphat R1,R2 (Test1-78)

## Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας συστήματος μεμβρανών

Με στόχο την επιλογή της αποδοτικότερης μεμβράνης, με βασικό κριτήριο τη μέγιστη εκροή permeate, πραγματοποιήθηκαν πέντε (5) διαδοχικά πειραματικά batches. Κάθε batch σχεδιάστηκε έτσι ώστε να εξεταστούν διαφορετικοί τύποι μεμβρανών, με διαφοροποιήσεις ως προς το υλικό κατασκευής, το πορώδες, και την ύπαρξη ή μη επίστρωσης (coating). Παρακάτω παρατίθεται συνοπτικός πίνακας, στον οποίο παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά και οι μεταβλητές που ελέγχθηκαν σε κάθε περίπτωση. Η συμβολή της επικάλυψης εξετάστηκε για κάθε τύπο μεμβράνης.

Πίνακας 8: Πειραματικά Batches, Τύποι μεμβρανών, Εξεταζόμενες Παράμετροι

Batch	Μεμβράνες	Παράμετροι Διαφοροποίησης
1	60nm PVDF 450nm PES	Υλικό, Πορώδες, Επικάλυψη
2	40nm PES 450nm PES	Πορώδες, Επικάλυψη
3	40nm PES 450nm PES	Πορώδες, Επικάλυψη
4	40nm PES	Επικάλυψη
5	40nm PES/ Coated/47,5%Coated/95%Coated	Ποσοστό Επικάλυψης

Η επιφάνεια του Cartridge και επομένως όλων των μεμβρανών που εξετάστηκαν ήταν:

$$\text{Επιφάνεια Μεμβράνης } A=35\text{cm}^2$$

#### 7.1 Batch 1

Το 1<sup>ο</sup> Batch, εξέτασε 4 μεμβράνες που διέφεραν μεταξύ τους ως προς 3 παραμέτρους:

- Πορώδες μεμβράνης
- Υλικό μεμβράνης
- Επικάλυψη (με ή χωρίς)

Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι μεμβράνες :

- 60nm PVDF
- 60nm PVDF Coated
- 450nm PES
- 450nm PES Coated

Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενης λάσπης:

- Προέλευση λάσπης: Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ)
- Αραίωση: 1:5
- Κοσκίνισμα λάσπης: 1.6mm
- TSS: 5.3 g/L (μετά από αραίωση)
- VSS: 2.8 g/L (μετά από αραίωση)
- pH: 7.4
- Alk: 9600 mgCaCO<sub>3</sub>/L

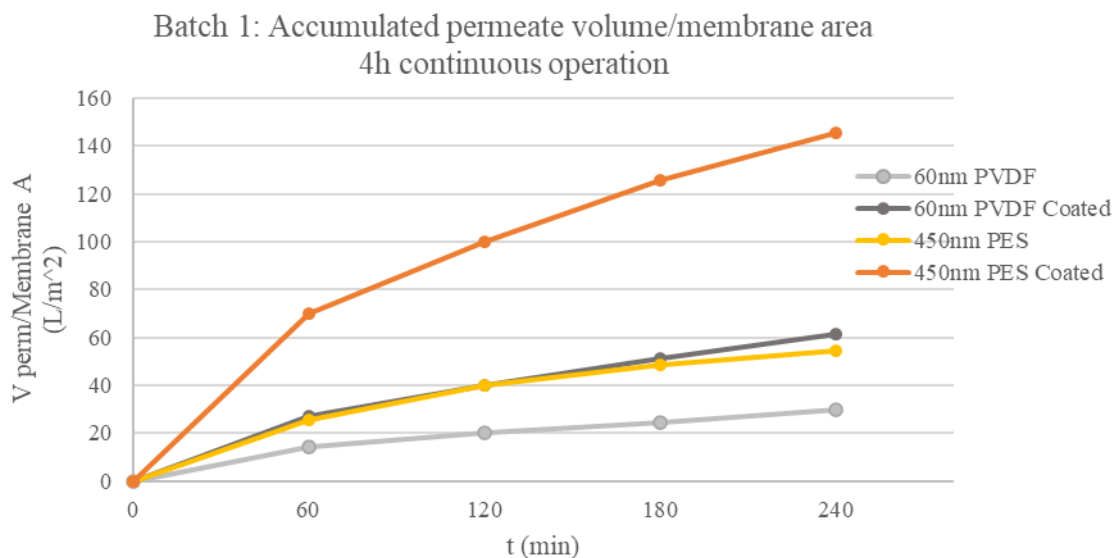
#### 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας (χωρίς καθαρισμό)

Παρατίθεται ο Πίνακας 9 που παρουσιάζει τον μέγιστο παρατηρούμενο όγκο Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης σε συνεχή λειτουργία μετά από 4 ώρες για το 1<sup>ο</sup> Batch, τις πιέσεις που αναπτύχθηκαν και τις ρυθμίσεις των αντλιών.

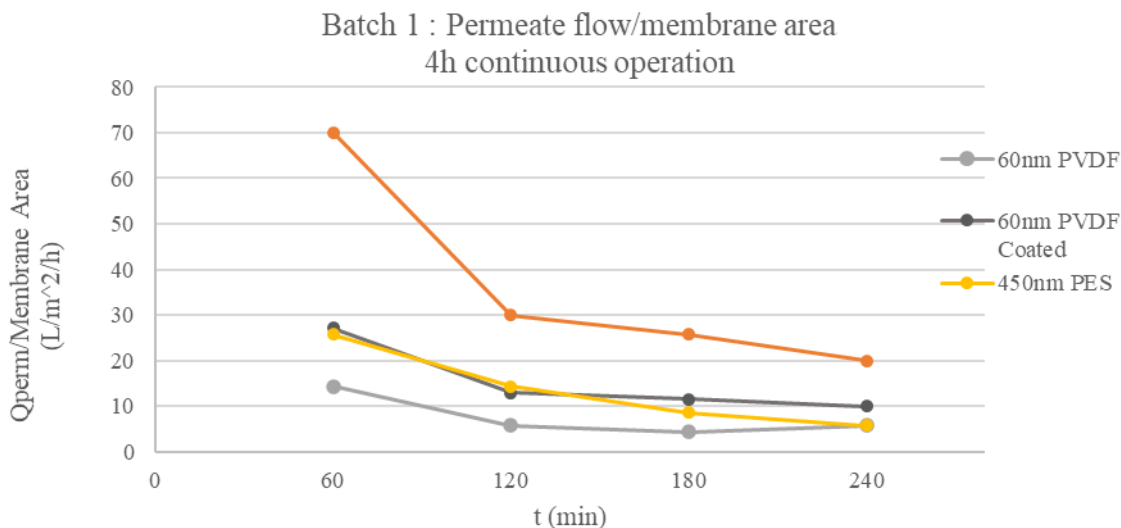
Πίνακας 9: Batch 1-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate ανά επιφάνεια στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας

Batch 1	V Permeate/A (L/m <sup>2</sup> )	Πίεση (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
60nm PVDF	30.0	0.6-1.2	120	20
60nm PVDF Coated	61.4	1.0-1.4		
450nm PES	54.3	0.6-0.8		
450nm PES Coated	145.7	1.4-1.8		

Ακολουθούν τα διαγράμματα 1,2 που απεικονίζουν τη ροή του Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης καθώς και τη ροή του ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας. Κατά την πειραματική διαδικασία καταγράφονταν οι όγκοι ανά 1 ώρα λειτουργίας.



Διάγραμμα 1: Batch 1-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας



Διάγραμμα 2: Batch 1-Ρυθμός ροής Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας

Σύμφωνα με το Batch 1, το coating ενίσχυσε τη ροή του permeate, τόσο στην μεμβράνη 60nm PVDF, όσο και στην 450nm PES. Συγκρίνοντας τις 2 μεμβράνες, όσον αφορά το πορώδες και το υλικό τους, η μεμβράνη πορώδους 450nm και υλικού PES εμφάνισε υψηλότερες ροές, ενώ η 450nm PES Coated εμφάνισε τη μεγαλύτερη ροή permeate ανά επιφάνεια ( $145.7 \text{ L/m}^2$ ) στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας και επομένως κρίθηκε ως η πιο αποδοτική.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 2, η ροή του permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης παρουσίασε φθίνουσα πορεία με την πάροδο του χρόνου, σε όλες τις μεμβράνες, λόγω της σταδιακής απόφραξης των πόρων τους, με την 450nm PES Coated να παρουσίασε την πιο απότομη πτώση της ροής ανά ώρα, ιδιαίτερα κατά την 1<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας της, συγκριτικά με τις υπόλοιπες.

Σύμφωνα και με τα 2 διαγράμματα οι μεμβράνες 60nm PVDF Coated και η 450nm PES είχαν παρόμοια συμπεριφορά. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι οι PVDF μεμβράνες εμφάνισαν μεγαλύτερες αυξομειώσεις στις πιέσεις κατά τη λειτουργία τους, προσδίδοντας αστάθεια στο σύστημα και στην απόδοσή τους.

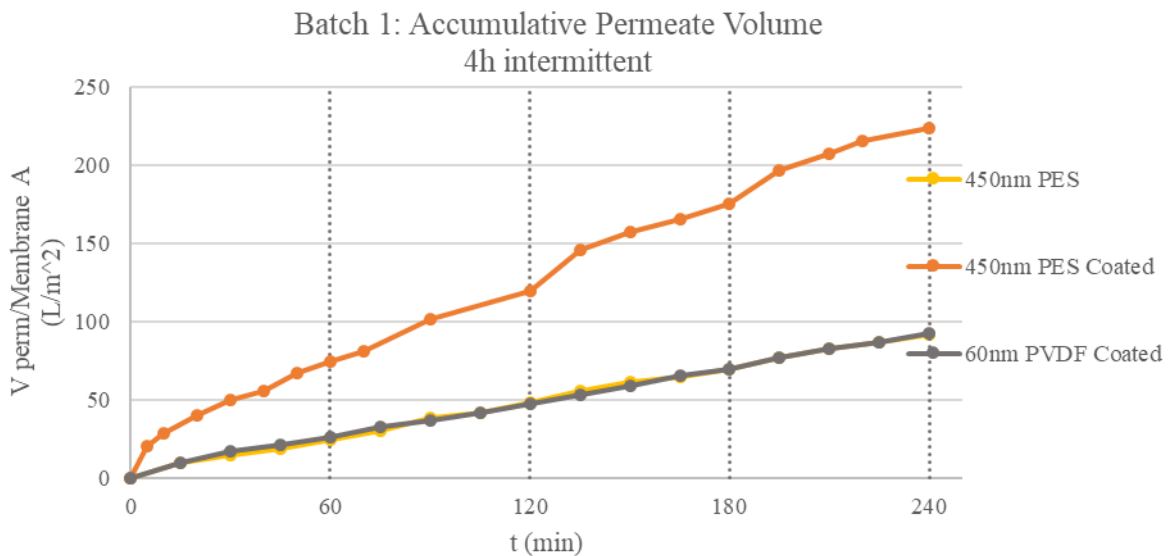
#### 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

Για το Batch 1 ακολουθούν δεδομένα για τις μεμβράνες 450nm PES, 450nm PES Coated και 60nm PVDF Coated.

Κατά τη λειτουργία της μεμβράνης 60nm PVDF με καθαρισμό αναπτύχθηκαν υψηλές πιέσεις, που οδήγησαν σε σκίσιμο της μεμβράνης. Έτσι, παρατηρήθηκαν υψηλές ροές permeate, που αποδόθηκαν στη φθορά της μεμβράνης και, καθώς ήταν ανακριβείς, δεν λήφθηκαν υπόψη.

Πίνακας 10: Batch 1-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

Batch 1	V Permeate/Area (L/m <sup>2</sup> )	Πίεση ΔP (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
450nm PES	91.4	0.6-0.8	120	20
450nm PES Coated	224.3	1.4-1.8		
60nm PVDF Coated	92.9	1.0-1.4		

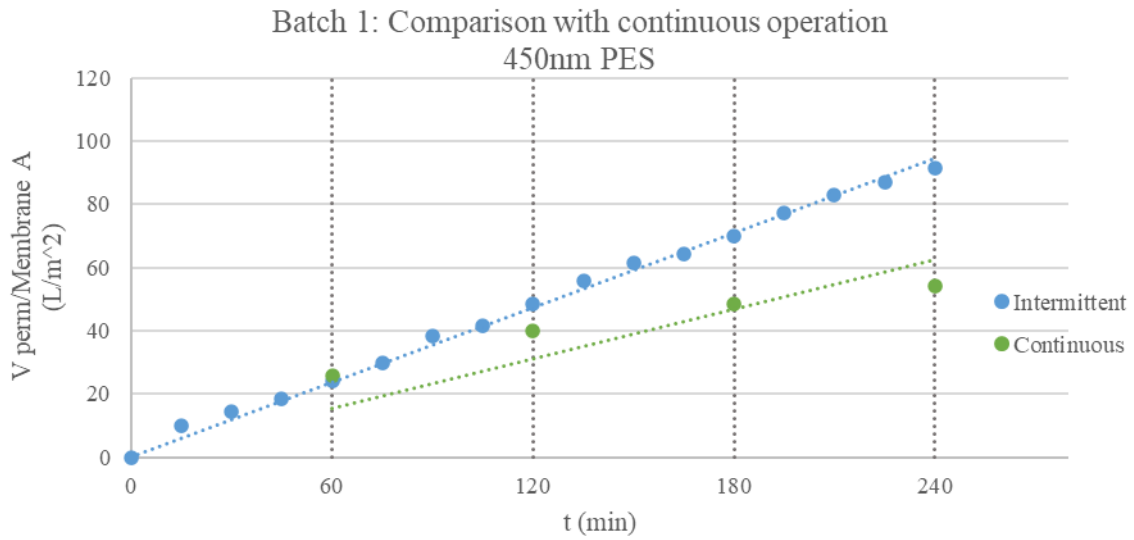


Διάγραμμα 3: Batch 1-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

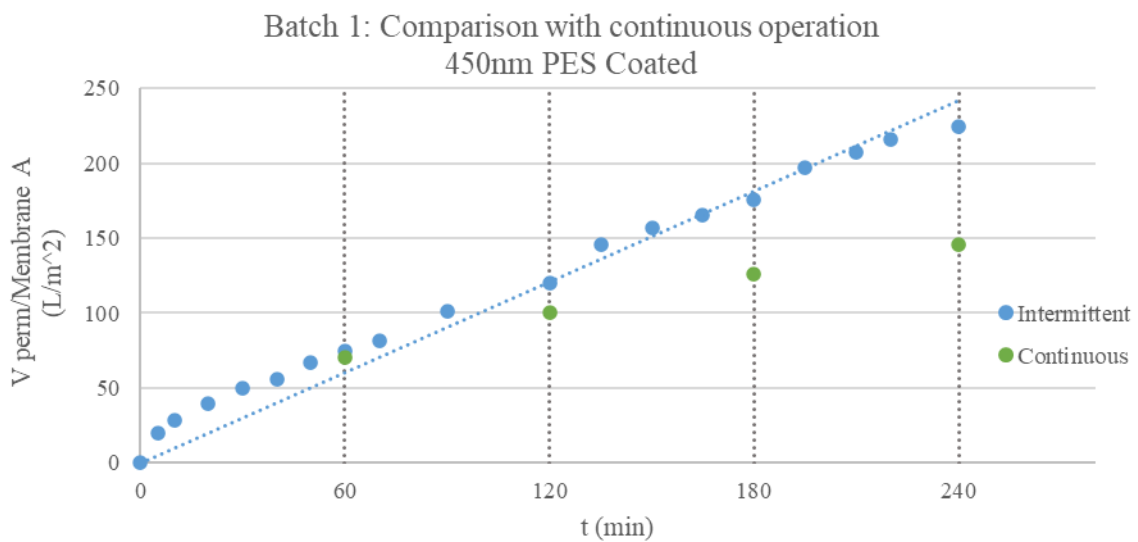
Κατά τη λειτουργία με καθαρισμό η επικάλυψη συνέβαλε σημαντικά στην αύξηση της ροής του permeate, με την 450nm PES Coated να συσσωρεύσει συνολικά 224.3 L/m<sup>2</sup>. Αντίθετα, οι άλλες 2 μεμβράνες, των οποίων η συμπεριφορά ήταν παρόμοια μεταξύ τους, οδήγησαν σε εκροή περίπου κατά 59% χαμηλότερη σε σχέση με την 450nm PES με επικάλυψη.

### Σύγκριση τρόπου λειτουργίας

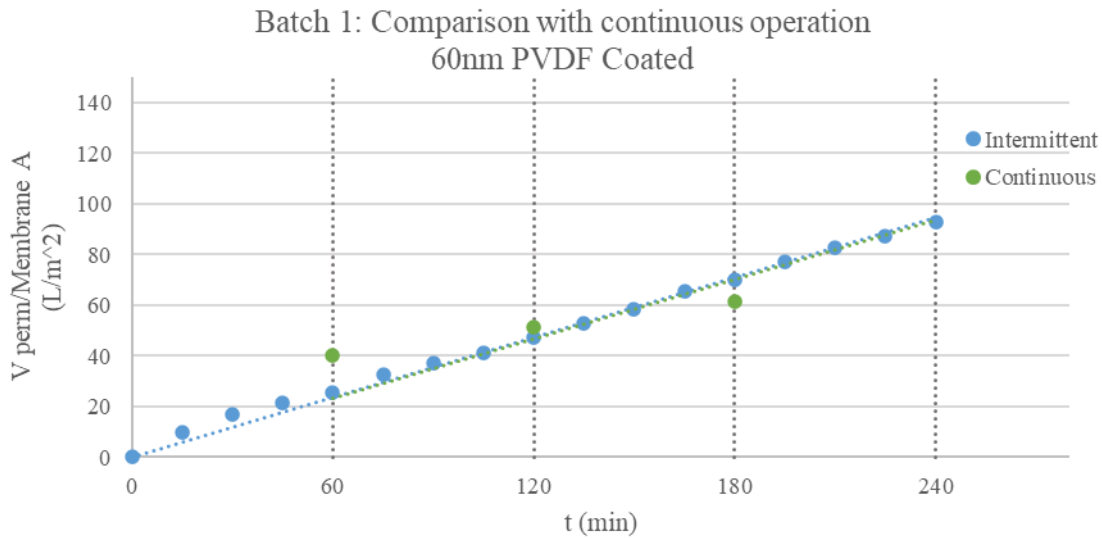
Ακολουθούν διαγράμματα που αφορούν τη μεμβράνη 450nm PES, με coating και χωρίς και τη 40nm PVDF για το 1<sup>ο</sup> batch, που παρουσιάζουν τη ροή του permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό (intermittent) και χωρίς καθαρισμό (continuous), ώστε να συγκριθούν οι 2 τρόποι λειτουργίας.



Διάγραμμα 4: Batch 1- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES



Διάγραμμα 5 : Batch 1- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES Coated



Διάγραμμα 6: Batch 1- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PVDF Coated

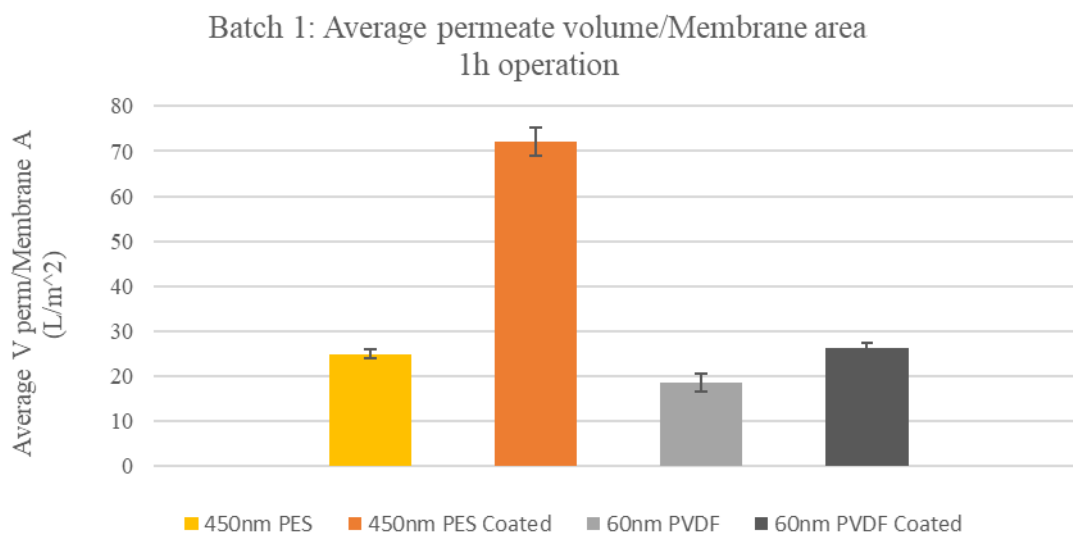
Σύμφωνα με τα διαγράμματα, η λειτουργία με καθαρισμό συνέβαλε σημαντικά και στις 3 μεμβράνες στην αύξηση της ροής του permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης, ιδιαίτερα μετά τις 2 ώρες λειτουργίας, οπότε ήταν πιο έντονη η απόφραξη των πόρων και φάνηκε αποτελεσματικότερος ο καθαρισμός.

Συγκρίνοντας τις μεμβράνες μεταξύ τους, όλες ανταποκρίθηκαν στον καθαρισμό και αύξησαν τις τελικές ροές τους.

Ακόμη, οι τιμές του ποσοστού αύξησης της τελικής ροής Permeate για κάθε μεμβράνη κατά τη λειτουργία με καθαρισμό σε σχέση με τη λειτουργία χωρίς ήταν παρόμοιες. Συγκεκριμένα, η 450nm PES, αύξησε την τελική της ροή στις 4 ώρες λειτουργίας κατά 68%, ενώ οι 450nm PES Coated και 40nm PVDF Coated αύξησαν την τελική ροή τους κατά 54% και 51% αντίστοιχα. Επομένως, ο καθαρισμός συνέβαλε σημαντικά και στις 3 μεμβράνες, με την 40nm PES να ανταποκρίθηκε κατά ένα μικρό ποσοστό καλύτερα.

### 1 ώρα λειτουργίας

Σημειώθηκαν από 3 επαναλήψεις οι ροές του permeate για κάθε μεμβράνη για τη 1 ώρα λειτουργίας τους, υπολογίζοντας τη μέση τιμή τους και την τυπική απόκλιση, ώστε να εξεταστεί η επαναληψιμότητα των πειραμάτων και η σταθερότητα των μεμβρανών. Τα δεδομένα για κάθε μεμβράνη συνοψίζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 7: Batch 1- Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στη 1 ώρα λειτουργίας

Παρατηρήθηκε ότι και οι 4 μεμβράνες δεν σημείωσαν μεγάλες διακυμάνσεις του όγκου που συσσωρεύτηκε στη 1 ώρα λειτουργίας μεταξύ των επαναλήψεων και επομένως κρίθηκαν σταθερές. Ακόμη, η μεμβράνη 450nm PES Coated εμφάνισε σταθερά υψηλές ροές από την 1<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας της, επιβεβαιώνοντας το συμπέρασμα ότι αποτελεί την αποδοτικότερη μεμβράνη για το 1<sup>ο</sup> Batch.

Ως τελικό συμπέρασμα με την ολοκλήρωση του 1<sup>ου</sup> batch, η καταλληλότερη μεμβράνη αναδείχθηκε η 450nm PES Coated, κατά τη λειτουργία της με ενδιάμεσο καθαρισμό, έχοντας συνολική ροή permeate 224.3 L/m<sup>2</sup> στις 4 ώρες.

Συγκεκριμένα για κάθε παράμετρο επιλέχθηκαν ως βέλτιστα τα παρακάτω:

- Υλικό μεμβράνης : PES
- Πορώδες: 450nm
- Με επικάλυψη

## 7.2 Batch 2

Το 2<sup>ο</sup> Batch εστίασε στη λειτουργία τεσσάρων μεμβρανών από υλικό PES, που αποδείχτηκε πιο αποδοτικό, κατά το 1<sup>ο</sup> Batch. Οι παράμετροι που τις διαφοροποιούν μεταξύ τους είναι:

- Πορώδες
- Επικάλυψη (με ή χωρίς)

Πιο συγκεκριμένα, στο 2<sup>ο</sup> Batch εξετάστηκαν οι μεμβράνες.

- 40nm PES
- 40nm PES Coated
- 450nm PES
- 450nm PES Coated

Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενης λάσπης:

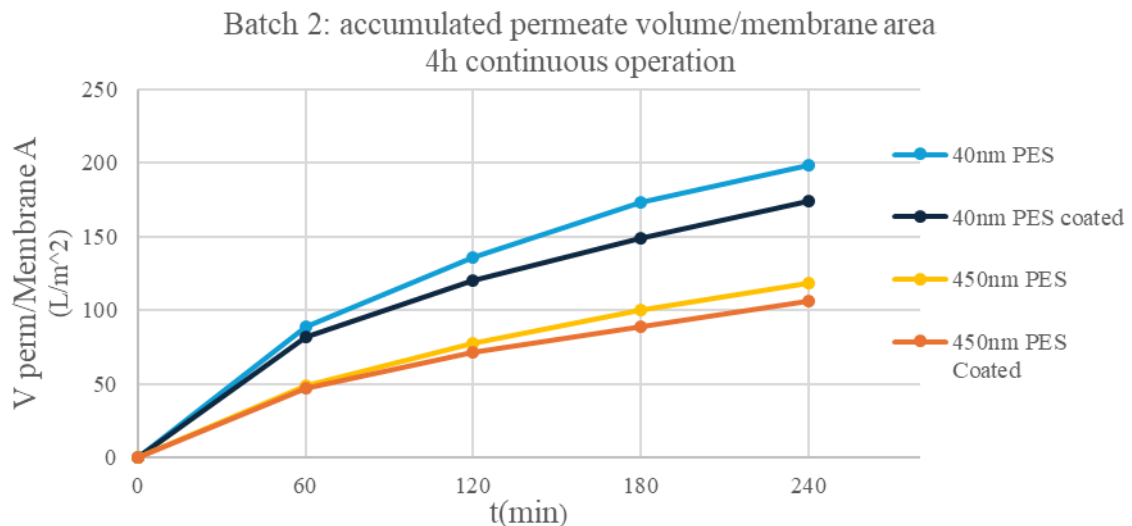
- Προέλευση λάσπης: Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ)
- Αραίωση: 1:5
- Κοσκίνισμα λάσπης στο 1.6mm
- TSS: 6.8 g/L (μετά από αραίωση)
- VSS: 3.5 g/L (μετά από αραίωση)
- pH: 7.6
- Alk: 10100 mgCaCO<sub>3</sub>/L

#### 4 ώρες λειτουργίας (χωρίς καθαρισμό)

Πίνακας 11: Batch 2-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate ανά επιφάνεια στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας

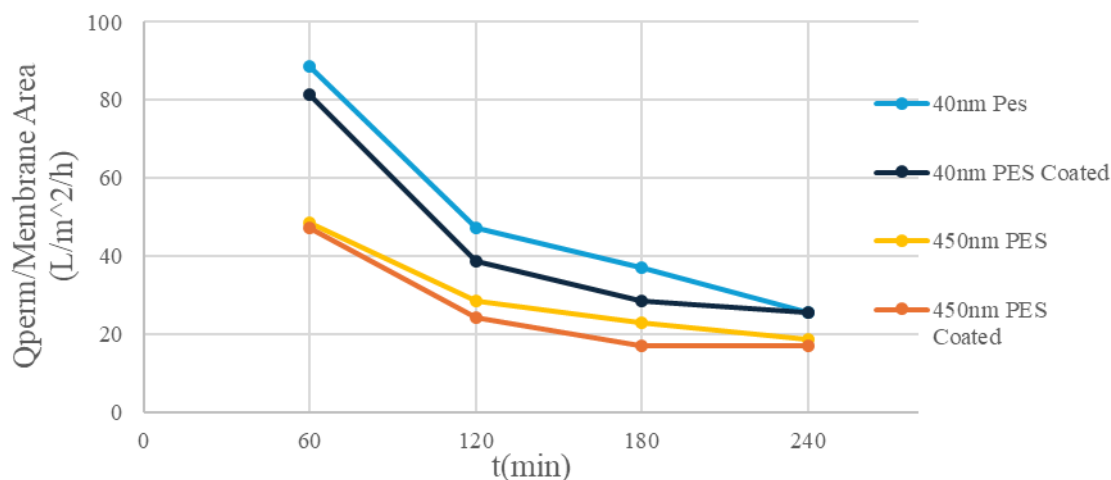
Batch 2	V Permeate/Area (L/m <sup>2</sup> )	Πίεση ΔΡ (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
40nm PES	198.6	0.8-1.0	120	20
40nm PES Coated	174.3	1.2-1.4		
450nm PES	105.7	1.6-1.8		
450nm PES Coated	118.6	1.2-1.8		

Ακολουθούν τα διαγράμματα 8,9 που απεικονίζουν, για τις στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας, τη ροή του Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης καθώς και τη ροή του ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου. Κατά την πειραματική διαδικασία καταγράφονταν οι όγκοι ανά 1 ώρα λειτουργίας.



Διάγραμμα 8: Batch 2-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας

Batch 2 : Permeate flow/membrane area  
4h continuous operation



Διάγραμμα 9: Batch 2-Ρυθμός ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας

Σύμφωνα με τα διαγράμματα οι μεμβράνες ίδιου πορώδους εμφάνισαν παρόμοιες συμπεριφορές μεταξύ τους και επομένως η επικάλυψη δεν συνέβαλε σημαντικά στην αύξηση της ροής του Permeate, κατά τη συνεχή λειτουργία τους. Συγκρίνοντας τις 2 μεμβράνες διαφορετικού πορώδους, η 40nm εμφάνισε υψηλότερες ροές στο 2<sup>ο</sup> Batch, με τελικό συσσωρευμένο όγκο 198.6 L/m<sup>2</sup> αλλά και την πιο απότομη πτώση ροής του υγρού κατά την 1<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας.

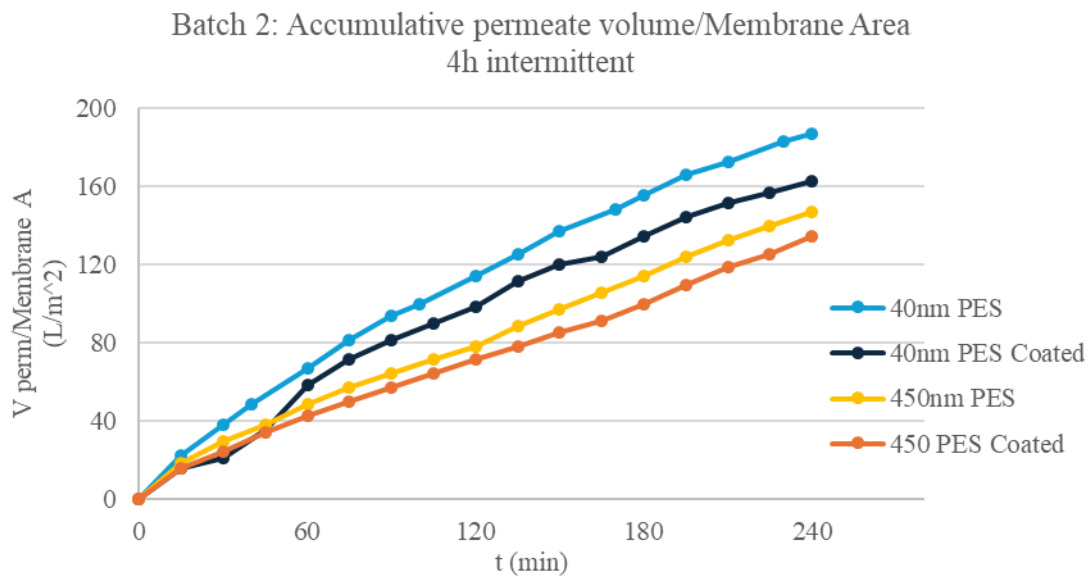
#### 4 ώρες λειτουργίας με ενδιάμεσο καθαρισμό

Οι ρυθμίσεις των αντλιών μεταβλήθηκαν κατά τη διάρκεια του 2<sup>ου</sup> Batch, καθώς παρατηρήθηκε φθορά στα σωληνάκια, μετά τα πρώτα πειράματα. Έτσι, μειώθηκε η ταχύτητα περιστροφής στις περισταλτικής αντλίας εισόδου από 120rpm στα 60rpm. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τελικοί όγκοι του υγρού εκροής ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό.

Πίνακας 12: Batch 2-Μέγιστη παρατηρούμενη ροή permeate στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

Batch 2	V Permeate/Area (L/m <sup>2</sup> )	Πίεση ΔP (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
40nm PES	187.1	1.6-1.8	60	20
40nm PES Coated	162.9	1.8-2.0		
450nm PES	147.1	0.6-1.2		
450 nm PES Coated	134.3	0.4-0.8		

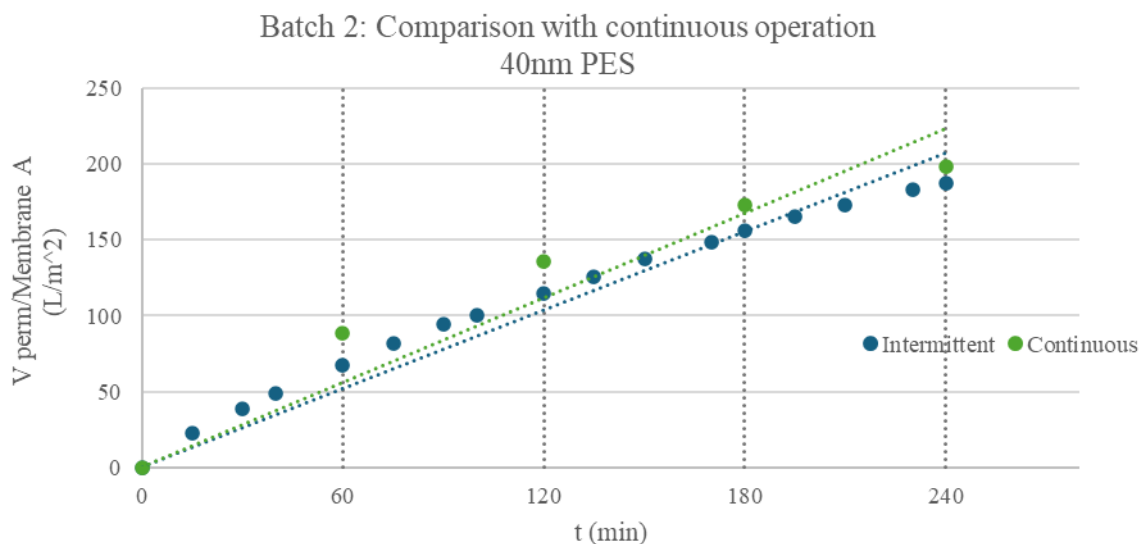
Ακολουθεί το διάγραμμα 10 που απεικονίζει τη ροή του Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης, που κατασκευάστηκε με δεδομένο τον όγκο του Permeate που συσσωρεύτηκε ανά 15 min λειτουργίας, στις 4 ώρες συνολικά, με καθαρισμό.



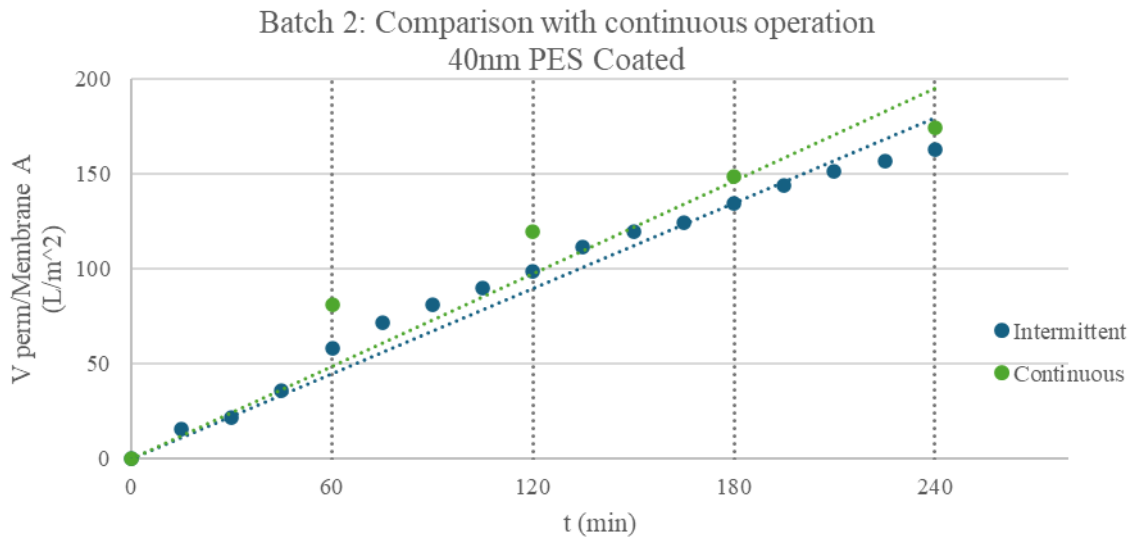
Διάγραμμα 10: Batch 2-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

Όπως και στη λειτουργία με καθαρισμό, στο 2<sup>ο</sup> Batch η επικάλυψη δεν συνέβαλε στην αύξηση της ροής του Permeate σε καμία από τις 2 μεμβράνες. Η μεμβράνη 40nm PES εμφάνισε τις υψηλότερες ροές με τελικό όγκο ανά επιφάνεια, κατά τη λειτουργία με καθαρισμό, 187.1 L/m<sup>2</sup>.

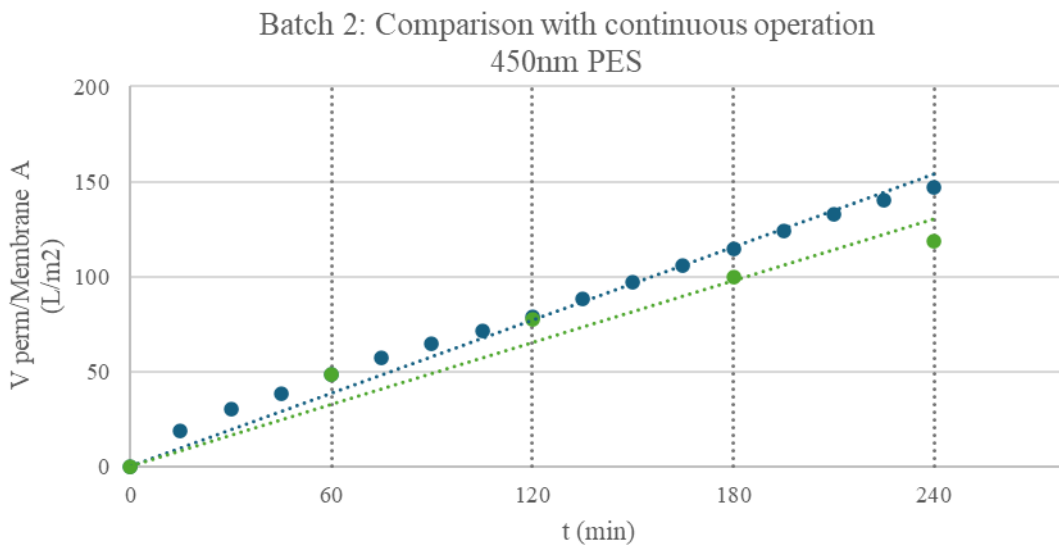
### Σύγκριση τρόπου λειτουργίας



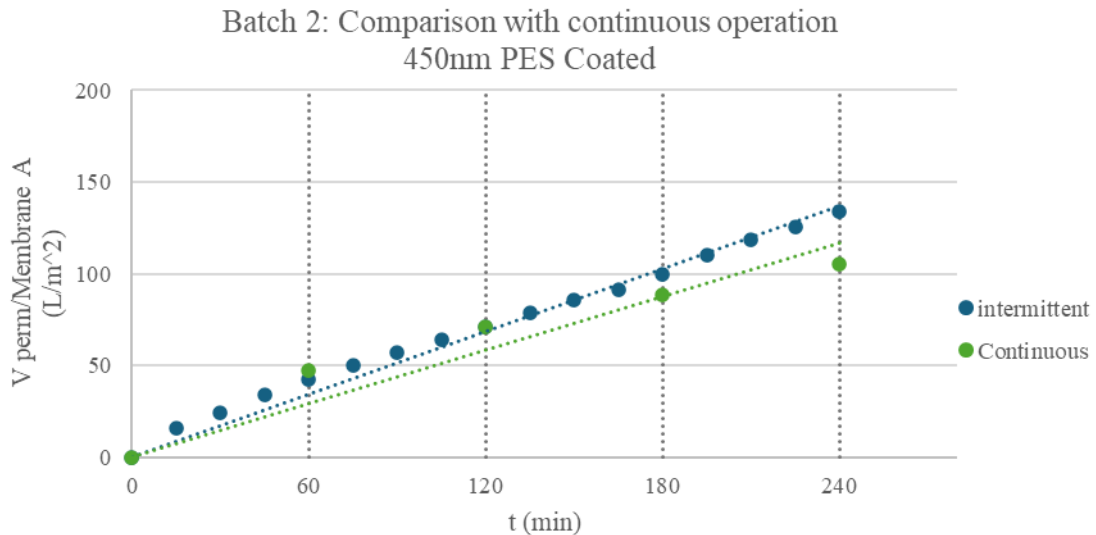
Διάγραμμα 11: Batch 2- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES



Διάγραμμα 12: Batch 2- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated



Διάγραμμα 13: Batch 2- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES



Διάγραμμα 14: Batch 2- Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES

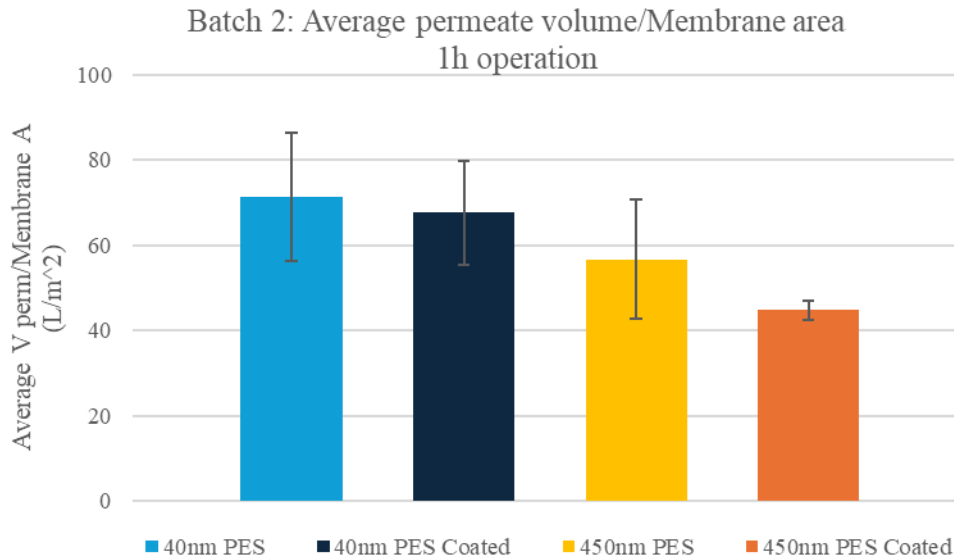
Σύμφωνα με το 2<sup>ο</sup> Batch, ο καθαρισμός δεν οδήγησε σε αύξηση της ροής του Permeate για τις μεμβράνες 40nm PES με επικάλυψη και χωρίς, σε αντίθεση με τις μεμβράνες πορώδους 450nm.

### 1 ώρα λειτουργίας

Με στόχο να εξαχθεί συμπέρασμα σχετικά με την επαναληψιμότητα και σταθερότητα των μεμβρανών υπολογίστηκαν οι μέσες ροές Permeate στη 1 ώρα λειτουργίας των μεμβρανών, καθώς και η τυπική τους απόκλιση. Οι 3 επιμέρους μετρήσεις από τις οποίες βρέθηκε η μέση τιμή στη 1 ώρα λειτουργίας προήλθαν από τα πειράματα:

- 1 ώρα λειτουργίας από τις συνολικά 4 ώρες με καθαρισμό
- 1 ώρα λειτουργίας από τις συνολικά 4 ώρες χωρίς καθαρισμό
- 1 ώρα λειτουργίας

Έτσι, κατασκευάστηκε το παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 15: Batch 2- Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης για 1 ώρα λειτουργίας

Σύμφωνα με το διάγραμμα η μεμβράνη 40nm PES εμφάνισε την υψηλότερη μέση ροή υγρού Permeate από τις πρώτες ώρες λειτουργίας της. Ωστόσο εμφάνισε τη μεγαλύτερη τυπική απόκλιση, σε αντίθεση με την 450nm PES Coated, που παρά τις χαμηλές ροές της, είχε τις μικρότερες διακυμάνσεις μεταξύ των μετρήσεων.

Συμπερασματικά το 2<sup>ο</sup> Batch ανέδειξε ως αποδοτικότερη μεμβράνη όσον αφορά την εκροή του Permeate, την 40nm PES. Ταυτόχρονα όμως ήταν και η πιο ασταθής μεμβράνη και επομένως ήταν δύσκολη η εξαγωγή ασφαλούς συμπεράσματος. Ακόμη, η παρατήρηση ότι ο καθαρισμός στο Batch 2 δεν συνέβαλε στην αποδοτικότητα των μεμβρανών 40nm PES δεν συνάδει με τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από το Batch 1 (και ούτε με αυτά των batches που ακολούθησαν), για αυτό και ακολούθησε επανάληψη του 2<sup>ου</sup> Batch.

Η μη αναμενόμενη συμπεριφορά κατά το 2<sup>ο</sup> Batch θεωρήθηκε ότι οφείλεται σε κάποια παροδική διακύμανση της σύστασης της ιλύος που χρησιμοποιήθηκε ή σε κάποιο σφάλμα κατά τη δειγματοληψία της.

### 7.3 Batch 3

Το 3<sup>ο</sup> Batch επανεξέτασε τη λειτουργία των τεσσάρων μεμβρανών από το υλικό PES. Διέφεραν μεταξύ τους ως προς τις παραμέτρους:

- Πορώδες
- Επικάλυψη

Συγκεκριμένα, στο 3<sup>ο</sup> batch επανεξετάστηκαν οι μεμβράνες:

- 40nm PES
- 40nm PES Coated
- 450nm PES
- 450nm PES Coated

Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενης λάσπης:

- Προέλευση λάσπης: Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ)
- Αραίωση: 1:5

- Κοσκίνισμα λάσπης στο 1.6mm
- TSS: 6.5 g/L (μετά από αραιώση)
- VSS: 3.0 g/L (μετά από αραιώση)
- pH: 7.6
- Alk: 10300 mgCaCO<sub>3</sub>/L

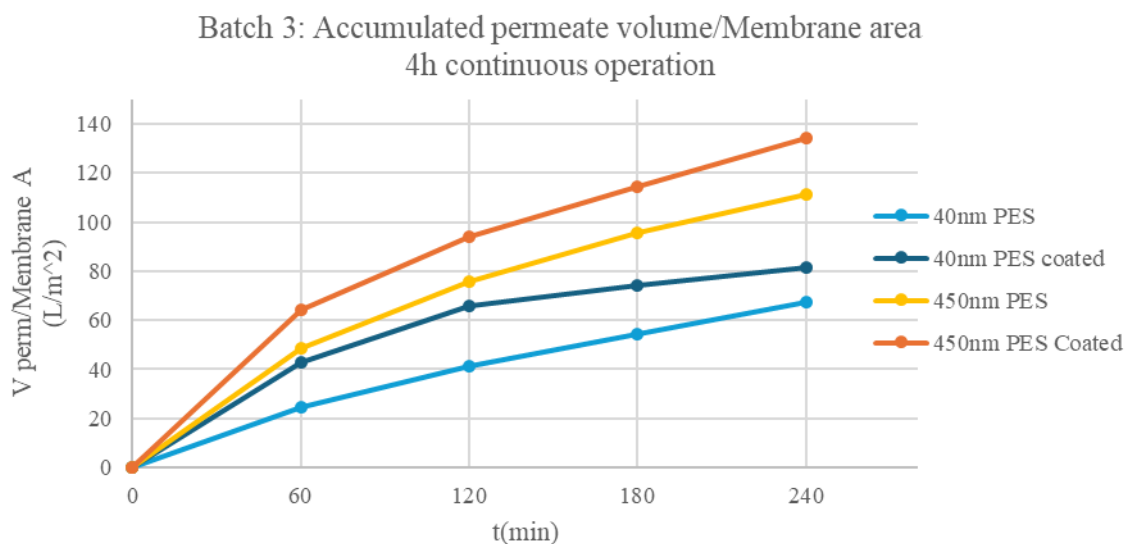
#### 4 ώρες λειτουργίας (χωρίς καθαρισμό)

Παρατίθεται ο Πίνακας 13 που παρουσιάζει τον τελικό όγκο permeate στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας χωρίς ενδιάμεσο καθαρισμό (continuous).

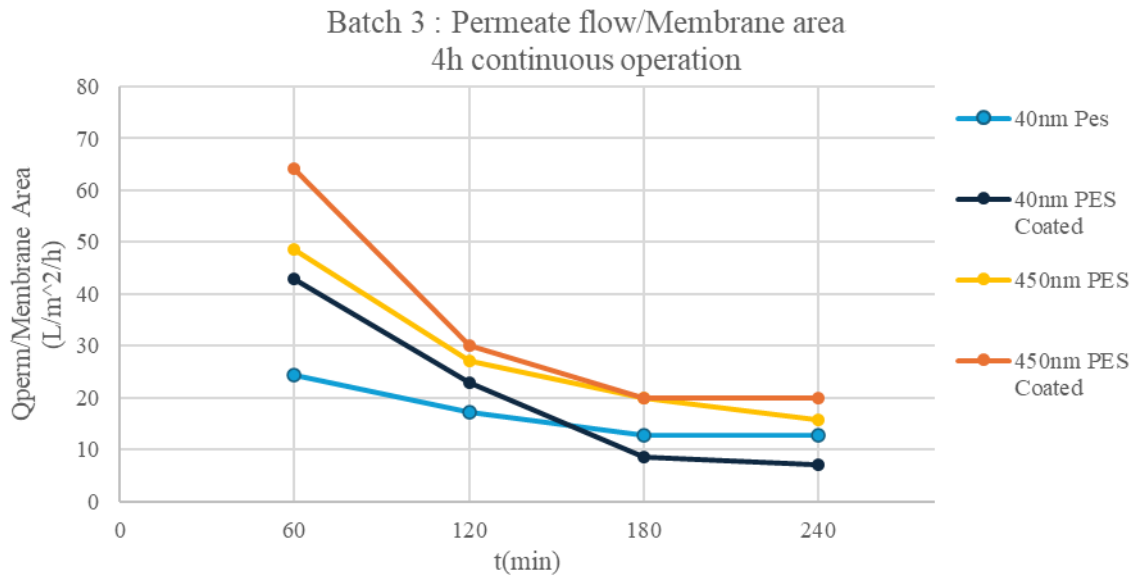
Πίνακας 13: Batch 3-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος Permeate ανά επιφάνεια στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας

Batch 3	V Permeate/Area (L/m <sup>2</sup> )	Πίεση ΔΡ (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
40nm PES	67.1	0.4	60	20
40nm PES Coated	81.4	1.4-1.6		
450nm PES	111.4	2.0-2.2		
450nm PES Coated	134.3	2.0-2.2		

Ακολουθεί το διάγραμμα όγκου permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης-χρόνου αλλά και όγκου Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά χρόνο-χρόνου, που κατασκευάστηκαν από τα δεδομένα της πειραματικής διαδικασίας, όπου μετρούνταν ο όγκος του permeate ανά 1 ώρα λειτουργίας χωρίς καθαρισμό.



Διάγραμμα 16: Batch 3-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας



Διάγραμμα 17: Batch 3-Ρυθμός ροής Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα για 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας

Στο Batch 3, κατά την συνεχή λειτουργία των μεμβρανών φάνηκε ότι το coating συνέβαλε στην αύξηση της ροής του permeate, τόσο στην μεμβράνη πορώδους 40nm, όσο και στην 450nm. Συγκρίνοντας τις 2 μεμβράνες, η μεμβράνη πορώδους 450nm ήταν πιο αποδοτική, με την 450nm PES με επικάλυψη να εμφάνισε τη μεγαλύτερη ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης (134.3L/m<sup>2</sup>) στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας και επομένως να κρίθηκε ως η πιο αποδοτική.

Ο ρυθμός ροής permeate ανά ώρα ελαττώθηκε με την πάροδο του χρόνου και στις 4 μεμβράνες. Ωστόσο, η μεμβράνη 450nm PES Coated εμφάνισε την πιο απότομη πτώση ροής Permeate κατά την 1<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας της.

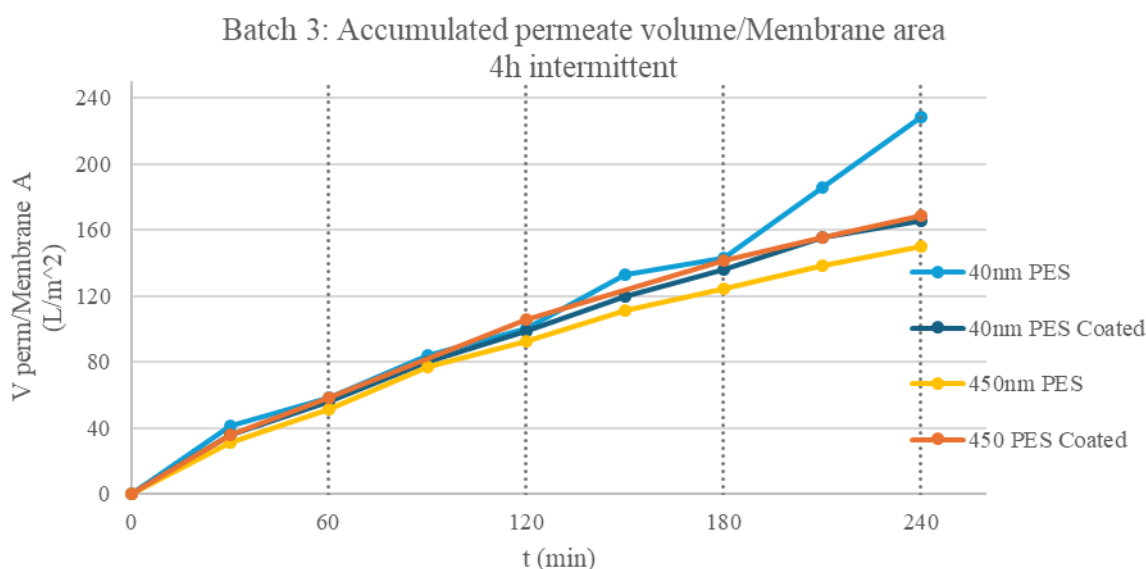
#### 4 ώρες λειτουργίας με ενδιάμεσο καθαρισμό

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρατηρήθηκε φθορά στα σωληνάκια του συστήματος και ακολούθησε περεταίρω μείωση της ταχύτητας περιστροφής της αντλίας εισόδου για τις μεμβράνες πορώδους 450nm από τα 60rpm στα 50rpm. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τελικοί όγκοι του υγρού Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό.

Πίνακας 14: Batch 3: Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

Batch 3	V Permeate/Area (L/m <sup>2</sup> )	Πίεση ΔP (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
40nm PES	228.6	2.0-2.4	60	20
40nm PES Coated	165.7	2.0-2.4		
450nm PES	150.0	2.2-2.4	50	20
450 nm PES Coated	168.6	1.4-2.4		

Ακολουθεί το διάγραμμα όγκου Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης-χρόνου για τις 4 υπό μελέτη μεμβράνες στις 4 ώρες λειτουργίας με ενδιάμεσο καθαρισμό.

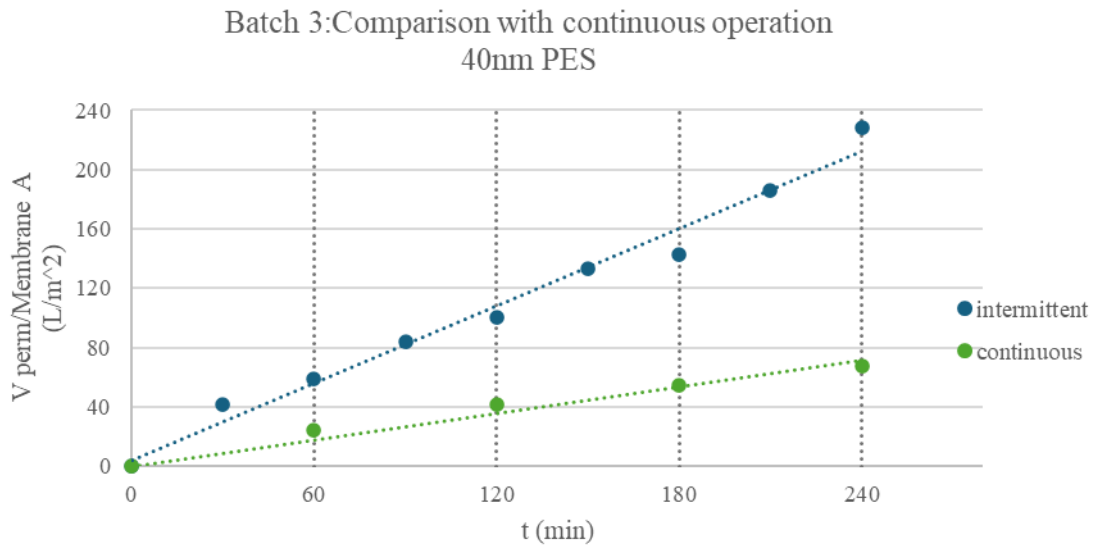


Διάγραμμα 18: Batch 3-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

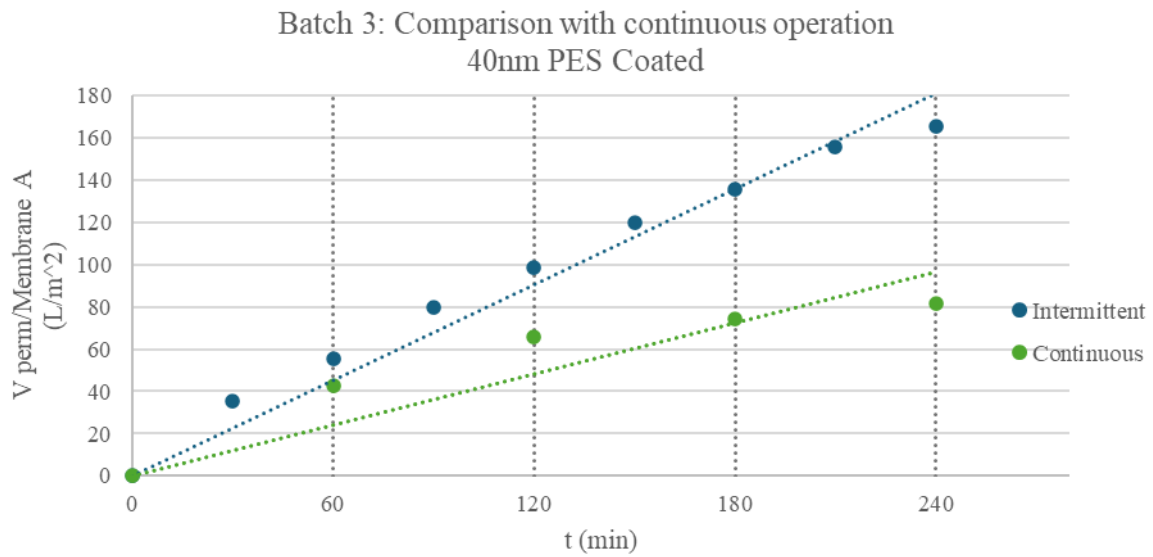
Κατά τη λειτουργία με ενδιάμεσο καθαρισμό στο 3<sup>ο</sup> Batch, οι μεμβράνες που εξετάστηκαν παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά, ιδιαίτερα κατά τις 2 ώρες λειτουργία τους, με τις 40nm PES Coated και 450 nm PES Coated να εμφανίζουν παρόμοια τάση ροής και στις 4 ώρες λειτουργίας. Ακόμη, το coating φαίνεται να συνέβαλε στην αύξηση της ροής του permeate μόνο στην μεμβράνη 450nm PES. Τελικά, συγκρίνοντας τις μεμβράνες η πιο αποδοτική μεμβράνη που λειτούργησε με καθαρισμό ήταν η 40nm PES με μέγιστη ροή permeate 228.6L/m<sup>2</sup>, η οποία οδήγησε σε μεγαλύτερες ροές μετά τον 3<sup>ο</sup> καθαρισμό της, καθώς μέχρι αυτόν είχε παρόμοια συμπεριφορά με τις υπόλοιπες.

### Σύγκριση τρόπου λειτουργίας

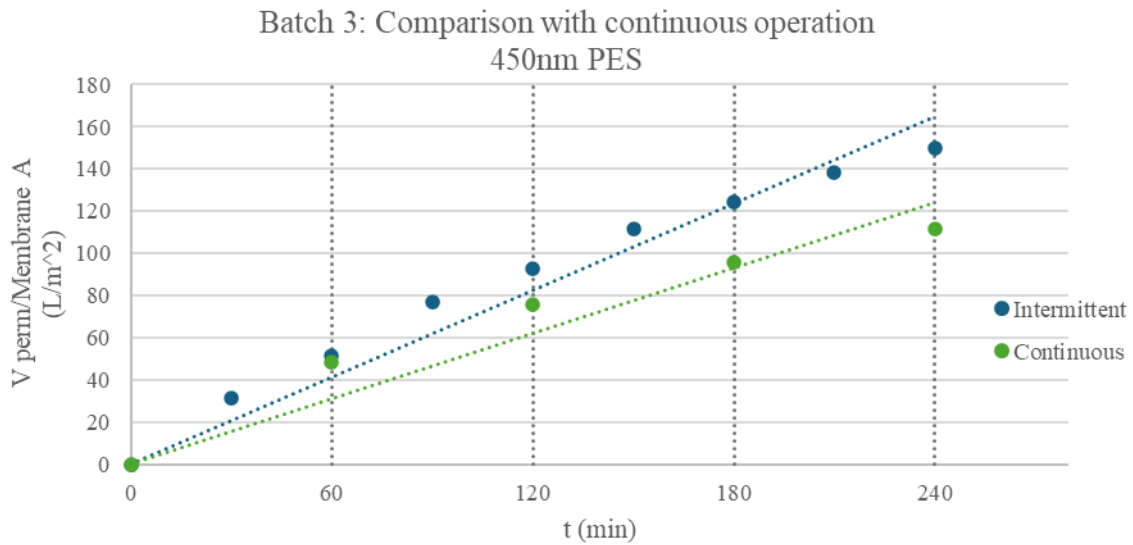
Με στόχο τη σύγκριση του τρόπου λειτουργίας των μεμβρανών κατασκευάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα για τις μεμβράνες 40nm PES και 450nm PES, με coating και χωρίς, για το 3<sup>ο</sup> batch, που παρουσιάζουν τη ροή του permeate κατά τη λειτουργία με καθαρισμό (intermittent) και χωρίς καθαρισμό (continuous).



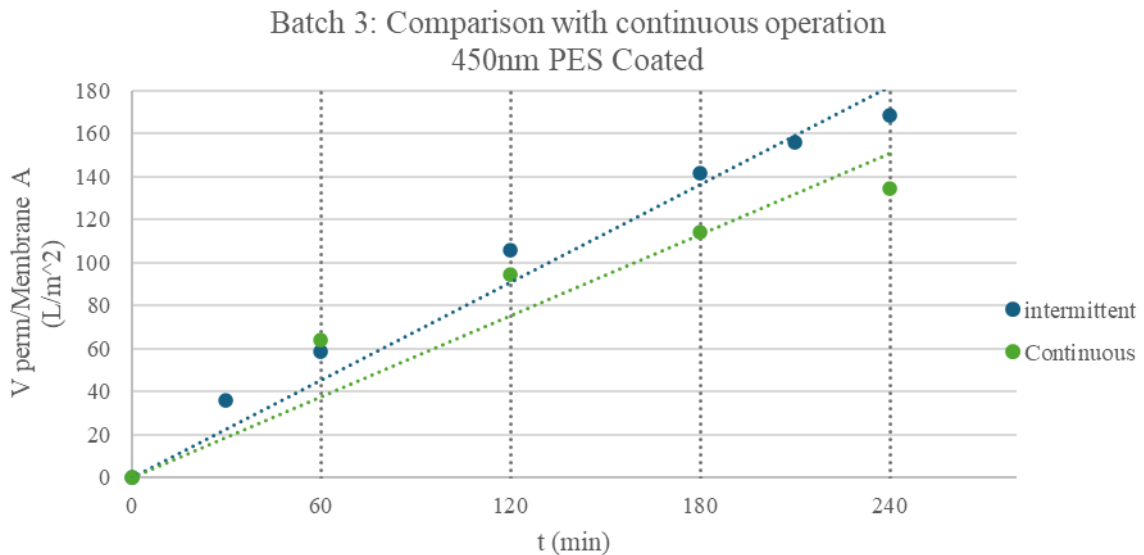
Διάγραμμα 19: Batch 3-Σύγκριση ροής permeate κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES



Διάγραμμα 20: Batch 3-Σύγκριση ροής permeate κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated



Διάγραμμα 21: Batch 3-Σύγκριση ροής permeate κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES



Διάγραμμα 22: Batch 3-Σύγκριση ροής permeate κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 450nm PES Coated

Στο 3<sup>ο</sup> Batch, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη σωρευτική ροή permeate για όλες τις μεμβράνες κατά τη λειτουργία με ενδιάμεσο καθαρισμό, σε σύγκριση με τη λειτουργία τους χωρίς αυτόν, επομένως ο καθαρισμός συνέβαλε σημαντικά στην αύξηση της ροής του permeate. Για τις μεμβράνες πορώδους 450nm, φάνηκε ο καθαρισμός να συνέβαλε θετικά μετά τις 2 ώρες λειτουργίας τους αλλά λιγότερο αποδοτικά, συγκριτικά με τις μεμβράνες 40nm.

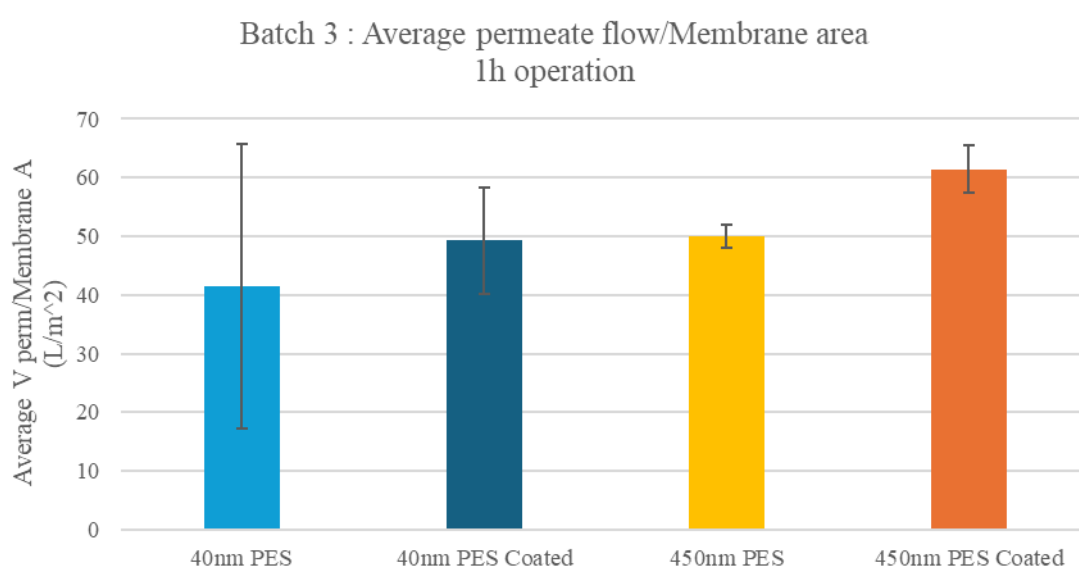
Πιο συγκεκριμένα, ο καθαρισμός στις μεμβράνες 40nm PES και 40nm PES Coated οδήγησε σε αύξηση του τελικού όγκου τους κατά 71% και 51% αντίστοιχα, ενώ στις μεμβράνες 450nm PES και 450nm PES Coated μόλις κατά 10% και 34% αντίστοιχα. Ακόμη, η μεμβράνη 40nm PES χωρίς επικάλυψη εμφάνισε τους υψηλότερους ρυθμούς ροής. Ωστόσο, για να τους διατηρήσει είχε αυξημένες απαιτήσεις σε καθαρισμό, ο οποίος οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού κατά έως και 77% μετά τις 3 ώρες λειτουργίας.

### 1 ώρα λειτουργίας

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταγράφηκαν οι ροές του Permeate για όλες τις μεμβράνες στην 1<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας, από τα εξής πειράματα:

- 1 ώρα λειτουργίας από τις συνολικά 4 ώρες με καθαρισμό
- 1 ώρα λειτουργίας από τις συνολικά 4 ώρες χωρίς καθαρισμό

Επομένως, συλλέχθηκαν 2 μετρήσεις για κάθε μεμβράνη, ώστε να εξεταστεί η σταθερότητά τους. Στη συνέχεια κατασκευάστηκε το παρακάτω διάγραμμα, που απεικονίζει τη μέση τιμή των ροών στη 1 ώρα λειτουργίας, καθώς και την τυπική απόκλιση για τις 4 υπό εξέταση μεμβράνες.



Διάγραμμα 23: Batch 3- Μέση Ροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στη 1 ώρα λειτουργίας

Παρατηρείται ότι στη 1 ώρα λειτουργίας η επικάλυψη συνέβαλε σε μικρό βαθμό στην αύξηση του υγρού εκροής για τις μεμβράνες διαφορετικού πορώδους. Ακόμη, η μεμβράνη 40nm PES, εμφάνισε τη μεγαλύτερη απόκλιση ανάμεσα στις 2 μετρήσεις όγκου permeate και ακολούθησε η 40nm PES Coated, υποδεικνύοντας ασταθεια.

Συμπερασματικά, το 3<sup>ο</sup> Batch ανέδειξε ως αποδοτικότερη μεμβράνη την 40nm PES με μέγιστη ροή Permeate 228.6 L/m<sup>2</sup> στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό. Ωστόσο, φάνηκε να μην παρουσιάζει σταθερότητα στην απόδοσή της και να έχει τη μεγαλύτερη ανάγκη για καθαρισμό, ώστε να διατηρήσει τις υψηλές ροές της.

Τόσο το Batch 2 όσο και το Batch 3 φανέρωσαν την μεμβράνη 40nm PES, ως την μεμβράνη με τις υψηλότερες ροές αλλά με ταυτόχρονη έλλειψη σταθερότητας, παράγοντα αρκετά σημαντικό για την τελική εξαγωγή συμπεράσματος σχετικά με την καταλληλότερη μεμβράνη.

### 7.4 Batch 4

Το 4<sup>ο</sup> Batch πραγματοποιήθηκε με λάσπη που λήφθηκε από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων (WWTP) του Δήμου Δυτικής Αχαΐας, όπου βρίσκεται το ελληνικό EcoSite. Καθώς η μονάδα αξιοποιεί τις μεμβράνες πορώδους 40nm, έγινε μελέτη της συμπεριφοράς τους σε εργαστηριακή κλίμακα, με την χρήση ίδιας ιλύος και να εξεταστεί η επίδραση του coating,

τόσο κατά τη λειτουργία τους με καθαρισμό, όσο και χωρίς. Ακόμη, εξετάστηκε η επαναληψιμότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων, πραγματοποιώντας 3 ξεχωριστά πειράματα για κάθε μεμβράνη και τρόπο λειτουργίας. Συνοπτικά:

Η παράμετρος που διαφοροποιεί τις 2 μεμβράνες είναι:

- Επικάλυψη (με ή χωρίς)

Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε επανεξέταση των μεμβρανών:

- 40nm PES
- 40nm PES Coated

Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενης λάσπης:

- Προέλευση λάσπης: Μονάδα Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων του Δήμου Δυτικής Αχαΐας
- TSS: 5.8 g/L
- VSS: 2.4 g/L
- Μη αραιωμένη
- pH: 6.7
- Alkalinity: 1800 mgCaCO<sub>3</sub>/L

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ήταν:

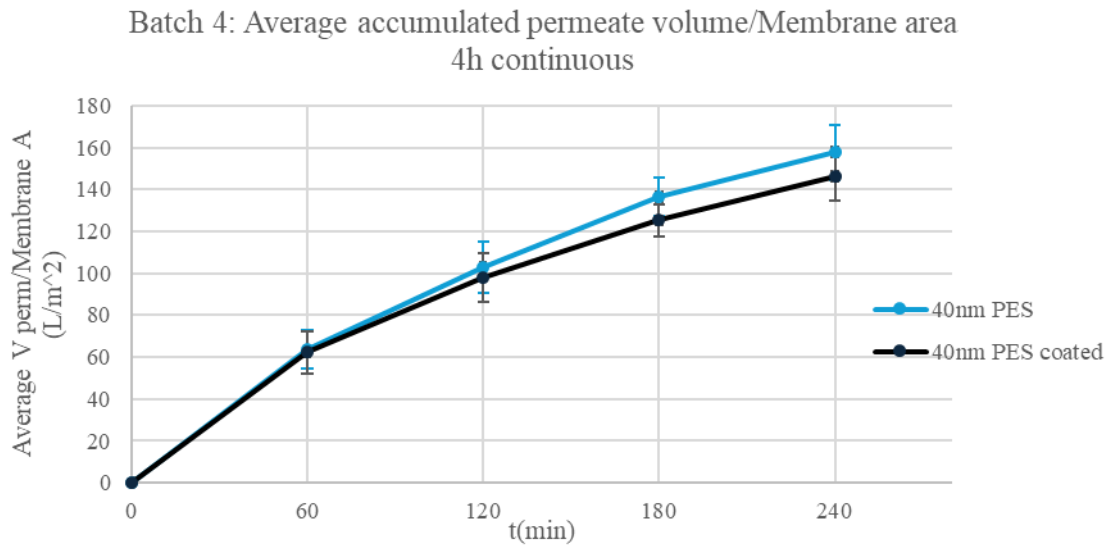
- 3 επαναλήψεις για την μεμβράνη 40nm PES, με καθαρισμό
- 3 επαναλήψεις για την μεμβράνη 40nm PES Coated, με καθαρισμό
- 3 επαναλήψεις για την μεμβράνη 40nm PES, χωρίς καθαρισμό
- 3 επαναλήψεις για την μεμβράνη 40nm PES Coated, χωρίς καθαρισμό

#### 4 ώρες λειτουργίας (χωρίς καθαρισμό)

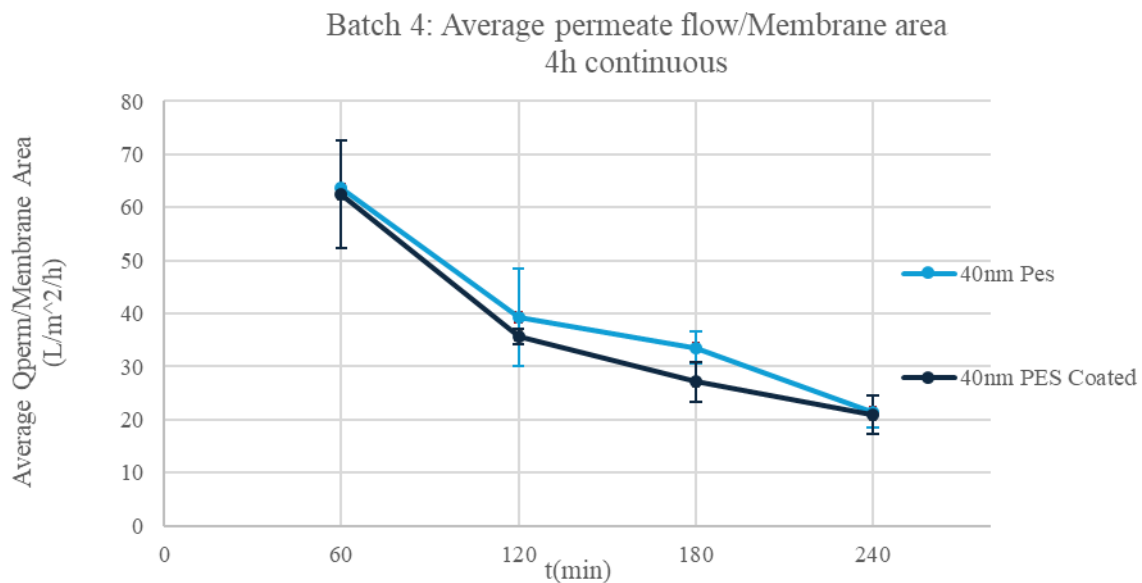
Από τις 3 επαναλήψεις των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κατά το 4<sup>ο</sup> Batch, υπολογίστηκε ο μέσος παρατηρούμενος όγκος για τις 2 μεμβράνες στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας, καθώς και η τυπική απόκλιση, όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα, στον οποίο έχουν καταγραφεί οι επαναλήψεις που πραγματοποιήθηκαν για κάθε μεμβράνη, η διαφορά των πιέσεων που αναπτύχθηκαν και οι ταχύτητες περιστροφής των αντλιών του συστήματος.

Πίνακας 15: Batch 4-Μέσος μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας

Batch 4	Average V Permeate/Area (L/m <sup>2</sup> )	Επαναλήψεις N	Πίεση ΔP (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
40 nm PES	158 ± 13	3	1.8-2.2	50	30
40nm PES Coated	146 ± 11	3	1.6-2.0		



Διάγραμμα 24: Batch 4-Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας χωρίς καθαρισμό



Διάγραμμα 25: Batch 4-Μέσος ρυθμός ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα στις 4 ώρες λειτουργίας χωρίς καθαρισμό

Στο 4<sup>ο</sup> Batch, παρατηρήθηκε παρόμοια απόδοση των μεμβρανών 40nm PES και 40nm PES Coated, καθώς η μέση μέγιστη παρατηρούμενη ροή permeate δε διέφερε σημαντικά για τις δύο μεμβράνες κατά τις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας τους. Ακόμη, και οι 2 μεμβράνες εμφάνισαν επαναληψιμότητα και ο ρυθμός ροής του υγρού εκροής ακολούθησε παρόμοια πτώση με την πάροδο του χρόνου, κάτι που αποδόθηκε στην συσσώρευση στερεών στους πόρους των μεμβρανών.

Συνολικά, για τη συνεχή λειτουργία των μεμβρανών πορώδους 40nm με επικάλυψη και χωρίς δεν υπήρξε συμπέρασμα για το ποια ήταν αποδοτικότερη, καθώς παρατηρήθηκαν μικρές διαφορές στις ροές τους.

#### 4 ώρες λειτουργίας με ενδιάμεσο καθαρισμό

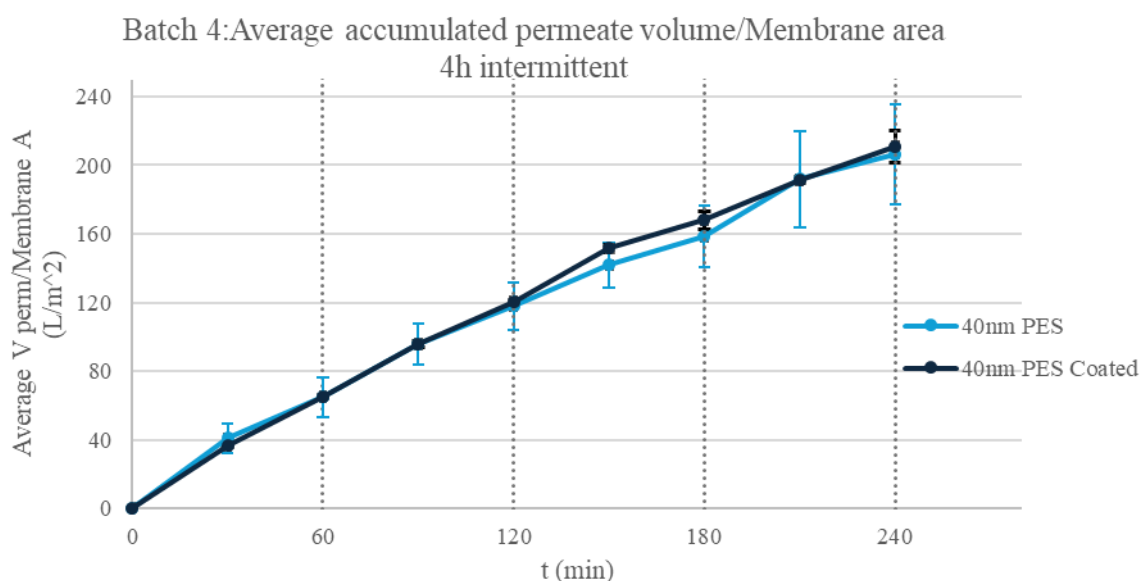
Ακολουθεί ο Πίνακας 16 με τις μέσες τιμές του τελικού όγκου permeate στις 4 ώρες με καθαρισμό.

Πίνακας 16: Batch 4-Μέγιστη παρατηρούμενη ροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης για 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

Batch 4	Average V Permeate/Area (L/m <sup>2</sup> )	Επαναλήψεις N	Πίεση ΔP (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
40 nm PES	207 ± 29	3	1.5-2.0	50	30
40nm PES Coated	211 ± 9	3	1.4-2.4		

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, κατά τη λειτουργία με ενδιάμεσο καθαρισμό, η μεμβράνη με επικάλυψη ανέπτυξε υψηλές πιέσεις, προσδίδοντας αστάθεια στο σύστημα.

Ακολουθούν τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τη μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης με την πάροδο του χρόνου στις 4 ώρες λειτουργίας με ενδιάμεσο καθαρισμό (intermittent).



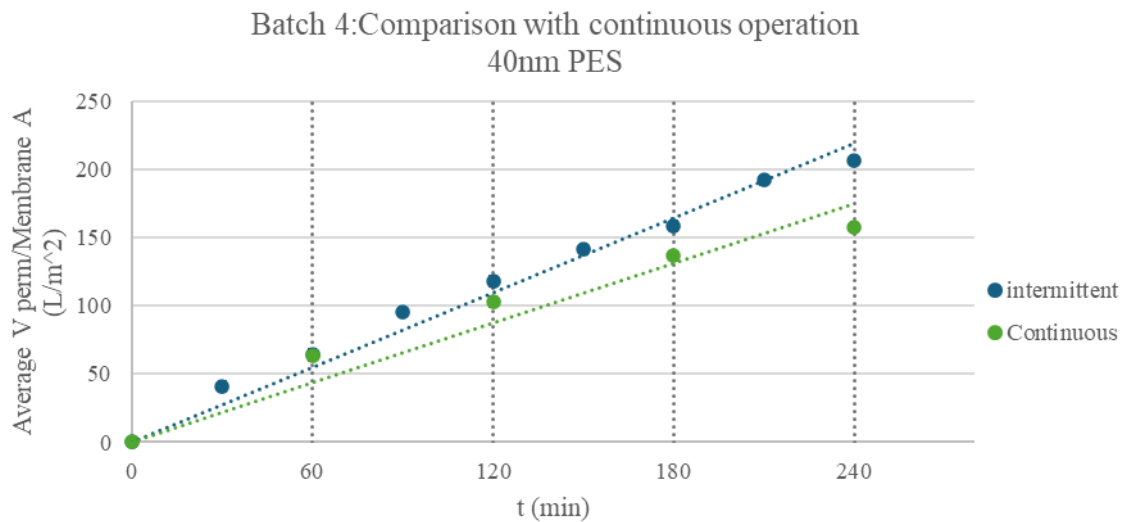
Διάγραμμα 26: Batch 4-Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

Στο 4<sup>ο</sup> Batch παρατηρήθηκε ότι οι 2 μεμβράνες παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά κατά τη λειτουργία τους με καθαρισμό. Ωστόσο, η μεμβράνη 40nm PES εμφάνισε μεγαλύτερη τυπική απόκλιση μεταξύ των επαναλήψεων, κρίνοντας την ως πιο ασταθή. Ακόμη, η γραμμικότητα που διακρίθηκε στο διάγραμμα και για τις 2 μεμβράνες υπέδειξε τη σταθερή ροή permeate και στις 2 μεμβράνες. Ακόμη, ο καθαρισμός στην μεμβράνη 40nm PES οδήγησε σε 100% αύξηση του ρυθμού ροής του permeate μετά τις 3 ώρες λειτουργίας της, ενώ στην μεμβράνη 40nm PES Coated σε 43% αύξηση του ρυθμού ροής.

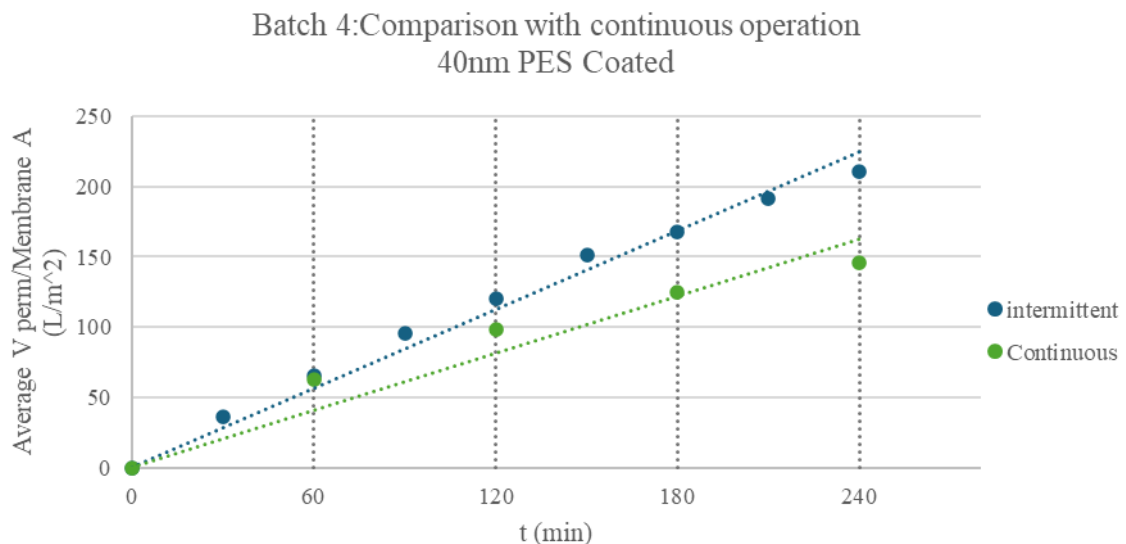
Επομένως, η μεμβράνη χωρίς επικάλυψη επηρεάστηκε πιο έντονα από τον καθαρισμό, ο οποίος ήταν απαραίτητος για να διατηρήσει υψηλές ροές και αντίστοιχες με εκείνες της μεμβράνης με επικάλυψη.

### Σύγκριση τρόπου λειτουργίας

Ακολουθούν διαγράμματα που συγκρίνουν τους 2 τρόπους λειτουργίας των 2 μεμβρανών



Διάγραμμα 27: Batch 4-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES



Διάγραμμα 28: Batch 4-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, ο καθαρισμός συνέβαλε σημαντικά στην αύξηση της ροής του permeate, κυρίως μετά τις 2 ώρες λειτουργίας, οπότε ξεκινούσε η απόφραξη των πόρων των μεμβρανών. Πιο συγκεκριμένα ο καθαρισμός αύξησε τον τελικό όγκο του Permeate

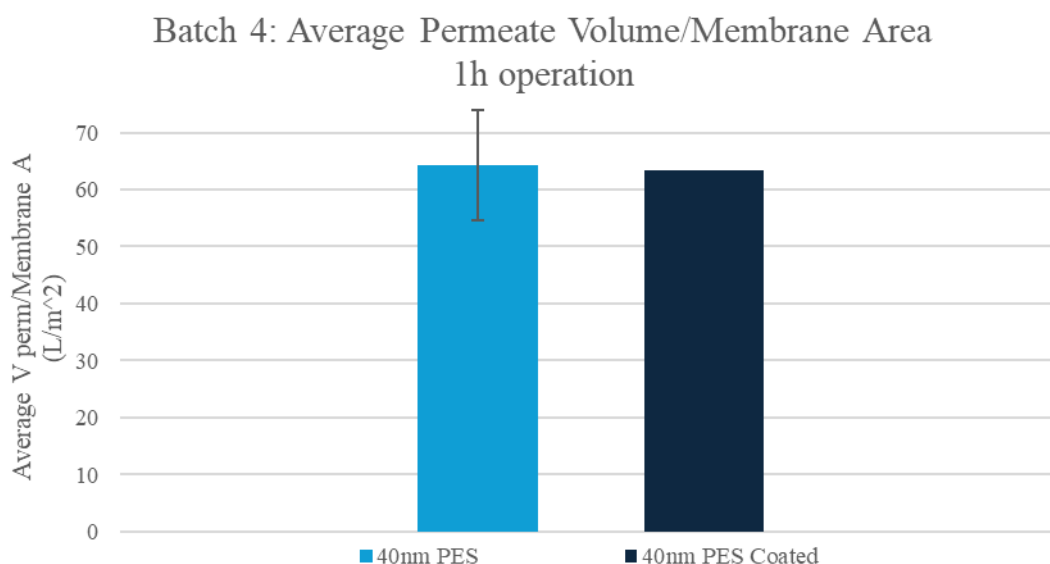
στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό κατά 31% για την 40nm PES και κατά 44% για την 40nm PES Coated, συγκριτικά με τη συνεχή λειτουργία τους.

### 1 ώρα λειτουργίας

Ακολουθεί διάγραμμα που απεικονίζει τη μέση εκροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη 1 ώρα λειτουργίας. Οι επιμέρους μετρήσεις προήλθαν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων:

- 1 ώρα λειτουργίας από τις συνολικά 4 ώρες χωρίς καθαρισμό (3 επαναλήψεις)
- 1 ώρα λειτουργίας από τις συνολικά 4 ώρες με καθαρισμό (3 επαναλήψεις)

Από τις 6 αυτές μετρήσεις υπολογίστηκαν και οι τυπικές αποκλίσεις, ώστε να εξεταστεί η σταθερότητα των μεμβρανών 40nm PES με και χωρίς επικάλυψη.



Διάγραμμα 29: Batch 4- Μέση ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στη 1 ώρα λειτουργίας

Συγκρίνοντας τις 2 μεμβράνες στη 1 ώρα λειτουργίας παρατηρήθηκε ότι είχαν παρόμοια μέση ροή Permeate. Ωστόσο, η μεμβράνη με επικάλυψη εμφάνισε μικρότερη τυπική απόκλιση και επομένως κρίνεται σταθερότερη.

Συμπερασματικά, στο 4<sup>ο</sup> Batch, η επικάλυψη δεν οδήγησε σε αύξηση της ροής του Permeate για την μεμβράνη πορώδους 40nm, επαληθεύοντας τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από το 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> Batch. Ωστόσο, η επικάλυψη συνέβαλε στη μείωση της απόφραξης των πόρων, με αποτέλεσμα να διατηρεί τις ροές της, απουσία συχνού καθαρισμού.

### 7.5 Batch 5

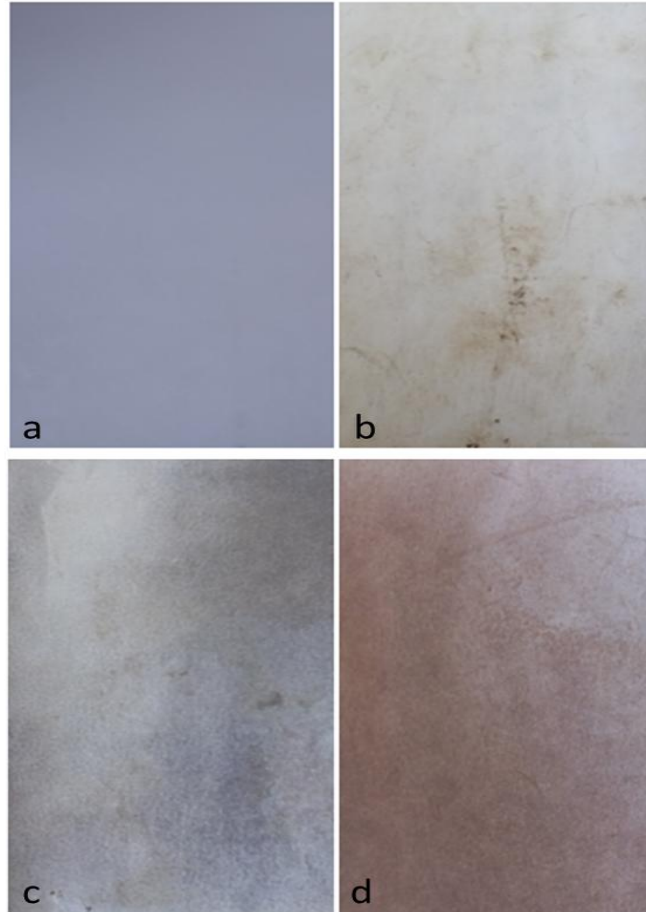
Στο τελευταίο Batch που πραγματοποιήθηκε μελετήθηκε η επίδραση που έχει το ποσοστό επικάλυψης σε μεμβράνη με ίδιο πορώδες και υλικό. Επομένως η παράμετρος που διαφοροποιούνταν στο 5ο Batch ήταν:

- Ποσοστό επικάλυψης

Οι μεμβράνες που μελετήθηκαν ήταν:

- 40nm PES
- 40nm PES Coated (η ίδια που χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα πειράματα)
- 40nm PES 47.5% Coated
- 40nm PES 95% Coated

Οι μεμβράνες απεικονίζονται στην Εικόνα 40.



Εικόνα 39: Μεμβράνες 40nm PES-a: non-coated, b: coated 47.5% , c: coated 95%, d: coated original

Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενης λάσπης:

- Προέλευση λάσπης: Αντιδραστήρας Greek EcoSite (CSTR2)
- Μη αραιωμένη
- TSS: 3.0 g/L
- VSS: 1.6 g/L
- pH: 7.2
- tCOD: 5600 mg/L
- sCOD: 2760 mg/L
- PO<sub>4</sub>: 5.4 mg/L
- TN: 9.8 mg/L

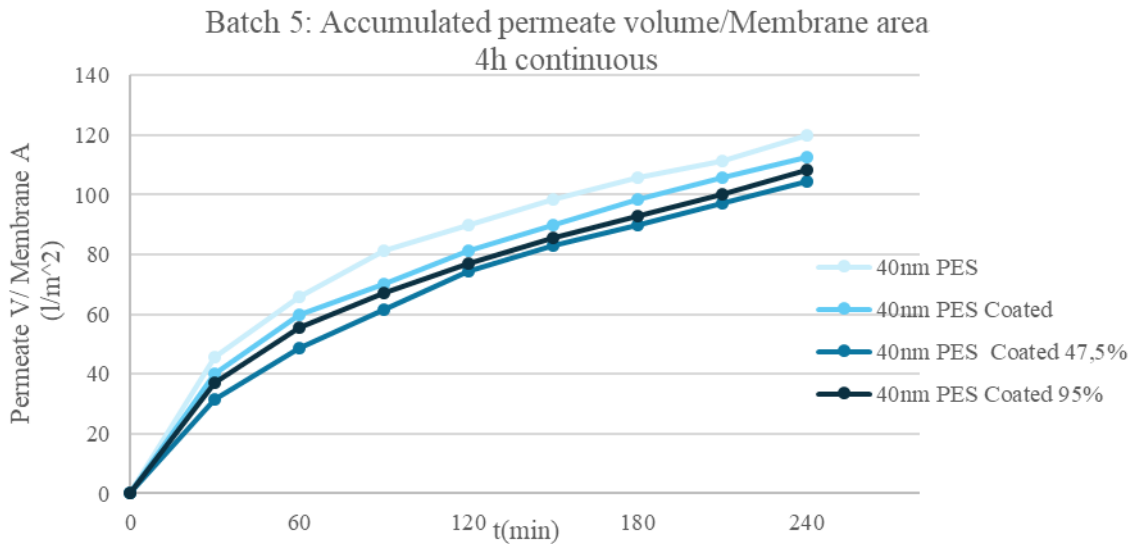
#### **4 ώρες λειτουργίας (χωρίς καθαρισμό)**

Παρατίθεται ο Πίνακας 17 που παρουσιάζει τη μέγιστη ροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας χωρίς καθαρισμό.

Πίνακας 17: Batch 5-Μέγιστη παρατηρούμενη ροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης

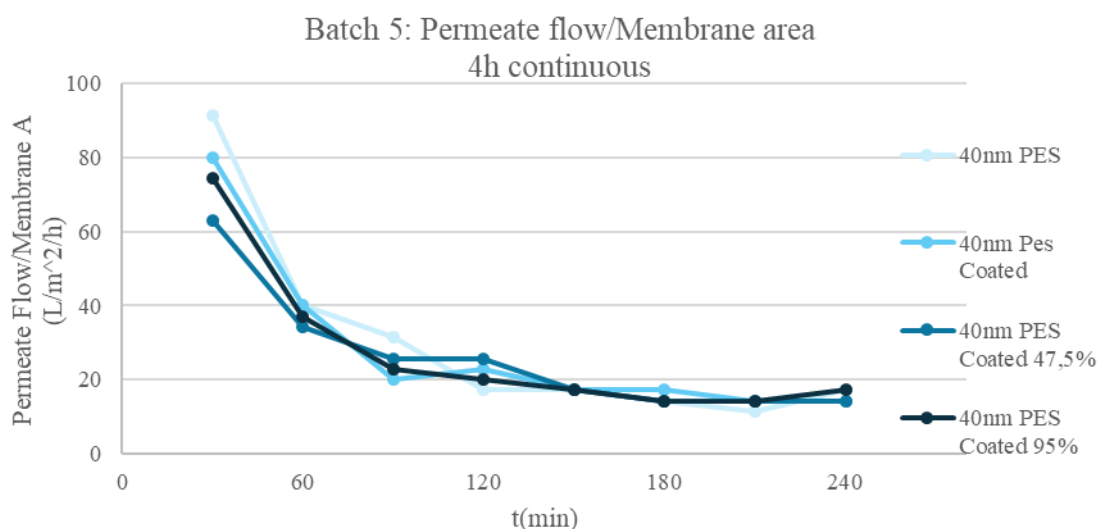
Batch 5	V Permeate/Area (L/m <sup>2</sup> )	Πίεση ΔP (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
40 nm PES	120	0.8-1.0	50	20
40nm PES Coated	112.9	0.6-0.8		
40nm PES 47.5% Coated	104.3	0.6-1.0		
40nm PES 95% Coated	108.6	0.6-0.8		

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα για τις 4 υπό εξέταση μεμβράνες με δεδομένα τους όγκους εκροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης που καταγράφηκαν κάθε 30min συνεχούς λειτουργίας.



Διάγραμμα 30: Batch 5-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες συνεχούς λειτουργίας

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκε το διάγραμμα ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά χρόνο.



Διάγραμμα 31: Batch 5- Ρυθμός ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης ανά ώρα στις 4 ώρες λειτουργίας χωρίς καθαρισμό

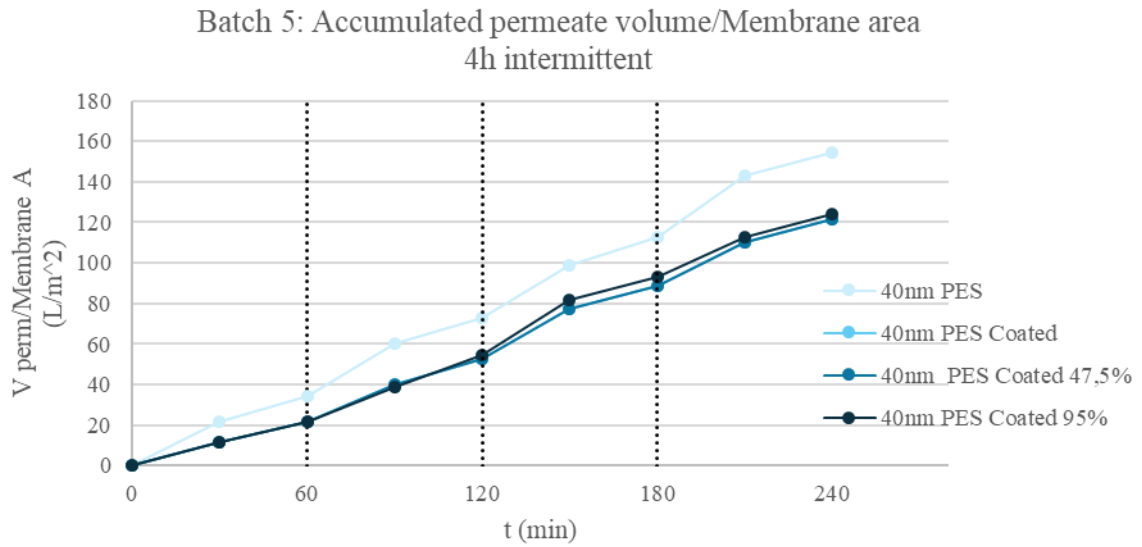
Σύμφωνα με τα διαγράμματα, η επικάλυψη δεν συνέβαλε στην αύξηση της ροής του permeate καθώς μεγαλύτερες ροές εμφάνισε η 40nm PES χωρίς επικάλυψη. Η αύξηση του ποσοστού επικάλυψη επίσης δεν οδήγησε σε αυξημένες ροές.

Ωστόσο, η μεμβράνη χωρίς επικάλυψη εμφάνισε την πιο απότομη πτώση ροής από την 1<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας. Στη συνέχεια, μετά τις 2 ώρες λειτουργίας όλες οι μεμβράνες είχαν παρόμοια συμπεριφορά στη λειτουργία τους χωρίς καθαρισμό.

#### 4 ώρες λειτουργίας με ενδιάμεσο καθαρισμό

Πίνακας 18: Batch 5-Μέγιστος παρατηρούμενος όγκος permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

Batch 5	V Permeate/Area (L/m <sup>2</sup> )	Πίεση ΔΡ (bar)	Αντλία Εισόδου rpm	Αντλία Εξόδου rpm
40 nm PES	154.3	0.8-1.2	50	20
40nm PES Coated	137.1	0.8-1.2		
40nm PES 47.5% Coated	121.4	0.8-1.2		
40nm PES 95% Coated	124.3	0.6-0.8		

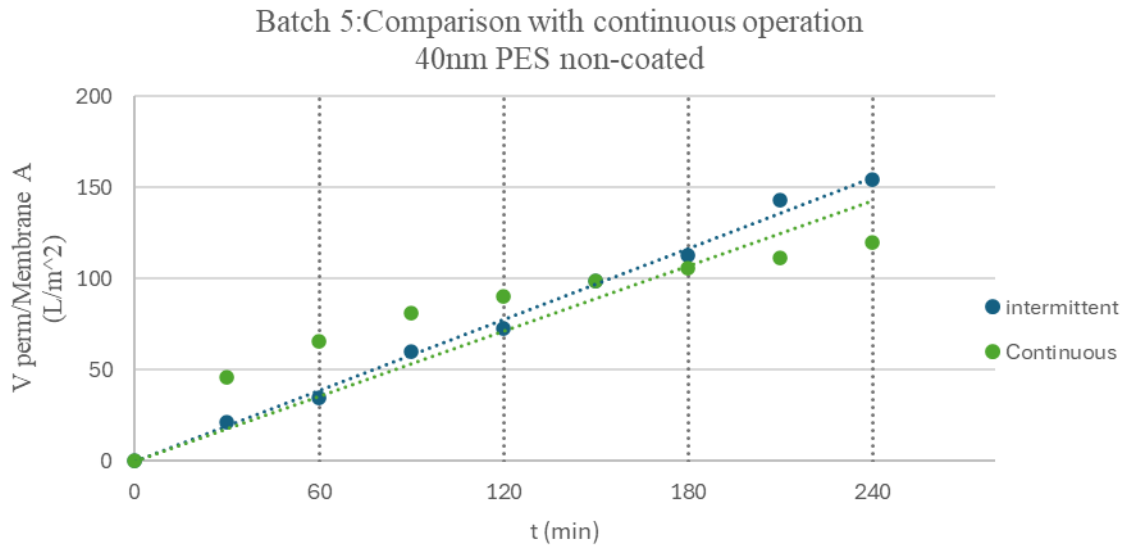


Διάγραμμα 32: Batch 5-Ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης στις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό

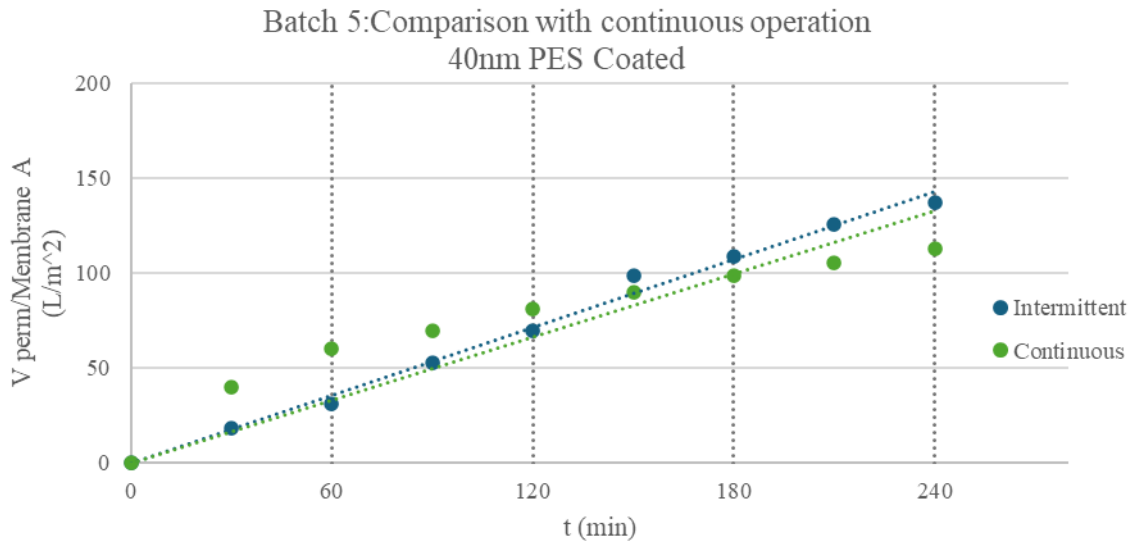
Κατά τη λειτουργία με καθαρισμό, η μεμβράνη 40nm PES χωρίς επικάλυψη παρουσίασε τις υψηλότερες ροές permeate, με μέγιστο όγκο 154.3 L/m<sup>2</sup> στην 4<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας.

### Σύγκριση τρόπου λειτουργίας

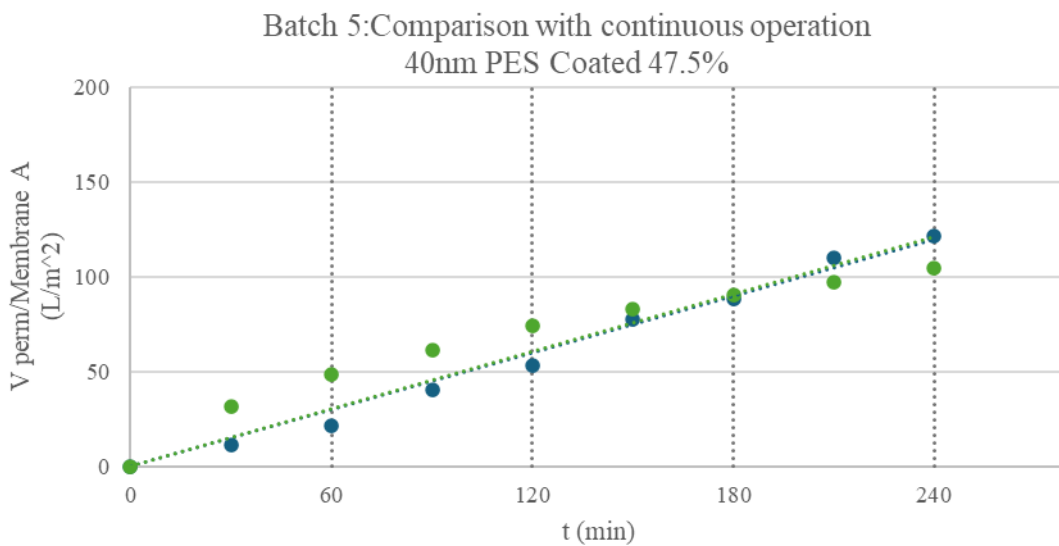
Ακολουθούν διαγράμματα που συγκρίνουν τους 2 τρόπους λειτουργίας των μεμβρανών



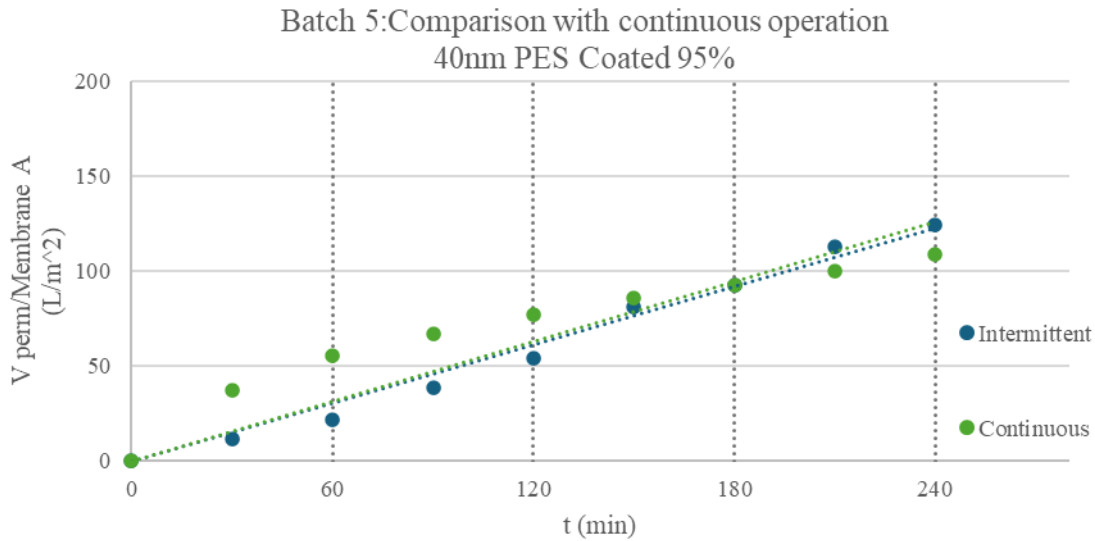
Διάγραμμα 33: Batch 5-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES non-coated



Διάγραμμα 34: Batch 5-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated



Διάγραμμα 35: Batch 5-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated 47.5%



Διάγραμμα 36: Batch 5-Σύγκριση ροής permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης κατά τη λειτουργία με καθαρισμό και χωρίς για την 40nm PES Coated 95%

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, όσο πιο μεγάλο ήταν το ποσοστό επικάλυψης, τόσο λιγότερο συμβάλλει ο καθαρισμός στην αύξηση της ροής του permeate, σε σχέση με τη λειτουργία χωρίς καθαρισμό. Επομένως οι μεμβράνες με επικάλυψη είχαν λιγότερο ανάγκη τον καθαρισμό, ώστε να διατηρήσουν υψηλές ροές.

Για το 5<sup>ο</sup> Batch παρατίθεται ο ακόλουθος πίνακας που απεικονίζει τη ροή permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης και χρόνου, καθώς και το ποσοστό αύξησης της ροής μετά την 1<sup>η</sup> μέτρηση μετά τον καθαρισμό, για τις 4 μεμβράνες διαφορετικού ποσοστού επικάλυψης.

Πίνακας 19: Ροή Permeate ανά επιφάνεια μεμβράνης για 40nm PES και 3 διαφορετικές επικαλύψεις για τις 4 ώρες λειτουργίας με καθαρισμό.

Membrane	t (min)	Qperm/Area (L/m <sup>2</sup> /h)	Q increase post cleaning (%)
40 nm PES	0	0	
	30	42.9	
	60	25.7	
	90	51.4	100.0
	120	25.7	
	150	51.4	100.0
	180	28.6	
	210	60.0	110.0
40nm PES coated	0	0	
	30	37.1	

	60	25.7	
	90	42.9	66.7
	120	34.3	
	150	57.1	66.7
	180	20.0	
	210	34.3	71.4
	240	22.9	
<b>40nm PES Coated 47,5%</b>	0	0.0	
	30	22.9	
	60	20.0	
	90	37.1	85.7
	120	25.7	
	150	48.6	88.9
	180	22.9	
	210	42.9	87.5
	240	22.9	
<b>40nm PES Coated 95%</b>	0	0.0	
	30	22.9	
	60	20.0	
	90	34.3	71.4
	120	31.4	
	150	54.3	72.7
	180	22.9	
	210	40.0	75.0
	240	22.9	

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η μεμβράνη χωρίς επικάλυψη, παρόλο που εμφάνισε τις υψηλότερες παροχές, επηρεάστηκε πιο έντονα από τον καθαρισμό, αυξάνοντας τη ροή του permeate κατά 100% μετά τον καθαρισμό, έναντι 66.7% έως 88.9% των μεμβρανών με επικάλυψη.

Συνοψίζοντας, η μεμβράνη χωρίς επικάλυψη είχε τη μεγαλύτερη απόδοση ροής αλλά απαιτήσε συχνότερο καθαρισμό για να τη διατηρήσει. Επομένως, η επικάλυψη οδήγησε σε μείωση του συνολικού όγκου που διαπέρασε τη μεμβράνη αλλά περιορίσε το φαινόμενο φραξίματος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας για το σύστημα AnMBR

Αφού επιλέχθηκε η μεμβράνη 450nm PES Coated ως η αποδοτικότερη μεμβράνη μεταξύ των υπολοίπων που μελετήθηκαν, στήθηκε η διάταξη αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών (AnMBR) στην Ημιβιομηχανική Μονάδα της Σχολής με την επιλεγμένη μεμβράνη.

Ωστόσο, κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα προέκυψαν ορισμένες τεχνικές δυσκολίες, τα οποία επιχειρήθηκαν να επιλυθούν. Πιο συγκεκριμένα:

A) Παρατηρήθηκε φθορά μέχρι σκισίματος στα σωληνάκια εντός της κεφαλής της περισταλτικής αντλίας που αποδόθηκε σε αυξημένη τριβή και πίεση. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος προστέθηκε λιπαντικό, το οποίο δεν το επίλυσε και ακολούθησε αλλαγή αντλίας.

B) Παρά τη χρήση άλλης αντλίας, τα σωληνάκια από τα οποία περνούσε το δείγμα του αντιδραστήρα συνέχισαν να φθείρονται και έγινε η υπόθεση ότι πραγματοποιείται το φαινόμενο της σπηλαιώσης, το οποίο αποτελεί κρίσιμο παράγοντα στη λειτουργία αντλιών. Κατά την σπηλαιώση, η τοπική πίεση ενός ρευστού πέφτει κάτω από την τάση ατμών του, δημιουργώντας φυσαλίδες ατμού. Με αύξηση της πίεσης οι φυσαλίδες καταρρέουν βίαια απελευθερώνοντας ενέργεια με τη μορφή πίεσης ή θερμότητας. Έτσι, προκαλείται σοβαρή φθορά μέσω της επαναλαμβανόμενης κατάρρευσης φυσαλίδων ατμού, οδηγώντας σε διάβρωση και μείωση της απόδοσης του συστήματος. Στη συγκεκριμένη διάταξη, έγινε η υπόθεση ότι, λόγω της διαλυτότητας του μεθανίου στη λάσπη, αυξήθηκε η πίεση στην κεφαλή της περισταλτικής αντλίας. Για την επίλυση του προβλήματος προστέθηκε στη διάταξη του συστήματος ένα ενδιάμεσο δοχείο, με 1600 mL λάσπης. Στόχος της προσθήκης αυτής ήταν η μείωση της ποσότητας μεθανίου που βρίσκεται εντός της λάσπης ανακυκλοφορίας και ταυτόχρονα η δέσμευσή του στον ελεύθερο όγκο του ενδιάμεσου δοχείου (headspace).

Γ) Όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου, αξιοποιήθηκε ο κλικογράφος που είναι εγκαταστημένος στην Ημιβιομηχανική Μονάδα και συνδεδεμένος με το σύστημα. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρατηρήθηκαν διαρροές στο σύστημα συνοδευόμενες από δυσλειτουργία στο σύστημα του κλικογράφου, καθιστώντας τις μετρήσεις αναξιόπιστες για το μεγαλύτερο διάστημα λειτουργίας του αντιδραστήρα, επομένως δεν παρουσιάζονται. Αντ'αυτού υπολογίστηκε η ημερήσια θεωρητική παραγωγή βιομεθανίου βάση της κατανάλωσης του οργανικού φορτίου όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

Το σύστημα λειτούργησε για ορισμένα μικρά χρονικά διαστήματα, με μέγιστο συνεχές τις 45 ημέρες, λόγω των προβλημάτων που έχουν προαναφερθεί. Την 45<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας παρατηρήθηκε φθορά στα σωληνάκια και πραγματοποιήθηκε αλλαγή αντλίας. Στο διάστημα αναμονής της νέας αντλίας, το σύστημα λειτουργούσε σε μορφή batch για 17 ημέρες και στη ακολούθησε επαναλειτουργία του συστήματος για άλλες 10 ημέρες.

**A Φάση:** 45 Ημέρες Λειτουργίας

**Batch:** 17 Ημέρες

**B Φάση:** 11 Ημέρες Λειτουργίας

Συνολικά: 73 Ημέρες Λειτουργίας

### 8.1 Θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου (CH<sub>4</sub>)

Η θεωρητική παραγωγή μεθανίου υπολογίστηκε μέσω της κατανάλωσης του COD, δηλαδή της διαφοράς μεταξύ του εισερχόμενου COD στην τροφοδοσία και του COD που ανιχνεύθηκε στο υγρό εκροής (permeate), σύμφωνα με τη σχέση:

$$V_{CH_4,theor}(L) = 0.35 \left(\frac{L}{g}\right) * (sCOD_{Feed} - COD_{Permeate})(g) \quad (9)$$

Όπου:

sCOD<sub>Feed</sub> : το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στην τροφοδοσία (g)

COD<sub>Permeate</sub> : το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στο υγρό εκροής (g)

Ο συντελεστής 0.35 L CH<sub>4</sub>/g COD δηλώνει την θεωρητική παραγωγή μεθανίου σε πρότυπες συνθήκες (0°C, 1 atm).

Όπως έχει προαναφερθεί, η σύσταση της τροφοδοσίας υπολογίστηκε, ώστε ο ρυθμός οργανικής φόρτισης να είναι ίσος με 1 kgCOD/m<sup>3</sup>/day. Επομένως, η ημερήσια τιμή COD εισόδου έπρεπε να ήταν ίση με 4g COD/day. Για τη διατήρηση της σταθερότητας του φορτίου και επομένως και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου που εισερχόταν στο σύστημα, γίνονταν καθημερινοί υπολογισμοί, καθώς η ο όγκος εισροής ήταν ίσος με τον όγκο εκροής (V<sub>permeate</sub>) και άρα μη σταθερός. Η συγκέντρωση COD της τροφοδοσίας (COD<sub>feed</sub>, g/L) προσδιοριζόταν καθημερινά, ανάλογα με το V<sub>permeate</sub> της προηγούμενης ημέρας, ώστε να τηρείται σταθερός στόχος OLR. Το COD που τελικά εισερχόταν στον αντιδραστήρα κάθε ημέρα υπολογιζόταν ως εξής:

Η συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου της τροφοδοσίας υπολογιζόταν σύμφωνα με τη σχέση :

$$COD_{feed,in}(g) = COD_{feed} \left(\frac{g}{L}\right) \times V_{permeate}(L) \quad (10)$$

Η μέση ημερήσια τιμή COD<sub>in</sub> ήταν 3.98 g/day, πολύ κοντά στον επιθυμητό στόχο των 4 g/day. Εξαιρέση αποτέλεσε η 6η ημέρα λειτουργίας, όπου προστέθηκε τροφοδοσία χωρίς την κατάλληλη αραίωση, αυξάνοντας προσωρινά το εισερχόμενο φορτίο.

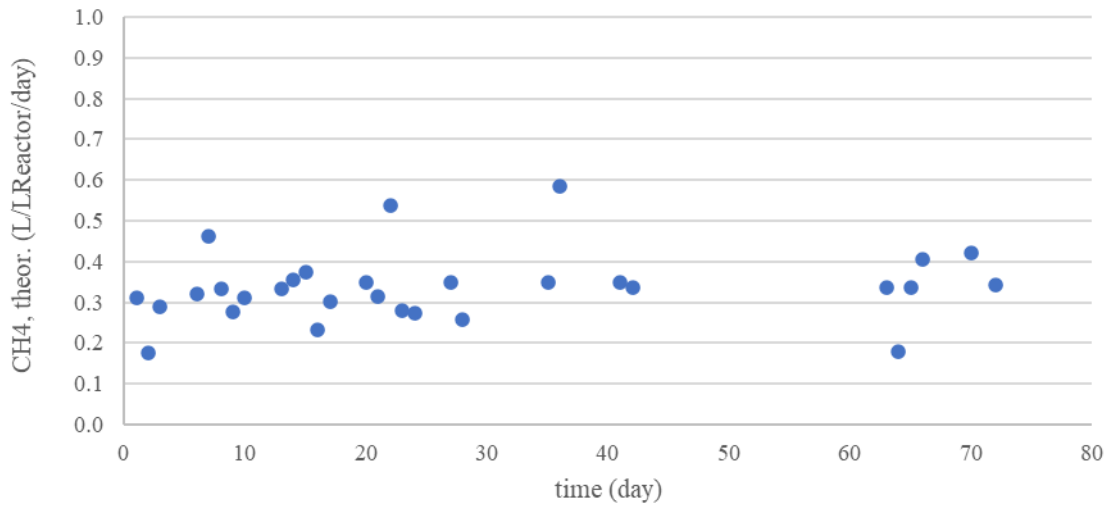
Βάσει της οργανικής φόρτισης που εισήλθε στο σύστημα, υπολογίστηκε και ο μέσος ρυθμός οργανικής φόρτισης ίσος με 0.99 kgCOD/m<sup>3</sup>/day.

Η μέγιστη θεωρητική παραγωγή μεθανίου υπολογίστηκε στα ~1.4 L CH<sub>4</sub>/day και διαιρώντας με τον ενεργό όγκο του αντιδραστήρα (L<sub>R</sub>=4L), στα ~0.35L CH<sub>4</sub>/L<sub>R</sub>/day, υπό την προϋπόθεση πλήρους αποδόμησης του εισερχόμενου οργανικού φορτίου.

$$CH_{4,theor}^{max} = \frac{0.35L}{g} * \frac{4gCOD}{day} * \frac{1}{4L} = \frac{0.35L}{L_R * day} \quad (11)$$

Στην πράξη, όμως, ένα μέρος του COD εξήλθε στο permeate. Έτσι, υπολογίστηκε η θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου ανά ημέρα και τα αποτελέσματα αποτυπώθηκαν στο παρακάτω διάγραμμα.

### Θεωρητική Παραγωγικότητα Μεθανίου



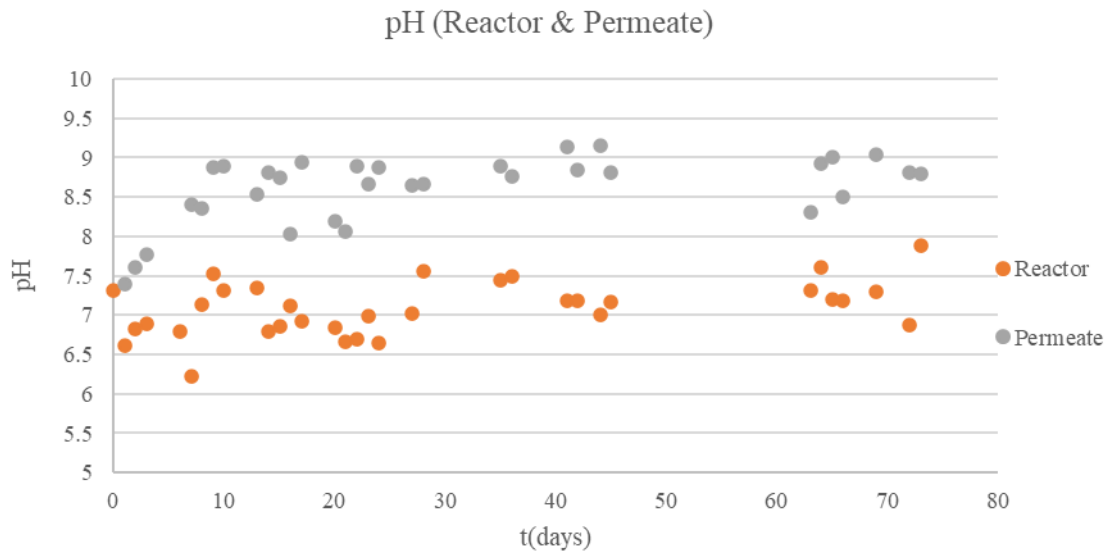
Διάγραμμα 37: Θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου ανά ημέρα

Σύμφωνα με το διάγραμμα, η μέση παραγωγικότητα του μεθανίου ήταν 0.34L/L<sub>R</sub>/day, τιμή πολύ κοντά στην μέγιστη, υποδηλώνοντας υψηλή απόδοση στην αποδόμηση του εισερχόμενου οργανικού φορτίου στο σύστημα και πιθανά σημαντική μεθανογόνο δραστηριότητα. Αντίστοιχες μελέτες εργαστηριακής κλίμακας AnMBR συστημάτων με συνθετικά αστικά λύματα έχουν δείξει ότι η πραγματική απόδοση μεθανίου κυμαίνεται μεταξύ 0.23–0.33 L CH<sub>4</sub>/g COD<sub>removal</sub>, με μέση τιμή περίπου 0.30 L/g[57]. Άλλη μελέτη ανέδειξε απόδοση μεθανίου 0.26L CH<sub>4</sub>/g COD<sub>removal</sub>[58].

Μικρές διακυμάνσεις σε ορισμένες τιμές αποδόθηκαν στο εσφαλμένα αυξημένο οργανικό φορτίο, που εισήλθε στον αντιδραστήρα κατά την 6<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας, λόγω μη αραίωσης της τροφοδοσίας. Ωστόσο, η απουσία σημαντικής μείωσης των τιμών φανέρωσε σταθερή λειτουργία του συστήματος, ακόμη και αν τελικά δεν μετρήθηκε η πραγματική παραγωγή βιοαερίου.

### 8.2 pH

Όπως έχει προαναφερθεί το pH αποτελεί κρίσιμη παράμετρο της αναερόβιας διεργασίας, καθώς είναι ενδεικτικός της ομαλής λειτουργίας της. Για αυτό τον λόγο, πραγματοποιήθηκε καθημερινή παρακολούθηση της τιμής του pH, για το δείγμα του αντιδραστήρα και το permeate και σπανιότερα για την τροφοδοσία.



Διάγραμμα 38: Διάγραμμα διακύμανσης του pH στον αντιδραστήρα και στο permeate στις 73 ημέρες λειτουργίας

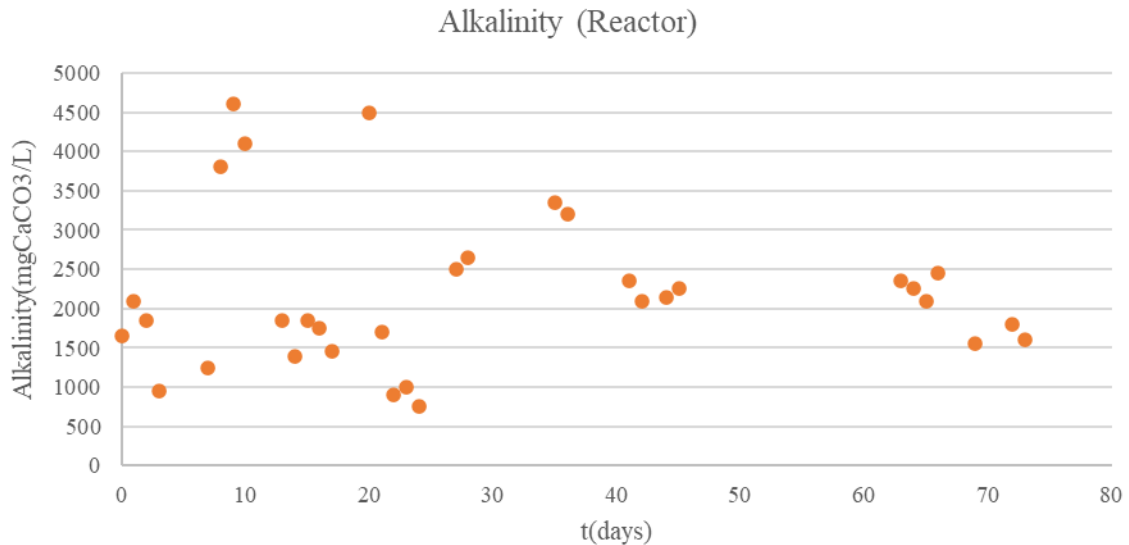
Το βέλτιστο εύρος τιμών pH για την αναερόβια χώνευση σε μεσόφιλα συστήματα είναι 6.5-8. Οι τιμές του pH για τον αντιδραστήρα κυμαίνονταν μεταξύ των τιμών 6.6-7.5. Οι διακυμάνσεις ήταν χαμηλές, υποδεικνύοντας σταθεροποίηση της αναερόβιας διεργασίας. Εξάιρεση αποτελεί η τιμή του pH στο 6.22 κατά την 7<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας, η οποία αποδόθηκε στο γεγονός ότι πραγματοποιήθηκε προσθήκη τροφοδοσίας χωρίς την απαιτούμενη αραίωση, οδηγώντας σε αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών, προκαλώντας παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων. Για την επίλυση του ζητήματος, ακολούθησε προσθήκη  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{NaOH}$  που οδήγησε σε άνοδο του pH από την επόμενη κιόλας μέρα λειτουργίας.

Για το υγρό permeate οι τιμές του pH είναι σχετικά σταθερές, πιο αλκαλικές από τον αντιδραστήρα και κυμαίνονται μεταξύ 8.2-9.3, υποδηλώνοντας την ικανοποιητική λειτουργία της μεμβράνης στην απομάκρυνση των VFAs.

### 8.3 Αλκαλικότητα

Η ολική αλκαλικότητα είναι επίσης σημαντικός παράγοντας για συστήματα αναερόβιας χώνευσης, καθώς, όπως έχει προαναφερθεί, είναι ενδεικτικός της αντίστασης σε μεταβολή του pH και της ικανότητας εξουδετέρωσης οξέων.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται οι μετρήσεις της ολικής αλκαλικότητας για το δείγμα του αντιδραστήρα (Reactor) για τις 73 ημέρες λειτουργίας.

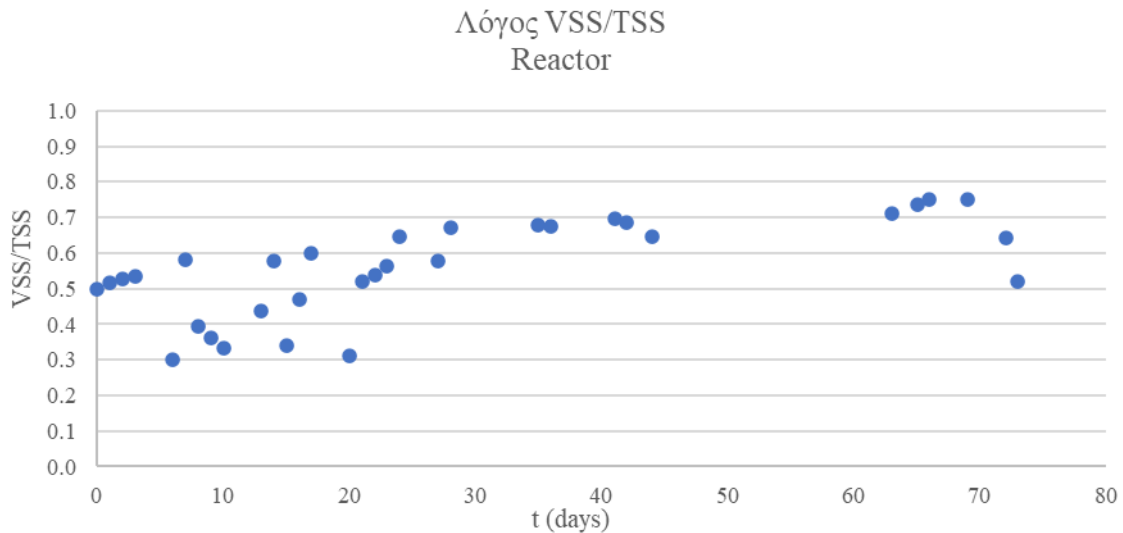


Διάγραμμα 39: Διάγραμμα διακύμανσης της αλκαλικότητας για τον αντιδραστήρα στις 73 ημέρες λειτουργίας του

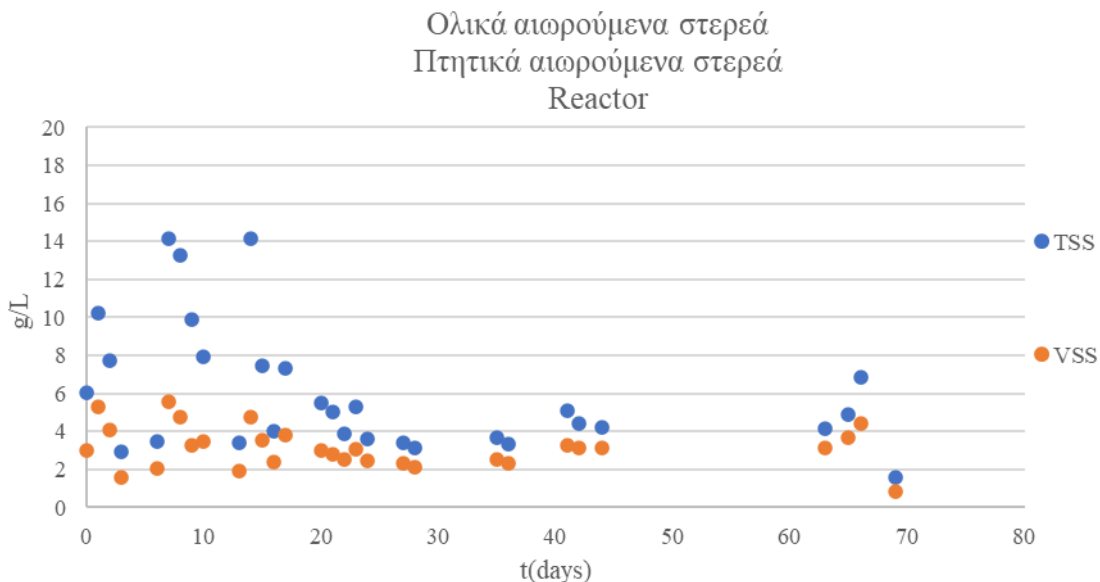
Παρατηρήθηκε ότι στις 45 ημέρες λειτουργίας οι τιμές της αλκαλικότητας εμφάνισαν σημαντικές διακυμάνσεις. Μέχρι και την 6<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας, που πραγματοποιήθηκε η προσθήκη μη αραιωμένης τροφοδοσίας, οι τιμές της ήταν χαμηλές και περίπου στα 1500 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Με την προσθήκη του ανθρακικού νατρίου εμφάνισε άνοδο για τις 3 επόμενες ημέρες λειτουργίας, και στη συνέχεια μειώθηκε και σταθεροποιήθηκε στις αρχικές τιμές. Οι χαμηλές τιμές της αλκαλικότητας, ιδιαίτερα στο διάστημα 21-24 ημερών λειτουργίας συνδέονται με τις χαμηλές τιμές (~6.6) που εμφάνισε το pH εκείνη την περίοδο. Ωστόσο, το σύστημα διατηρήθηκε σταθερό. Τις τελευταίες 8 ημέρες της 1<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας υπήρξε άνοδος (~2500mg CaCO<sub>3</sub>/L), καθιστώντας το σύστημα πιο σταθερό. Κατά τη 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας, η αλκαλικότητα παρέμεινε σχετικά σταθερή (~2000mg CaCO<sub>3</sub>/L).

#### 8.4 Ολικά και Ολικά Πτητικά, Αιωρούμενα και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (TS, VS, TSS, VSS)

Τα στερεά στον αντιδραστήρα αντιπροσωπεύουν τη βιομάζα που αναπτύσσεται και αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των μικροοργανισμών. Συνεπώς, η αποδοτικότητα της αναερόβιας χώνευσης εξαρτάται άμεσα από τη σταθερότητα και την σχετικά υψηλή συγκέντρωση στερεών. Για αυτό τον λόγο, οι συγκεντρώσεις των ολικών (TS), πτητικών (VS), αιωρούμενων (TSS) και πτητικά αιωρούμενων στερεών (VSS) στερεών στον αντιδραστήρα μετρούνταν συστηματικά.



Διάγραμμα 40: Τιμές του λόγου VSS/TSS στις 73 ημέρες λειτουργίας



Διάγραμμα 41: Τιμές TSS και VSS για τον αντιδραστήρα στις 73 ημέρες λειτουργίας

Ο λόγος VSS/TSS (πτητικά/ολικά αιωρούμενα στερεά) δείχνει το ποσοστό της οργανικής ύλης στα ολικά στερεά.

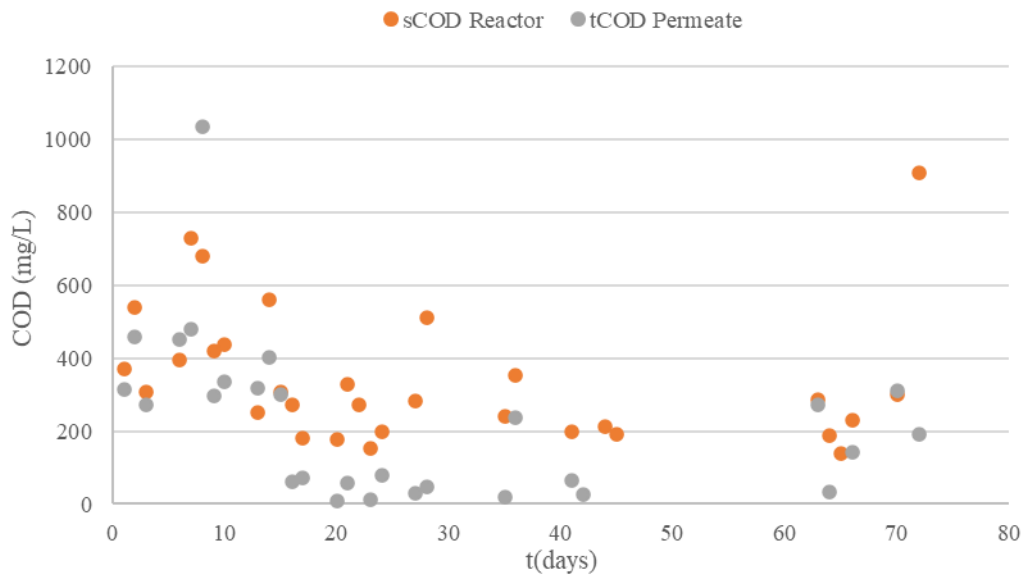
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, οι τιμές του λόγου VSS/TSS ήταν μεταξύ ~0.30 έως και 0.70 για την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας, με ανοδική τάση συνολικά. Στις πρώτες 10 ημέρες οι τιμές ήταν χαμηλές και μεταβαλλόμενες, κάτι αναμενόμενο κατά τη φάση της εκκίνησης του συστήματος, υποδεικνύοντας καθυστερημένη μικροβιακή ενεργοποίηση. Από την 20<sup>η</sup> ημέρα και μετά, ο λόγος σταθεροποιήθηκε σε υψηλότερα επίπεδα (~0.6-0.7), επιβεβαιώνοντας καλή ανάπτυξη και σταθεροποίηση της μικροβιακής βιομάζας.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση των TSS, παρατηρήθηκαν υψηλές τιμές κυρίως στο διάστημα μεταξύ της 6<sup>ης</sup> και 10<sup>ης</sup> ημέρας λειτουργίας. Μετά την παρατήρηση των τιμών αυτών, πριν τη λήψη του δείγματος του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν ταχύτερη ανάδευση του περιεχομένου του αντιδραστήρα για 5min. Από την 20<sup>η</sup> ημέρα και έπειτα, το σύστημα

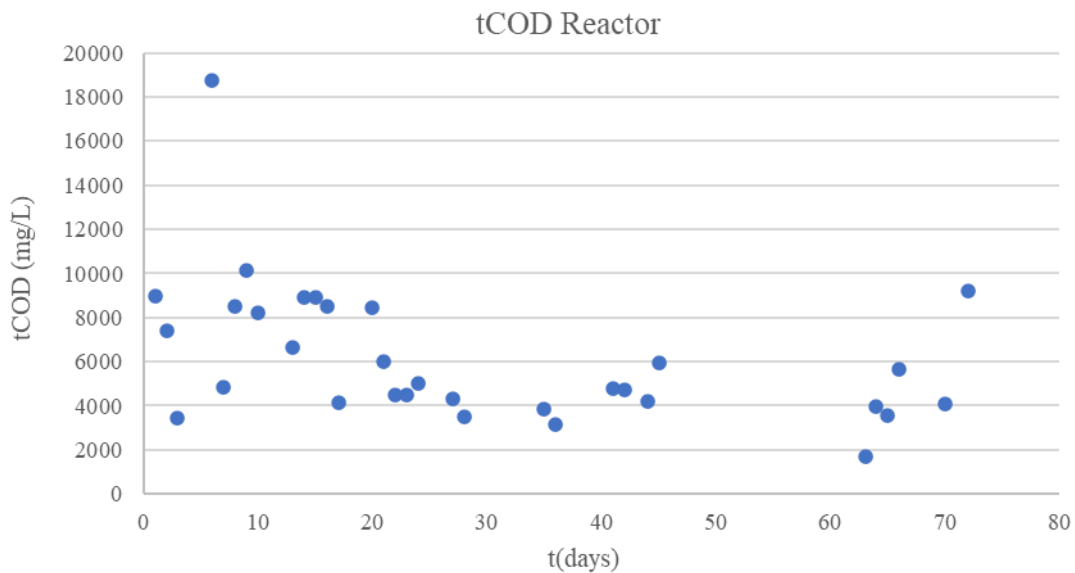
εμφάνισε σημαντική σταθεροποίηση, με τις τιμές των στερεών να διατηρήθηκαν σε αποδεκτά επίπεδα (~ 3-10g/L [59]) με κυρίαρχη την οργανική φάση.

### 8.5 Ολικό και Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (*tCOD*, *sCOD*)

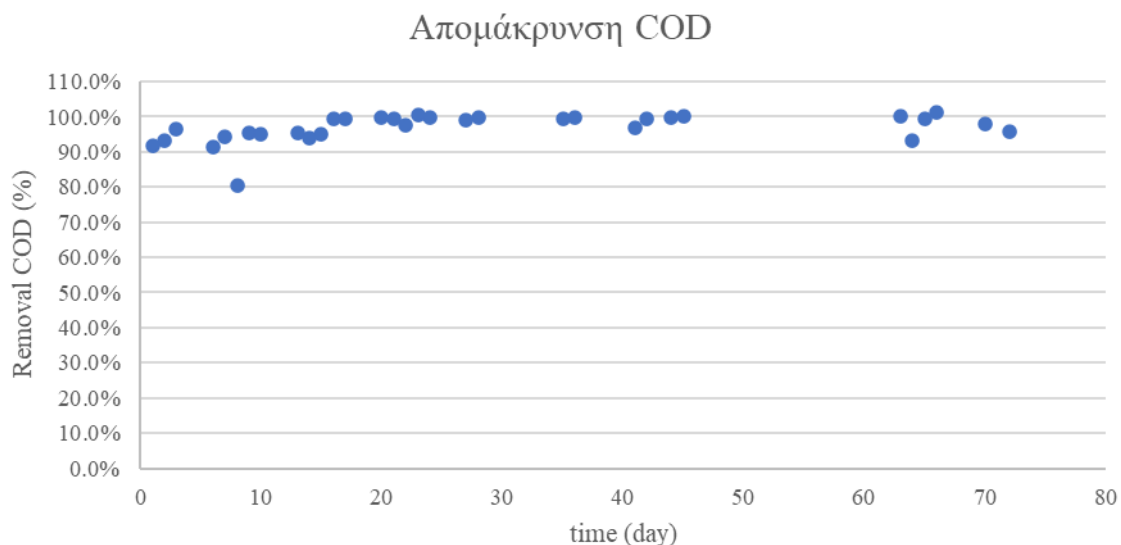
Το ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στον αντιδραστήρα και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στο permeate ελέγχονταν συστηματικά προκειμένου να προσδιοριστεί το καταναλισκόμενο, από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς.



Διάγραμμα 42: Τιμές διαλυτού COD για τον αντιδραστήρα και ολικού COD για το permeate



Διάγραμμα 43: Τιμές ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στον αντιδραστήρα



Διάγραμμα 44: Ποσοστιαία απομάκρυνση COD ανά ημέρα

Η απότομη αύξηση, την 6<sup>η</sup> ημέρα, του ολικού COD στο εσωτερικό του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε λόγω της υπερτροφοδοσίας που οδήγησε σε υπερφόρτωση του οργανικού φορτίου. Μετά από αυτή την ημέρα, το ολικό COD άρχισε να μειώνεται σταδιακά, υποδεικνύοντας αποτελεσματική αποδόμηση των οργανικών και σταθεροποίηση του συστήματος.

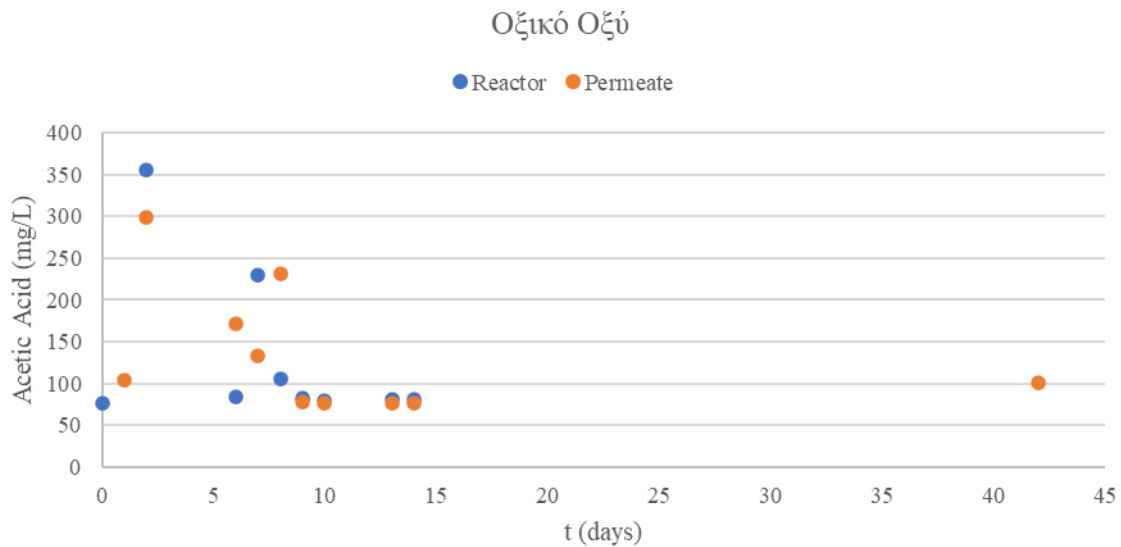
Το διαλυτό COD του αντιδραστήρα και το COD του permeate είχαν παρόμοια συμπεριφορά με μέση τιμή στα 400mg/L. Την 16<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας το COD του permeate (εξόδου) εμφάνισε πτώση, λόγω της αποτελεσματικής συγκράτησης των οργανικών από τη μεμβράνη.

Η απομάκρυνση του COD παρουσίασε υψηλή και σταθερή αποδοτικότητα καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα. Καταγράφηκαν τιμές απομάκρυνσης μεταξύ 97% και 100%, ειδικά μετά την 15<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας, επιβεβαιώνοντας την ενεργοποίηση και σταθεροποίηση της μικροβιακής κοινότητας.

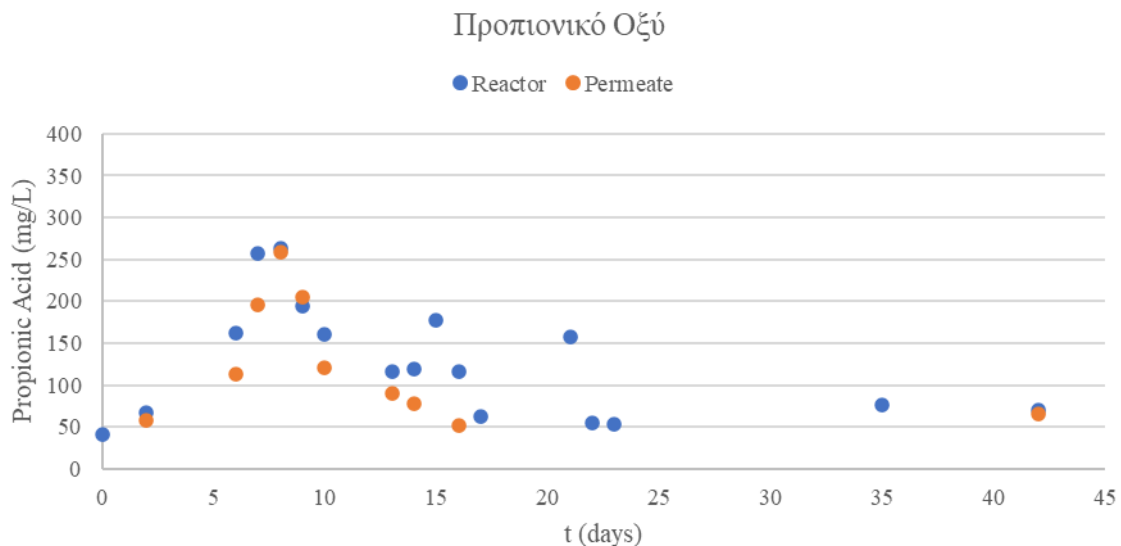
### 8.6 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Ακόμη μια κρίσιμη παράμετρος της αναερόβιας χώνευσης είναι η συγκέντρωση των VFAs καθώς αποτελεί παράγοντα για την ευστάθεια του συστήματος, αφού η συσσώρευσή τους μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του pH και αναστολή της δράσης διάφορων μικροοργανισμών. Γι' αυτό το λόγο, ένα στάδιο της καθημερινής ανάλυσης είναι οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των VFAs (οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισο-βουτυρικό, βαλερικό και ισοβαλερικό) στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και στο υγρό permeate.

Για τις 45 ημέρες λειτουργίας, τόσο στο εσωτερικό του αντιδραστήρα όσο και στο permeate, οι τιμές της συγκέντρωσης για το βουτυρικό, το ισο-βουτυρικό, το βαλερικό και το ισοβαλερικό ήταν χαμηλές (<50mg/L). Μελετήθηκε επομένως η παρουσία του οξικού και του προπιονικού οξέος, των οποίων οι συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες.



Διάγραμμα 45: Συγκέντρωση οξικού οξέος στον αντιδραστήρα



Διάγραμμα 46: Συγκέντρωση προπιονικού οξέος στον αντιδραστήρα

Αρχικά, η συγκέντρωση του οξικού οξέος τόσο στον αντιδραστήρα, όσο και στο permeate ήταν υψηλή (~350 mg/L εντός του αντιδραστήρα (reactor), ~300 mg/L στο permeate) και στη συνέχεια παρατηρήθηκε ταχεία μείωση σε ~100 mg/L, μέχρι και την σταθεροποίησή της σε τιμές κάτω των 50mg/L, οι οποίες δεν καταγράφηκαν και για αυτό δεν αποτυπώθηκαν στο διάγραμμα.

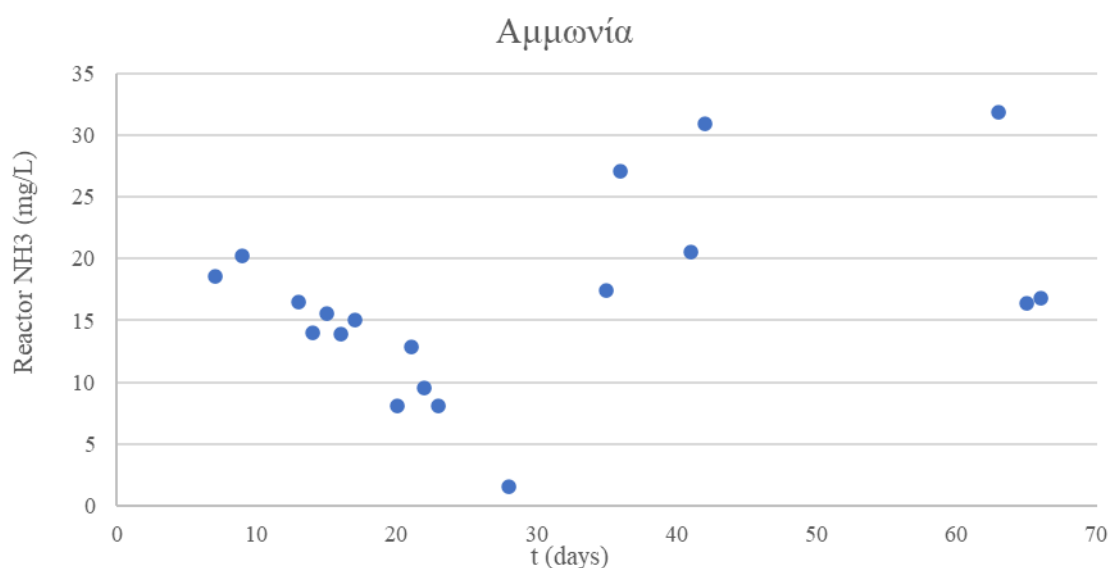
Η ταχεία μείωση υπέδειξε την ικανοποιητική λειτουργία των μεθανογόνων μικροοργανισμών αλλά και τον μεταβολισμό των ενδιάμεσων προϊόντων από τους ακετογόνους μικροοργανισμούς. Όσον αφορά το permeate, η χαμηλή συγκέντρωση ήταν ένδειξη αποτελεσματικής αποδόμησης και απορρόφησης του οξικού οξέος.

Το προπιονικό οξύ ήταν μέγιστο, τόσο στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, όσο και στο permeate την 9<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας και μετά την 15<sup>η</sup> ημέρα υπήρξε σταδιακή μείωση, μέχρι την σταθεροποίησή του σε χαμηλά επίπεδα (~50–70 mg/L), υποδηλώνοντας τη σταθεροποίηση της μεθανογένεσης και την επαναφορά της μικροβιακής ισορροπίας.

### 8.7 Αμμωνία ( $\text{NH}_3$ )

Την 7<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας προστέθηκε στη μελέτη του συστήματος ο προσδιορισμός της αμμωνίας, ώστε να υπάρξει μια πιο πλήρης εικόνα. Γενικά, η αμμωνία μπορεί να αποτελέσει κρίσιμο παράγοντα για τη σταθερότητα και την απόδοση των αναερόβιων χωνευτήρων και συνεπώς, η κατανόηση των επιδράσεων της συγκέντρωσης της αμμωνίας και του τρόπου αλληλεπίδρασής της με άλλους παράγοντες είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας.

Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης της αμμωνίας πραγματοποιήθηκαν στο υγρό permeate, καθώς περιέχει μόνο διαλυμένες ουσίες (όχι στερεά ή βιομάζα), άρα η συγκέντρωση  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  που αντιπροσωπεύει άμεσα το διαθέσιμο αμμωνιακό άζωτο στο υγρό τμήμα του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 47: Συγκέντρωση αμμωνίας στο υγρό permeate

Οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από ~10 έως 22 mg/L, με μια σταδιακή πτωτική τάση, μέχρι τα 1.5mg/L. Αυτό πιθανόν σχετίζεται με την προσαρμογή της μικροβιακής κοινότητας και τη σταθεροποίηση της βιολογικής διεργασίας, ή και με αραίωση λόγω αυξημένης ροής εκροής.

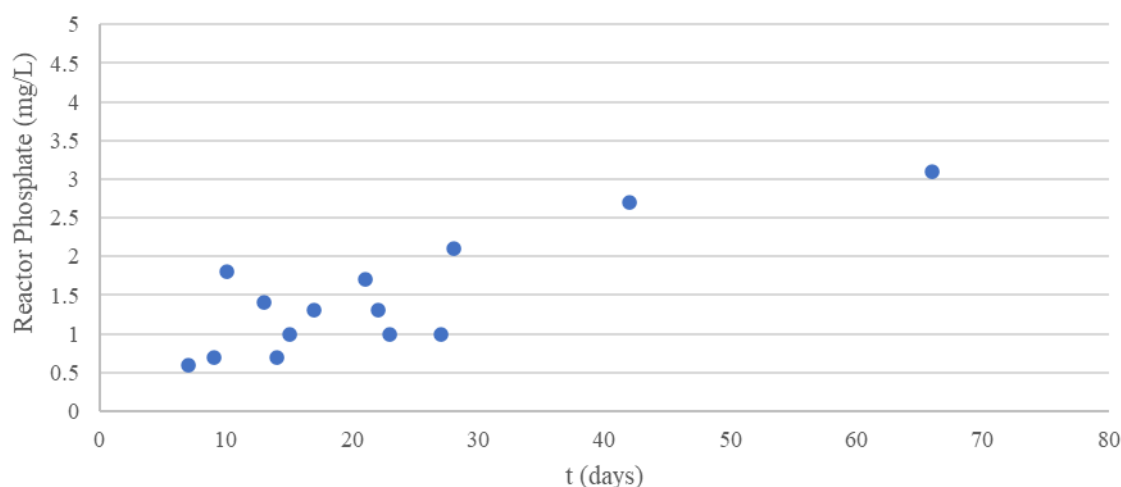
Οι τιμές των συγκεντρώσεων της αμμωνίας παρέμειναν μεταξύ 14-20mg/L μέχρι και την 17<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας. Στη συνέχεια, εμφανίστηκε πτώση έως 1.5mg/L, υποδηλώνοντας σταθεροποίηση της διεργασίας, και έπειτα αύξηση από την 35<sup>η</sup> ημέρα και μετά μέχρι την τιμή 31mg/L.

Γενικά, οι χαμηλές συγκεντρώσεις της αμμωνίας προωθούν την μικροβιακή ανάπτυξη στην αναερόβια χώνευση και σε κάθε περίπτωση οι τιμές της ελεύθερης αμμωνίας, που αποτελεί το τοξικό κλάσμα, στο υγρό εκροής ήταν κάτω από τα όρια τοξικότητας (80mg/L) στα οποία προκαλείται αναστολή της μεθανογένεσης[60].

### 8.8 Ορθοφωσφορικά Ιόντα ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Μαζί με το αμμωνιακό άζωτο, ξεκίνησε και ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών ιόντων.

## Ορθοφωσφορικά Ιόντα



Διάγραμμα 48: Συγκέντρωση ορθοφωσφορικών ιόντων στο υγρό permeate

Γενικά, κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, οι συγκεντρώσεις ορθοφωσφορικών αυξάνονται λόγω της απελευθέρωσης φωσφόρου από οργανικές ενώσεις.

Στο σύστημα, παρατηρήθηκε μια γενικά σταθερή τάση στις αρχικές 30 ημέρες, με τιμές που κυμαίνονταν κυρίως μεταξύ 0.6–2.1 mg/L. Ωστόσο, μετά την 30ή ημέρα παρατηρήθηκε αύξηση στα 5.3 mg/L και στη συνέχεια ξανά πτώση. Κατά τη Β Φάση λειτουργίας, η μία μέτρηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών ιόντων ήταν 3.1 mg/L.

Γενικά οι τυπικές τιμές των ορθοφωσφορικών ιόντων σε αναερόβια επεξεργασία με αντιδραστήρα AnMBR είναι 1-3mg/L. Επομένως οι συγκεντρώσεις στο παρόν σύστημα τις πρώτες 30 ημέρες λειτουργίας παρέμειναν στα αποδεκτά επίπεδα για τη στήριξη της μικροβιακής ανάπτυξης. Ακόμη, η σταθερότητα στις μετρήσεις φανέρωσαν την ικανοποιητική προσρόφηση του φωσφόρου από τη μικροβιακή βιομάζα. Αντίθετα, η απότομη αύξηση της συγκέντρωσης στα 5.1mg/L και 5.3mg/L για 2 ημέρες λειτουργίας φανέρωσαν ανισορροπία στο σύστημα, αλλά δεν το επηρέασαν μόνιμα.

### 8.9 Λειτουργία Συστήματος Μεμβρανών στον αναερόβιο αντιδραστήρα AnMBR

Η βασική πρόκληση κατά τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης με το σύστημα AnMBR ήταν η ύπαρξη σταθερής και υψηλής εκροής permeate. Για την επίτευξη του στόχου, πραγματοποιούνταν επανειλημμένοι καθαρισμοί της μεμβράνης, με αντίστροφη ροή (backwash) με διάλυμα ισοπροπανόλης. Η αξιολόγηση της αποδοτικότητας των καθαρισμών έγινε βάσει της ποσοστιαίας μεταβολής της ροής permeate ανά ημέρα. Ακολουθεί ο Πίνακας 20, που για κάθε ημέρα λειτουργίας παρουσιάζει την ροή permeate και το ποσοστό μεταβολής της. Στη στήλη 1 υποδεικνύει την ημέρα που πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός, ενώ τα ποσοστά με σκίαση αντιστοιχούν στο ποσοστό μεταβολής της ροής του permeate πριν και μετά τον καθαρισμό. Για τις ημέρες κατά τις οποίες δεν πραγματοποιήθηκαν μεμονωμένες ημερήσιες μετρήσεις του permeate, ο ρυθμός ροής υπολογίστηκε προσεγγιστικά βάσει του συνολικού όγκου που συλλέχθηκε κατά το διάστημα αυτό. Υιοθετήθηκε η παραδοχή ότι η εκροή κατανεμόταν ομοιόμορφα ανά ημέρα, με ίση παροχή για κάθε ημέρα του διαστήματος.

Πίνακας 20: Ποσοστό μεταβολής ροής Permeate πριν και μετά τον καθαρισμό

Καθαρισμός	Day	Q(L/d)	Ποσοστό μεταβολής ροής Permeate
	1	1.03	
	2	0.59	-43%
<b>1ος</b>	<b>3</b>	<b>0.51</b>	-14%
	4	0.77	<b>50%</b>
	5	0.77	
	6	0.77	
<b>2ος</b>	<b>7</b>	<b>0.66</b>	-14%
	8	0.76	<b>15%</b>
	9	0.64	-16%
<b>3ος</b>	<b>10</b>	<b>0.60</b>	-6%
	11	0.56	<b>-7%</b>
	12	0.56	
	13	0.56	
<b>4ος</b>	<b>14</b>	<b>0.60</b>	7%
	15	0.67	<b>12%</b>
	16	0.45	-33%
<b>5ος</b>	<b>17</b>	<b>0.39</b>	-13%
	18	0.48	<b>22%</b>
	19	0.48	
	20	0.48	
<b>6ος</b>	<b>21</b>	<b>0.43</b>	-10%
	22	0.66	<b>53%</b>
	23	0.53	-20%
<b>7ος</b>	<b>24</b>	<b>0.42</b>	-21%
	25	0.47	<b>12%</b>
	26	0.47	
	27	0.47	
<b>9ος</b>	<b>28</b>	<b>0.35</b>	-26%
	29	0.32	<b>-8%</b>
	30	0.32	
	31	0.32	
	32	0.32	
	33	0.32	
	34	0.32	
<b>10ος</b>	<b>35</b>	<b>0.32</b>	
	36	0.55	<b>70%</b>
	37	0.45	-19%
	38	0.45	
	39	0.45	

	40	0.45	
<b>11ος</b>	<b>41</b>	<b>0.45</b>	
	42	0.43	<b>-4%</b>
	43	0.34	<b>-21%</b>
	44	0.33	<b>-3%</b>
	45	0.32	<b>-3%</b>
	63	0.60	
	64	0.52	<b>-13%</b>
<b>12ος</b>	<b>65</b>	<b>0.50</b>	<b>-5%</b>
	66	0.59	<b>18%</b>
	67	0.44	<b>-25%</b>
	68	0.44	
<b>13ος</b>	<b>69</b>	<b>0.44</b>	
	70	0.55	<b>25%</b>
	71	0.48	<b>-14%</b>
<b>16ος</b>	<b>72</b>	<b>0.48</b>	
	73	0.53	<b>11%</b>

Παρατηρήθηκε ότι από την πρώτη ημέρα λειτουργίας και με την πάροδο του χρόνου η ροή του permeate παρουσίαζε μείωση. Σε τρεις περιπτώσεις (Ημέρα λειτουργίας 4, 22, 36), ο καθαρισμός οδήγησε σε σαφή βελτίωση της ροής κατά >50%, υποδεικνύοντας επιτυχή απομάκρυνση στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Κατά την 8<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας το ποσοστό αύξησης του καθαρισμού ήταν 15%, αλλά οι ροές ήταν ακόμα σχετικά υψηλές. Να σημειωθεί ότι τα αρνητικά ποσοστά μεταβολής permeate, αλλά και αυτά της τάξης των 22% και 12% για τις 18 και 25 ημέρες λειτουργίας αντίστοιχα, αντιστοιχούσαν σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν πριν ή μετά από κενά μετρήσεων, οι οποίες υπολογίστηκαν προσεγγιστικά και ως δεδομένο την σταθερή και ίδια ροή υγρού κάθε μέρα.

Συνολικά, οι καθαρισμοί συνέβαλαν στη διατήρηση ή αποκατάσταση της υδραυλικής απόδοσης του συστήματος, ενώ η παρατεταμένη απουσία καθαρισμού συσχετίστηκε με προοδευτική πτώση της ροής εξόδου λόγω έμφραξης της μεμβράνης.

#### 8.10 Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (HRT)

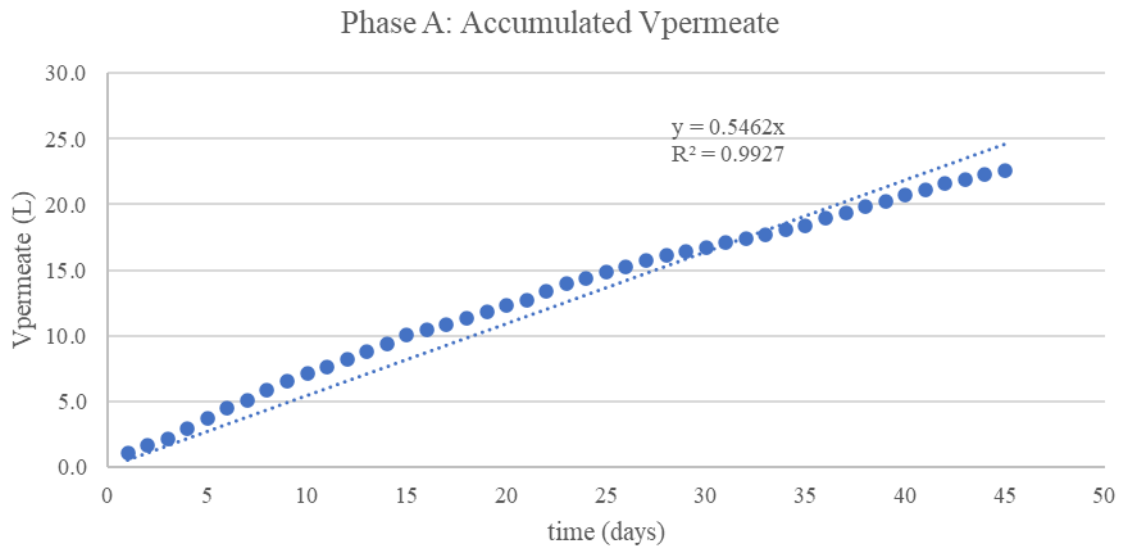
Η διατήρηση σταθερού Χρόνου Υδραυλικής Παραμονής (HRT) αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ομαλή λειτουργία ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης με στόχο την παραγωγή βιοαερίου. Ένα σταθερό HRT διασφαλίζει ότι ο μικροβιακός πληθυσμός έχει επαρκή χρόνο να μεταβολίσει την οργανική ύλη του υποστρώματος, οδηγώντας σε σταθερή παραγωγή μεθανίου και περιορισμό συσσώρευσης ενδιάμεσων προϊόντων, όπως τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs).

Για τον υπολογισμό του Υδραυλικού Χρόνου Παραμονής (HRT), αξιοποιήθηκε η γραφική απεικόνιση του αθροιστικού όγκου του permeate σε συνάρτηση με τις ημέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Η κλίση της γραμμής τάσης που προκύπτει από τη γραμμική παλινδρόμηση αντιστοιχεί στη μέση ημερήσια παροχή Q (L/day). Στη συνέχεια, το μέσο HRT υπολογίστηκε βάσει της σχέσης:  $HRT=V/Q$ , όπου  $V=4L$  ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα.

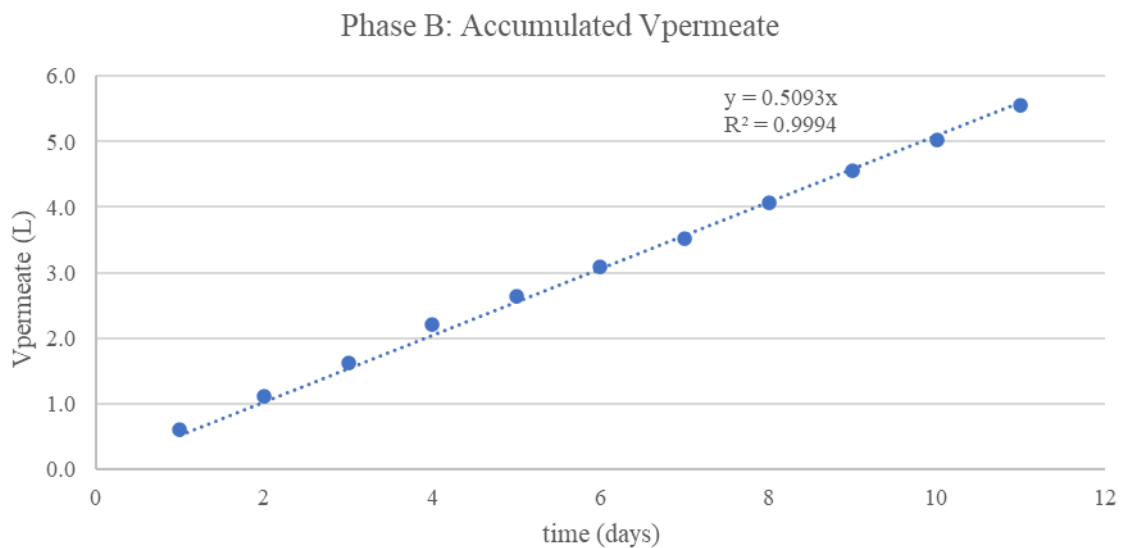
Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε ξεχωριστά για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος:

- **Φάση Α (ημέρες 1–45):** Συνεχής λειτουργία με καθημερινή τροφοδοσία.
- **Φάση Β (ημέρες 63–73):** Επανεκκίνηση μετά από 17 ημέρες παύσης, όπου η ιλύς διατηρήθηκε σε συνθήκες *batch*.

Επομένως κατασκευάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 21.



Διάγραμμα 49: Φάση Α: Αθροιστικό permeate για 45 ημέρες λειτουργίας



Διάγραμμα 50: Φάση Β: Αθροιστικό permeate για 63-73 ημέρες λειτουργίας

Πίνακας 21: Υπολογισμός HRT μέσω κλίσης αθροιστικού permeate

Φάση Λειτουργίας	V Permeate (L)	Κλίση ευθείας ή μέσο Q(L/d)	HRT (days)
A (1-45 days)	22.6	0.5462	<b>7.3</b>
B (63-73 days)	5.6	0.5093	<b>7.9</b>

### Φάση Α

Σύμφωνα με το διάγραμμα, η γραμμή τάσης εμφάνισε υψηλό συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0.9927$ , άρα η γραμμική προσέγγιση είναι εξαιρετικά αντιπροσωπευτική. Η κλίση 0.5462 φανέρωσε μια μέση ημερήσια παραγωγή permeate 0.5462 L/d, και συνεπώς HRT  $\approx 7.3$  ημέρες, το οποίο είναι εντός αποδεκτών ορίων για συστήματα αναερόβιας χώνευσης με μεμβράνη.

### Φάση Β

Στη 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας, εμφανίστηκε ελαφρώς μικρότερη κλίση και επομένως μεγαλύτερο HRT ( $\approx 7.9$  days), με υψηλή γραμμική προσέγγιση  $R^2=0.9994$ . Συγκριτικά με τις 10 πρώτες ημέρες της Α Φάσης λειτουργίας, ο αθροιστικός όγκος ήταν λιγότερος κατά 2.1 L. Η μείωση αυτή αποδόθηκε στην πιθανή μερική έμφραξη της μεμβράνης κατά τις προηγούμενες ημέρες λειτουργίας της.

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, τα AnMBR συστήματα λειτουργούν επιτυχώς σε ποικιλία HRT, από μερικές ώρες έως και 15 ημέρες, ανάλογα με τον τύπο του υποστρώματος και τις συνθήκες λειτουργίας. Συγκεκριμένα, για αστικά λύματα ως υπόστρωμα παρατίθενται τα παρακάτω βιβλιογραφικά συμπεράσματα:

- Σε συστήματα που επεξεργάζονται αστικά λύματα με υψηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου και παρουσία βιομάζας, έχουν καταγραφεί πολύ σύντομοι χρόνοι HRT, της τάξης των 6 έως 48 ωρών (0,25 έως 2 ημερών), οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως χαμηλοί έως μέτριοι. Ωστόσο, το ποσοστό του μεθανίου που ανακτήθηκε από τα συνθετικά αστικά λύματα μειώθηκε από 48% σε 35%, με τη μείωση του HRT από 12 σε 6 ώρες. Επομένως, η λειτουργία του AnMBR με σχετικά μεγαλύτερο HRT μπορεί να είναι ευνοϊκή, για την ενίσχυση της ανάκτησης μεθανίου.[61]
- Σε αναερόβιο αντιδραστήρα AnMBR όγκου 40 L με βυθισμένη flat-sheet μεμβράνη για την επεξεργασία αστικών λυμάτων, η απόδοση απομάκρυνσης COD μειώθηκε από 89% σε 78% όταν το HRT μειώθηκε από 48 ώρες σε 12 ώρες.[62]

Το HRT που καταγράφηκε στο σύστημα κυμάνθηκε μεταξύ 7 και 8 ημερών, τιμή που θεωρείται σχετικά υψηλή για AnMBR με υπόστρωμα συνθετικά αστικά λύματα, συγκριτικά με τη βιβλιογραφία. Η αυξημένη τιμή HRT στην παρούσα περίπτωση μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή ημερήσια εκροή (permeate), λόγω της σταδιακής έμφραξης της μεμβράνης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Συμπεράσματα και Προτάσεις

### 9.1 Σύστημα Μεμβρανών

Συμπερασματικά, από τα 5 πειραματικά στάδια προκύπτει ότι δεν υπάρχει μία καθολικά καλύτερα μεμβράνη, αλλά πρέπει να συνυπολογιστούν διάφοροι παράγοντες για να υπάρξει ασφαλές συμπέρασμα. Η αποδοτικότητα των μεμβρανών εξαρτάται έντονα από το πορώδες, την παρουσία επικάλυψης και τον τρόπο λειτουργίας (με ή χωρίς καθαρισμό). Πιο συγκεκριμένα:

- Οι μεμβράνες κατασκευασμένες από πολυαιθεροσουλφόνη (PES) παρουσίασαν συνολικά καλύτερη απόδοση σε σχέση με τις μεμβράνες από πολυβινυλιδενοφθορίδιο (PVDF), κυρίως λόγω σταθερότερης λειτουργίας και μικρότερης διακύμανσης των αναπτυσσόμενων πιέσεων.
- Οι μεμβράνες πορώδους 40nm παρήγαγαν υψηλότερες αρχικές ροές permeate, αλλά αυτές πορώδους 450nm εμφάνισαν μεγαλύτερη σταθερότητα στη ροή και μικρότερη ευαισθησία στην απόφραξη.
- Ο ενδιάμεσος καθαρισμός αύξησε σημαντικά τη ροή του permeate, ειδικά με τη 2<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας, όπου η απόφραξη των πόρων ήταν εντονότερη. Είχε μεγαλύτερη επίδραση σε μη επικαλυμμένες μεμβράνες, ενώ οι επικαλυμμένες ήταν λιγότερο εξαρτώμενες από αυτόν, ώστε να διατηρήσουν τις υψηλές ροές τους.
- Οι μεμβράνες χωρίς επικάλυψη παρουσίασαν υψηλότερες ροές permeate, αλλά εμφάνισαν πιο γρήγορα απόφραξη και απαιτήσαν συχνότερο καθαρισμό, ώστε να διατηρηθεί η απόδοσή τους.
- Οι μεμβράνες με επικάλυψη προσέφεραν μεγαλύτερη σταθερότητα και αντοχή στη φραγή, αλλά με ελαφρώς μειωμένες ροές.
- Η 40nm PES αναδείχθηκε ως η πιο αποδοτική μεμβράνη από πλευράς ροής, ειδικά κατά τη λειτουργία της με ενδιάμεσο καθαρισμό, αλλά εμφάνισε προβλήματα σταθερότητας. Αντίθετα, η 450nm PES Coated είχε σταθερότερη απόδοση και υψηλές ροές (ειδικά στο 1<sup>ο</sup> Batch).
- Όσον αφορά τα ποσοστά επικάλυψης, η επικάλυψη πλήρους έκτασης (95%) δεν προσέφερε καλύτερη απόδοση σε σχέση με επιμέρους ή καθόλου επικάλυψη, υποδεικνύοντας ότι απαιτείται εξισορρόπηση μεταξύ επικάλυψης και καθαρισμού ανά εφαρμογή.

Συνολικά, η βέλτιστη επιλογή μεμβράνης πρέπει να βασίζεται στις απαιτήσεις της εφαρμογής. Γενικά, η ανάγκη για συχνό καθαρισμό είναι κρίσιμος παράγοντας για την επιλογή της καταλληλότερης μεμβράνης στο σύστημα αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών AnMBR, καθώς η διαδικασία καθαρισμού δεν είναι αυτοματοποιημένη, αλλά χειροκίνητη. Έτσι, η χαμηλή ανάγκη συντήρησης καθιστά το σύστημα πιο βιώσιμο και αποδοτικό σε μακροχρόνια βάση.

Τελικά, η μεμβράνη που επιλέχθηκε για να αξιοποιηθεί στο σύστημα AnMBR ήταν η 450nm PES Coated, καθώς συνδυάζει ικανοποιητικά επίπεδα διαπερατότητας με υψηλή λειτουργική σταθερότητα και μικρή εξάρτηση από καθαρισμό. Ακόμη, η επικάλυψη συνέβαλε στον περιορισμό της απόφραξης των πόρων, που αποτελεί βασική πρόκληση σε AnMBR συστήματα.

Τα ανωτέρω συμπεράσματα της πειραματικής διαδικασίας συνάδουν και με αντίστοιχα πορίσματα της διεθνούς βιβλιογραφίας.

- Έχει καταγραφεί ότι μεμβράνες πορώδους 40–80 nm παρέχουν καλή διαχωριστική ικανότητα, ωστόσο η τάση για απόφραξη σχετίζεται περισσότερο με τα χαρακτηριστικά της ιλύος παρά με το ίδιο το πορώδες [63].
- Μελέτες σε μεμβράνες PES με πορώδες 450 nm έχουν αναδείξει την ικανότητά τους να κατακρατούν πλήρως τα αιωρούμενα στερεά, επιτυγχάνοντας υψηλά και σταθερά ποσοστά απομάκρυνσης COD (>83%), καθώς και έξοδο χωρίς στερεά [64].
- Συγκρίνοντας μεμβράνες πορώδους 50nm και 400nm, για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων σε πραγματικές συνθήκες, η μεμβράνη μεγαλύτερου πορώδους κρίθηκε προτιμότερη, επειδή οδήγησε σε υψηλότερες ροές permeate, προκάλεσε λιγότερη απόφραξη και απαίτησε λιγότερη ενέργεια για φιλτράρισμα. [65]

Συνεπώς, τα παραπάνω ενισχύουν την ορθότητα της επιλογής της μεμβράνης PES 450 nm με επικάλυψη.

## 9.2 Σύστημα AnMBR

Η λειτουργία του αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών (AnMBR) σε εργαστηριακή κλίμακα παρουσίασε σταθερή λειτουργία για 45 ημέρες συνεχόμενης λειτουργίας και επιπλέον 10 ημέρες (με ενδιάμεση διακοπή) και οδήγησε στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για τη συμπεριφορά και την απόδοση του συστήματος κατά την επεξεργασία συνθετικών αστικών λυμάτων.

Το σύστημα επέδειξε μέσο υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) της τάξης των 7-8 ημερών, εύρος το οποίο θεωρείται μέτριο προς υψηλό για AnMBR συστήματα με υπόστρωμα αστικά λύματα και οφείλεται στην σταδιακή μείωση του ρυθμού εκροής permeate, λόγω βαθμιαίας έμφραξης της μεμβράνης. Ωστόσο, οι επαναλαμβανόμενοι καθαρισμοί τύπου backwash που πραγματοποιήθηκαν συνεισφέραν στην πρόσκαιρη αποκατάσταση της ροής και επομένως στην σταθεροποίηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής.

Το σύστημα εμφάνισε ικανοποιητική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, με το μέσο ποσοστό του COD απομάκρυνσης να είναι ίσο 97%, υποδεικνύοντας υψηλή και σταθερή αποδόμηση του οργανικού φορτίου, και την απουσία αναστολών από ενδιάμεσες ενώσεις (VFAs) που αποτελεί βασικό στόχο των συστημάτων αναερόβιας επεξεργασίας

Η θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου που υπολογίστηκε με βάση την κατανάλωση του COD κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του AnMBR συστήματος εμφάνισε μέση τιμή ίση με 0.34L/L<sub>R</sub>/day, η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στη μέγιστη θεωρητική τιμή των 0.35 L/L<sub>R</sub>/day, υποδηλώνοντας υψηλό βαθμό μετατροπής του οργανικού φορτίου σε μεθάνιο από τη μικροβιακή κοινότητα του αντιδραστήρα. Βάσει της οργανικής φόρτισης που εισήλθε στο σύστημα, ο μέσος ρυθμός οργανικής φόρτισης ήταν ίσος με 0.99 kgCOD/m<sup>3</sup>/day.

Ακόμη, ο αντιδραστήρας διατήρησε ικανοποιητικά επίπεδα TSS και VSS, με τον λόγο τους να υπέδειξε καλή ανάπτυξη και σταθεροποίηση της μικροβιακής βιομάζας.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και ορθοφωσφορικών ιόντων κυμάνθηκαν εντός των λειτουργικά αποδεκτών ορίων. Η καταγραφή τιμών της αμμωνίας κάτω από τα 35mg/L και των PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> κυρίως κάτω από τα 3mg/L, υποδήλωσαν μη τοξικές συνθήκες στο σύστημα, διατήρηση του μικροβιακού πληθυσμού και απορρόφηση ή παραμονή των θρεπτικών εντός του συστήματος.

## ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα στη συγκεκριμένη διεργασία και την διερεύνηση περαιτέρω δυνατοτήτων είναι οι παρακάτω:

### 1. Παραγωγή Βιοαερίου

Αν και στη παρούσα εργασία υπολογίστηκε η θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου, είναι κρίσιμη η εφαρμογή συστήματος συλλογής και μέτρησης του παραγόμενου αερίου για την επιβεβαίωση και βελτιστοποίηση των συνθηκών.

### 2. Λειτουργία σε χαμηλότερα HRT (<6 ημέρες)

Δεδομένου του στόχου για εντατικοποίηση της διεργασίας σε HRT <6 ημερών, προτείνεται η λειτουργία του αντιδραστήρα σε μικρότερους χρόνους παραμονής, με ταυτόχρονη παρακολούθηση της σταθερότητας και απόδοσης του συστήματος. Για να επιτευχθεί αυτό απαιτείται σταθεροποίηση και μεγιστοποίηση του υγρού εκροής (permeate), μέσω αύξησης της απόδοσης της μεμβράνης.

### 3. Διερεύνηση μακροχρόνιας σταθερότητας της μεμβράνης

Η επιλεγμένη μεμβράνη 450 nm PES coated παρουσίασε τη βέλτιστη απόδοση στο πείραμα. Ωστόσο, απαιτείται μελέτη μεγαλύτερης διάρκειας για αξιολόγηση της έμφραξης, της διάρκειας ζωής και της συχνότητας καθαρισμού σε συνθήκες πιο κοντά στη βιομηχανική κλίμακα. Ακόμη, προτείνεται αυτοματοποιημένος καθαρισμός, έναντι του χειροκίνητου.

## Βιβλιογραφία

- [1] A. L. Smith, L. B. Stadler, N. G. Love, S. J. Skerlos, and L. Raskin, “Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 122, pp. 149–159, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.04.055.
- [2] W. Xing, H. H. Ngo, W. S. Guo, A. Listowski, and P. Cullum, “Optimization of an integrated sponge – Granular activated carbon fluidized bed bioreactor as pretreatment to microfiltration in wastewater reuse,” *Bioresour. Technol.*, vol. 113, pp. 214–218, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.02.032.
- [3] bp, “Statistical Review of World Energy 2022.”
- [4] E. Morse, “Nonrenewable Energy,” National Geographic Education.
- [5] Eurostat, “Electricity from renewable sources reaches 47% in 2024,” Eurostat News, Mar. 2025.
- [6] Letcher, T. M., “Chapter 1: Introduction With a Focus on Atmospheric Carbon Dioxide and Climate Change,” in *Future Energy: Improved, Sustainable and Clean Options for Our Planet*, 3rd ed., Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020.
- [7] U.S. Energy Information Administration, “Biofuels explained.”
- [8] X. Y. Chen, H. Vinh-Thang, A. A. Ramirez, D. Rodrigue, and S. Kaliaguine, “Membrane gas separation technologies for biogas upgrading,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 31, pp. 24399–24448, 2015, doi: 10.1039/C5RA00666J.
- [9] W. Tomczak, M. Gryta, M. Daniluk, and S. Żak, “Biogas Upgrading Using a Single-Membrane System: A Review,” *Membranes*, vol. 14, no. 4, p. 80, Mar. 2024, doi: 10.3390/membranes14040080.
- [10] Agroenergy, “Βιοαέριο,” Agroenergy.gr.
- [11] N. Scarlat, J.-F. Dallemand, and F. Fahl, “Biogas: Developments and perspectives in Europe,” *Renew. Energy*, vol. 129, pp. 457–472, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.03.006.
- [12] IEA Bioenergy, “Country Report 2024 – EU27,” IEA Bioenergy, Jan. 2025.
- [13] European Biogas Association, “Biogases towards 2040 and beyond,” European Biogas Association, Apr. 2024.
- [14] Ε. και Υ. (ΡΑΑΕΥ) Ρυθμιστική Αρχή Αποβλήτων, “Παρουσίαση ΡΑΑΕΥ στην 88η ΔΕΘ - ΕΣΠΑΒ Υφαντής,” ΡΑΑΕΥ, Sep. 2024.
- [15] ERA - Academy of European Law, “ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΚΗ ΤΗΣ ΕΕ ΓΙΑ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.”
- [16] Κέντρο Εκπαιδευτικής Έρευνας (ΚΕΕ), “Περιβαλλοντική Πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης.”
- [17] Δ. Πασβάγκα, “Διερεύνηση παραγωγής βιοαερίου από απόβλητα ελαιουργείων με χρήση αναερόβιας χώνευσης,” Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), Θεσσαλονίκη, 2012.
- [18] Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής, *Γεωλογία και Διαχείριση Φυσικών Πόρων – Α΄ Λυκείου*. Υπουργείο Παιδείας και Θρησκευμάτων, 2020.

- [19] J. Reno, “Waste and Waste Management,” *Annu. Rev. Anthropol.*, vol. 44, no. 1, pp. 557–572, Oct. 2015, doi: 10.1146/annurev-anthro-102214-014146.
- [20] Ρυθμιστική Αρχή Αποβλήτων, Ενέργειας και Υδάτων (ΡΑΑΕΥ), “Διαχείριση Αποβλήτων,” ΡΑΑΕΥ.
- [21] Ευρωπαϊκή Ένωση, “Νομοθεσία της ΕΕ για τη διαχείριση των αποβλήτων,” EUR-Lex.
- [22] Ευρωπαϊκή Ένωση, “Ιεράρχηση των αποβλήτων,” EUR-Lex.
- [23] Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Μετάδοσης Θερμότητας, ΕΜΠ, “Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων,” Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2025.
- [24] Ε. Πρίφτη, “Επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων σε αντιδραστήρα SBR (Sequencing Batch Reactor – αντιδραστήρας διαλείπουσας λειτουργίας),” Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2020.
- [25] Τμήμα Αναπτύξεως Υδάτων, Υπουργείο Γεωργίας, Αγροτικής Ανάπτυξης και Περιβάλλοντος Κύπρου, “Διαχείριση Υδάτων,” Τμήμα Αναπτύξεως Υδάτων.
- [26] Α. Ρούτσης, “Τεχνολογίες διαχείρισης αποβλήτων ελαιοτριβείων,” Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2017.
- [27] Urban-Industrial Symbiosis with Social, Economic and Environmental Impact in Europe, “The Project,” SymSites.
- [28] Α. Βλυσίδης, Ε. Γρηγοροπούλου, and Γ. Λυμπεράτος, *ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ: Σημειώσεις Παραδόσεων*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2019.
- [29] Ε. Καρακατσάνη, “Επεξεργασία οργανικών αποβλήτων με αναερόβια χώνευση για παραγωγή βιοαερίου: Σχεδιασμός και λειτουργία αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας,” Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), Θεσσαλονίκη, 2018.
- [30] K. Stamatelatos, G. Antonopoulou, and G. Lyberatos, “Production of biogas via anaerobic digestion,” in *Handbook of Biofuels Production*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 266–304.
- [31] Ι. Μιχαλόπουλος, “Ολοκληρωμένη αξιοποίηση στερεών οργανικών αποβλήτων προς παραγωγή βιοαερίου σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χώνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR) και παραγωγή εδαφοβελτιωτικού,” Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2017.
- [32] K. Stamatelatos, G. Antonopoulou, and G. Lyberatos, “Production of biogas via anaerobic digestion,” in *Handbook of Biofuels Production*, Elsevier, 2011, pp. 266–304. doi: 10.1533/9780857090492.2.266.
- [33] Κ. Ζήση, “Παραγωγή βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση της χλωρέλλας,” Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2020. [Online]. Available: <https://freader.ekt.gr/eadd/index.php?doc=42605&lang=el#p=42>
- [34] D. Leicester, J. Amezaga, and E. Heidrich, “Is bioelectrochemical energy production from wastewater a reality? Identifying and standardising the progress made in scaling up microbial electrolysis cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 133, p. 110279, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110279.
- [35] M. Kiani Deh Kiani, M. Parsaee, S. M. Safieddin Ardebili, I. P. Reyes, L. T. Fuess, and K. Karimi, “Different bioreactor configurations for biogas production from sugarcane

- vinasse: A comprehensive review,” *Biomass Bioenergy*, vol. 161, p. 106446, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.biombioe.2022.106446.
- [36] Y. Ahmed, Z. Yaakob, P. Akhtar, and K. Sopian, “Production of biogas and performance evaluation of existing treatment processes in palm oil mill effluent (POME),” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 1260–1278, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.073.
- [37] C. Mao, Y. Feng, X. Wang, and G. Ren, “Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 540–555, May 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.02.032.
- [38] C. Visvanathan and A. Abeynayaka, “Developments and future potentials of anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs),” 2011.
- [39] N. Raja Ram and G. N. Nikhil, “A critical review on sustainable biogas production with focus on microbial-substrate interactions: bottlenecks and breakthroughs,” *Bioresour. Technol. Rep.*, vol. 19, p. 101170, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.biteb.2022.101170.
- [40] R. M. Osman and G. Hodaifa, “An overview of anaerobic membrane bioreactors: Current developments, fouling problems, and future prospects,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 6, p. 111482, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.111482.
- [41] G. Zhen *et al.*, “Anaerobic membrane bioreactor towards biowaste biorefinery and chemical energy harvest: Recent progress, membrane fouling and future perspectives,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 115, p. 109392, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109392.
- [42] Ι. Μπαμπατσούλη, “Βελτιστοποίηση της αναερόβιας χώνευσης αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων για την παραγωγή βιοαερίου,” Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2015.
- [43] A. Basile, A. Iulianelli, F. Gallucci, and P. Morrone, “Advanced membrane separation processes and technology for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture in power plants,” in *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Capture and Storage Technology*, Elsevier, 2010, pp. 203–242. doi: 10.1533/9781845699574.2.203.
- [44] J. C. Crittenden, R. R. Trussell, D. W. Hand, K. J. Howe, and G. Tchobanoglous, *Water Treatment: Principles and Design*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [45] U.S. Environmental Protection Agency, “Environmental Regulations and Technology: Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge,” 2003.
- [46] C. Yu *et al.*, “Marriage of membrane filtration and sulfate radical-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for water purification: Current developments, challenges and prospects,” *Chem. Eng. J.*, vol. 433, p. 133802, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133802.
- [47] R. Bahamonde Soria and P. Luis, “Antifouling membranes for polluted solvents treatment,” in *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier, 2023, pp. 295–334. doi: 10.1016/B978-0-12-824103-5.00006-1.
- [48] Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [49] B. Ladewig and M. N. Z. Al-Shaeli, “Fouling in Membrane Bioreactors,” in *Fundamentals of Membrane Bioreactors*, in Springer Transactions in Civil and Environmental Engineering. , Singapore: Springer Singapore, 2017, pp. 39–85. doi: 10.1007/978-981-10-2014-8\_3.

- [50] F. Meng, F. Yang, J. Xiao, H. Zhang, and Z. Gong, “A new insight into membrane fouling mechanism during membrane filtration of bulking and normal sludge suspension,” *J. Membr. Sci.*, vol. 285, no. 1–2, pp. 159–165, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2006.08.020.
- [51] Z. Wang, Z. Wu, and S. Tang, “Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor,” *Water Res.*, vol. 43, no. 9, pp. 2504–2512, May 2009, doi: 10.1016/j.watres.2009.02.026.
- [52] F. Meng, S.-R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H.-S. Shin, and F. Yang, “Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material,” *Water Res.*, vol. 43, no. 6, pp. 1489–1512, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.watres.2008.12.044.
- [53] F. Meng, S.-H. Chae, A. Drews, and M. Kraume, “Fouling in Membrane Bioreactors,” *ResearchGate*, 2009.
- [54] “Vibro-Lab35P. Process development with extremely low volumes,” SANI Membranes.
- [55] A. Zarkaliou, C. Kougiass, A. Mokou, K. Papadopoulou, and G. Lyberatos, “Anaerobic Digestion of Synthetic Municipal Wastewater (MWW) in a Periodic Anaerobic Baffled Reactor (PABR): Assessment of COD Removal and Biogas Production,” *Appl. Sci.*, vol. 12, no. 24, p. 13037, Dec. 2022, doi: 10.3390/app122413037.
- [56] S. Zeng, X. Yuan, X. Shi, and Y. Qiu, “Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and orthophosphate release from anaerobic digestion of *Microcystis* spp.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 89–93, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.047.
- [57] M. Jain, “Anaerobic Membrane Bioreactor as Highly Efficient and Reliable Technology for Wastewater Treatment—A Review,” *Adv. Chem. Eng. Sci.*, vol. 08, no. 02, pp. 82–100, 2018, doi: 10.4236/aces.2018.82006.
- [58] H. Lin, J. Chen, F. Wang, L. Ding, and H. Hong, “Feasibility evaluation of submerged anaerobic membrane bioreactor for municipal secondary wastewater treatment,” *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 120–126, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.06.058.
- [59] R. K. Dereli *et al.*, “Performance evaluation of a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating ethanol thin stillage,” *Environ. Technol.*, vol. 33, no. 13, pp. 1511–1516, Jul. 2012, doi: 10.1080/09593330.2012.665491.
- [60] W. J. Parker, “Author’s reply,” *Water Res.*, vol. 28, no. 9, pp. 2045–2046, Sep. 1994, doi: 10.1016/0043-1354(94)90183-X.
- [61] J. Ho and S. Sung, “Anaerobic Membrane Bioreactor Treatment of Synthetic Municipal Wastewater at Ambient Temperature,” *Water Environ. Res.*, vol. 81, no. 9, pp. 922–928, Sep. 2009, doi: 10.2175/106143009X407339.
- [62] A. Plevri, D. Mamais, and C. Noutsopoulos, “Anaerobic MBR technology for treating municipal wastewater at ambient temperatures,” *Chemosphere*, vol. 275, p. 129961, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129961.
- [63] I. Martin-Garcia *et al.*, “Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactors,” *J. Membr. Sci.*, vol. 382, no. 1–2, pp. 41–49, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.07.042.
- [64] Z. Huang, S. L. Ong, and H. Y. Ng, “Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor at different SRTs for domestic wastewater treatment,” *J. Biotechnol.*, vol. 164, no. 1, pp. 82–90, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jbiotec.2013.01.001.

- [65] J. Ji *et al.*, “Application of two anaerobic membrane bioreactors with different pore size membranes for municipal wastewater treatment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 745, p. 140903, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140903.