

**Εφαρμογή βιοαισθητήρων σε
ΜΕΥΑ για τον έλεγχο της
λειτουργίας αυτών**

Ε. Βαϊοπούλου – Π. Μελίδης

Υπάρχουσα Κατάσταση

- Μέθοδος ενεργού ιλύος:
αποτελεσματικότητα και αστάθμητοι παράγοντες
- Αναερόβιες διεργασίες: ευαισθησία και μεγάλοι χρόνοι start-up
- Ανεξέλεγκτες πηγές
- Συνεχώς αυστηρότερα νομοθετικά όρια
- Μέθοδοι ρουτίνας: δαπανηρές, χρονοβόρες, διακριτές, ρυπαίνουσες

Επιθυμητή Κατάσταση

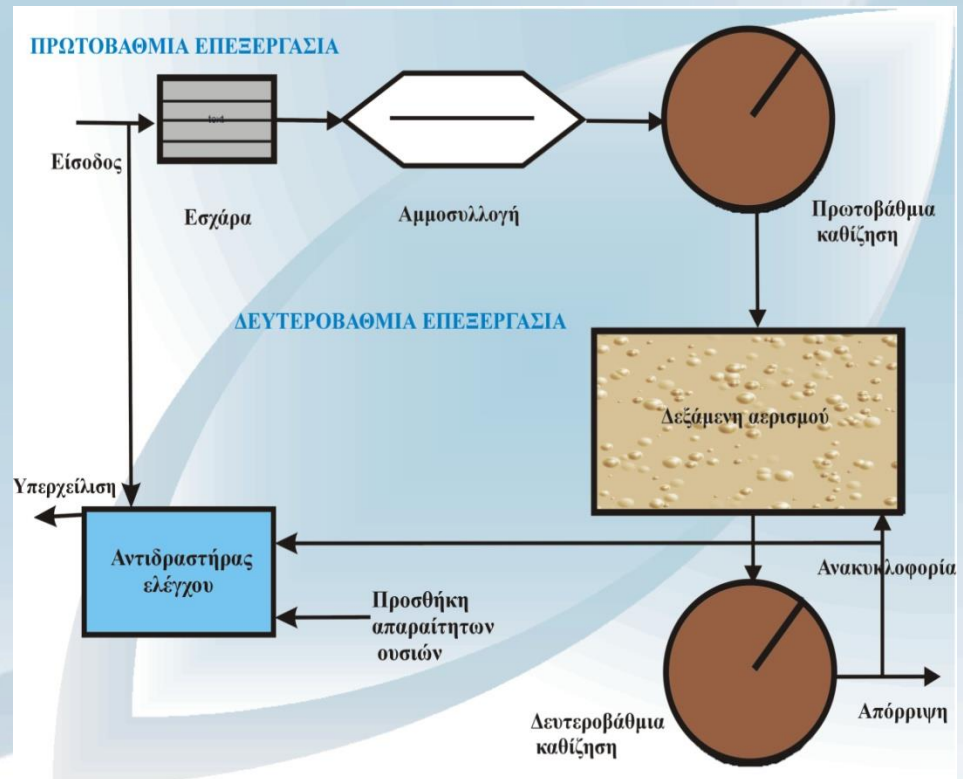
- Ενσωμάτωση μεθόδων συνεχούς παρακολούθησης λειτουργικών χαρακτηριστικών παραμέτρων με χαμηλό κόστος, ευαισθησία και αξιοπιστία
- Κοινή απαίτηση νομοθεσίας
- Διευκολύνεται από τη σύγχρονη τεχνολογία

Ικανοποίηση της ανάγκης

Με ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Από τι αποτελούνται;

Αποτελούνται από μία βιοχημικά ευαίσθητη συνιστώσα, που αντιδρά ανάλογα με τη σύσταση του Υ.Α., ώστε να μεταβάλλεται η τιμή ενός φυσικού μεγέθους που μετράται ηλεκτρονικά και καταγράφεται.



Ικανοποίηση της ανάγκης

Με χημικές μεθόδους

Παρακολούθηση κατανάλωσης $\text{NH}_4\text{-N}$ και $\text{NO}_2\text{-N}$ και την παραγωγή $\text{NO}_3\text{-N}$

Μέτρηση του ρυθμού νιτροποίησης

Είναι απαραίτητη η τακτική δειγματοληψία και χημική ανάλυση των δειγμάτων για $\text{NH}_4\text{-N}$ ή $\text{NO}_x\text{-N}$ ($= \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$)

Μέθοδος ακριβή και χρονοβόρα.

Παρόμοια πειράματα διεξάγονται για την απονιτροποίηση

Ικανοποίηση της ανάγκης

Με αναπνευσιμετρία

Είναι η μέτρηση και η ερμηνεία του ρυθμού της αναπνοής της ενεργού ιλύος.

Ο ρυθμός της αναπνοής είναι η ποσότητα του οξυγόνου ανά μονάδα όγκου και του χρόνου που καταναλώνεται από μικροοργανισμούς.

Έχει χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηριστεί η ετερότροφη και νιτροποιητική βιομάζα επειδή η πρόσληψη οξυγόνου είναι βασική δραστηριότητα τόσο στην οξείδωση του άνθρακα και νιτροποίηση.

Εφαρμόζεται γενικά, είναι εύκολο να αυτοματοποιηθεί και είναι ευαίσθητη, ακόμη και για τις πιο μικρές συγκεντρώσεις υποστρώματος.

Ικανοποίηση της ανάγκης

Με αναπνευσιμετρία

Μπορούν να διακριθούν οκτώ διαφορετικοί τύποι με βάση δύο κριτήρια:

- (1) με βάση την φάση όπου μετριέται η συγκέντρωση οξυγόνου (υγρό ή αέριο), και
- (2) αν υπάρχει ή όχι είσοδος και έξοδος υγρού και αερίου (εν ροή ή στατική)

Ικανοποίηση της ανάγκης

Με αναπνευσιμετρία

Η μέθοδος με στάσιμο το αέριο και στάσιμο υγρό λειτουργεί με την μεταφορά ενός δείγματος της ενεργού ιλύος από μια ΜΕΥΑ σε ένα μικρό αντιδραστήρα και στη συνέχεια την παρακολούθηση της μείωσης της συγκέντρωσης του ΔO κατά την πάροδο του χρόνου μετά από μια σύντομη φάση αερισμού. Κίνδυνος περιορισμού οξυγόνου

Η μέθοδος με **ρέοντος αερίου- και στατικού υγρού** συνεχώς οξυγονώνεται, έχει το πλεονέκτημα ότι μπορούν να εφαρμοσθούν υψηλότερες συγκεντρώσεις ιλύος. Πρέπει να είναι γνωστός ο συντελεστής μεταφοράς οξυγόνου και η συγκέντρωση κορεσμού του ΔO ώστε να είναι δυνατόν να υπολογισθεί ο ρυθμός της αναπνοής.

Ικανοποίηση της ανάγκης

Με αναπνευσιμετρία

Κατά τη μέθοδο της **στάσιμης αέριας φάσης και ρέοντος υγρού** μετράτε το ΔO στην αρχή και στο τέλος του αντιδραστήρα

Οξυγονωμένη ιλύς τροφοδοτείτε συνεχώς διαμέσου του αντιδραστήρα

Το OUR υπολογίζεται από το ισοζύγιο μάζας για το οξυγόνο χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις εξόδου και εισόδου και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα

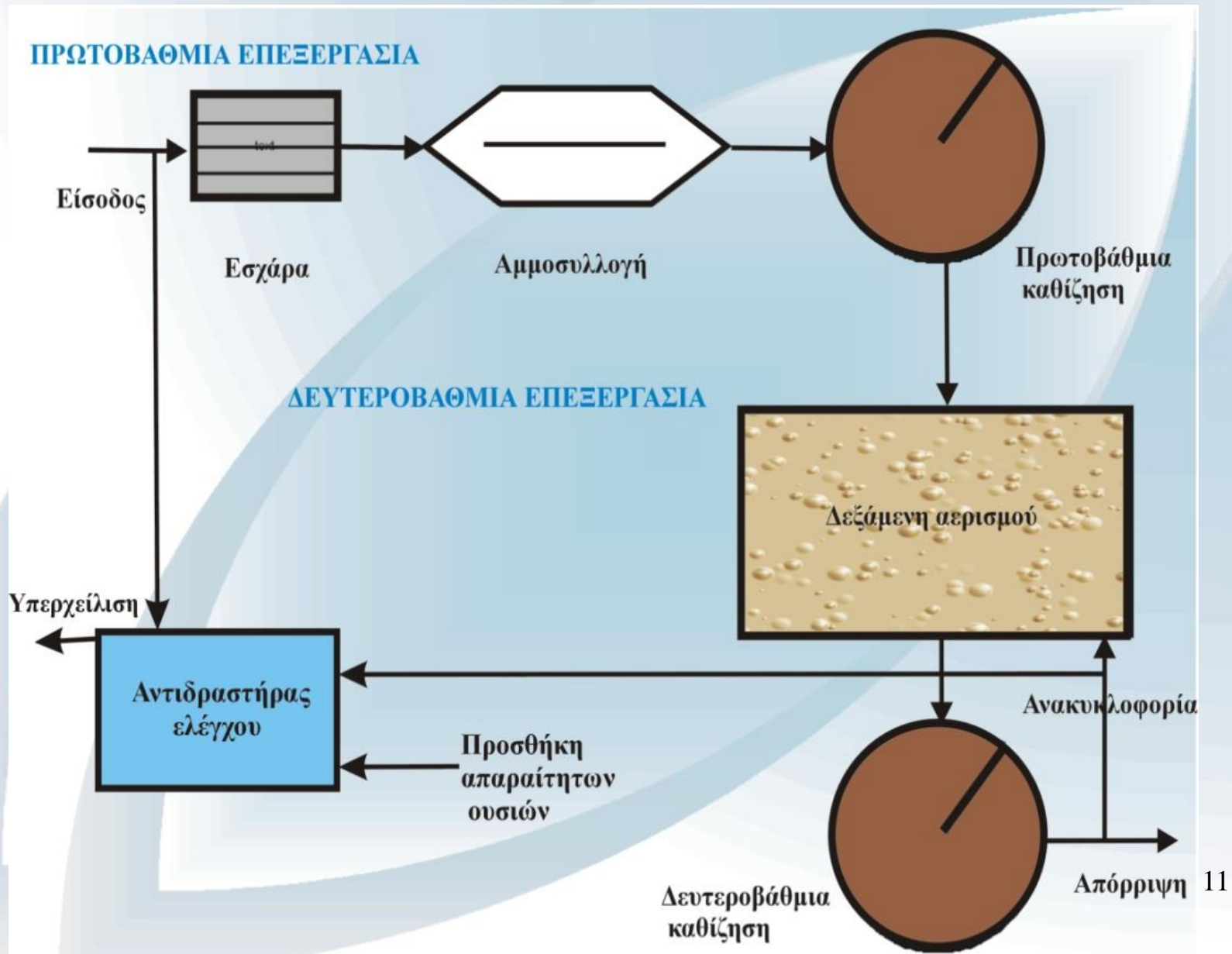
Είδη βιοαισθητήρων

- Βιοχημικά ευαίσθητη συνιστώσα: ένζυμο, υποδοχέας, αντίσωμα, μικρόβιο
- Χημικός ή φυσικός μετατροπέας: ηλεκτρόδια, ηλεκτροχημικοί, οπτικοί ή μετατροπείς μάζας ή θερμότητας

❖ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ:

- ✓ ηλεκτροχημικοί,
- ✓ οπτικοί,
- ✓ πιεζοηλεκτρικοί,
- ✓ θερμικοί κ.α.

Ενσωμάτωση σε ΜΕΥΑ



Σύστημα RODTOX

Για προσδιορισμό:

- Οργανικού φορτίου (BOD)
- Τοξικότητας
- Νιτροποίησης
- Αναερόβιας χώνευσης

Σύστημα RODTOX

Αποτελείται από:

βιολογικό μέρος, υπολογιστή με περιφερειακά και λογισμικό για καταγραφή μετρούμενου DO

Το Βιολογικό μέρος αποτελείται από ένα αντιδραστήρα 10 L που γεμίζει με ενεργό ιλύ.

Το μικτό υγρό υφίσταται αερισμό, θέρμανση στους 20 °C και ανάδευση.

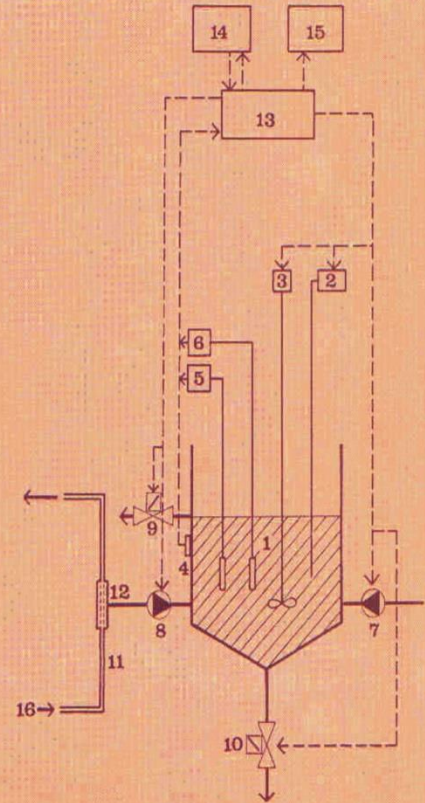
Ηλεκτρόδια μετρούν pH και DO.

Υ.Α. και υγρό βαθμονόμησης

εισάγονται σε δόσεις και μετρούνται τα αναπνοομετρικά δεδομένα.

Δομή RODTOX

1. Αντιδραστήρας 10l
2. Συσκευή αερισμού
3. Ανάδευση
4. Θερμόμετρο
5. Ηλεκτρόδιο DO
6. Ηλεκτρόδιο pH
7. Αντλία υποστρώματος βαθμονόμησης
8. Αντλία υγρού αποβλήτου
9. Βαλβίδα εκροής
10. Βαλβίδα εξόδου ιλύος
11. By pass
12. Φίλτρο
13. Μικροεπεξεργαστής
14. Οθόνη, πληκτρολόγιο
15. Εκτυπωτής
16. Εισροή Υγρού αποβλήτου



Χρόνος μέτρησης: 20-40 λεπτά

Εύρος τιμών: 10-500.000mg/l₁₃

Σύστημα RODTOX

Αναπνοόγραμμα:

Η καταγραφή του διαλυμένου οξυγόνου με τον χρόνο απεικονίζεται με έναν παλμό:

κλίση

PS=βιοαποικοδομησιμότητα υποστρώματος ή δραστηριότητα ενεργού ιλύος

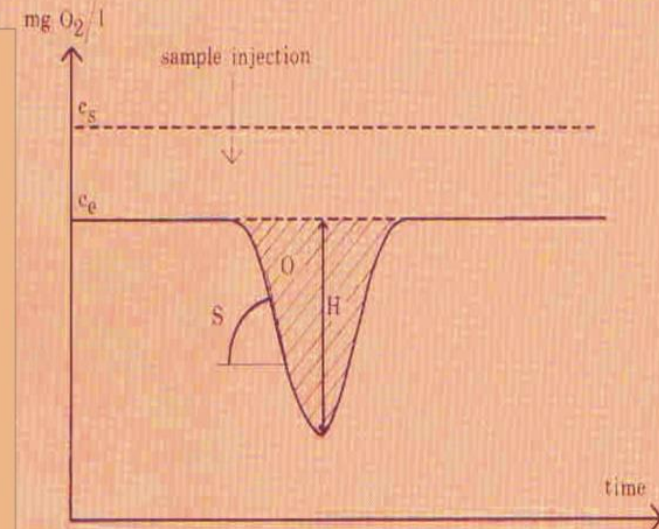
Επιφάνεια PA= ποσότητα υποστρώματος που οξειδώνεται

Ύψος PH= πρώτη εκτίμηση ποσότητας υποστρώματος που οξειδώνεται

Το διάγραμμα ονομάζεται αναπνοόγραμμα

Αναπνοόγραμμα

O: Επιφάνεια αναπνοογράμματος
H: Ύψος αναπνοογράμματος
S: Μέγιστη κλίση
Cs: Συγκέντρωση κορεσμού DO
Ce: Συγκέντρωση αναφοράς DO



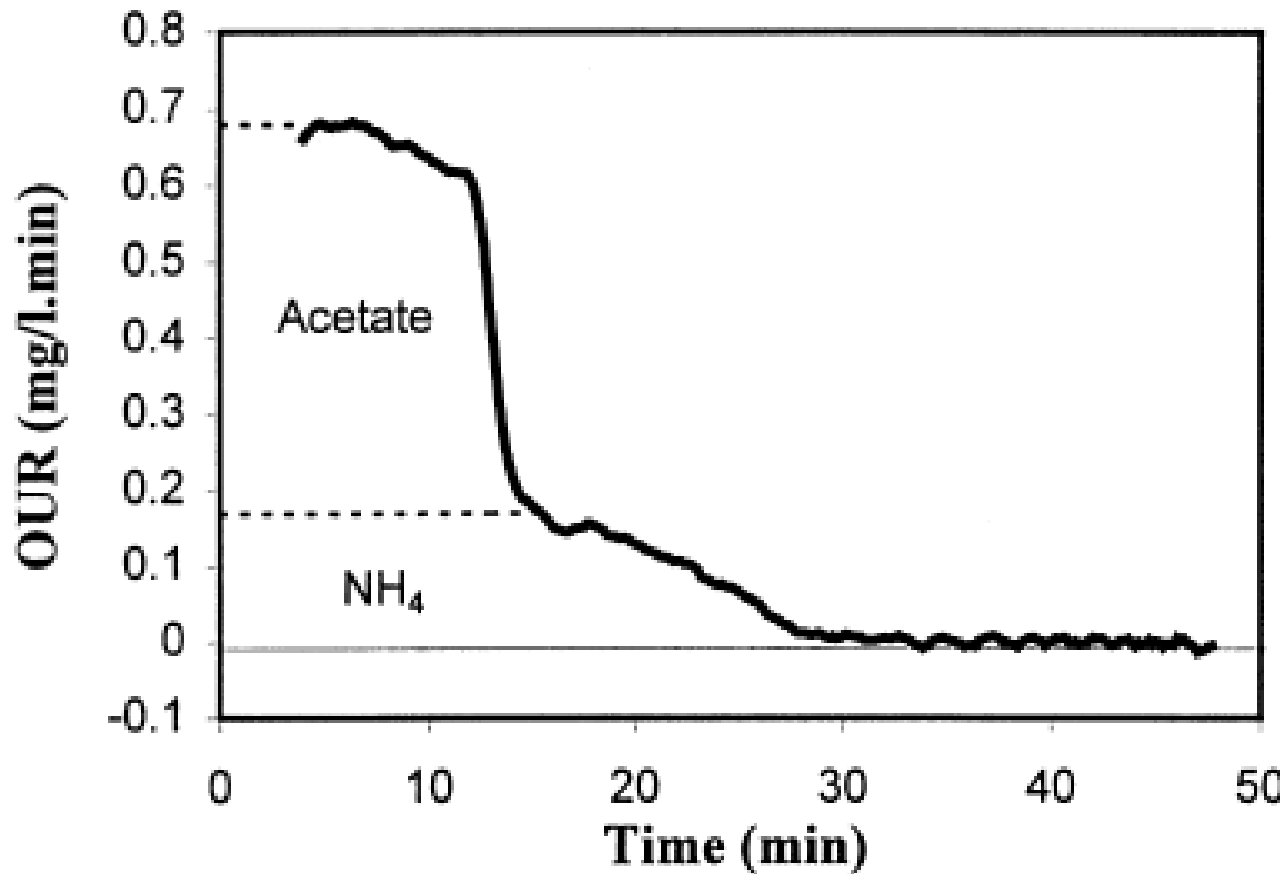
Σύστημα RODTOX

Σύστημα μεταβαλλόμενης αέριας φάσης και στατικής υγρής φάσης

Οι αντιδράσεις οξειδωσης λαμβάνουν πλήρως χώρα, διότι ο αντιδραστήρας οξυγονώνεται συνεχώς

Από το διάγραμμα μπορούμε να εκτιμήσουμε τις κινητικές παραμέτρους νιτροποίησης (μ_A = maximum specific growth rate of the nitrifying bacteria and K_{NH} , the Monod half-saturation coefficient for ammonium) με μόνο ένα πείραμα κατανάλωσης υποστρώματος

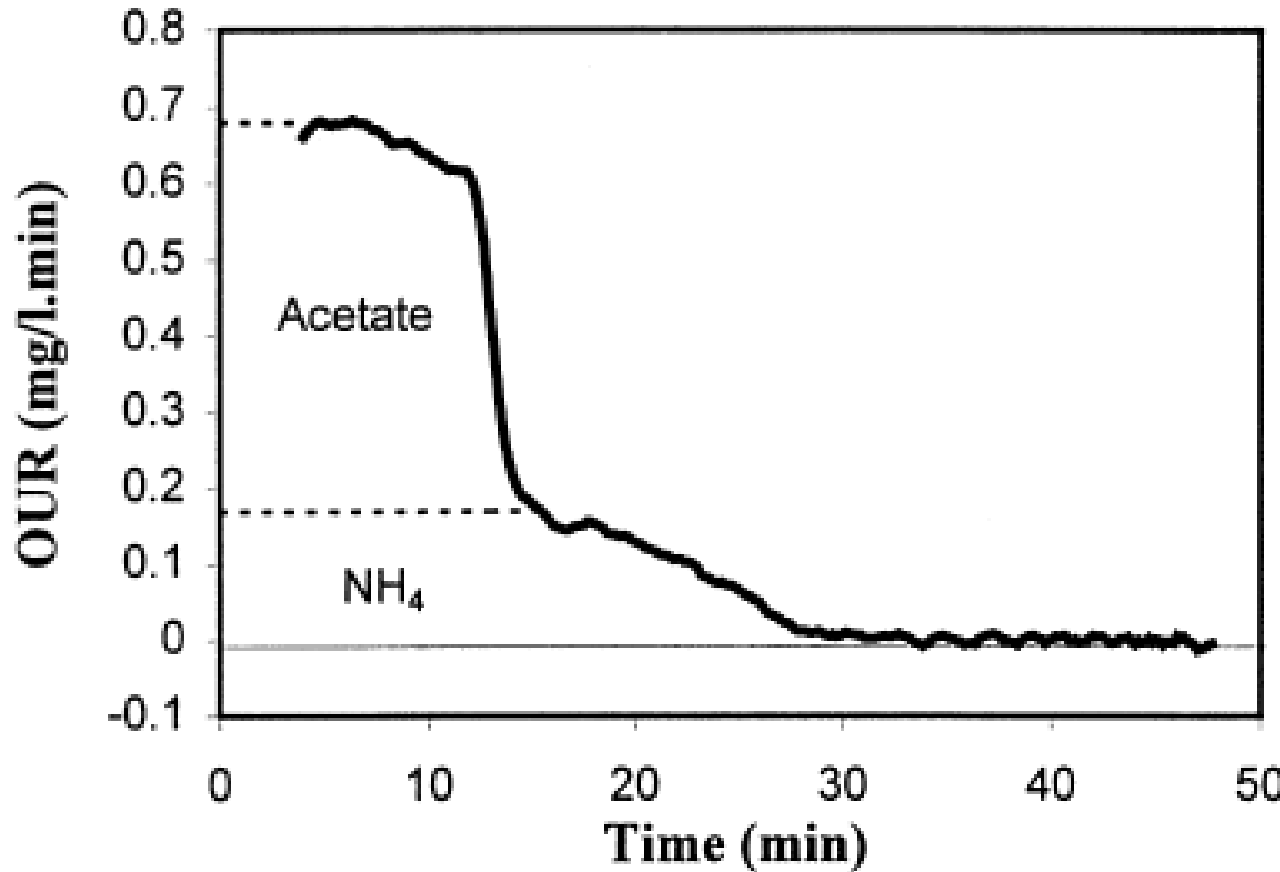
Σύστημα RODTOX



Η υψηλή τιμή OUR που μετράται κατά την διάρκεια των πρώτων 15 λεπτών αναπαριστά την ενεργότητα των οξειδωτών NH₃ και του C. Μετά τα 15 λεπτά αναπαριστά την οξείδωση της υπολειπόμενης NH₃

Για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό της οξείδωσης άνθρακα και αζώτου εφαρμόζουμε ένα μίγμα οξικού οξέος και χλωριούχου αμμώνιου

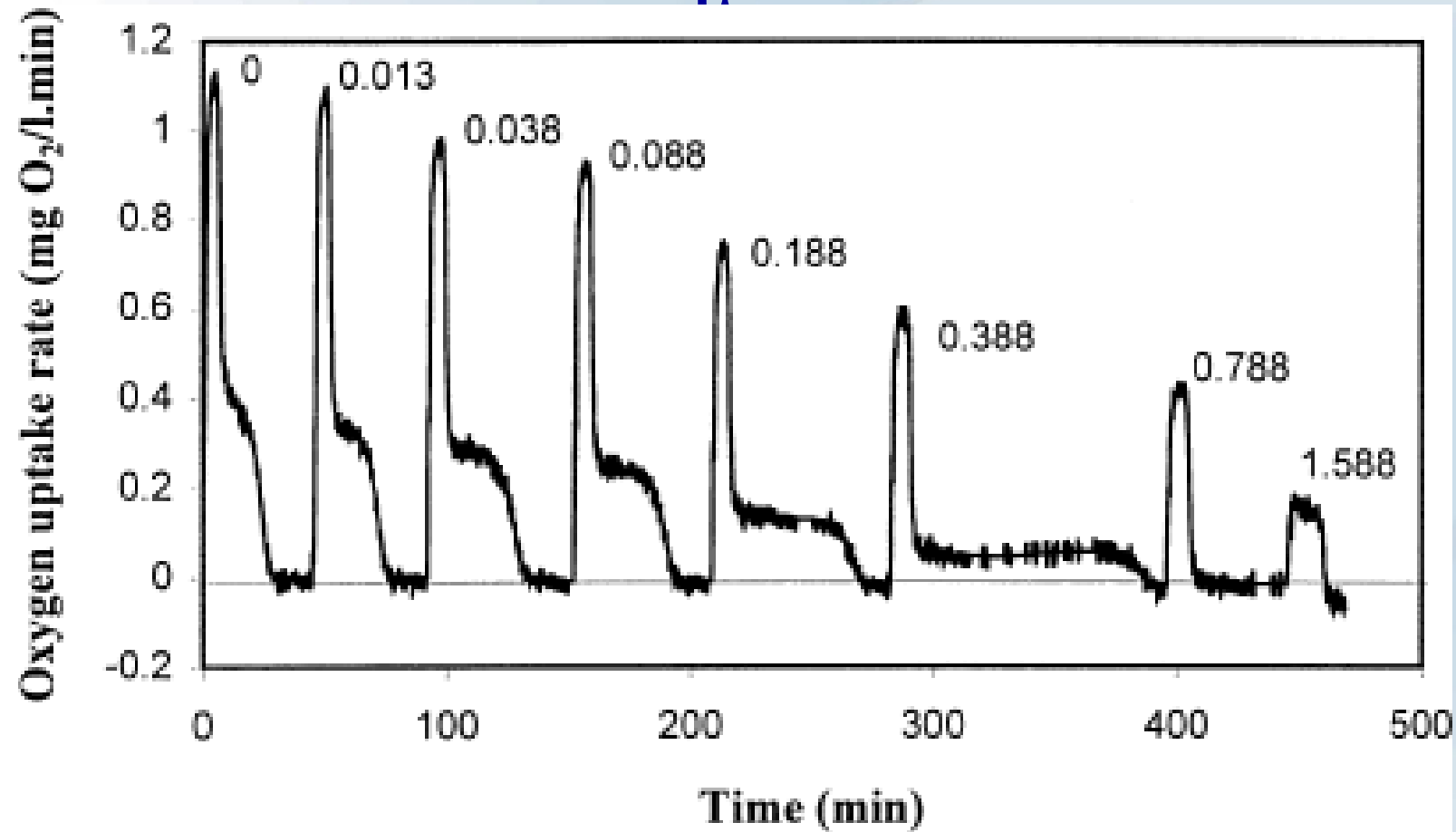
Σύστημα RODTOX



Εφαρμόζοντας ένα κατάλληλο μοντέλο περιγράφοντας την κατανάλωση του οξυγόνου για την οξείδωση του C και N με τα αντίστοιχα δεδομένα μπορούν να υπολογιστούν οι κινητικές παράμετροι

Για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό της οξείδωσης άνθρακα και αζώτου εφαρμόζουμε ένα μίγμα οξικού οξέος και χλωριούχου αμμώνιου

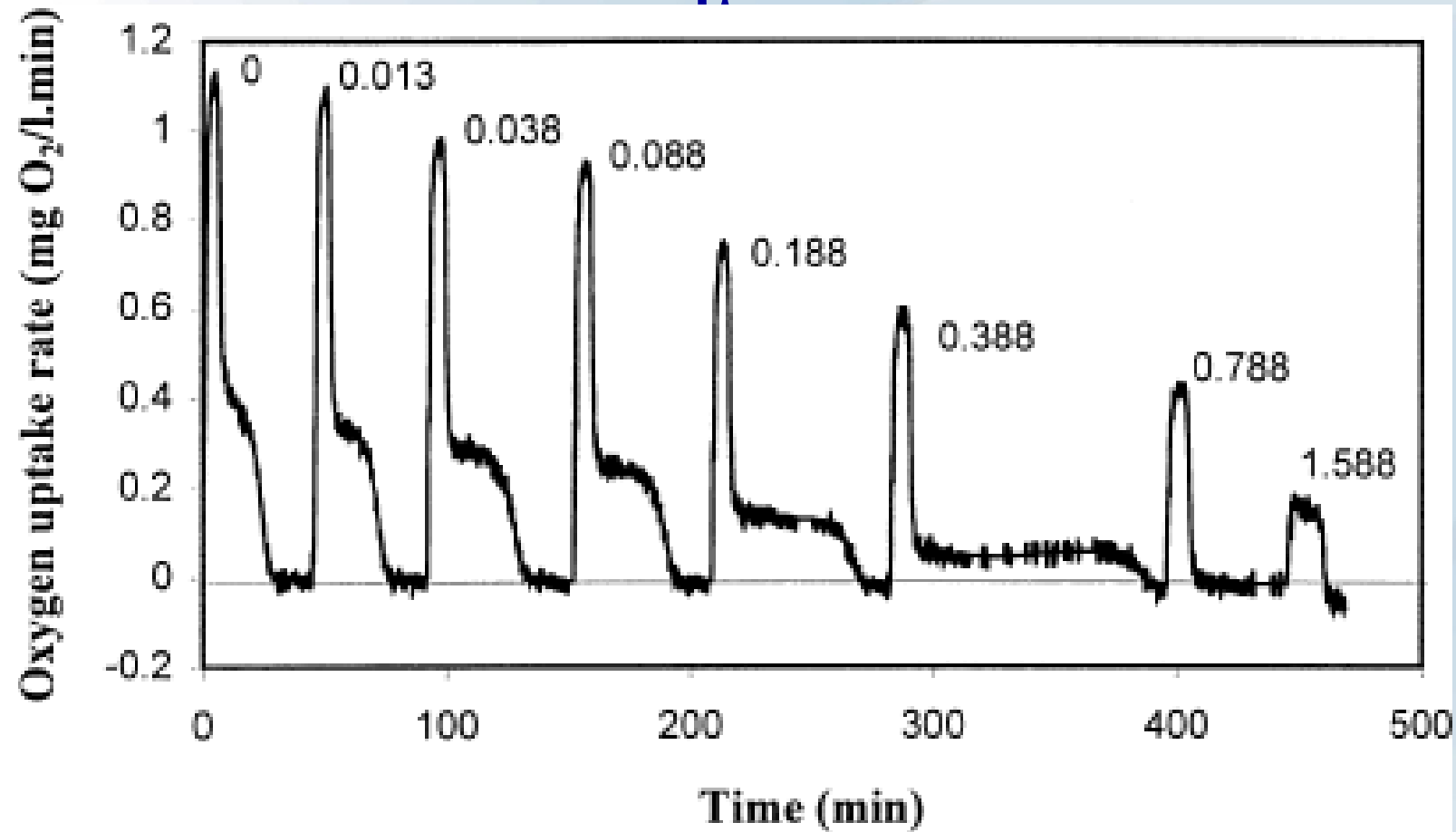
Σύστημα RODTOX



Προσδιορισμός τοξικότητας

Δεδομένα μετά την προσθήκη ενός μίγματος HAC (20 mg COD/l) και NH₄⁺-N (2 mg/l) στο RODTOX με συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση CN⁻

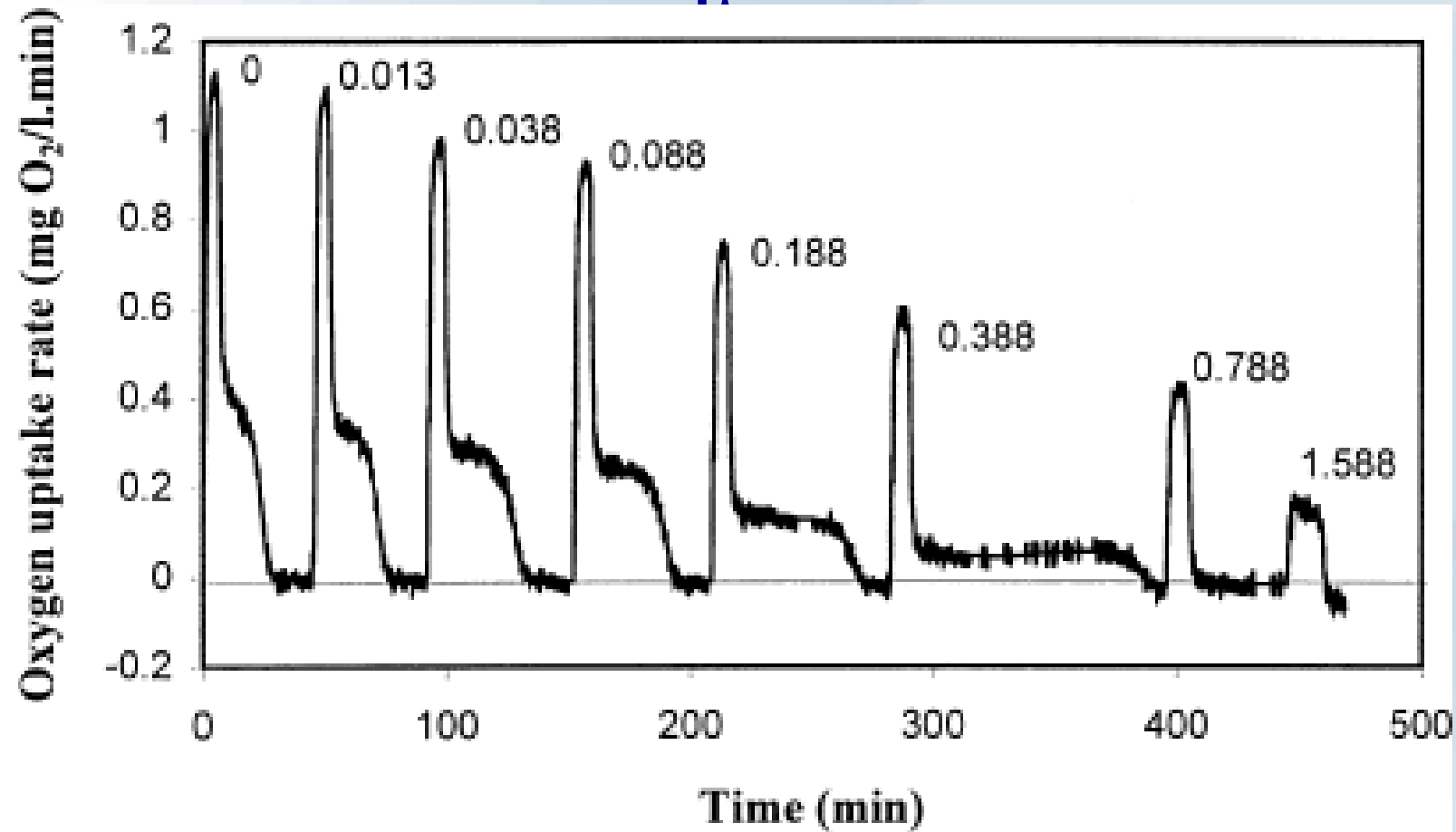
Σύστημα RODTOX



Στην πρώτη κορυφή: καθαρός διαχωρισμός της κατανάλωσης οξυγόνου για C και NH₄ (απουσία CN⁻)

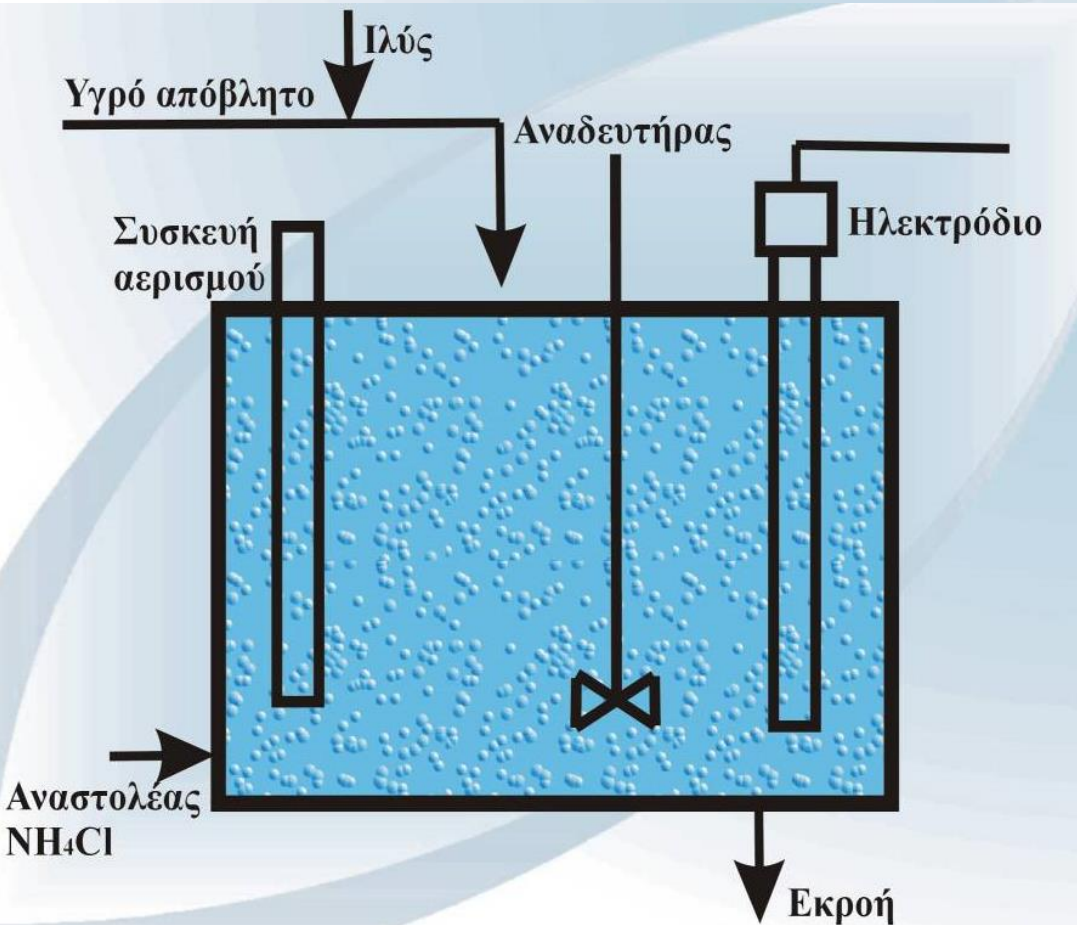
Στις ακόλουθες κορυφές: αυξανόμενη συγκέντρωση CN⁻

Σύστημα RODTOX



Εμφανής μείωση της κατανάλωσης οξυγόνου με αυξανόμενη συγκ. CN⁻
Επίσης από παρατεταμένη καμπούρα συμπεραίνουμε ότι οι οξειδωτές NH₄
είναι πιο ευαίσθητοι (πλήρης αναστολή σε 0.788 mg/L CN⁻)
Η % μείωση υπολογίζεται από την διαφορά των ρυθμών πριν και μετά 20

Σύστημα NITROX



Συνδυάζει υψηλή ευαισθησία με σύντομο χρόνο απόκρισης.

Η αρχή μέτρησης είναι στατική αέρια φάση και υγρού.

Η λειτουργία του βιοαισθητήρα NITROX αποτελείται από τη μέτρηση της νιτροποιητικής δραστηριότητας της ιλύος μετά την ανάμειξή με πιθανόν τοξικό δείγμα

Η διαδικασία λειτουργίας αποτελείται από δύο κύριες φάσεις: μια φάση επαφή και μια φάση μέτρησης.

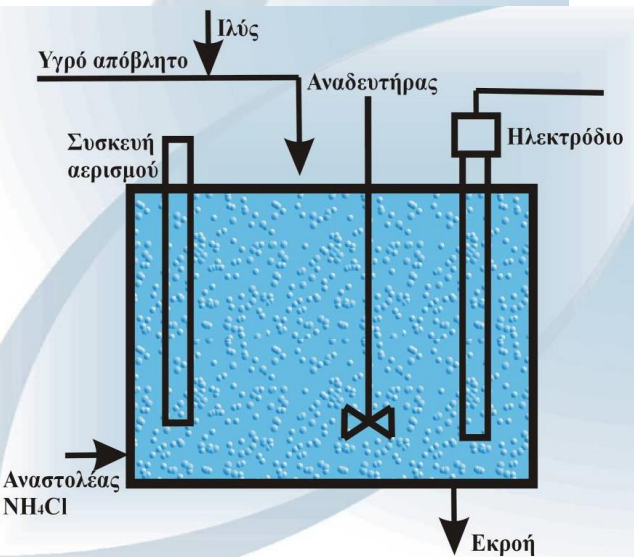
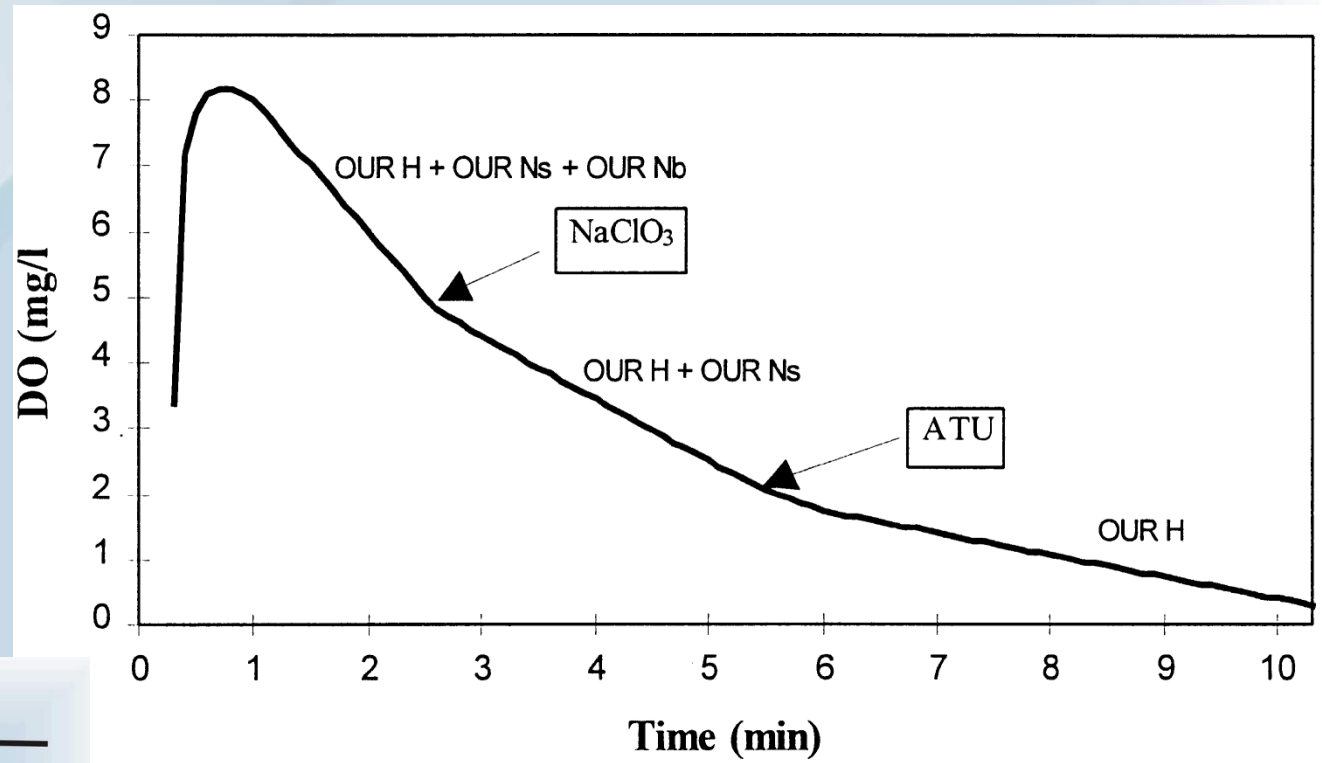
Για προσδιορισμό:

- Τοξικότητας
- Νιτροποίησης

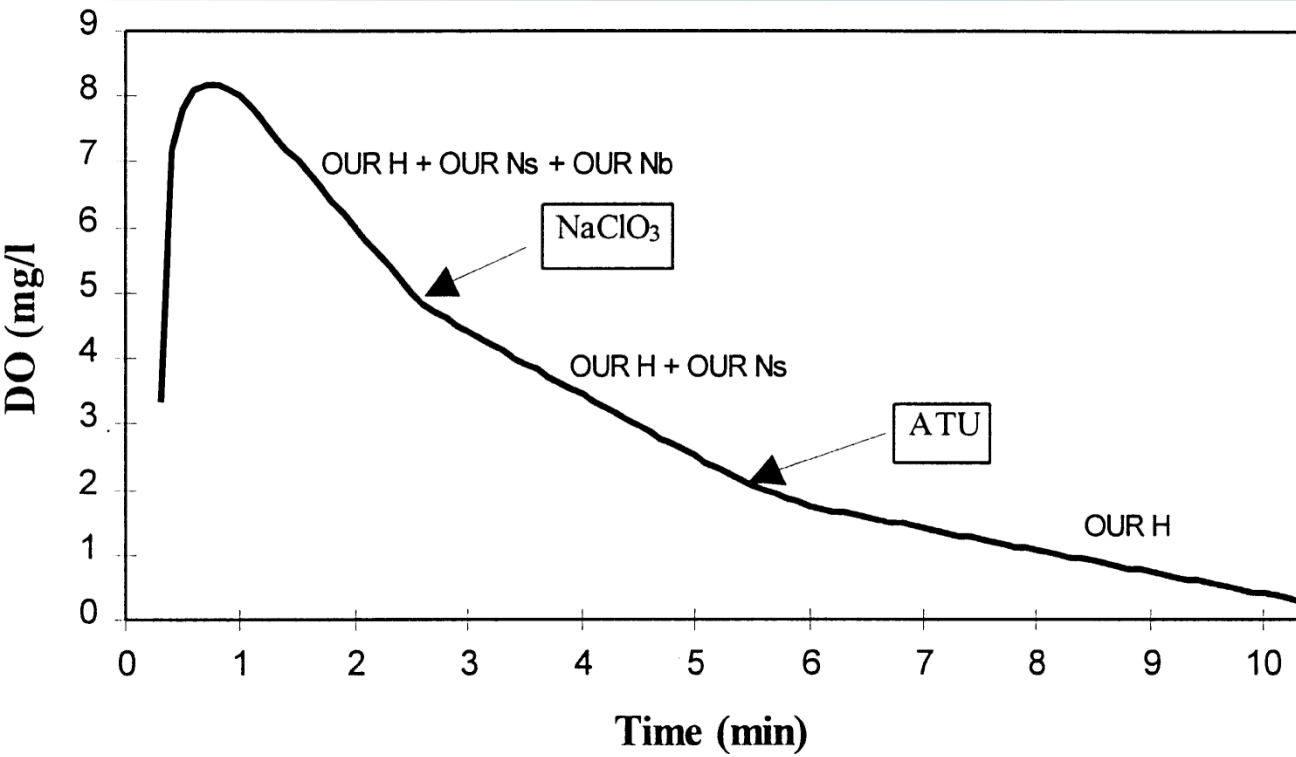
Σύστημα NITROX

Για προσδιορισμό:

- Τοξικότητας
- Νιτρωδοποίησης
- Νιτρικοποίησης



Σύστημα NITROX



Κατά τη διάρκεια της φάσης επαφής αναμειγνύετε η ιλύς με μια ποσότητα λύματος προς εξέταση. Προτίθεται περίσσεια $\text{NH}_4\text{-N}$ (5 έως 10 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ / l), ώστε να εξασφαλιστεί κινητική μηδενικής τάξης

Το μείγμα αερίζεται για λίγα λεπτά.

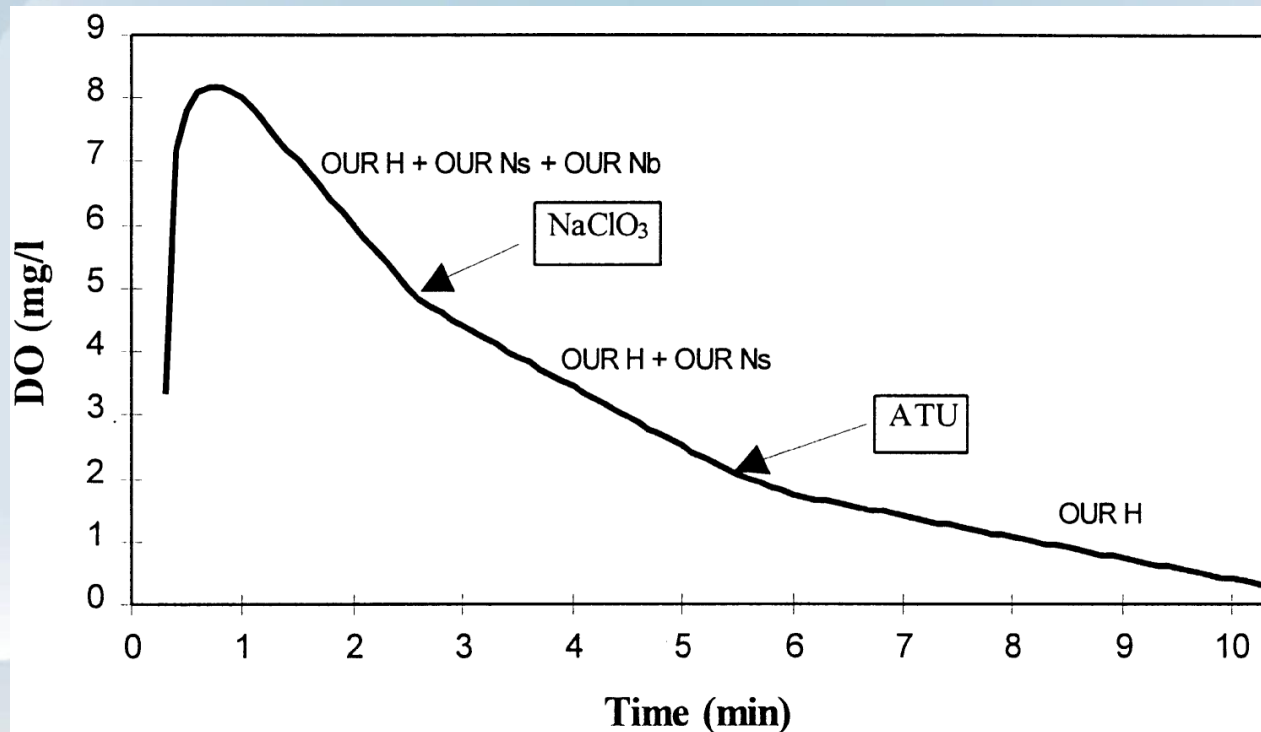
Στη συνέχεια, ο αερισμός διακόπτεται και μετράται το OUR πριν και μετά την προσθήκη ATU

Ο ρυθμός που αντιπροσωπεύει την ικανότητα νιτροποίησης του μίγματος (OUR_N) ισούται με την διαφορά της ολικής ενεργότητας (OUR_{tot}) (nitrifiers και heterotrophs) και της ενεργότητας των ετερότροφων μετά την προσθήκη ATU (OUR_{atu}).

Σύστημα NITROX

Η τοξικότητα ενός δείγματος ορίζεται από σύγκριση της νιτροποιητικής ενεργότητας μεταξύ του δείγματος ($OUR_{N,sample}$) και πόσιμου νερού ($OUR_{N,ref}$)

$$\%inhibition = \frac{OUR_{N,ref} - OUR_{N,sample}}{OUR_{N,ref}} * 100$$



Σύστημα NITROX

Total oxygen uptake rate

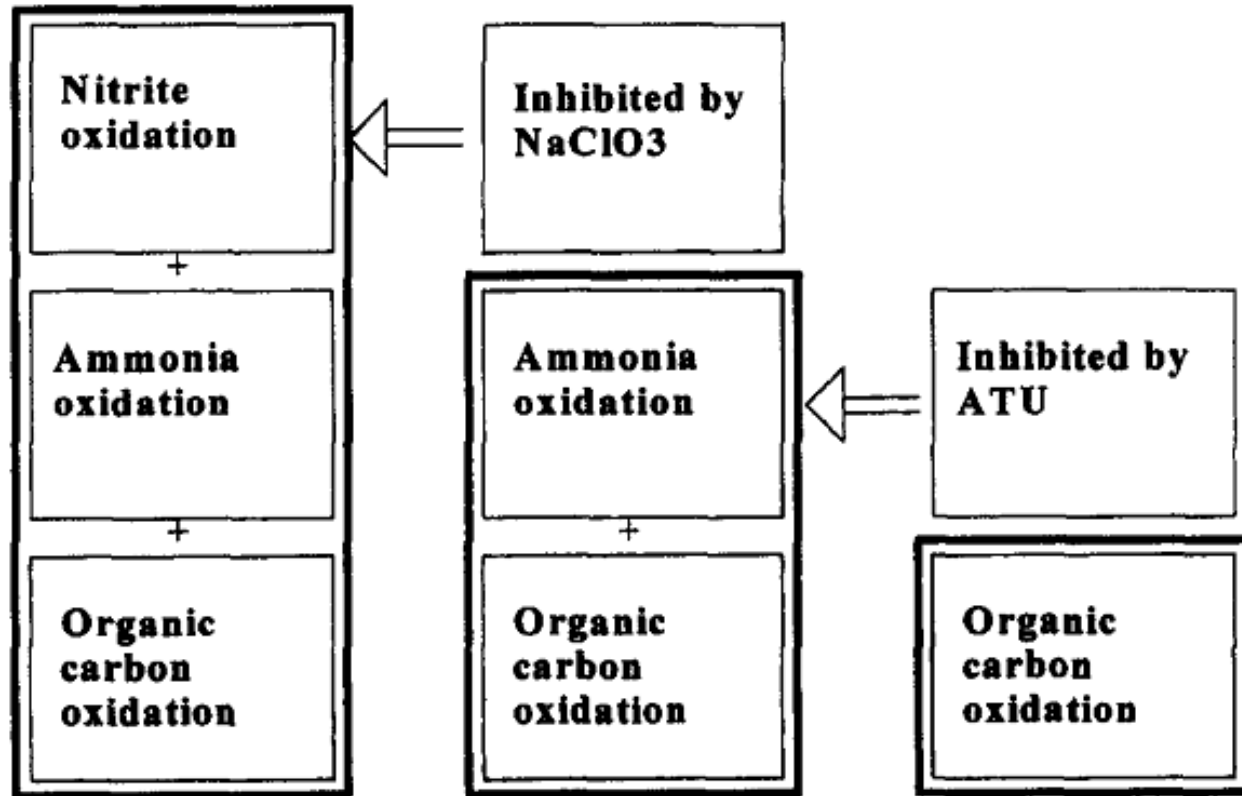
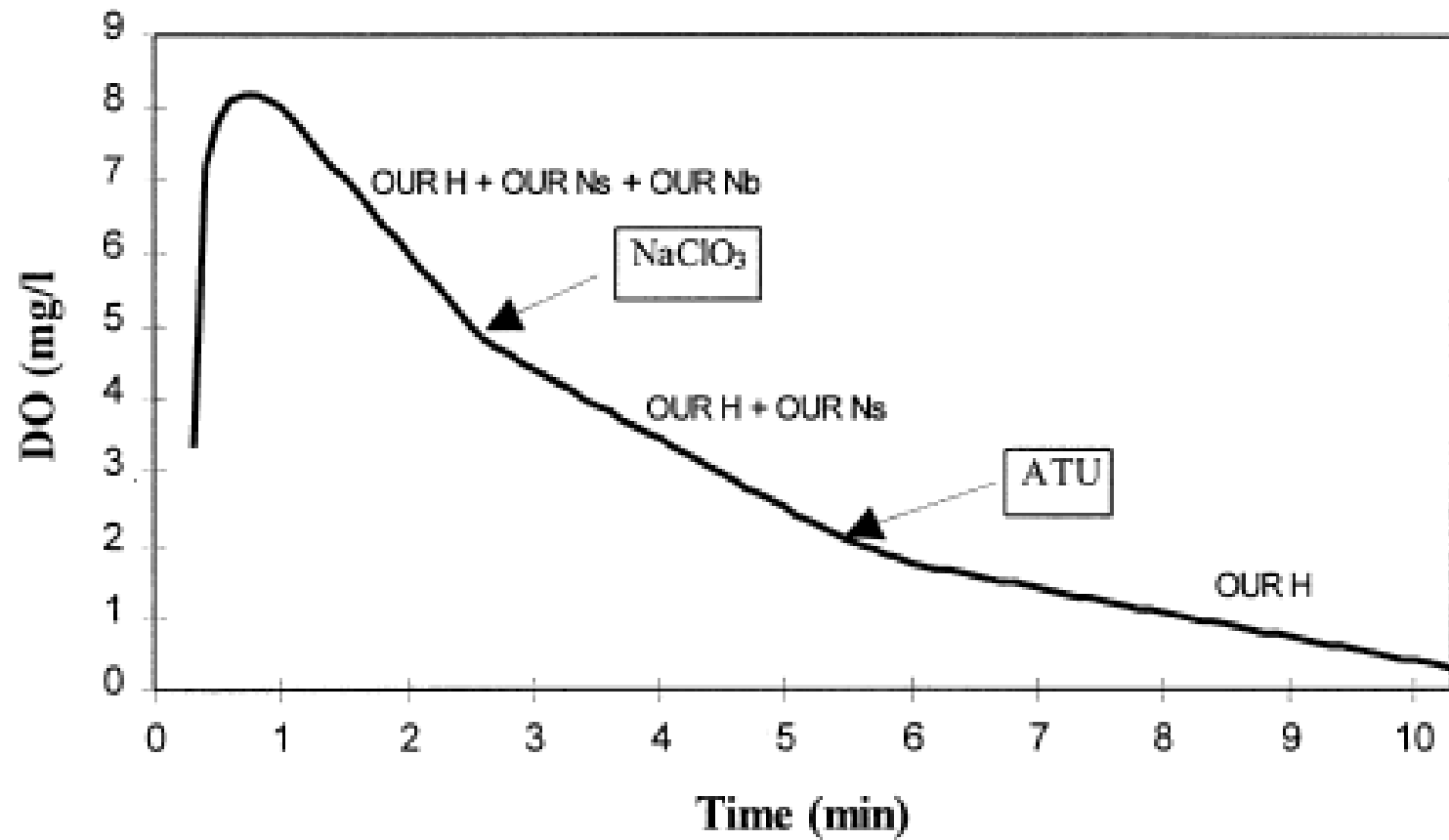


Fig. 3. Schematic representation of the action of NaClO₃ and ATU on the respiratory activity of the activated sludge.

Για τον έλεγχο ξεχωριστά της δράσης των AOB και NOB εφαρμόζονται δύο διαφορετικοί αναστολείς

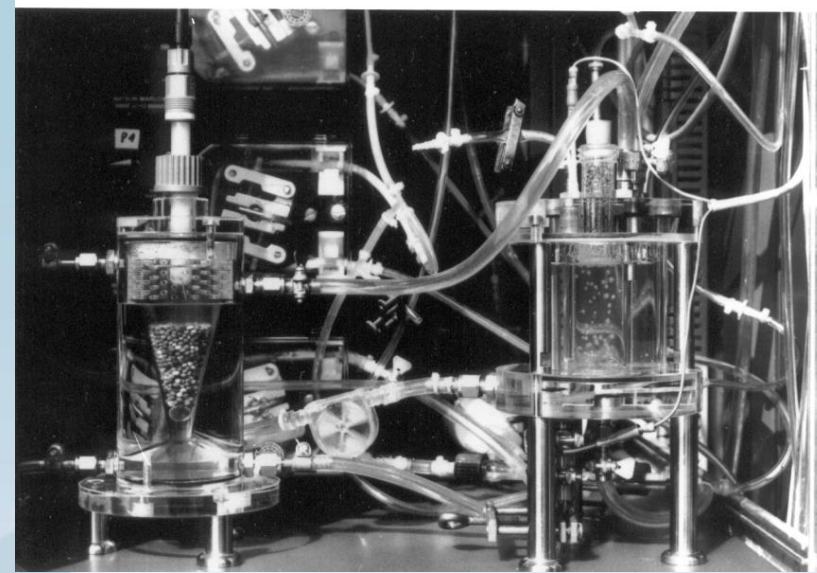
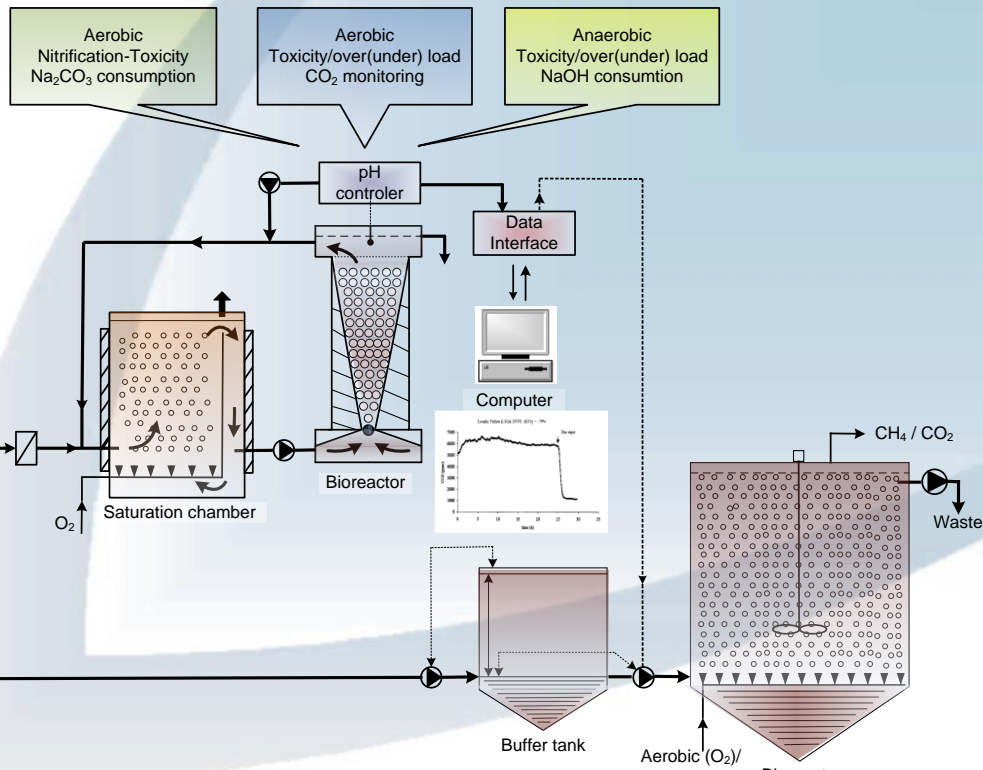
Σύστημα NITROX

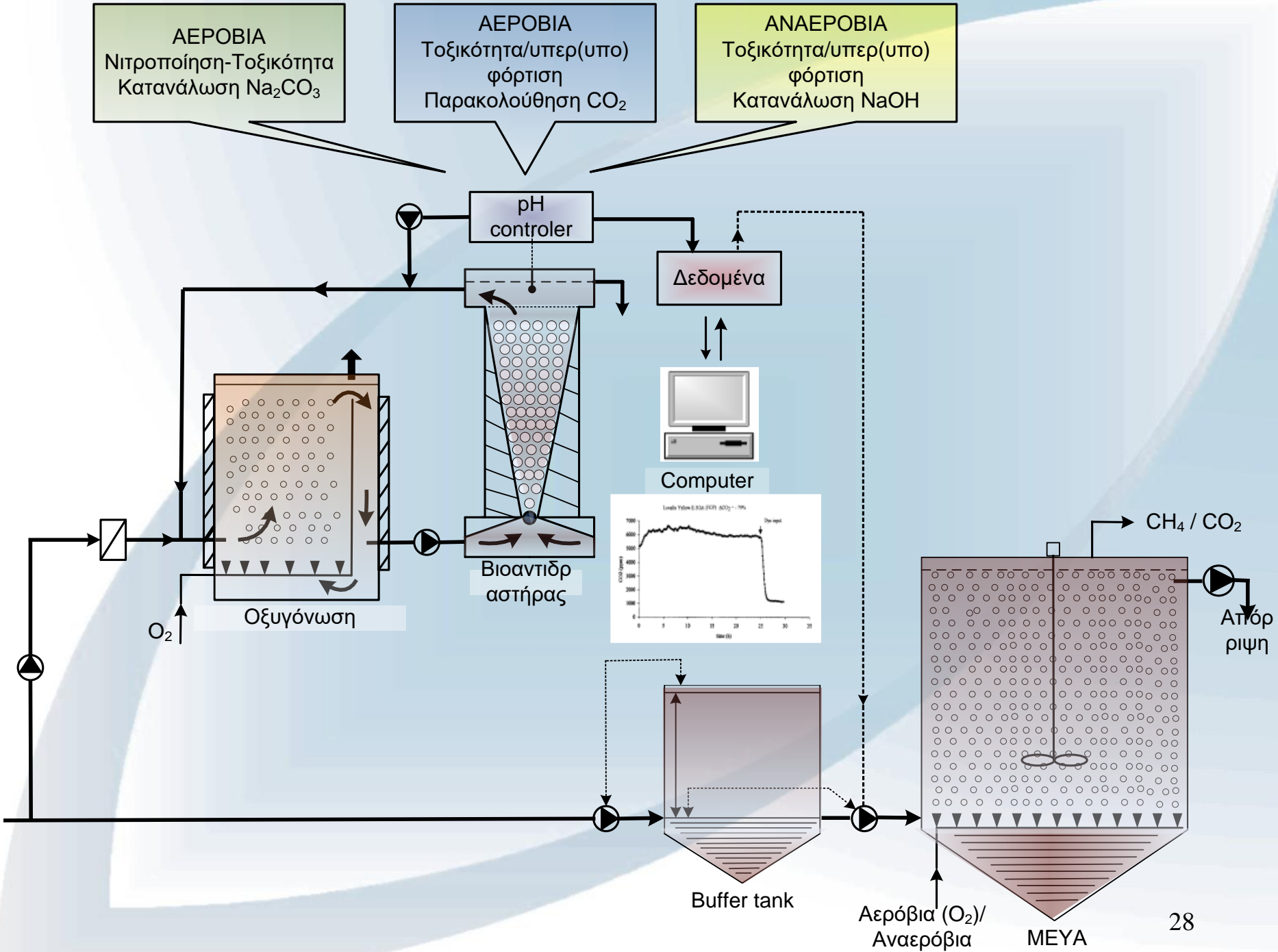


Μικροβιακός αισθητήρας

Για προσδιορισμό:

- Τοξικότητας
- Νιτροποιητικής δραστηριότητας
- Αερόβια και αναερόβια μετατροπή



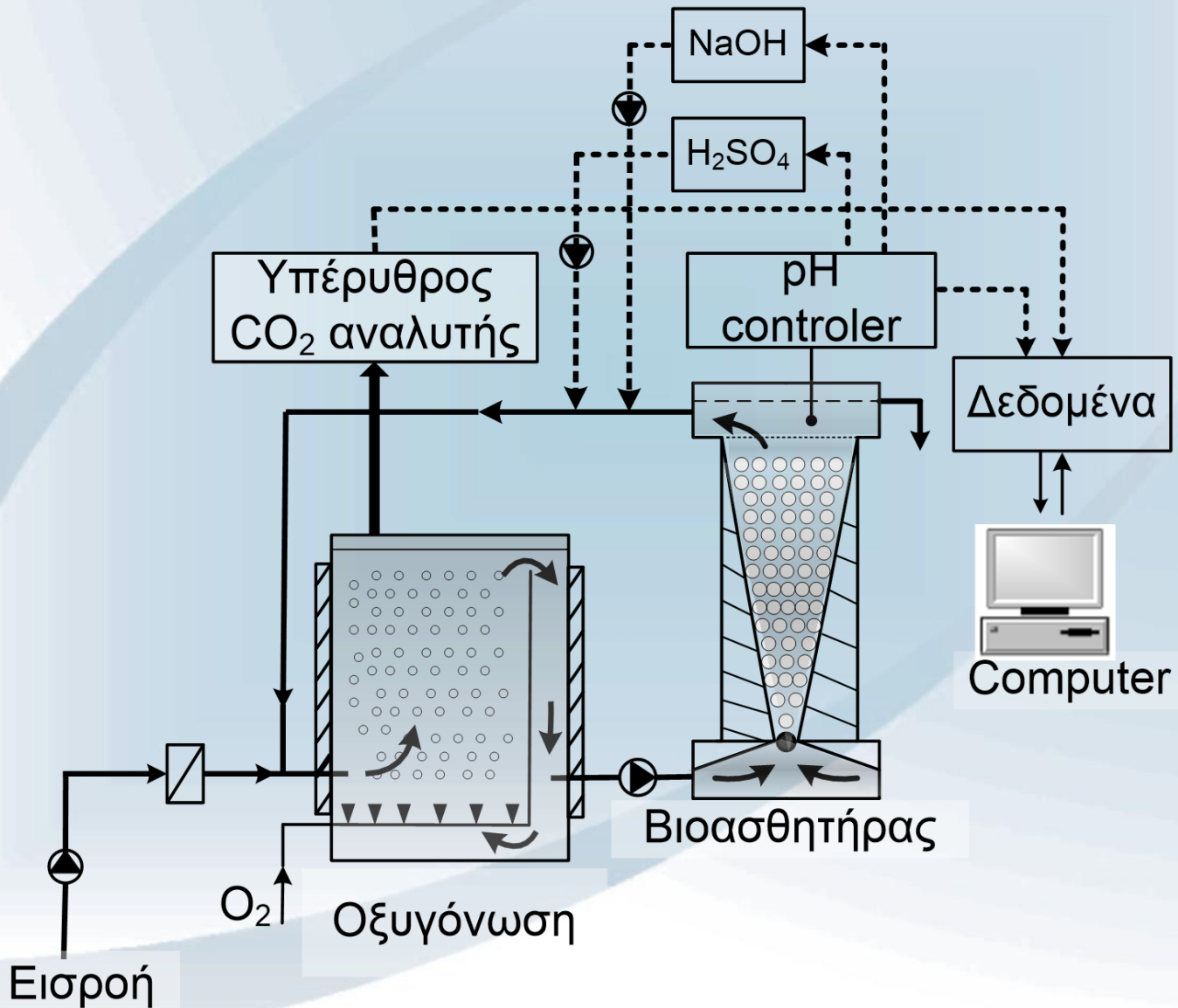


Στόχος

Η ικανοποίηση της ανάγκης **συνεχούς επιτήρησης**

- ΑΕΡΟΒΙΑ
 - της εκροής μίας ΜΕΥΑ ενεργού ιλύος
 - προσδιορισμό της οργανικής ρύπανσης
 - της νιτροποιητικής δραστηριότητας
 - τοξικής επιβολής
- ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ
 - προσδιορισμό της οργανικής ρύπανσης
 - τοξικής επιβολής

ΑΕΡΟΒΙΟΣ βιοαισθητήρας

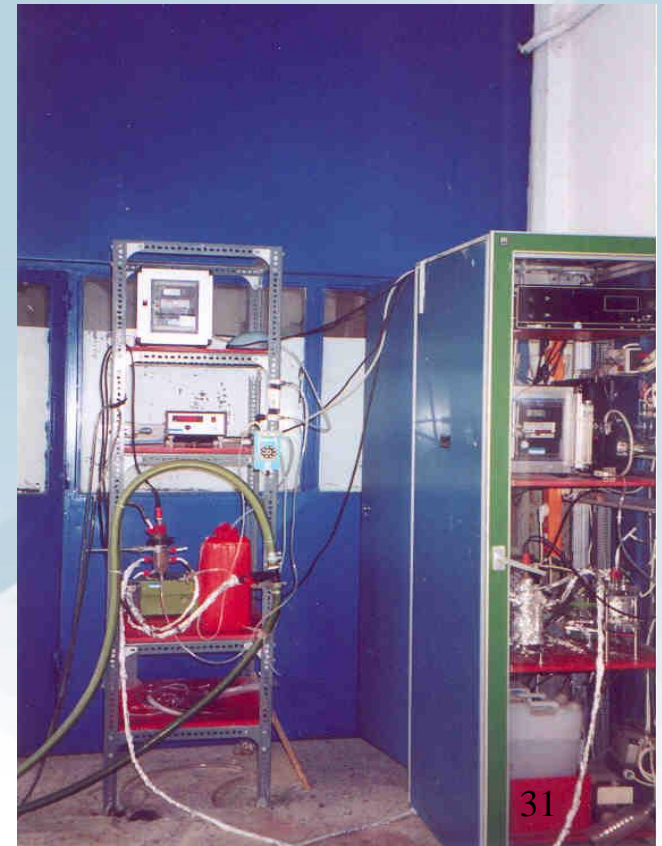


Αρχή λειτουργίας βιοαισθητήρα

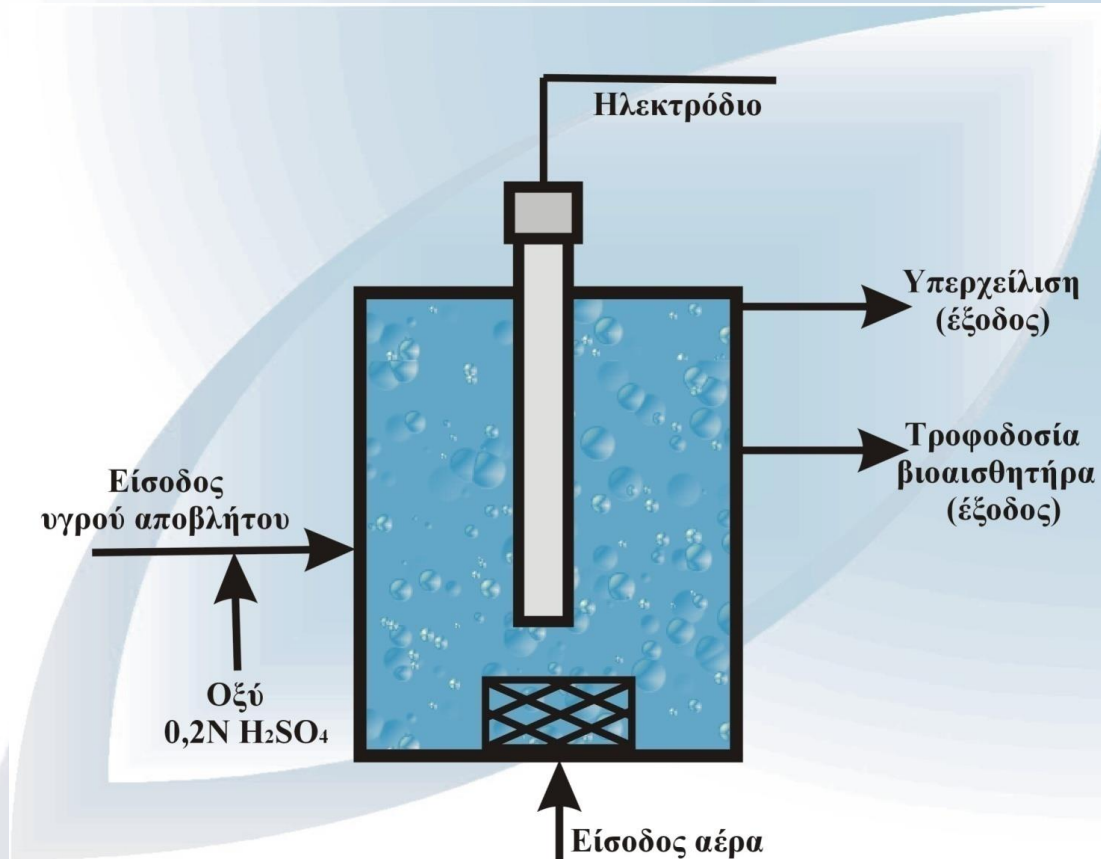
- Στηρίζεται στην **on-line μέτρηση** της περιεκτικότητας του CO_2 , που παράγεται από την αναπνοή της βιομάζας κατά την αερόβια οξείδωση των ανθρακούχων συστατικών, η οποία συσχετίζεται με την **οργανική ρύπανση**.

Σταθερή τιμή

- pH
- θερμοκρασίας
- χρόνου παραμονής



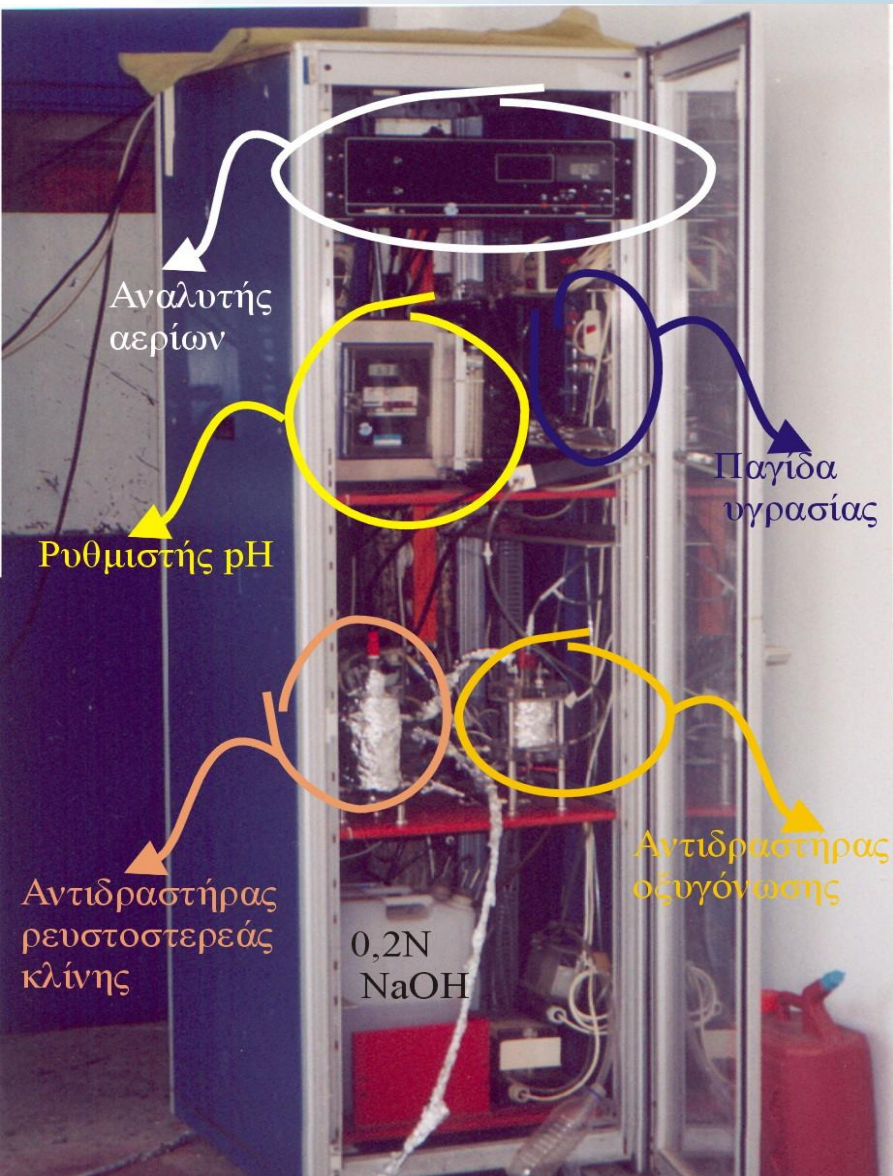
Εκφύσηση CO₂



- Όγκος: 99ml
- Παροχή τροφοδοσίας: 300ml/hr
- Παροχή αέρα: 30lt/hr

Βιοαισθητήρας

- Παροχή τροφοδοσίας: 240 ml/hr
- Χρόνος παραμονής: 25 min
- Συνολικός όγκος δοχείων: 100ml
- Σταθερή τιμή pH: 6,35
- Μετατροπή 75-92%



Έλεγχος

Τι πειράματα;

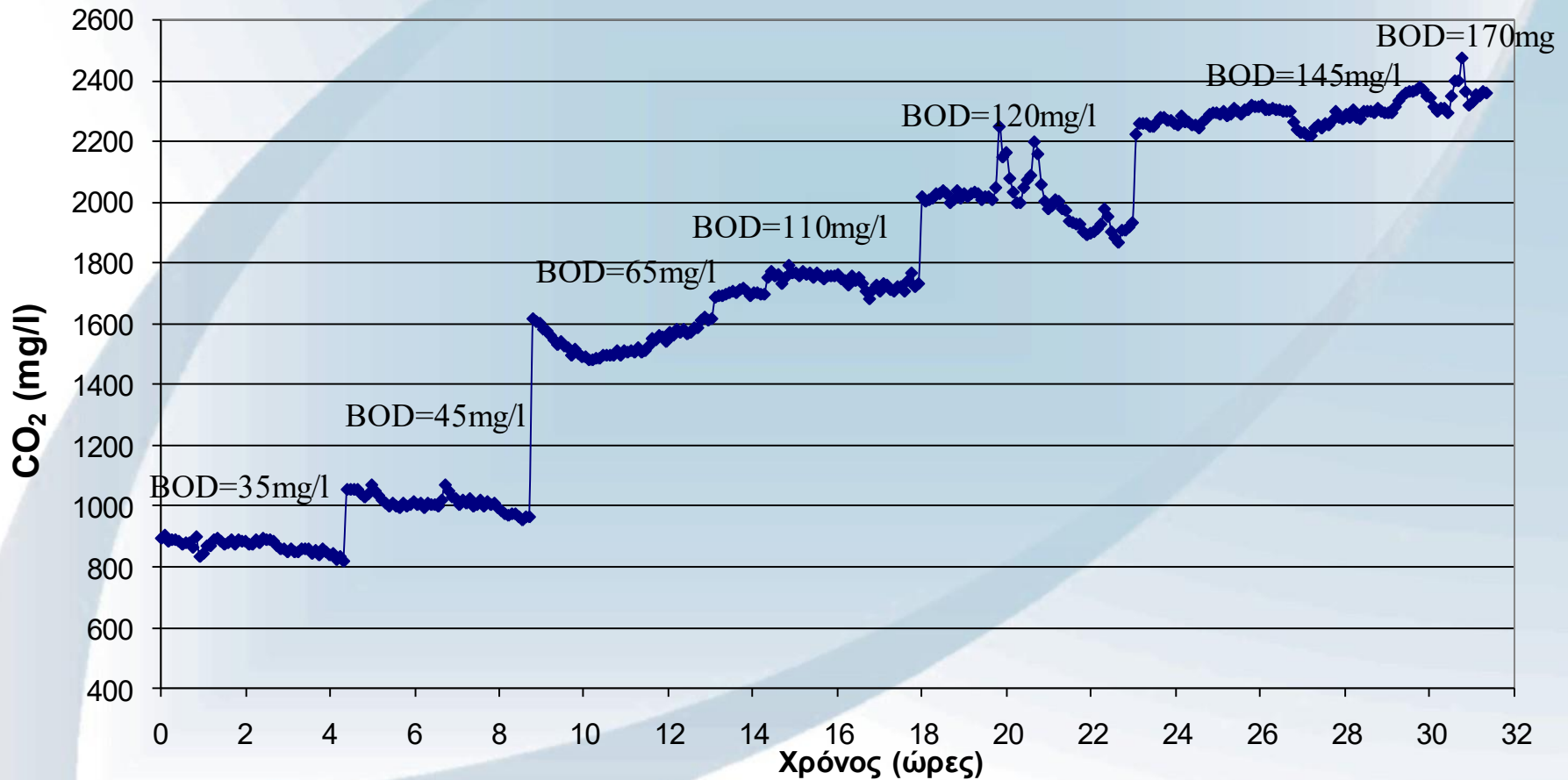
- Καταγραφές με μίγματα εισροής και εκροής ΜΕΥΑ (on-line μετρήσεις)
- Εργαστηριακές αναλύσεις (off-line μετρήσεις)

Και έπειτα...;

- Συσχέτιση τιμών CO₂ από on-line καταγραφές με τιμές οργανικής ρύπανσης από off-line αναλύσεις

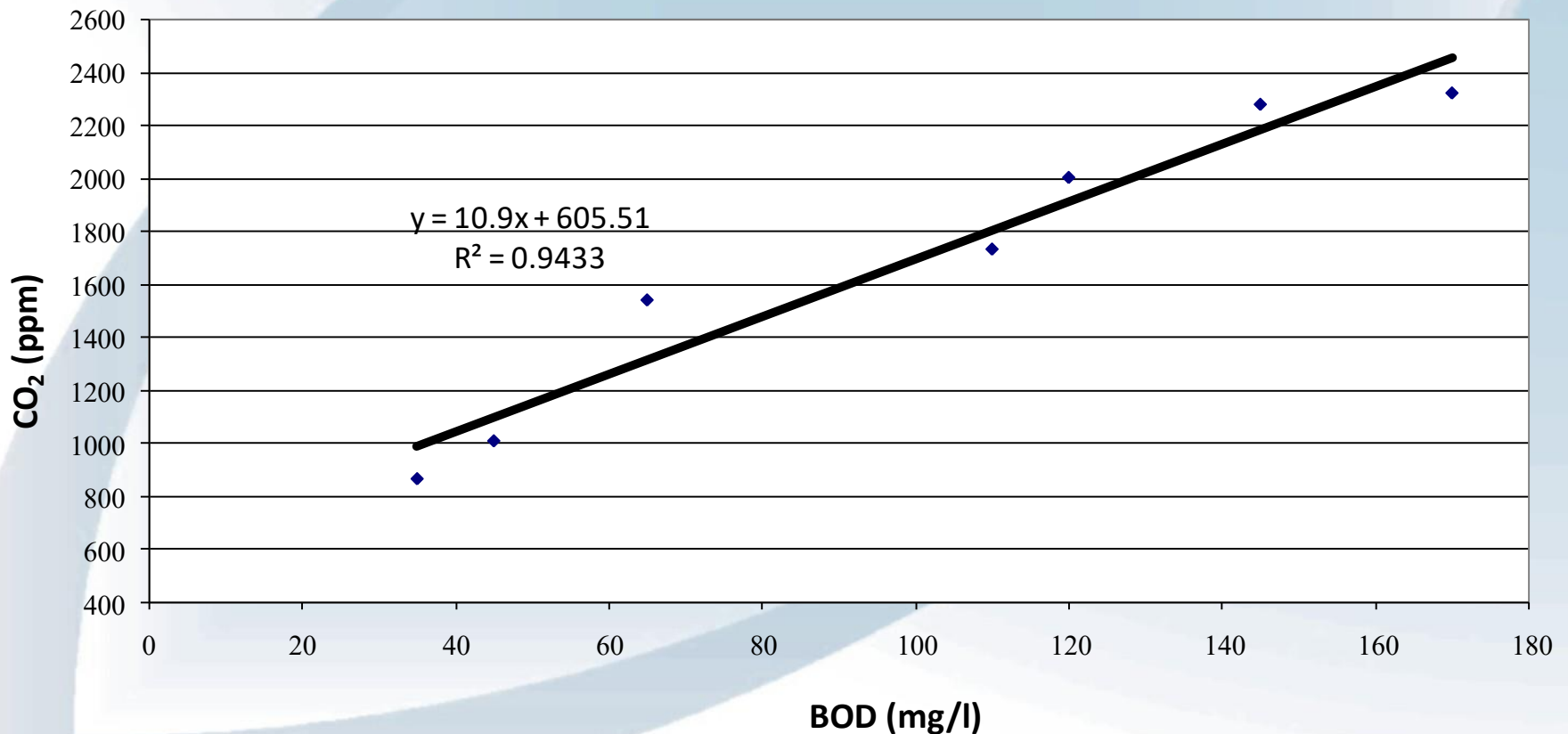
Αποτελέσματα ΒΟD-όμετρου

➤ *Αύξηση οργανικού φορτίου οδηγεί σε αύξηση αναπνοής*



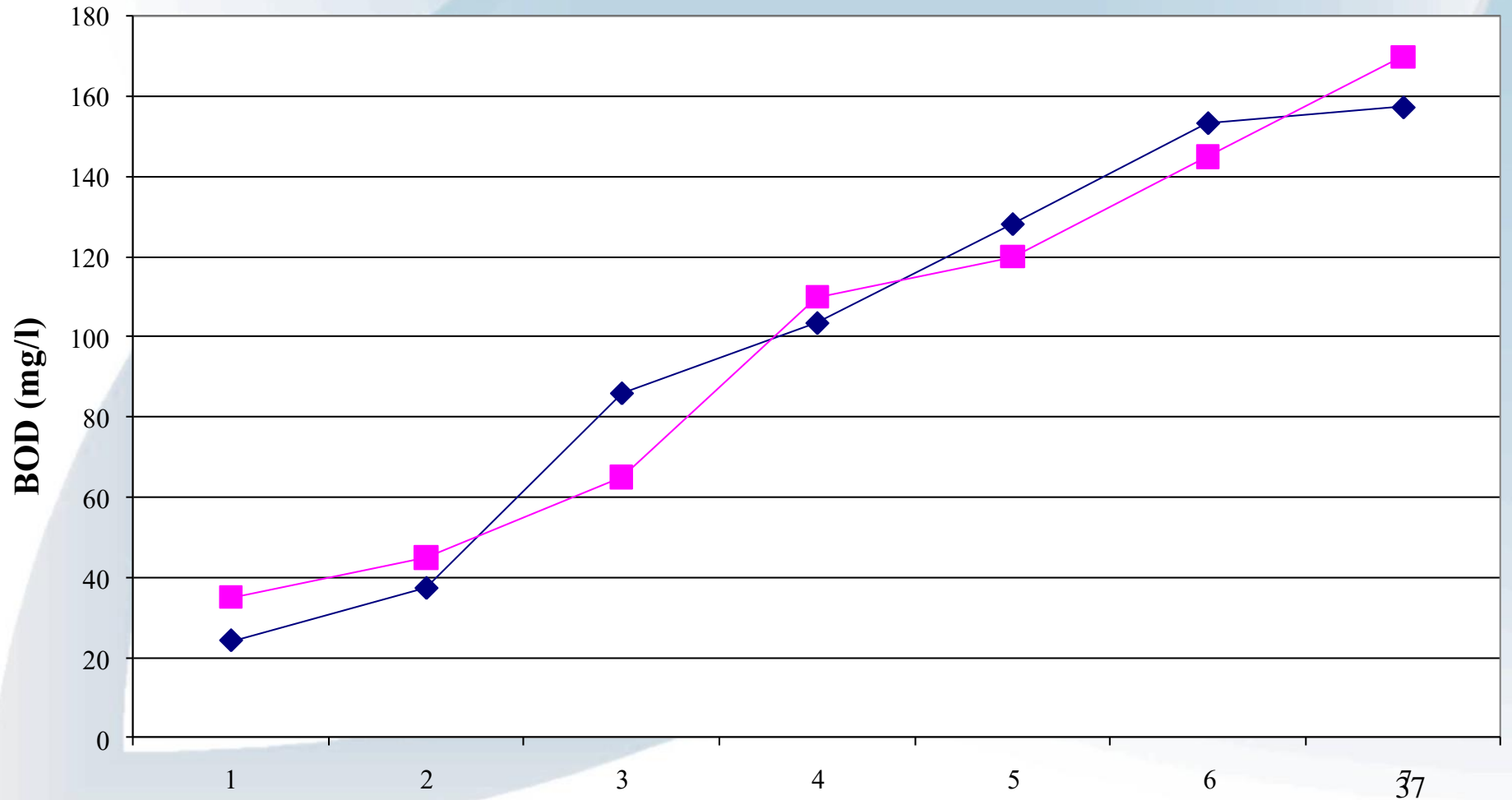
Αποτελέσματα ΒΟD-όμετρου

➤ Συσχέτιση μικροβιακής αναπνοής με οργανικό φορτίο



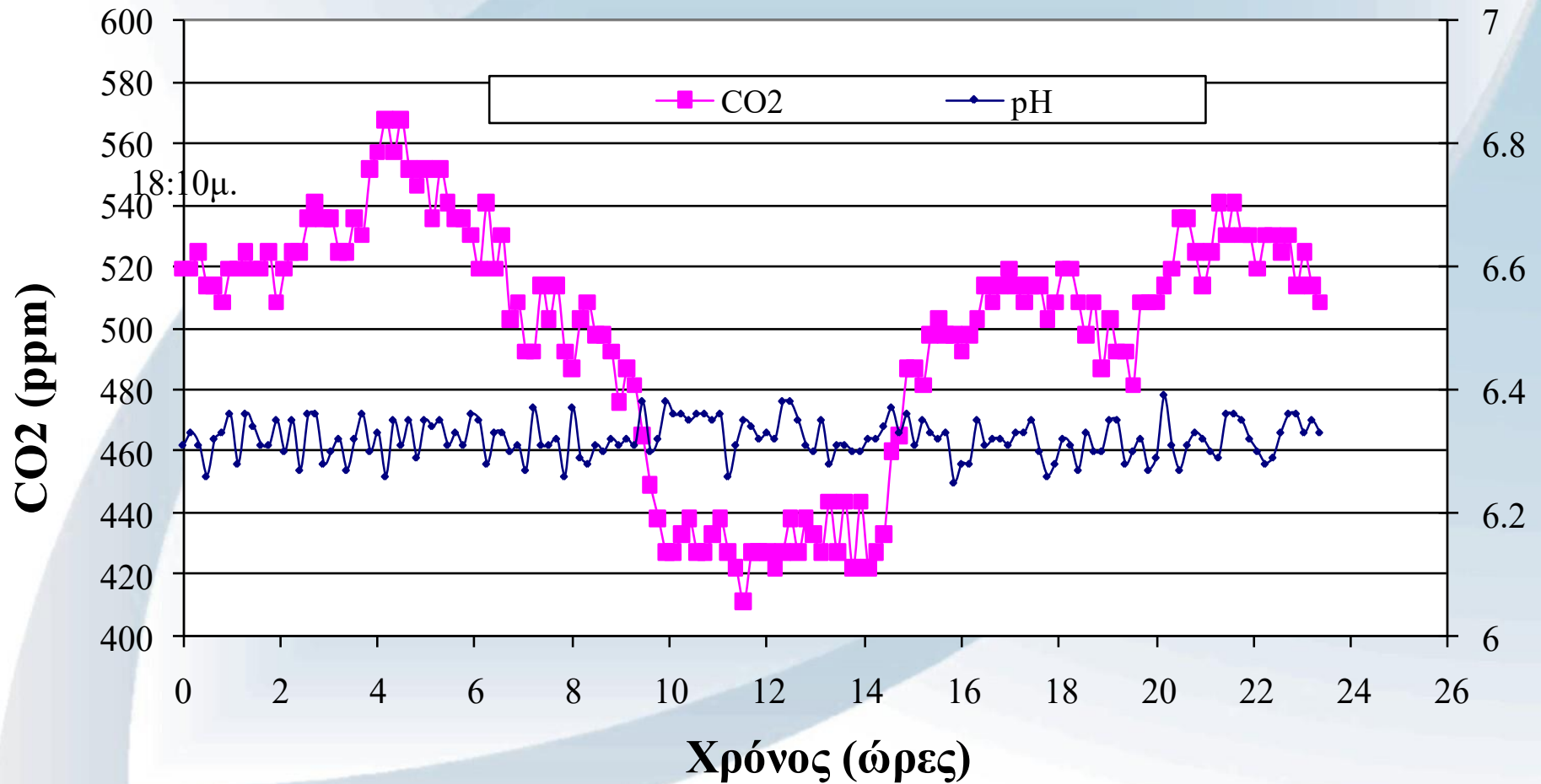
Αποτελέσματα BOD-όμετρου

➤ Προσδιορισμός BOD και BOD5

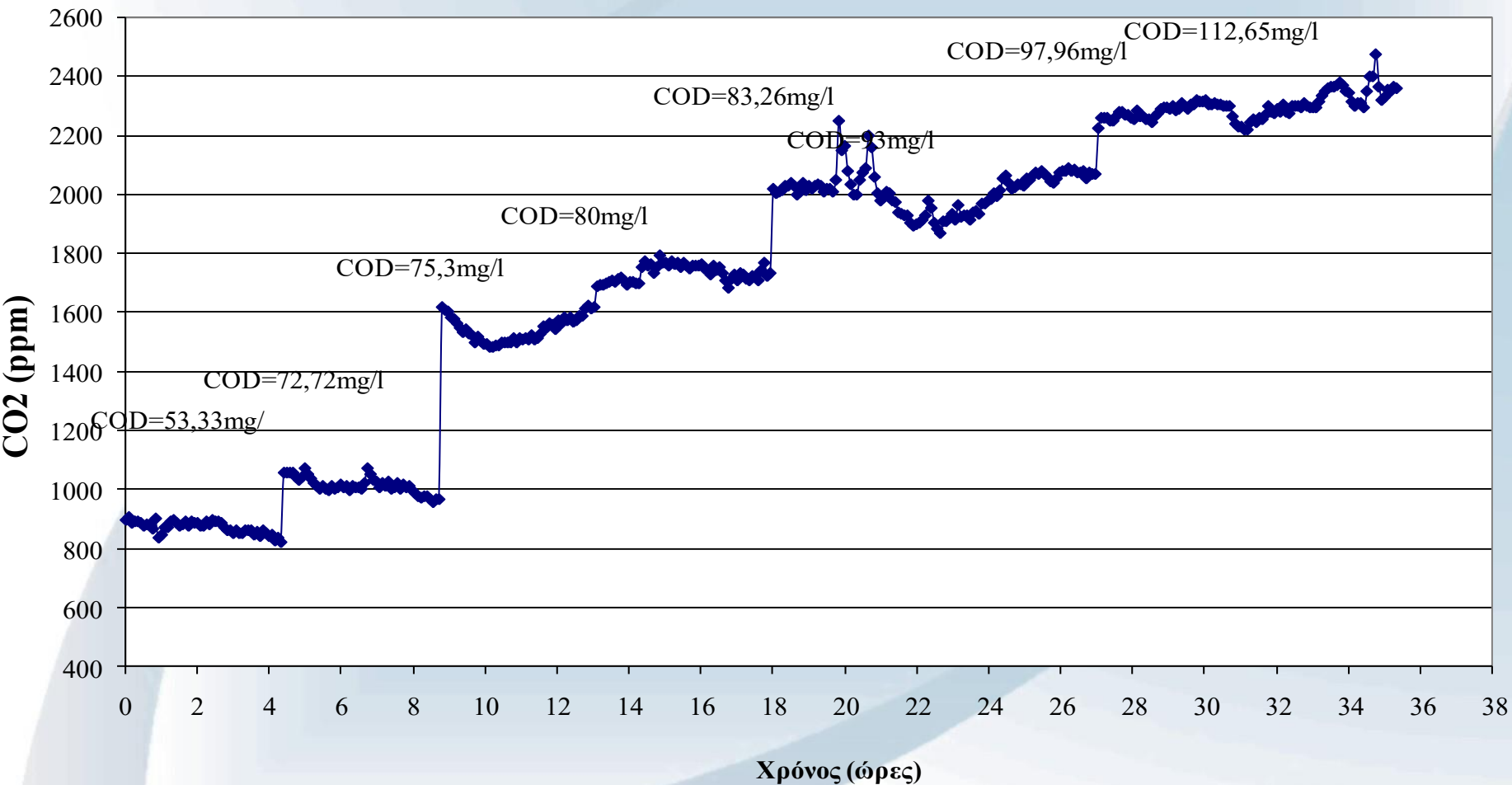


Διακύμανση BOD στην εκροή

Ημερήσια διακύμανση οργανικού φορτίου

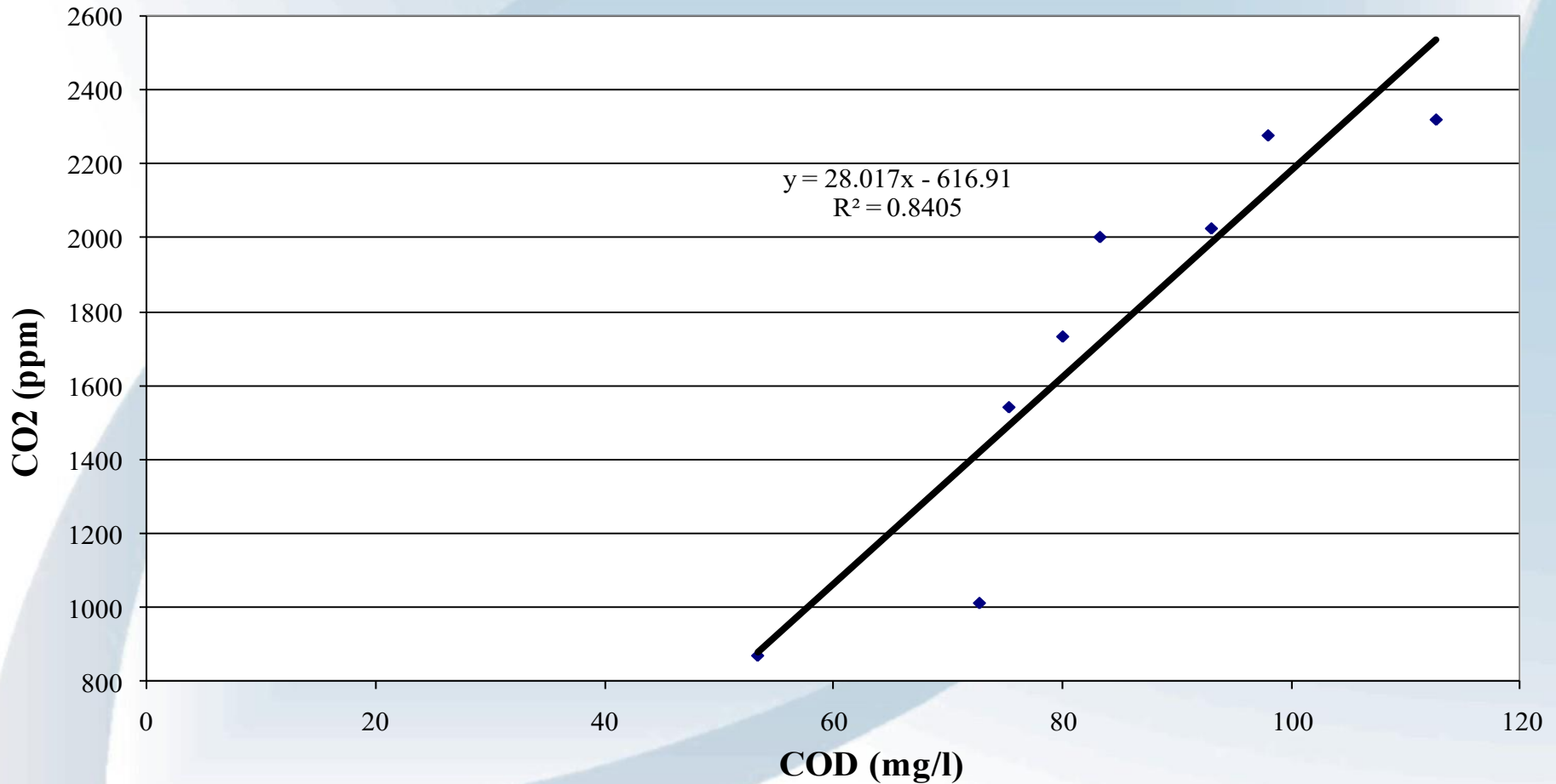


Αποτελέσματα COD-όμετρου

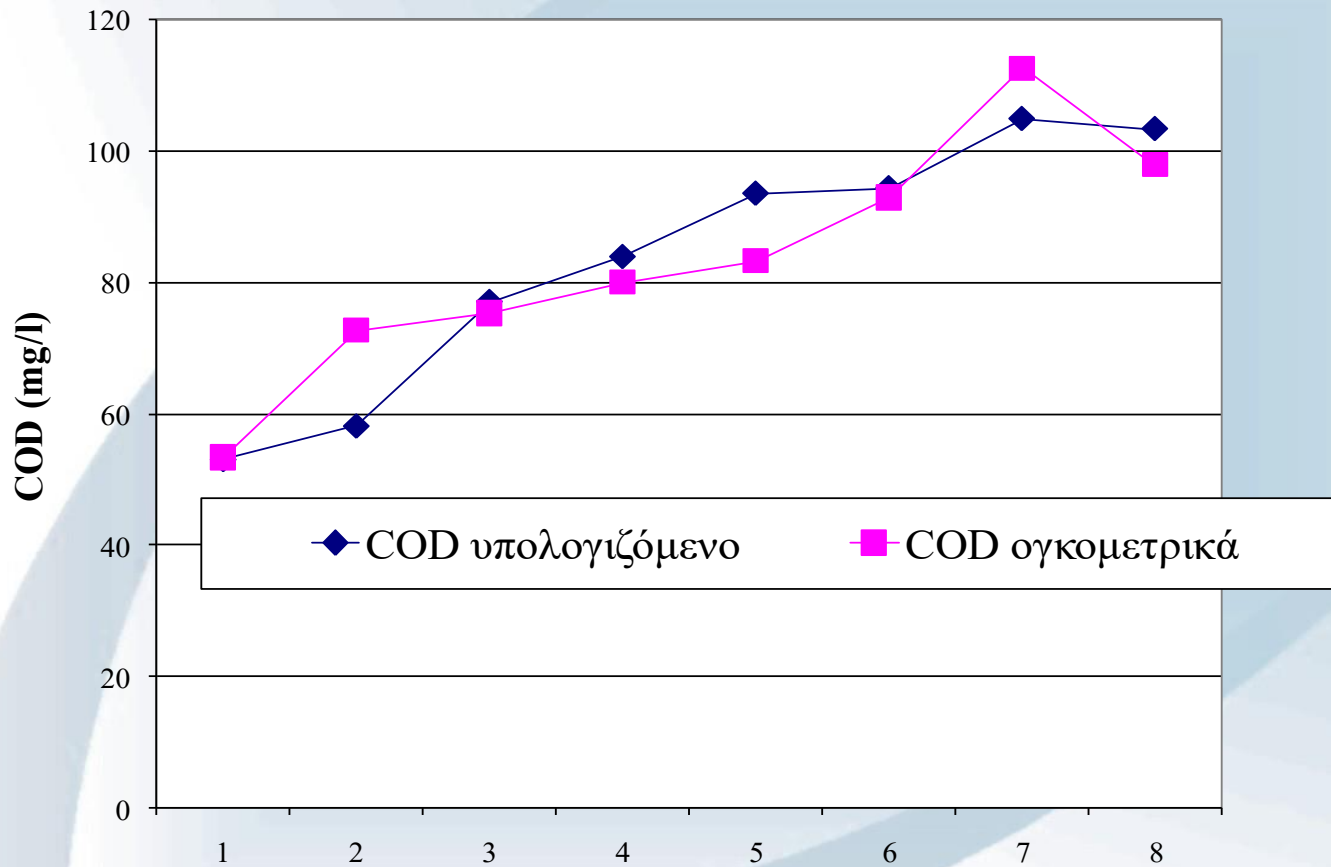


Αποτελέσματα COD-όμετρου

➤ Συσχέτιση COD και CO₂



Αποτελέσματα COD-όμετρου



Σύγκριση τιμών BOD-COD

Θεωρητικό CO₂

Τι παρατηρούμε;

- CO₂=1400ppm
- BOD=50mg/l
- COD=170mg/l
- BOD/COD=0,3

στην εκροή ΜΕΥΑ

*Με θεωρητικούς υπολογισμούς
βάσει...*

- της σχέσης BOD/COD
- λειτουργικών συνθηκών

✓ *Ακρίβεια μετρήσεων*

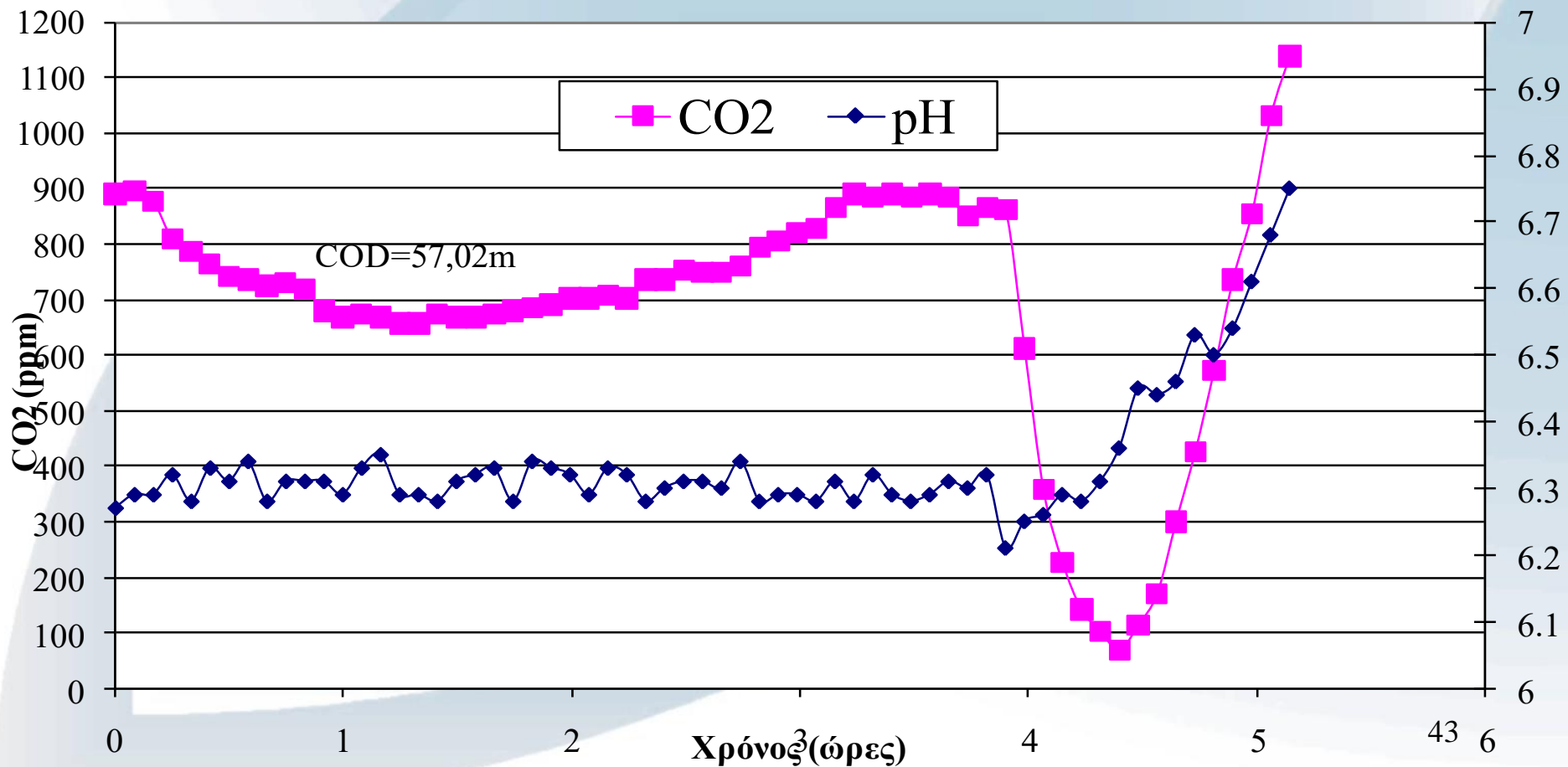
COD (mg/l)	Θεωρητικό CO₂ (ppm)	Μετρούμενο CO₂ (ppm)
50	855	860
100	2285	2300

Αποτελέσματα τοξικόμετρου

Παρατηρούμενες δυσλειτουργίες

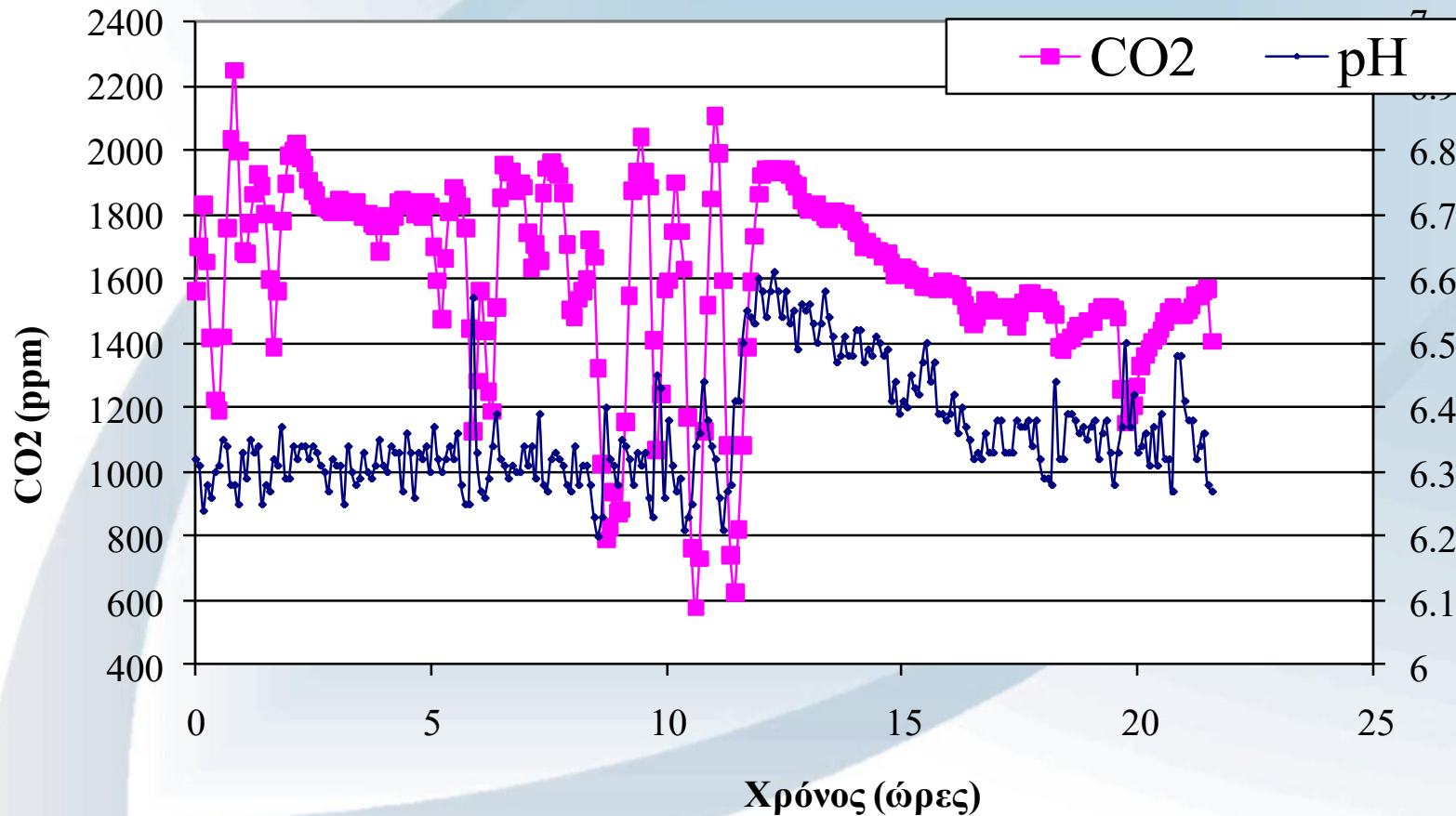
✓ ευαισθησία

Πτώση=αναστολή μικροβιακής δραστηριότητας λόγω τοξικού «σοκ» ή έλλειψη/μειωμένη τροφοδοσία



Αποτελέσματα τοξικόμετρου

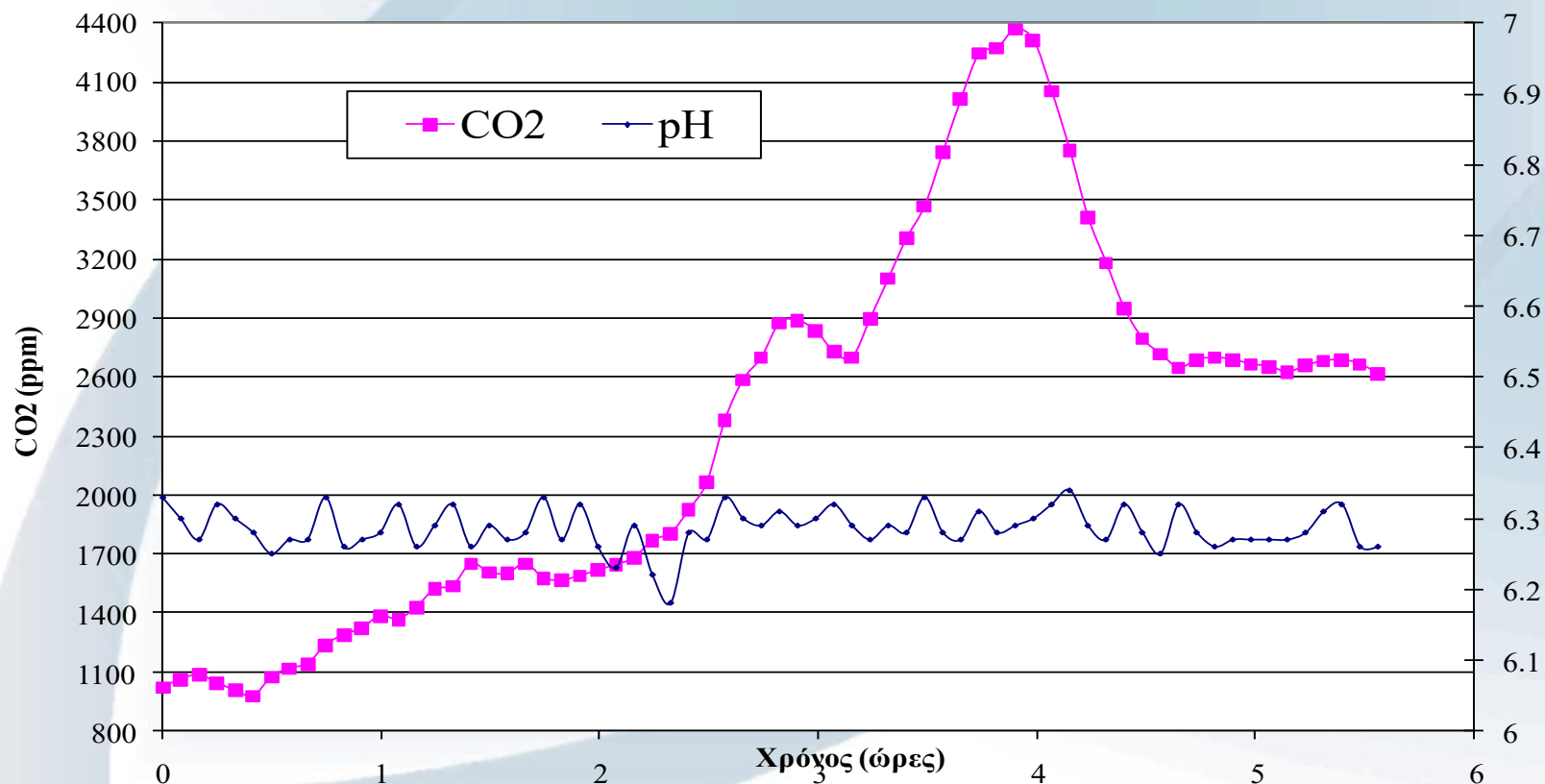
Παρατηρούμενες δυσλειτουργίες



Αποτελέσματα τοξικόμετρου

Παρατηρούμενες δυσλειτουργίες

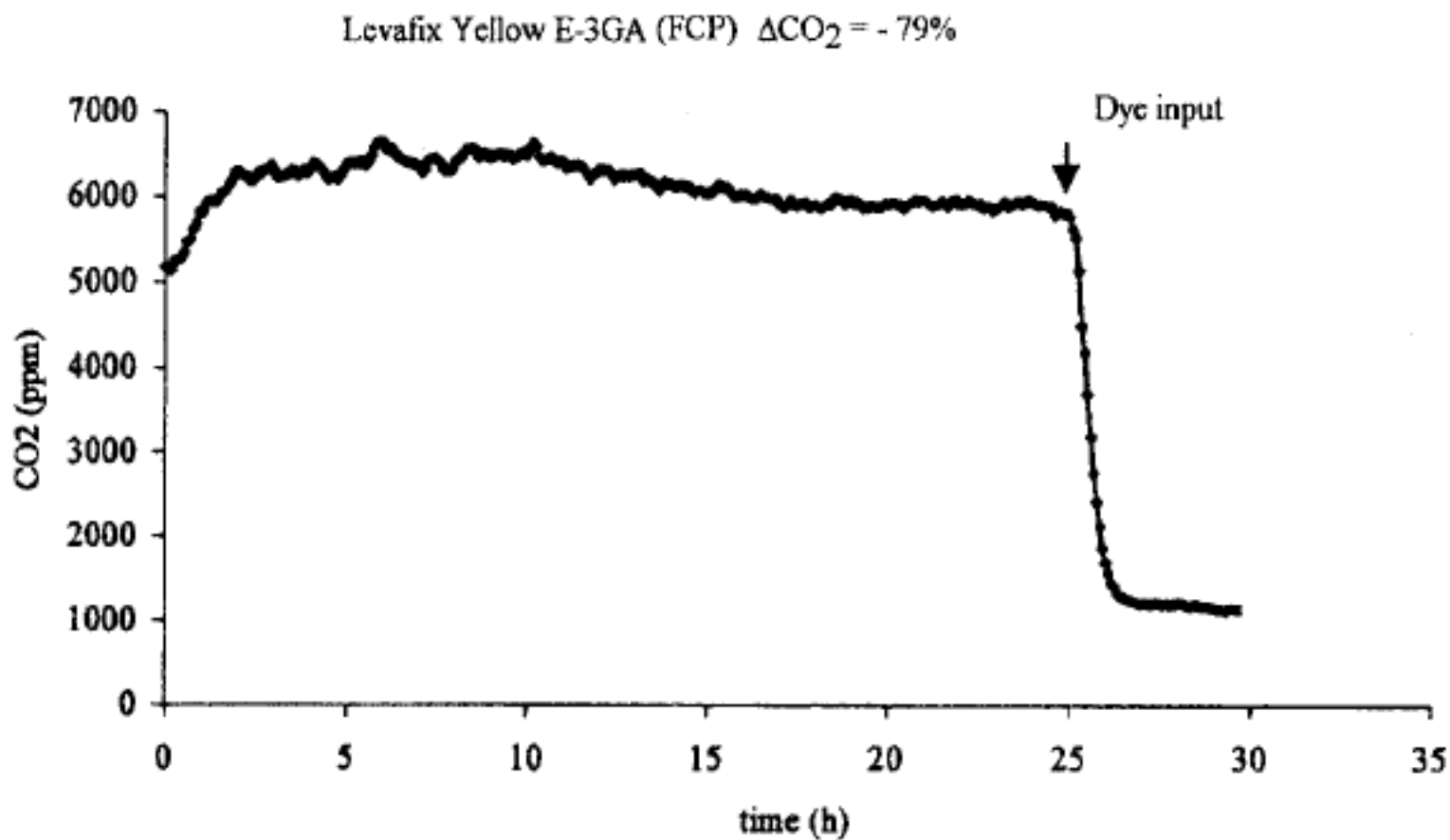
Άνοδος= δυσλειτουργία ΜΕΥΑ (υπολειτουργία δεξαμενής αερισμού ή καθίζησης, ανακριβείς χρόνοι παραμονής)



Αποτελέσματα τοξικόμετρου

Παρατηρούμενες δυσλειτουργίες

Προσθήκη αζώ-βαφής οδηγεί σε άμεση πτώση της μικροβιακής αναπνοής



Πειραματική διαδικασία

Πειράματα

- Μετρήσεις τοξικότητας με συνθετικό θρεπτικό υπόστρωμα για τους μ/ο
- Προσθήκη τοξικών όπως CuSO_4 , NaCl , Azo-reactive χρωστικών ουσιών

Μετρήσεις τοξικότητας με συνθετικό θρεπτικό υπόστρωμα για τους μ/ο

Σύνθεση θρεπτικού υποστρώματος

200 mg/L γλυκόζη

150 mg/L οξικό οξύ

3 mL/L Λίπασμα

Σύνθεση λιπάσματος

N 12%

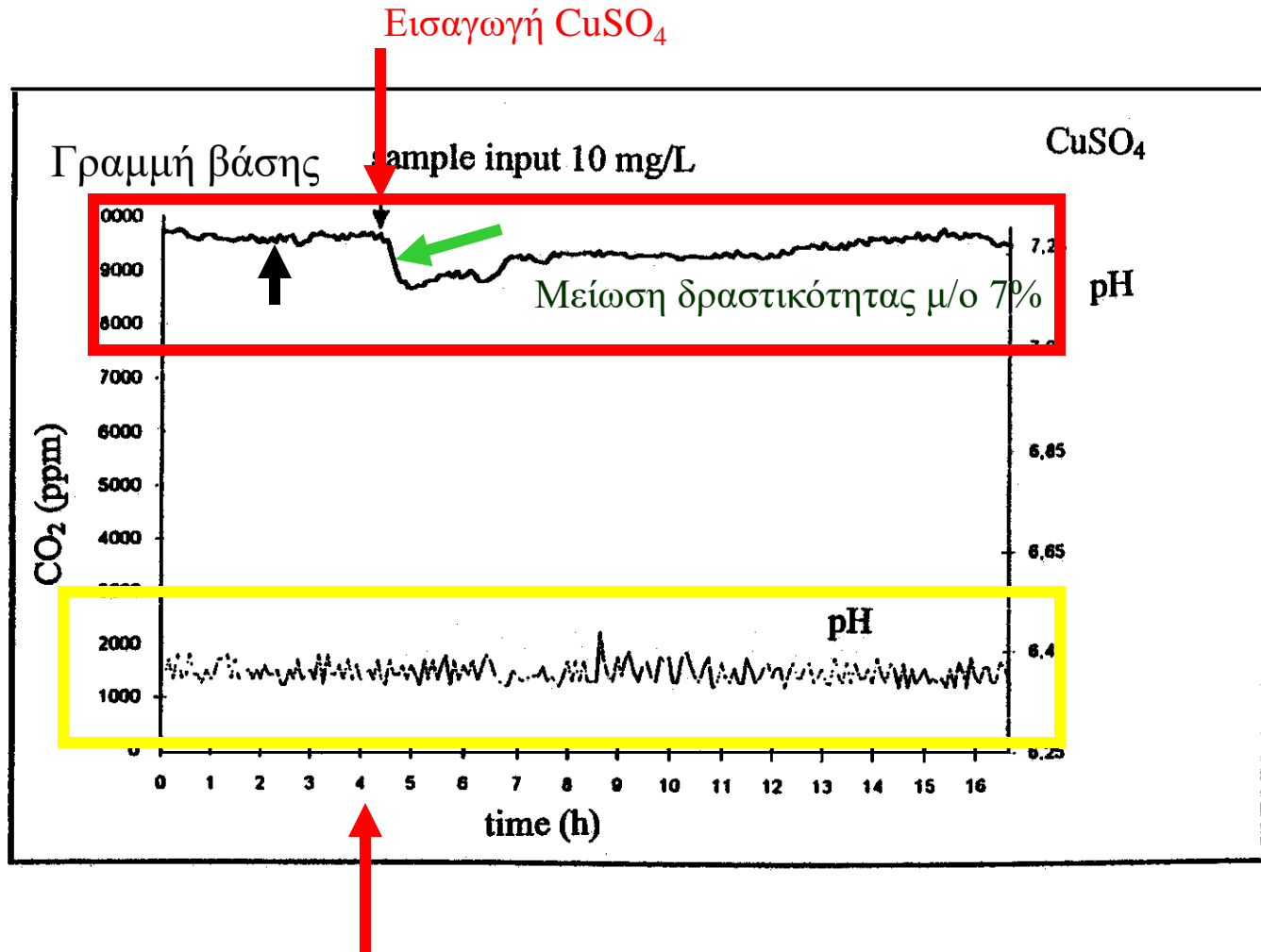
P₂O₅ 4%

K₂O 6%

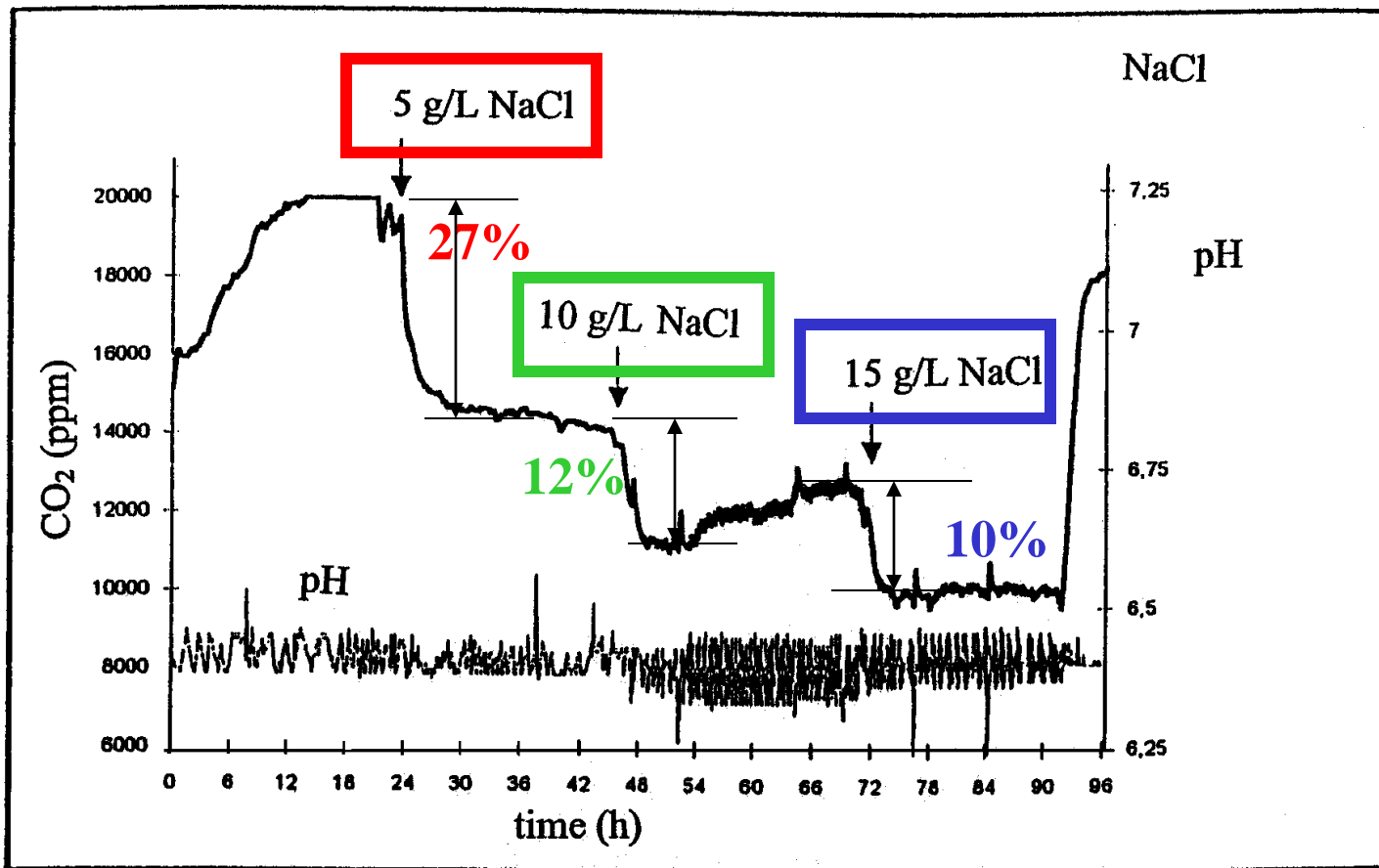
MgO 0,2%

Fe, Cu, Mn, B, Zn, Mo 0,5%

Μετρήσεις τοξικότητας με συνθετικό θρεπτικό υπόστρωμα και CuSO_4



Μετρήσεις τοξικότητας με συνθετικό θρεπτικό υπόστρωμα και NaCl



Μετρήσεις τοξικότητας με συνθετικό θρεπτικό υπόστρωμα και azo-reactive χρωστικές

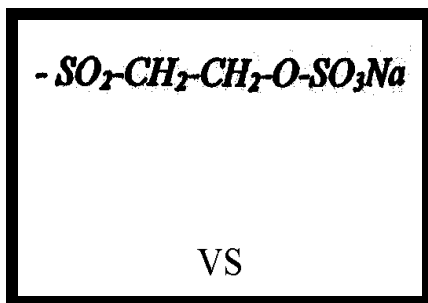
Απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας περιέχουν μεγάλες ποσότητες BOD και COD. Το σημαντικότερο, όμως πρόβλημα είναι οι χρωστικές που περιέχουν.

Οι κυριότερες από αυτές ανήκουν στην ομάδα των azo-reactive χρωστικών, οι οποίες είναι πολύπλοκες οργανικές ενώσεις, ελάχιστα βιοαποδομήσιμες και απαιτούν δραστικές φυσικοχημικές διεργασίες για την απομάκρυνση τους.

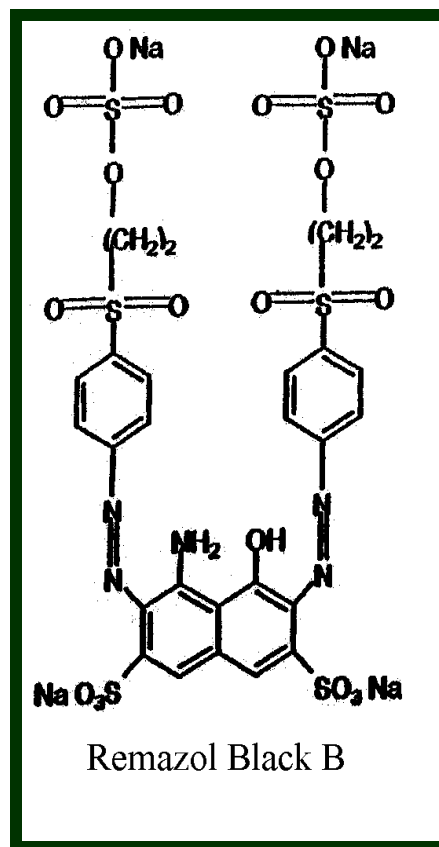
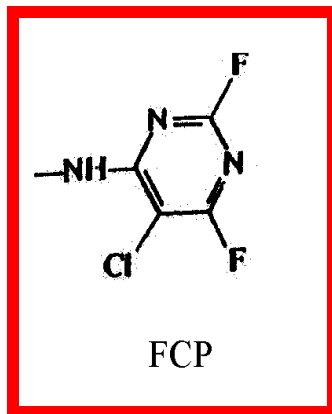
Πολλές φορές για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου εφαρμόζεται η μέθοδος της ενεργού ιλύος. Η διεργασία αυτή τίθεται σε κίνδυνο όταν η συγκέντρωση των χρωστικών υπερβεί τα όρια ασφαλείας.

Μετρήσεις τοξικότητας με συνθετικό θρεπτικό υπόστρωμα και azo-reactive χρωστικές

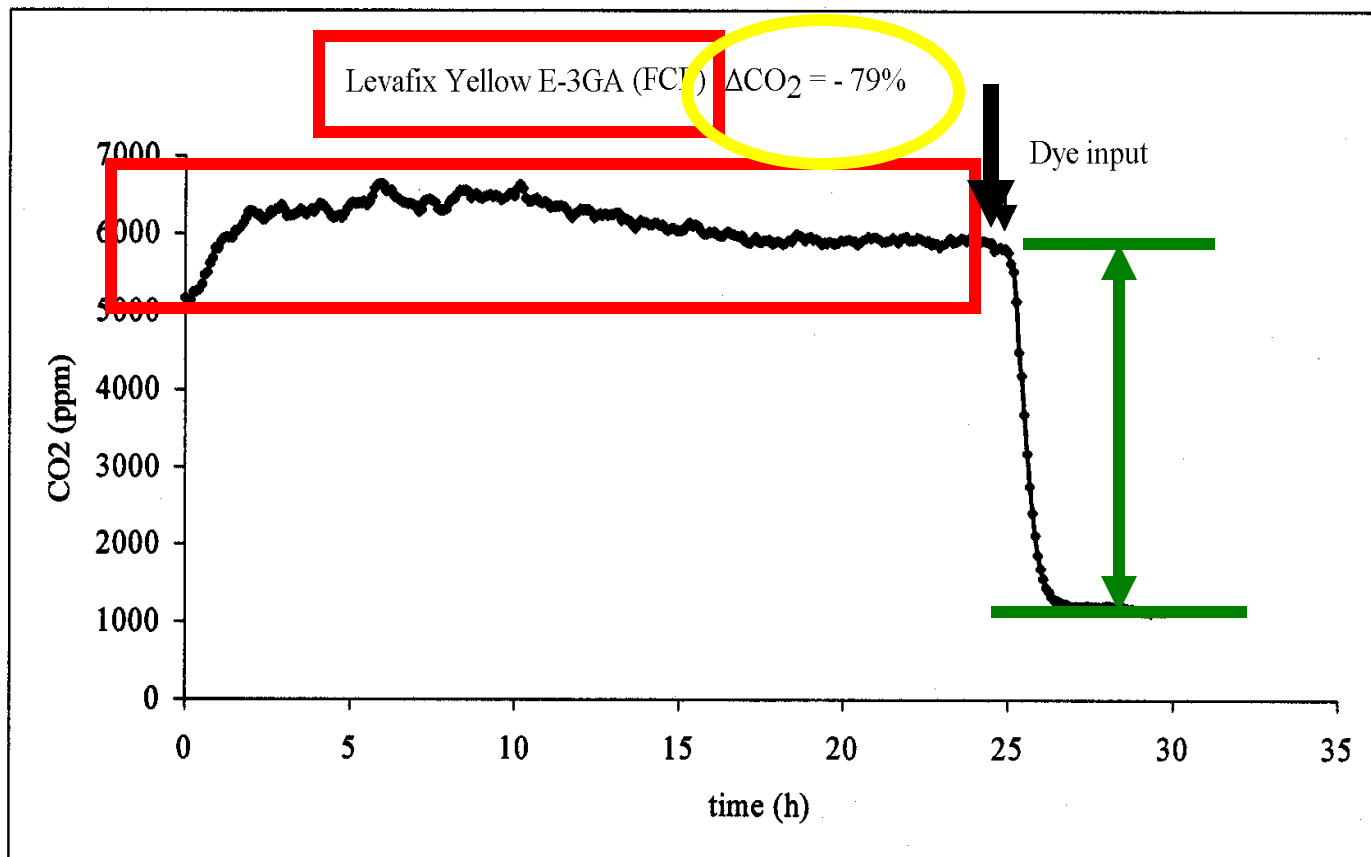
difluorchlorpyrimidine



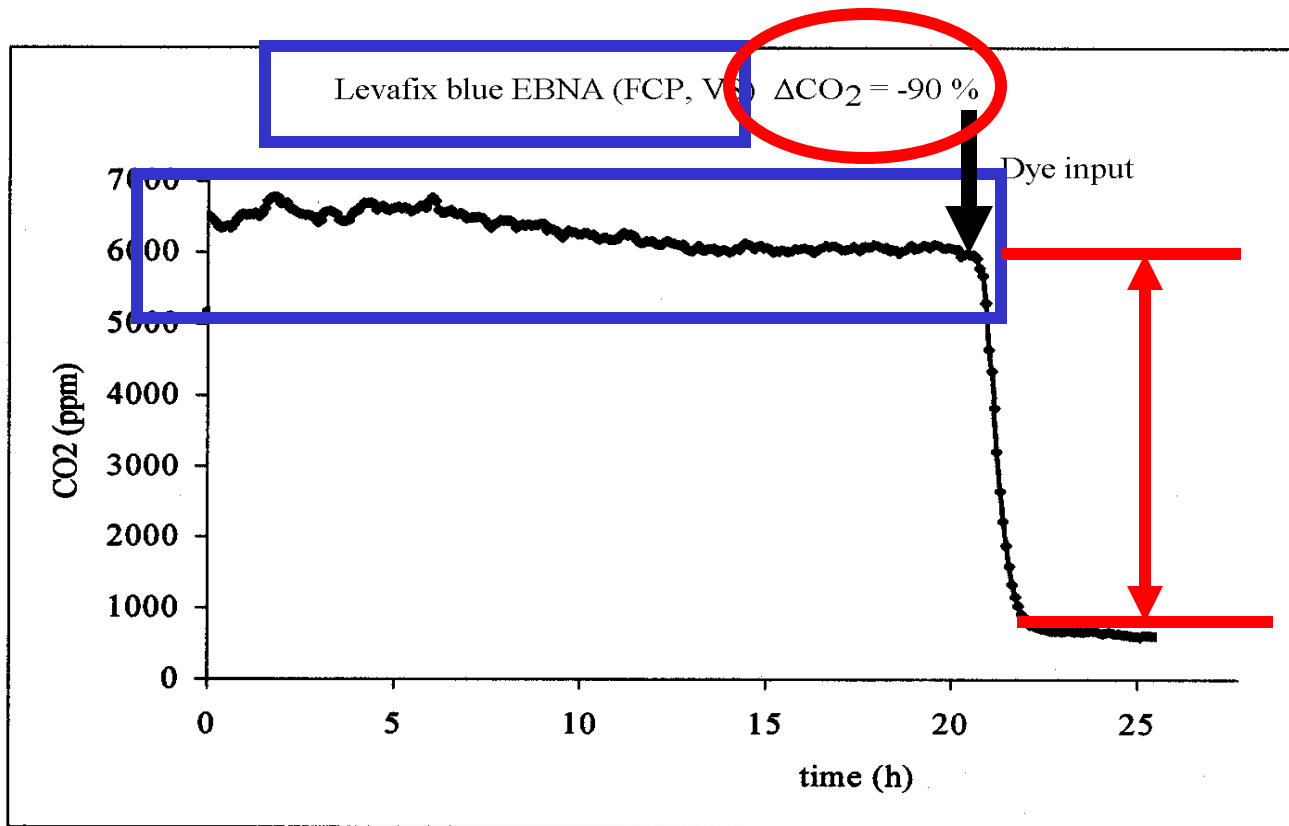
vinylsulphonyl



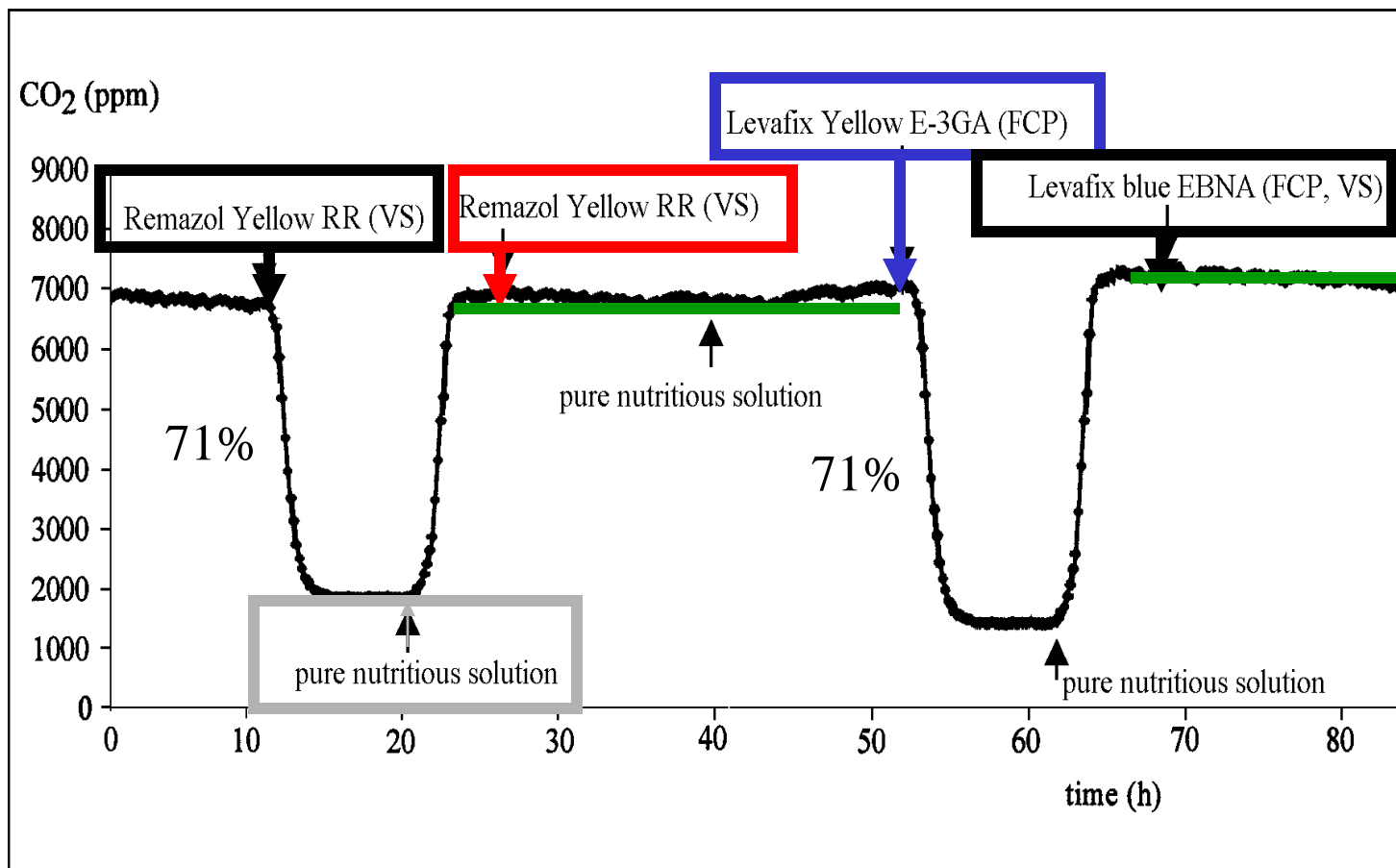
Μετρήσεις τοξικότητας με συνθετικό θρεπτικό υπόστρωμα και azo-reactive χρωστικές



Μετρήσεις τοξικότητας με συνθετικό θρεπτικό υπόστρωμα και azo-reactive χρωστικές



Μετρήσεις τοξικότητας με συνθετικό θρεπτικό υπόστρωμα και azo-reactive χρωστικές



Συζήτηση

Σε σύγκριση με τους υπάρχοντες διαθέσιμους βιοαισθητήρες:

- ❑ Παρέχει **on-line** πληροφορίες
- ❑ Εφαρμόζεται σε **χαμηλά** και **υψηλά** επίπεδα
- ❑ Ο μ/α παρέχει πλεονεκτήματα **ακρίβειας** και **ευαισθησίας**
- ❑ Παρουσιάζει πολύ καλή **επαναληψιμότητα**
- ❑ **Φιλοπεριβαλλοντική** μέθοδος προσδιορισμού οργανικού φορτίου
- ❑ Χρόνος ενός κύκλου μέτρησης: **min 3-15 λεπτά**
- ❑ Απαιτούν **υψηλότερη** κατανάλωση οργανικού υλικού
- ❑ **Εν μέρει** ρυπαίνουσες τεχνολογίες

Συμπεράσματα

Επετεύχθη ο στόχος;

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν:

- Άμεση συσχέτιση του παραγόμενου CO₂ με την συγκέντρωση των οργανικών συστατικών
- Συνεχής επιτήρηση σε χαμηλά και υψηλά επίπεδα οργανικής ρύπανσης
- Έγκαιρη διάγνωση τοξικών επιβολών

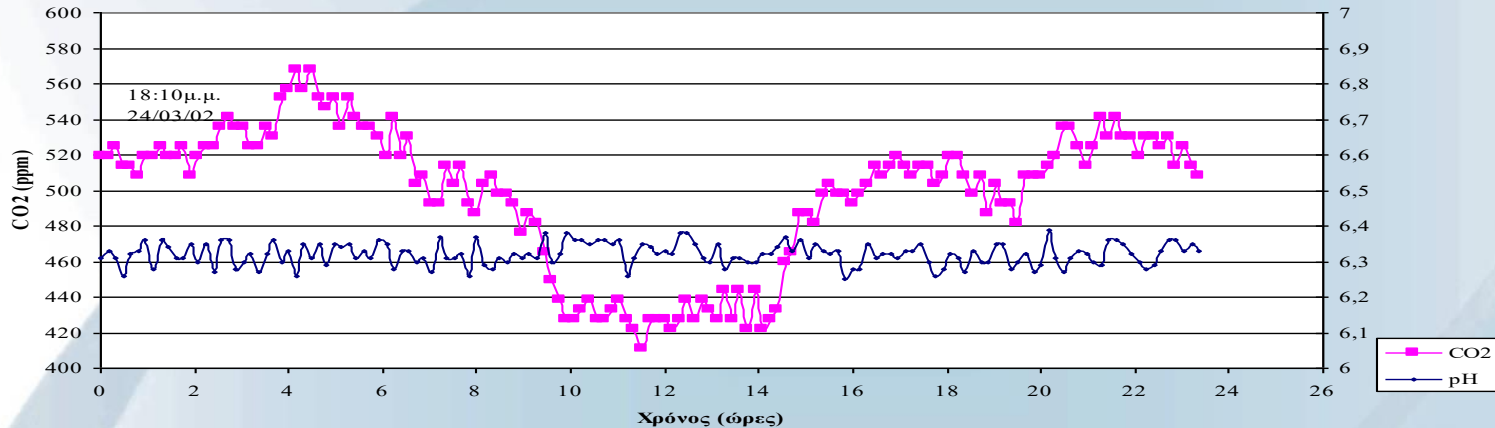
Κάτω από σταθερές λειτουργικές συνθήκες

Άρα, δυνατή εφαρμογή:

- ✓ για άμεσο προσδιορισμό οργανικής ρύπανσης → έλεγχος
- ✓ για ανίχνευση τοξικότητας → έγκαιρες επεμβάσεις

Συμπεράσματα

- Ⓢ Προτείνεται η εφαρμογή ως **on-line BOD-όμετρο** και **on-line τοξικόμετρο** ανεπιφύλακτα

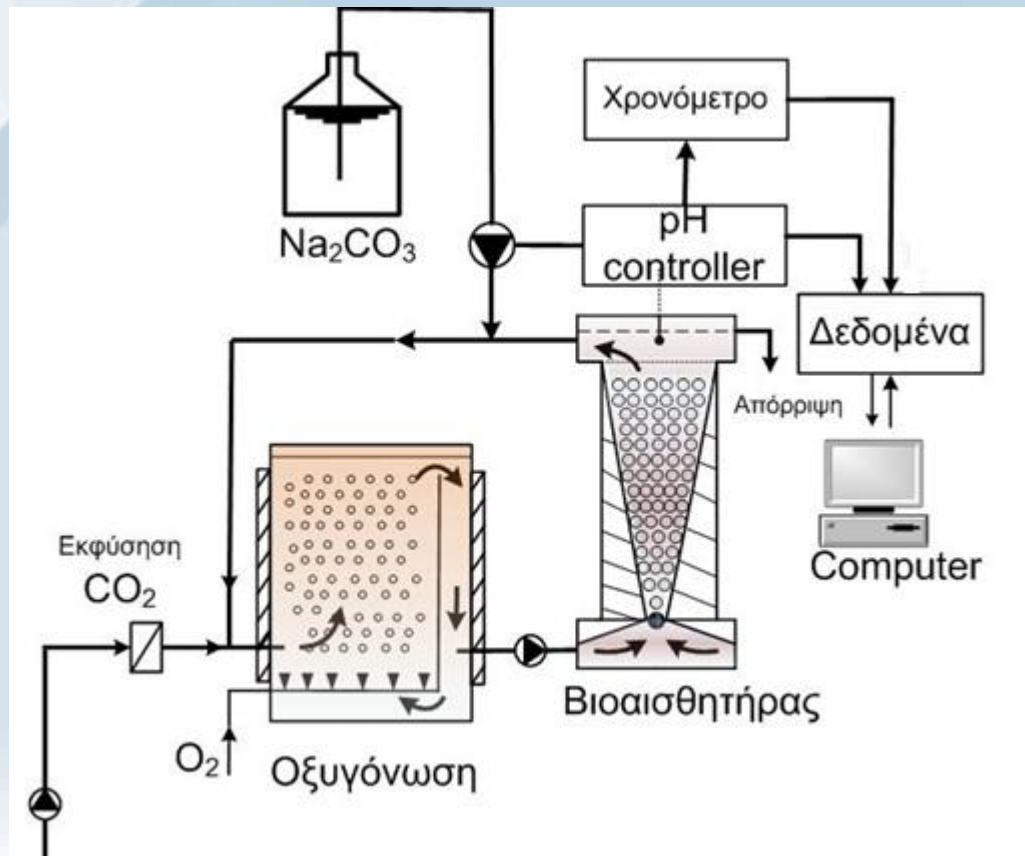


Διάγραμμα καταγραφής 24 Μαρτίου 2002 - Παράδειγμα ημερήσιας διακύμανσης οργανικού φορτίου

- Ⓢ Προτείνεται η εφαρμογή ως **on-line COD-όμετρο**
- Ⓢ Απαιτεί σταθερές λειτουργικές συνθήκες, απομάκρυνση διαλελυμένου CO₂, στεγανότητα του συστήματος
- Ⓢ Σχέση BOD/COD στην εκροή μίας ΜΕΥΑ 0,2-0,4
- Ⓢ Προτείνεται off-line έλεγχος με μέθοδο διχρωμικού καλίου (ΕΛΟΤ)

ΑΕΡΟΒΙΟΣ βιοαεραστήρας

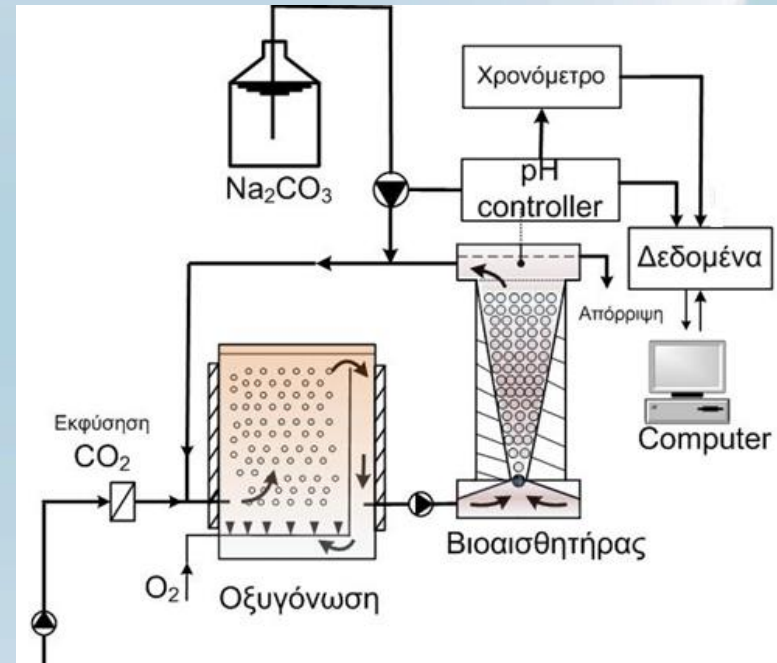
για έλεγχο νιτροποίησης



Αρχή λειτουργίας βιοαισθητήρα



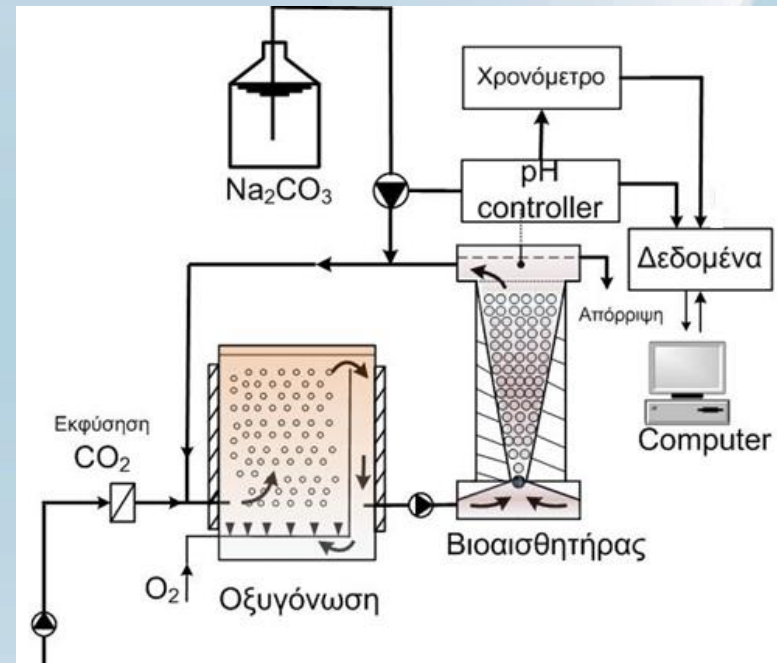
- Σύμφωνα με την στοιχειομετρία παράγονται για κάθε mole αμμωνιακού αζώτου 1,98 mole H^+ πρωτονίων
- Οδηγεί σε μείωση του pH και προβλήματα στην λειτουργία
- Η συνεχής παραγωγή των H^+ απαιτεί την συνεχή δέσμευση τους με την χρήση αλκαλικού διαλύματος (Na_2CO_3)
- Επιτυγχάνεται με την χρήση ενός pH ελεγκτή (PID)



Αρχή λειτουργίας βιοαισθητήρα



- Αυτός διατηρεί το pH σε ένα επιθυμητό επίπεδο 6,4
- Η κατανάλωση του αλκαλικού + διαλύματος είναι άμεσα συνδεδεμένη με την παραγωγή πρωτονίων
- Επομένως με την νιτροποιητική ενεργότητα



Αρχή λειτουργίας βιοαισθητήρα

- Το CO_2 διαφεύγει στην ατμόσφαιρα στο όξινο περιβάλλον (6.4)
- Πρόβλημα απουσίας ανόργανου άνθρακα για την ανάπτυξη των νιτροποιητών
- Χρήση του Na_2CO_3 ως ρυθμιστικό αλκαλικό διάλυμα
- Η ποσότητα αλκαλικού διαλύματος που καταναλώνεται υπολογίζεται με την καταγραφή του χρόνου λειτουργίας της αντλίας τροφοδοσίας και την ακριβή ζύγιση της ποσότητας Na_2CO_3 που καταναλώνεται

Έτσι

- Με δεδομένη την μοριακότητα του Na_2CO_3 η νιτροποιητική ενεργότητα υπολογίζεται σε $\text{kgNH}_4\text{-N/m}^3\cdot\text{d}$

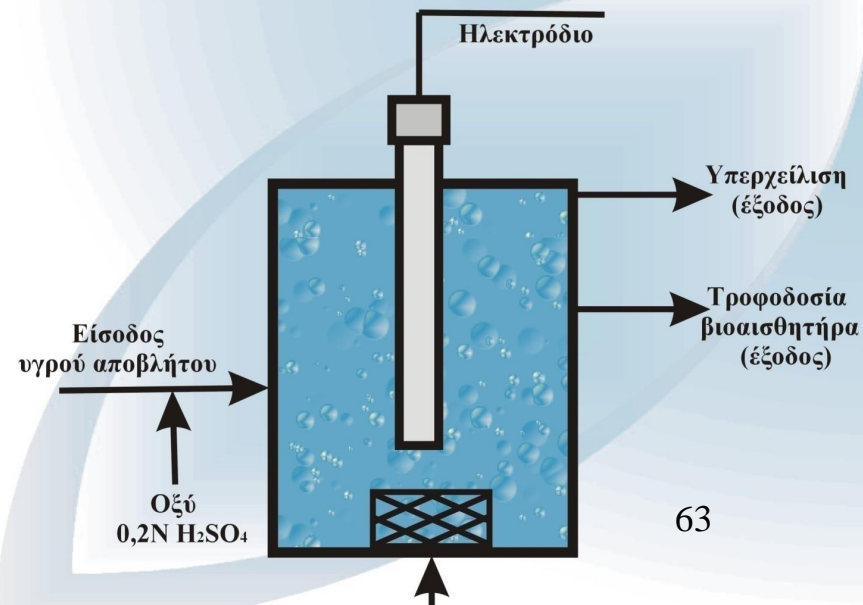
Εκφύσηση CO₂

Το διαλυμένο CO₂ μπορεί να επηρεάσει την μέτρηση του pH

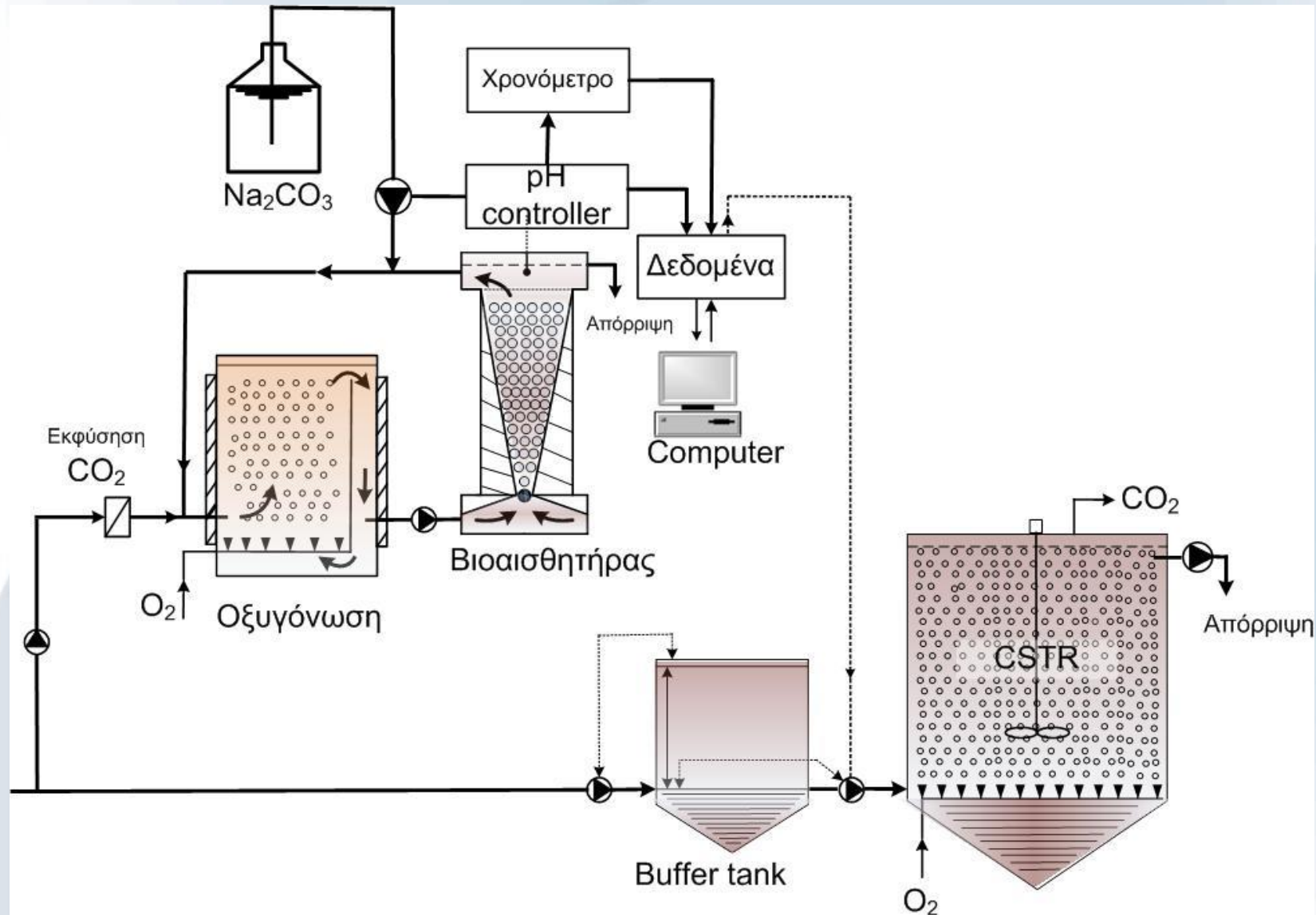
Για τον λόγο αυτό πριν την είσοδο του λύματος στον βιοαισθητήρα απομακρύνεται από αυτό το CO₂

Το pH του αντιδραστήρα διατηρείται στο 4,3 με την χρήση 0.2N H₂SO₄.

- Όγκος: 99ml
- Παροχή τροφοδοσίας: 300ml/hr
- Παροχή αέρα: 30lt/hr



Ενσωμάτωση του βιοαισθητήρα στο σύστημα



Έλεγχος

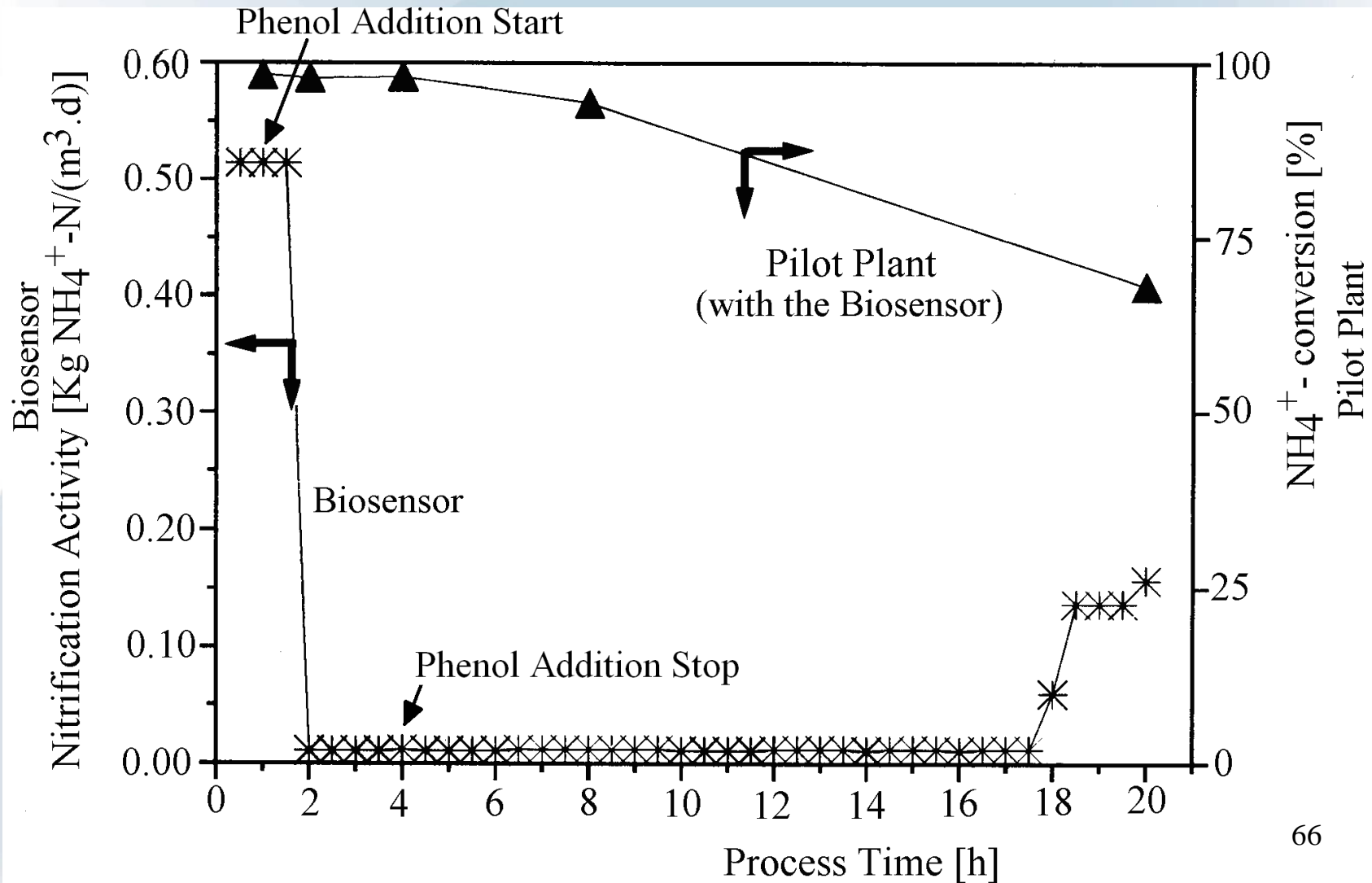
Τι πειράματα;

- Καταγραφές με 500 mg/L φαινόλης (on-line μετρήσεις)
- Εργαστηριακά πειράματα

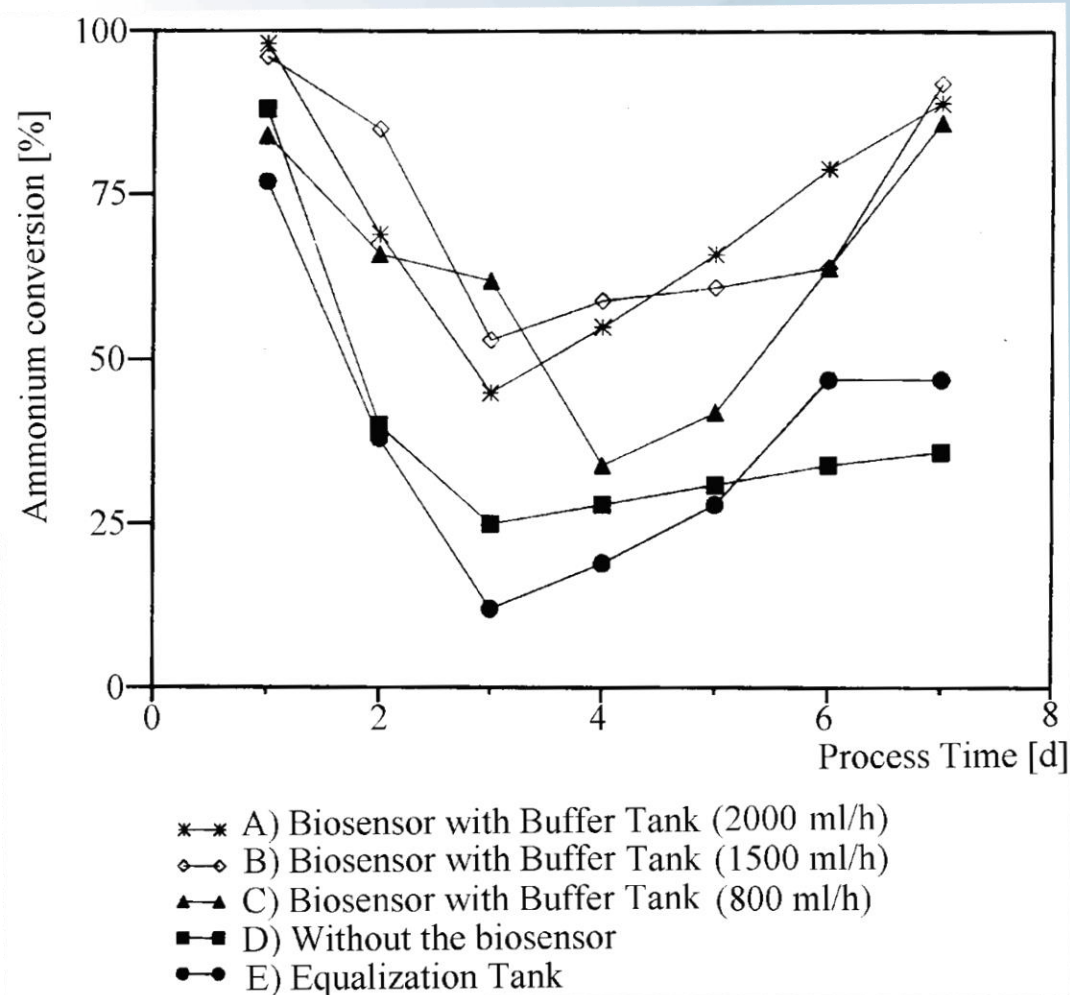
Και έπειτα...;

- Συσχέτιση τιμών Na_2CO_3 από on-line καταγραφές με τιμές από on-line αποκρίσεις

Απόκριση σε τοξικές ουσίες



Με ή χωρίς; Λίγο ή πολύ;



- **E**: μία δεξαμενή εξισορρόπησης με «τυφλή» χρήση δεν αρκεί
- **D**: παρακολούθηση με βιοαισθητήρα χωρίς επέμβαση δεν αρκεί
- **C**: παρακολούθηση με βιοαισθητήρα με επέμβαση ($Q=0,8$ L/h)
- **B**: παρακολούθηση με βιοαισθητήρα με επέμβαση ($Q=1,5$ L/h)
- **A**: παρακολούθηση με βιοαισθητήρα με επέμβαση ($Q=2$ L/h)

Χρησιμότητα

- Ο βιοαισθητήρας αντιλαμβάνεται σε 1h την τοξική ουσία, ενώ
- η τοξική ουσία φτάνει στη ΜΕΥΑ σε 4 h

Δίδεται ο απαραίτητος χρόνος

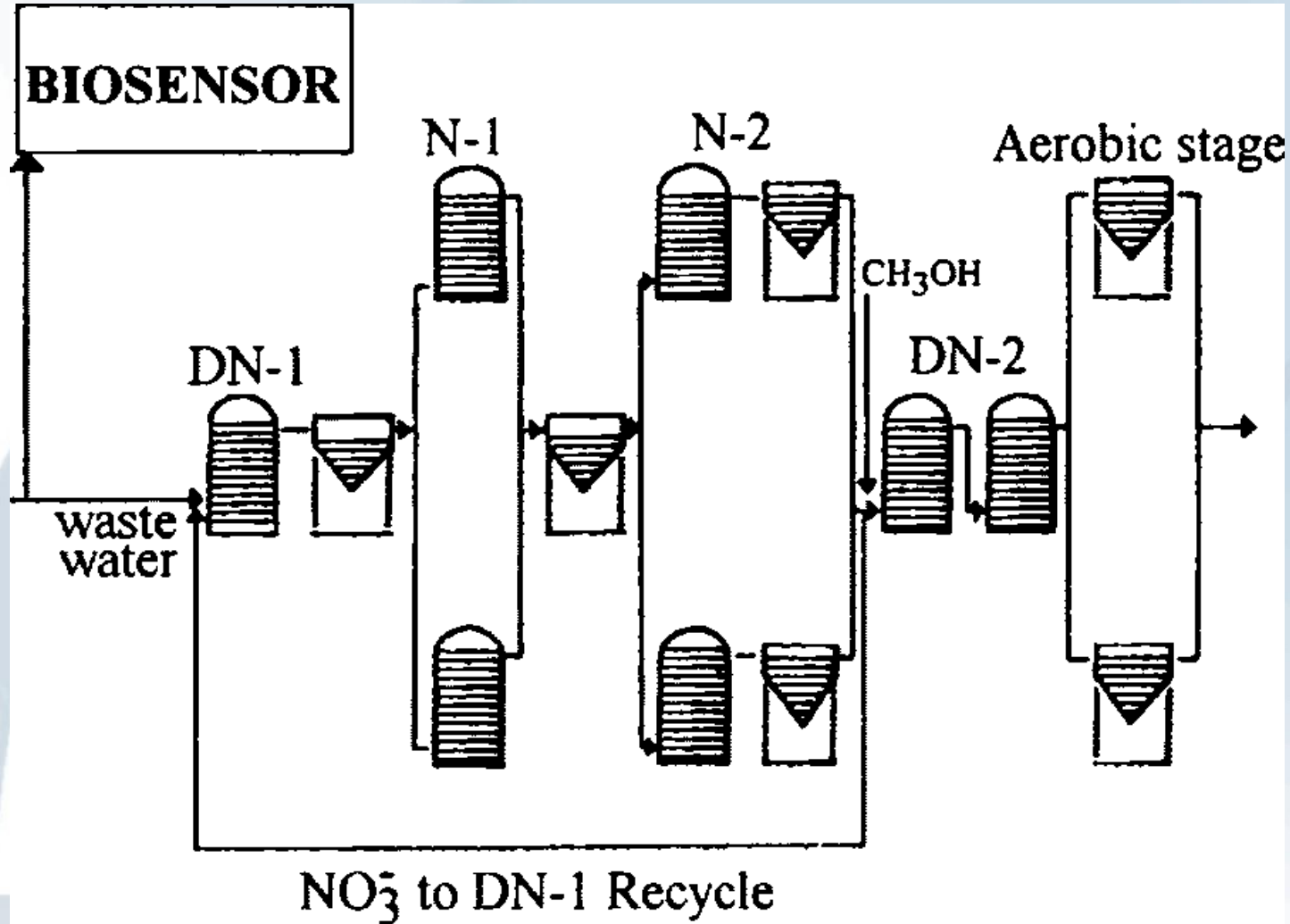
- για να διακοπεί άμεσα και αυτόματα η προσθήκη του τοξικού στην είσοδο, και
- η τοξική εισροή οδηγείται άμεσα και αυτόματα σε δεξαμενή εξισορρόπησης

Με ή χωρίς; Λίγο ή πολύ;

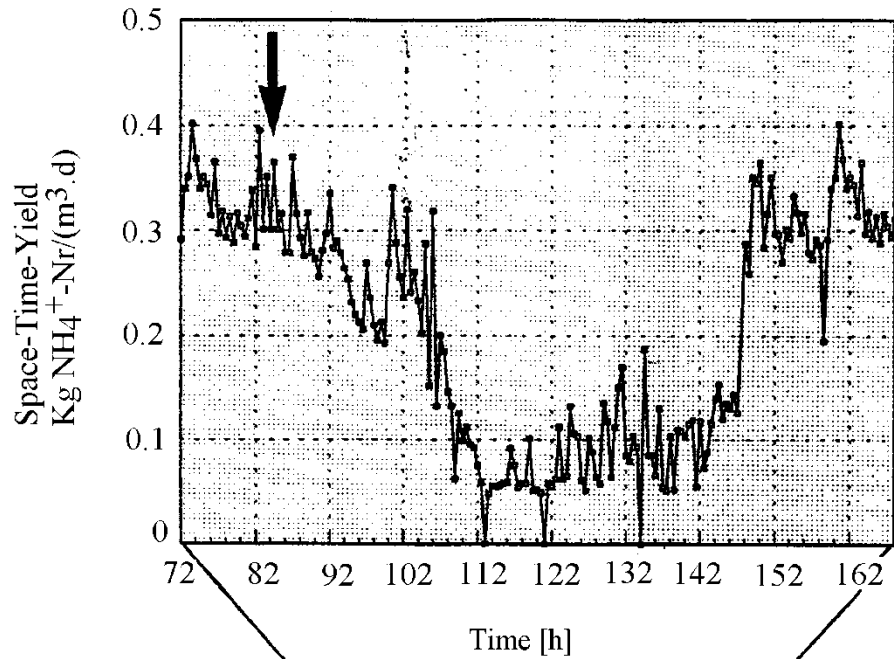
Επομένως.....

- απαραίτητη η χρήση βιοαισθητήρα (ΜΕ)
- όσο μεγαλύτερο ποσοστό της εισροής έρχεται σε επαφή με το βιοαισθητήρα τόσο μεγαλύτερα τα αντίστοιχα ποσοστά επιτυχίας προφύλαξης των βιολογικών διεργασιών (ΠΟΛΥ)

Μέτρηση τοξικότητας σε συνεχή καταγραφή πλήρους κλίμακας



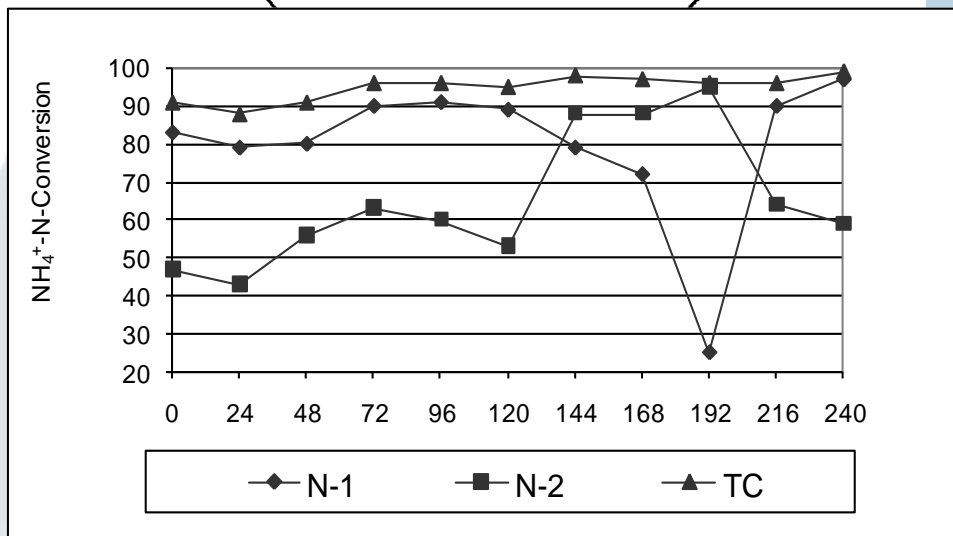
Nitrification Activity in the Biosensor



Σύγκριση της νιτροποίησης στο τοξικόμετρο (από την 80h γρήγορη, συνεχής μείωση) και στην ΜΕΥΑ (από 120-168h, με τελική μείωση 25%).

Μια μέρα αργότερα έχει εκπλυθεί όλη η τοξική και η Δεξ N -1 επανέρχεται στα φυσιολογικά πεδία, ενώ τώρα η τοξική ουσία περνά την 2 δεξ N, με μικρότερη επίδραση

Η ολική μετατροπή της αμμωνίας παραμένει ανέπαφη λόγω της ταυτόχρονης αύξησης της απόδοσης στην 3 δεξ N.



Βιοαισθητήρας

για τον έλεγχο της απονιτροποίησης

Αναερόβια απονιτροποίηση εφικτή μόνο με την συνεχή προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα.

Παραδείγματα: λύματα από την βιομηχανία λιπασμάτων, πετροχημικών και την ανόργανη χημεία

Επίσης τα απόβλητα από την κτηνοτροφία, σφαγεία και γενικά με υψηλό οργανικό και αζωτούχο φορτίο οργανικά συστατικά του άνθρακα και υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου υπόκεινται ΑΧ και απαιτείται συμπληρωματικά αφαίρεση του αζώτου χρειάζονται συμπληρωματική θεραπεία.

Εξωτερικές πηγές: Μεθανόλη, αιθανόλη, απόβλητα από την ζυθοποιία, γαλακτοκομικά προϊόντα και χαρτοπολτού

Βιοαισθητήρας

για τον έλεγχο της απονιτροποίησης

Η ρύθμιση τροφοδοσίας της εξωτερικής πηγής άνθρακα γίνεται είτε με σταθερό ρυθμό μετά από off-line μετρήσεις, είτε με την μέτρηση των νιτρικών στην είσοδο από δείγματα της υγρής φάσης

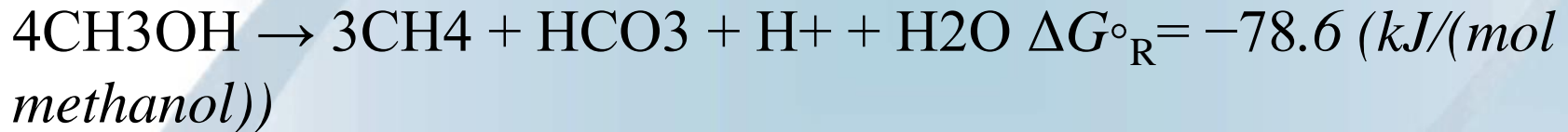
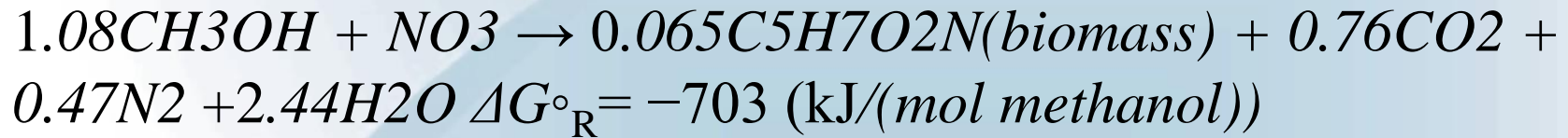
Μια εύκολη λύση είναι η μέτρηση των παραμέτρων της αέριας φάσης

Κάτω από Ανοξικές συνθήκες κατά την απονιτροποίηση τα μεθανογόνα συναγωνίζονται τους απονιτροποιητές για την πηγή άνθρακα

Όμως η αναερόβια απονιτροποίηση κυριαρχεί κινητικά και θερμοδυναμικά της μεθανογένεσης και η εξωτερική πηγή άνθρακα καταναλώνεται κυρίως από τους απονιτροποιητές

Βιοαισθητήρας

για τον έλεγχο της απονιτροποίησης



Βιοαισθητήρας

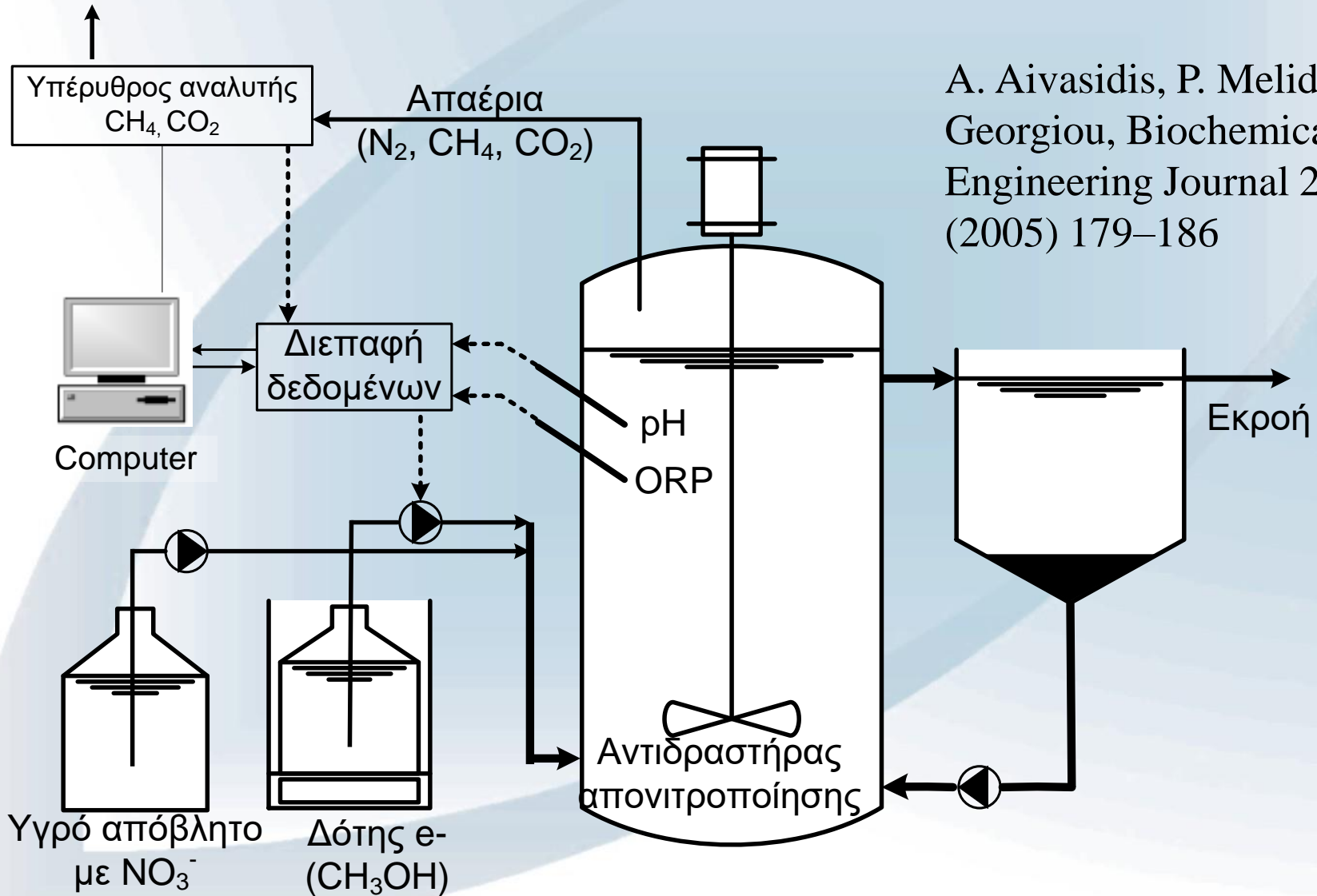
για τον έλεγχο της απονιτροποίησης

Η παραγωγή μεθανίου κάτω από αυτές τις συνθήκες περιορίζεται κάτω από ≤ 350 ppm (0.035 vol%).

Μετά όμως την πλήρη μετατροπή των NO_x τα μεθανογενή καταναλώνουν την πηγή άνθρακα και παράγεται μεθάνιο οπότε και αυξάνεται η συγκέντρωση του στην αέρια φάση σηματοδοτώντας το τέλος της απονιτροποίησης

Βιοαισθητήρας

για τον έλεγχο της απονιτροποίησης



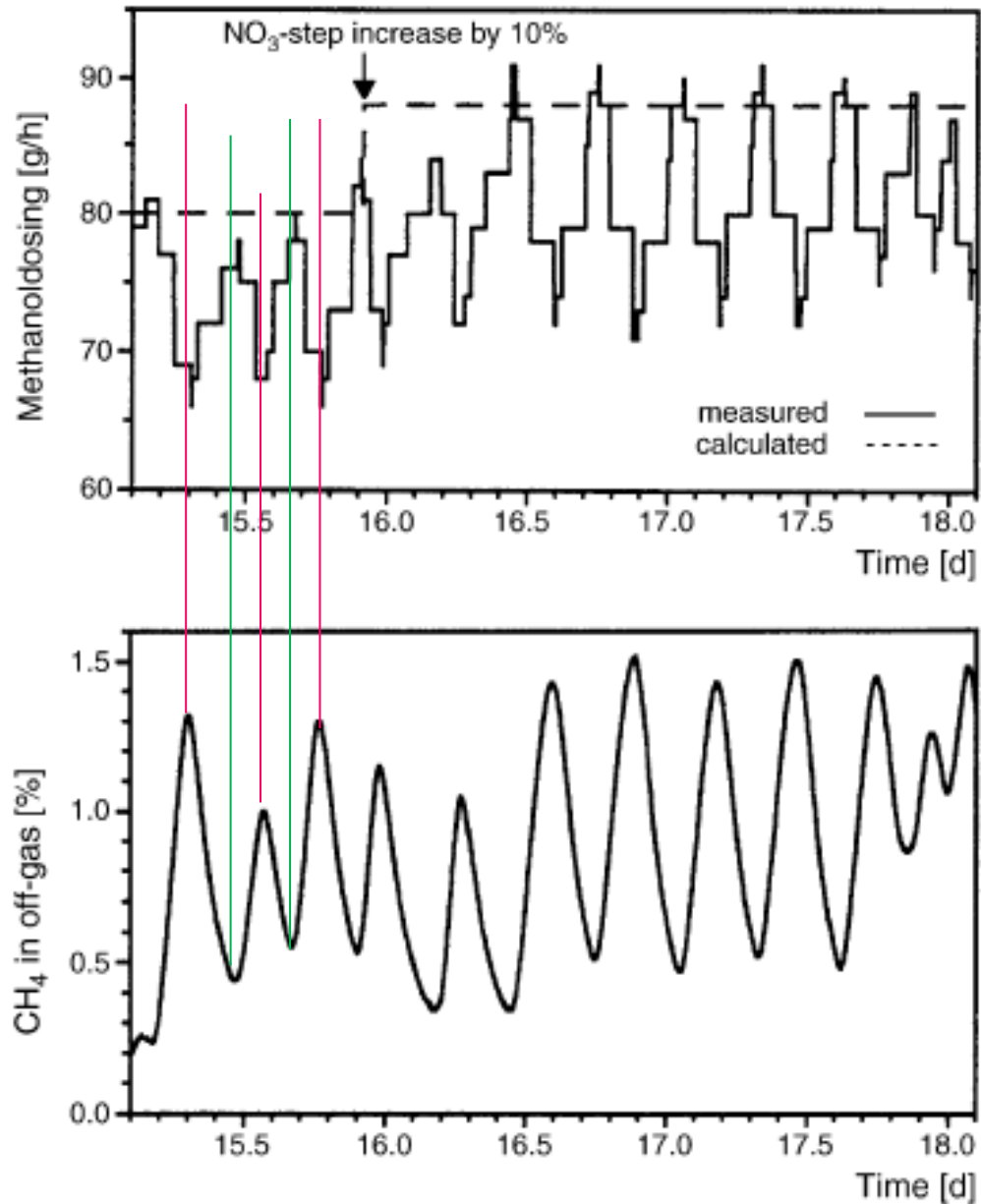
A. Aivasidis, P. Melidis, D. Georgiou, Biochemical Engineering Journal 25 (2005) 179–186

Αρχή λειτουργίας βιοαισθητήρα

Σε μία αναερόβια απονιτροποιητική μονάδα

- Στηρίζεται στην **on-line μέτρηση** του **μεθανίου** στα απαέρια της μικροβιακής διεργασίας.
- Υπό ανοξικές συνθήκες και μερική απομάκρυνση NO_x, τα απονιτροποιητικά βακτήρια ανταγωνίζονται τα μεθανιογόνα για το οργανικό υπόστρωμα.
- Η ανίχνευση **μεθανίου** σε υψηλές συγκεντρώσεις σημαίνει ότι η **απονιτροποίηση** έχει ολοκληρωθεί και οι μεθανιογόνοι καταναλώνουν πλέον το οργανικό.

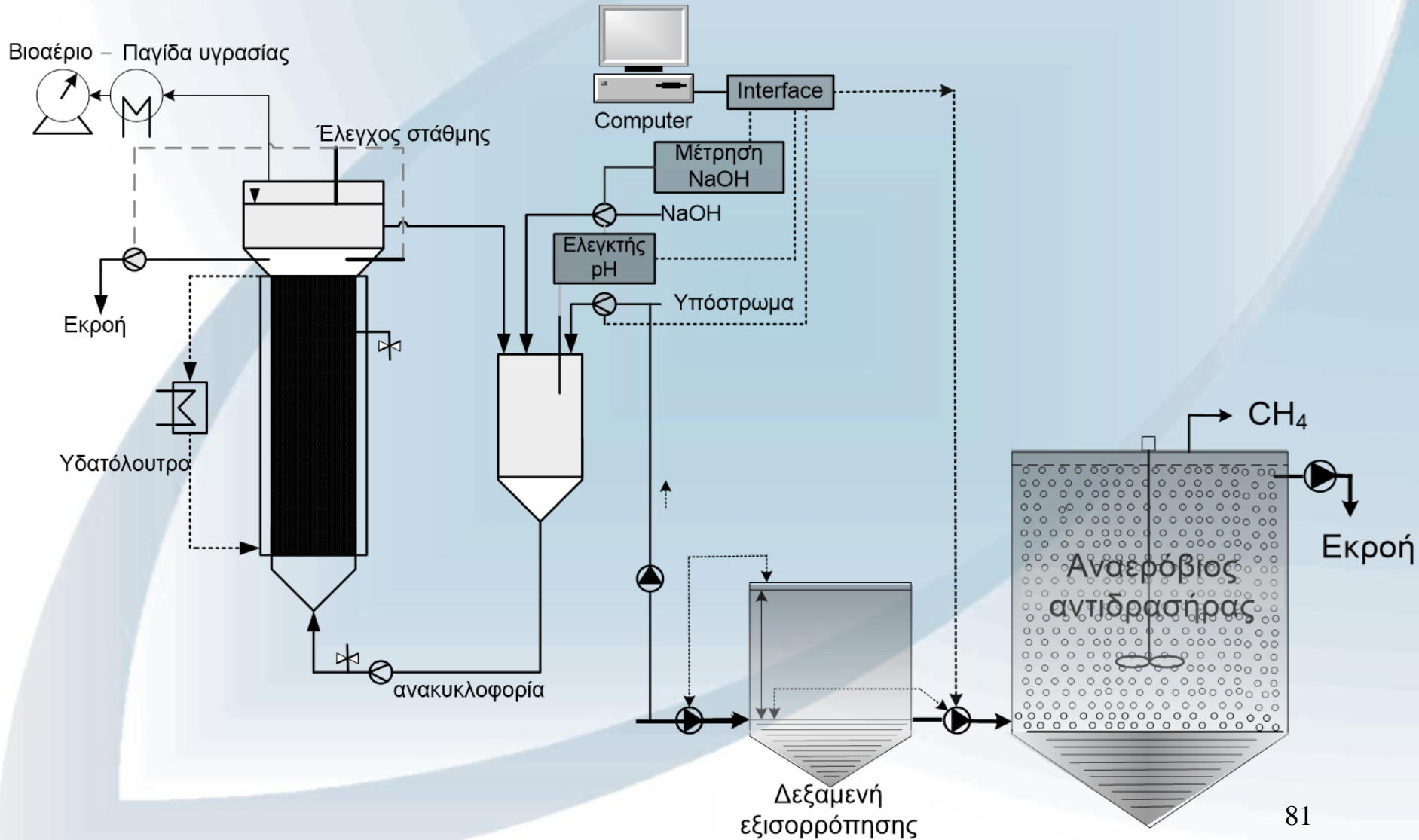
Αποτελέσματα



Αποτελέσματα

- Δυνατός ο έλεγχος της εύρυθμης λειτουργίας της απονιτροποίησης
- Συνεχής παραγωγή μεθανίου = μηδενική απονιτροποίηση
- Η προσθήκη οργανικού (εξωτερικού ηλεκτρονιακού δότη) μπορεί να βελτιστοποιηθεί για την αποφυγή συσσώρευσης νιτρώδους ή νιτρικού

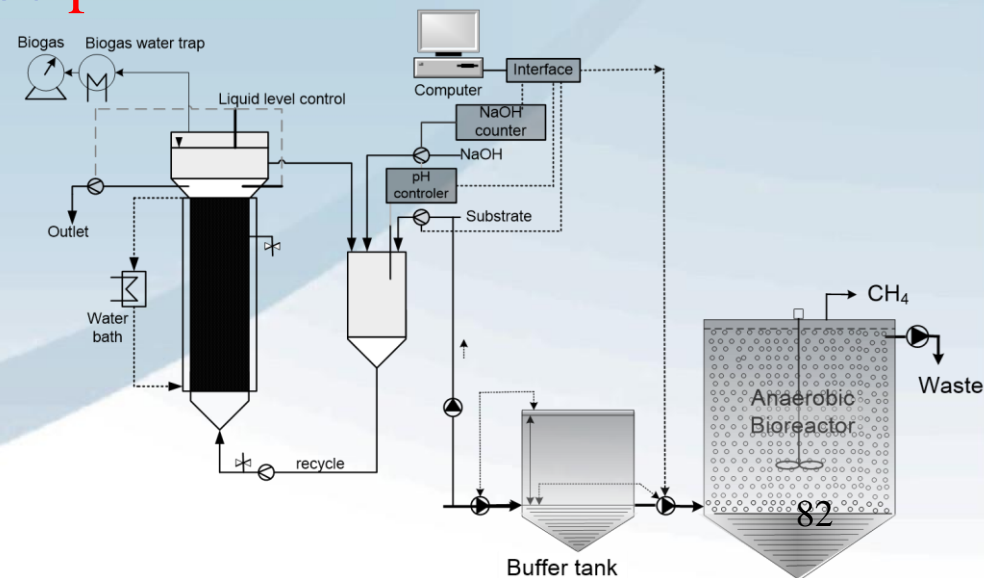
ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ βιοαισθητήρας



Αρχή λειτουργίας

Στηρίζεται στον **on-line προσδιορισμό** του

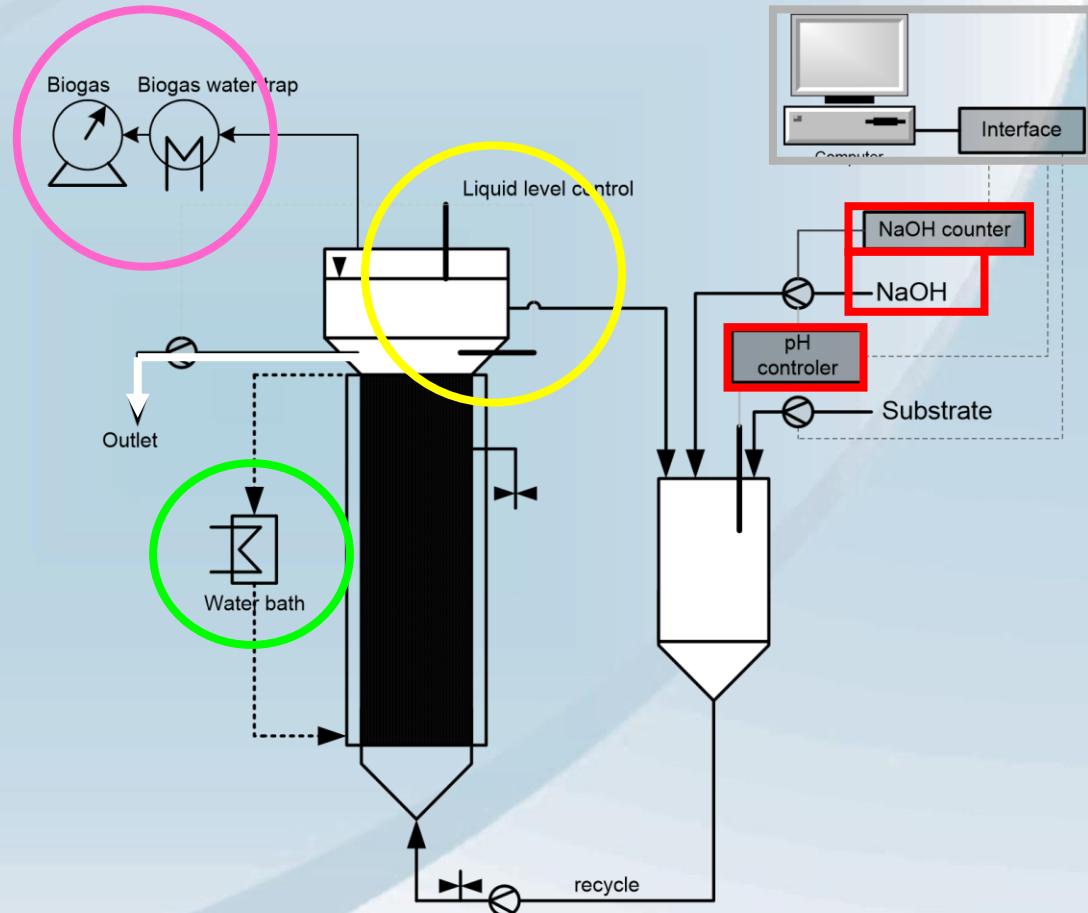
- **βιοαερίου** και των συστατικών του (**μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα**) ως προϊόν της μικροβιακής αναπνοής κατά την αποδόμηση οργανικών, και
- της κατανάλωσης του **αλκαλικού** που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο και τη διόρθωση του **pH**



ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ βιοαισθητήρας

Αποτελείται από:

- ✓ Θέρμανση στους 37°C
- ✓ Ελεγκτή pH στα 6.8 (με προσθήκη 4N NaOH)
- ✓ Υπολογισμός κατανάλωσης αλκαλικού
- ✓ Ελεγκτή στάθμης
- ✓ Μετρητή βιοαερίου

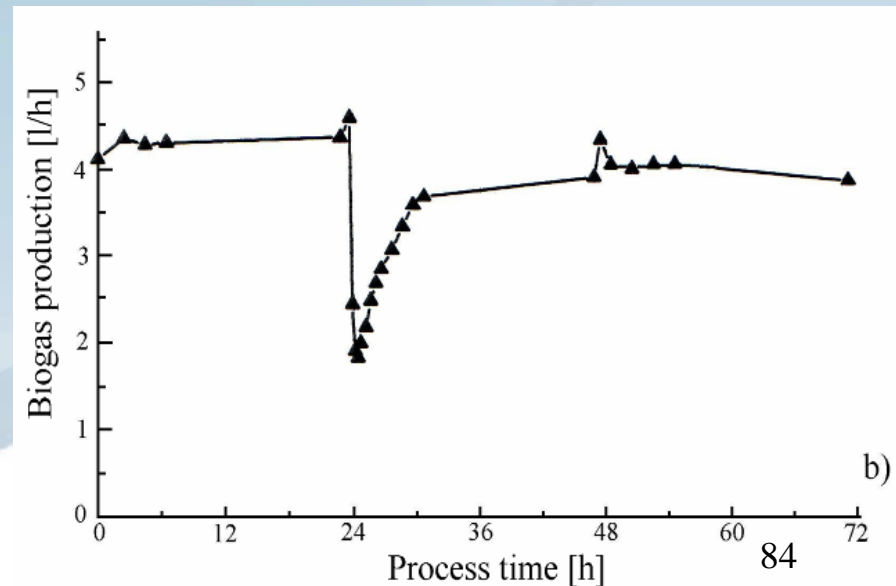
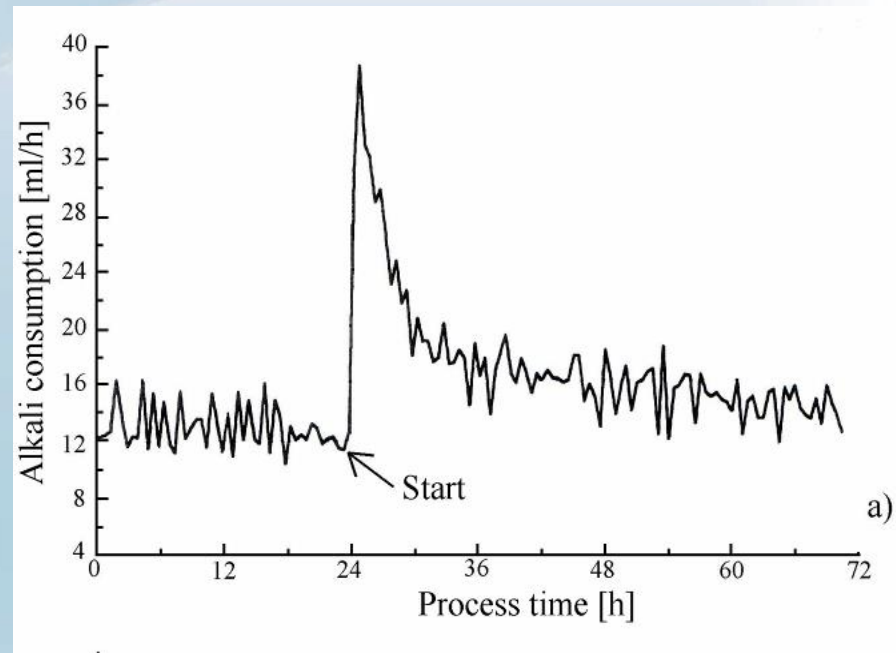


1. Η αναστολή της μικροβιακής αναπνοής είναι έκδηλη από:

- ✓ αύξηση της κατανάλωσης αλκαλικού, και
- ✓ μείωση της παραγωγής βιοαερίου

2. Μετά την παρεμπόδιση:

- ✓ οι μ/ο προσαρμόζονται στην τοξική επιβολή
- ✓ το (Σ) επιστρέφει σε ισορροπία
- ✓ η κατανάλωση αλκαλικού και η παραγωγή βιοαερίου επιστρέφει στα ίδια επίπεδα όπως πριν το τοξικό επεισόδιο



Προσθήκη δύο τοξικών ουσιών εξετάστηκαν

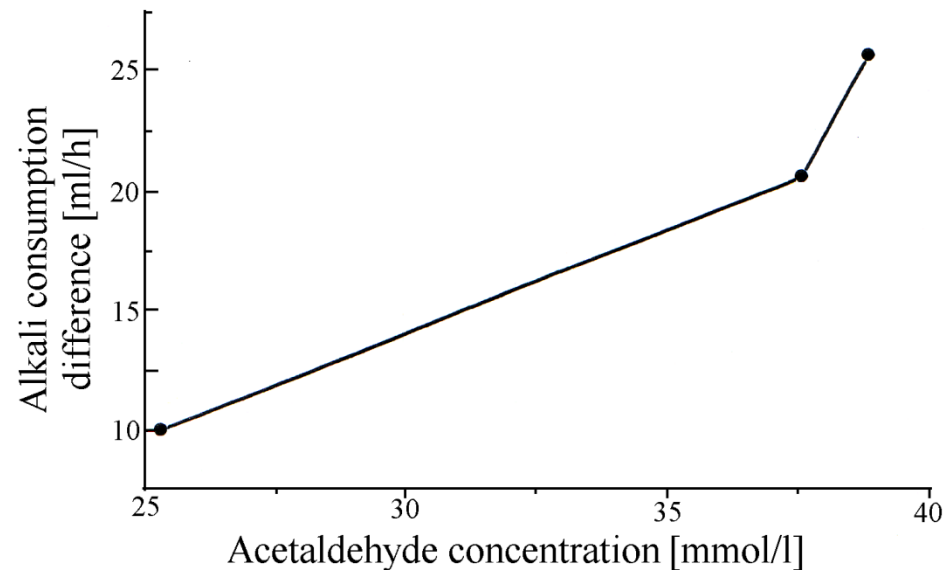
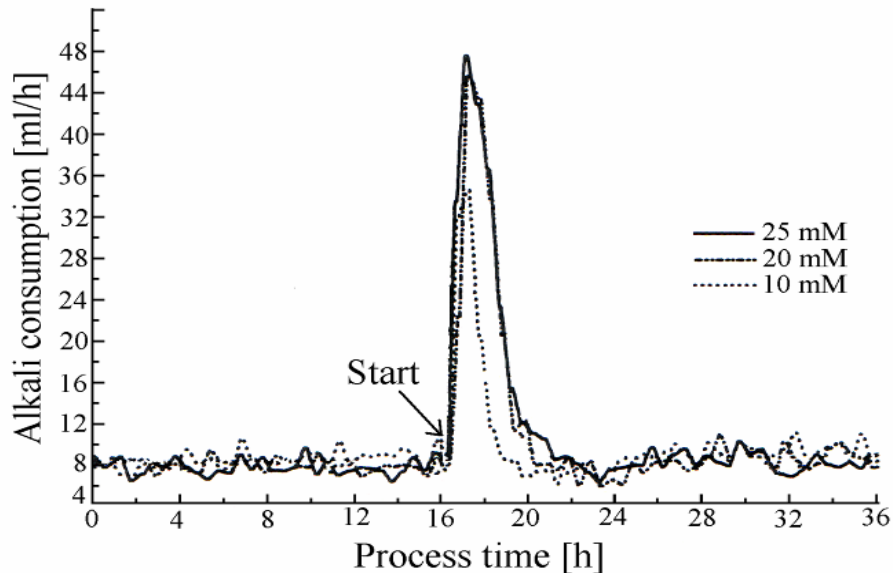
- Ακεταλδεΐδη [Acetaldehyde (10-20 mM)]
- Κροτόναλδεΐδη [Crotonaldehyde (3-7 mM)]

Ακεταλδεΐδη

χαμηλό σημείο βρασμού (20°C)



μικρή αναστολή (4h)



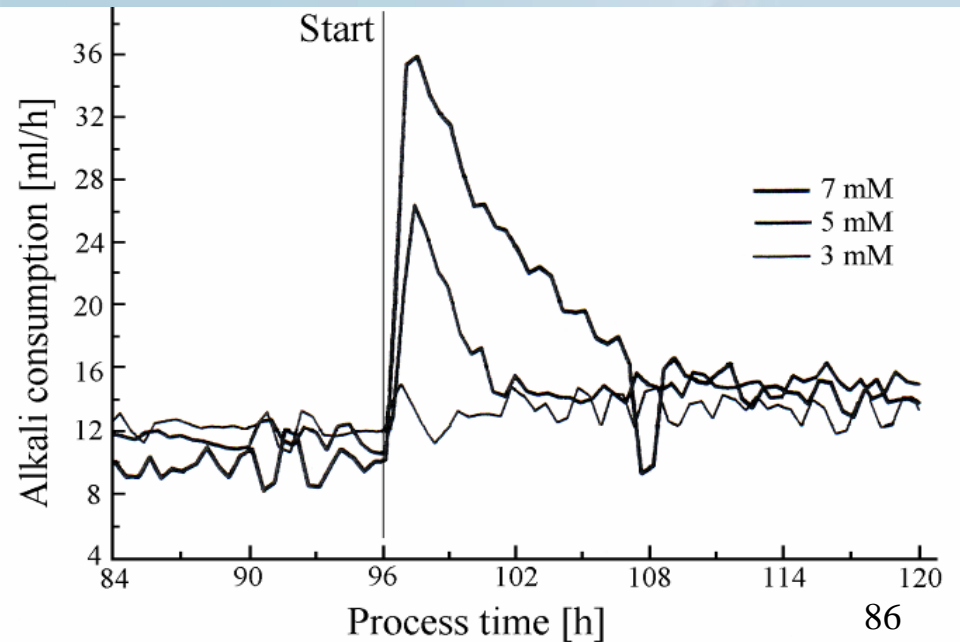
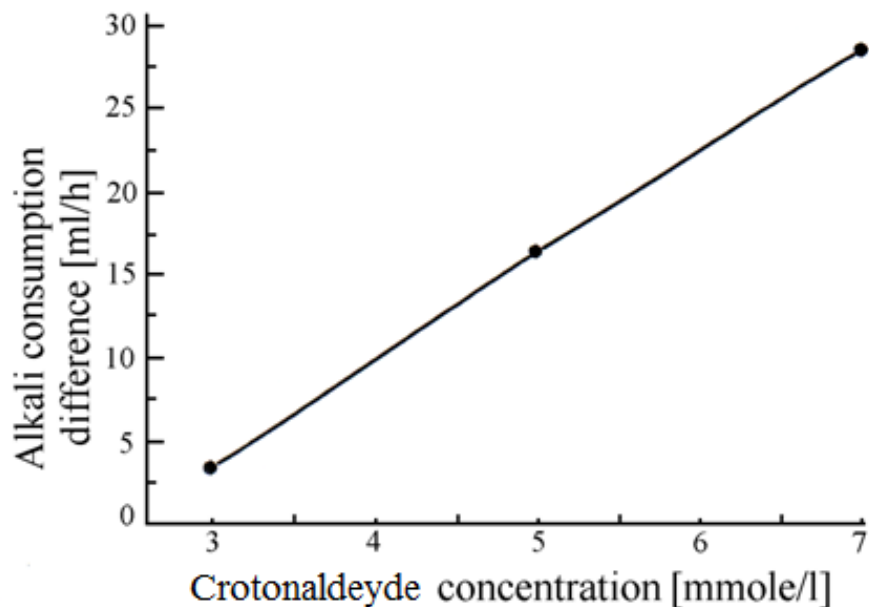
Προσθήκη δύο τοξικών ουσιών εξετάστηκαν

- Ακεταλδεΐδη [Acetaldehyde (10-20 mM)]
- Κροτόναλδεΐδη [Crotonaldehyde (3-7 mM)]

Κροτόναλδεΐδη

υψηλό σημείο βρασμού (100°C)

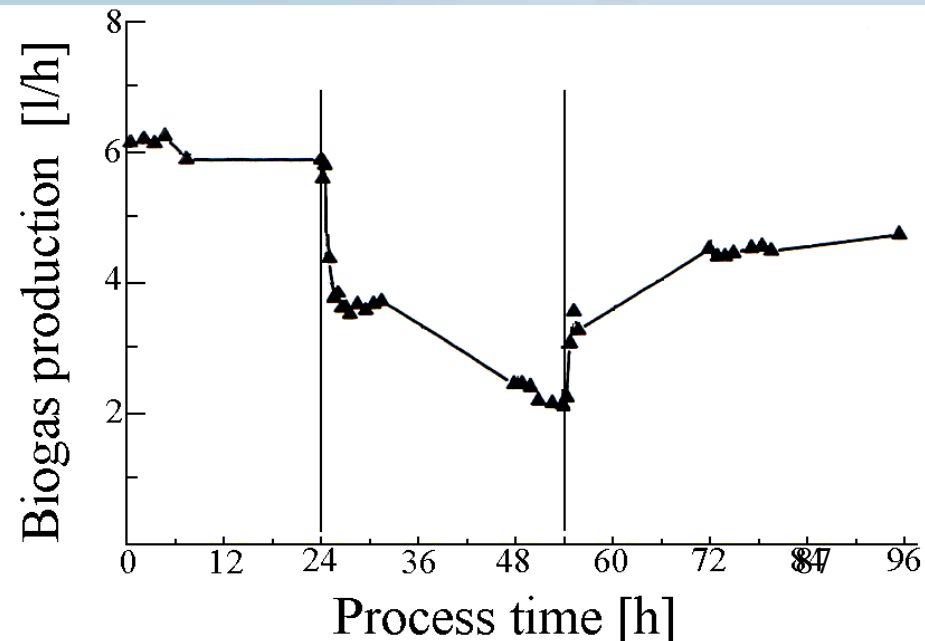
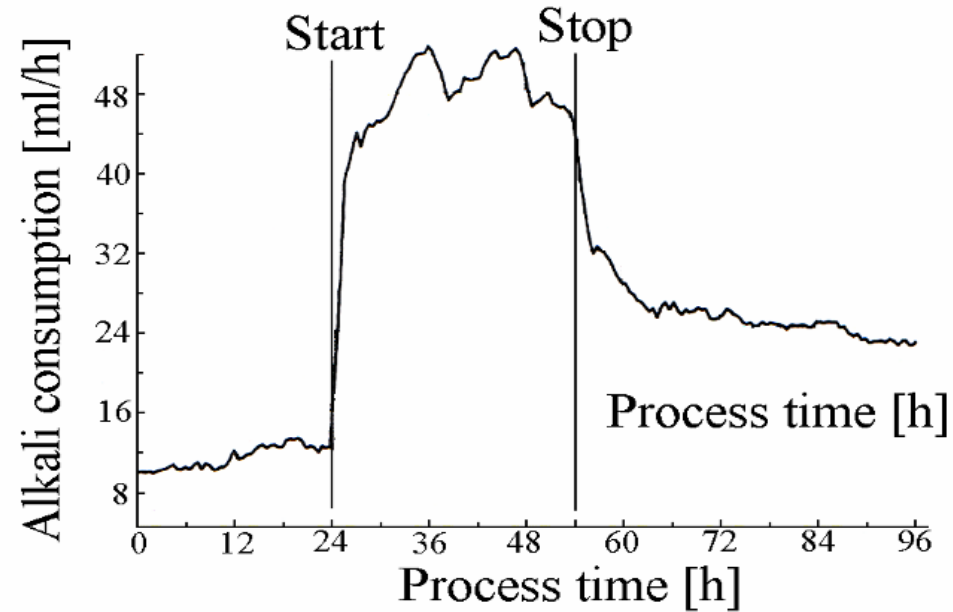
→ μεγάλη αναστολή (8h)



Συνεχής προσθήκη τοξικού

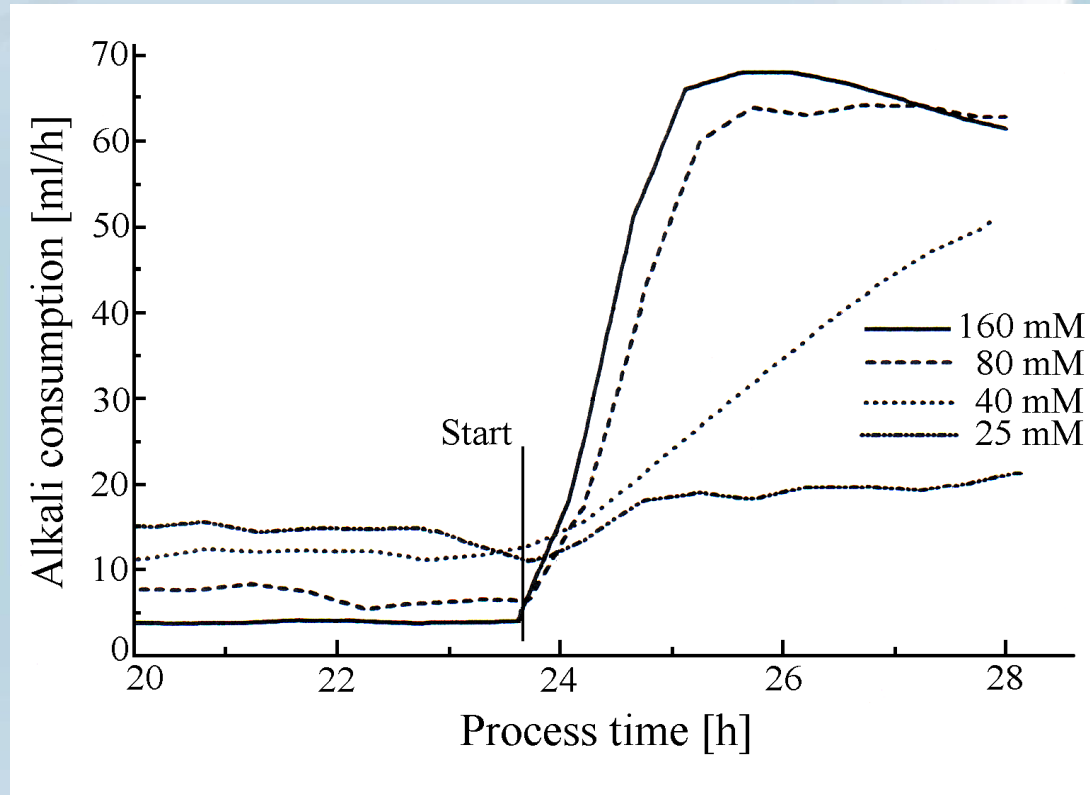
Ακεταλδεΐδη

- 25-40 mmole/l
- ✓ μικρή κατανάλωση αλκαλικού
- 50 mmole/l
- ✓ εντυπωσιακά υψηλή κατανάλωση αλκαλικού
- ✓ μείωση παραγωγής βιοαερίου



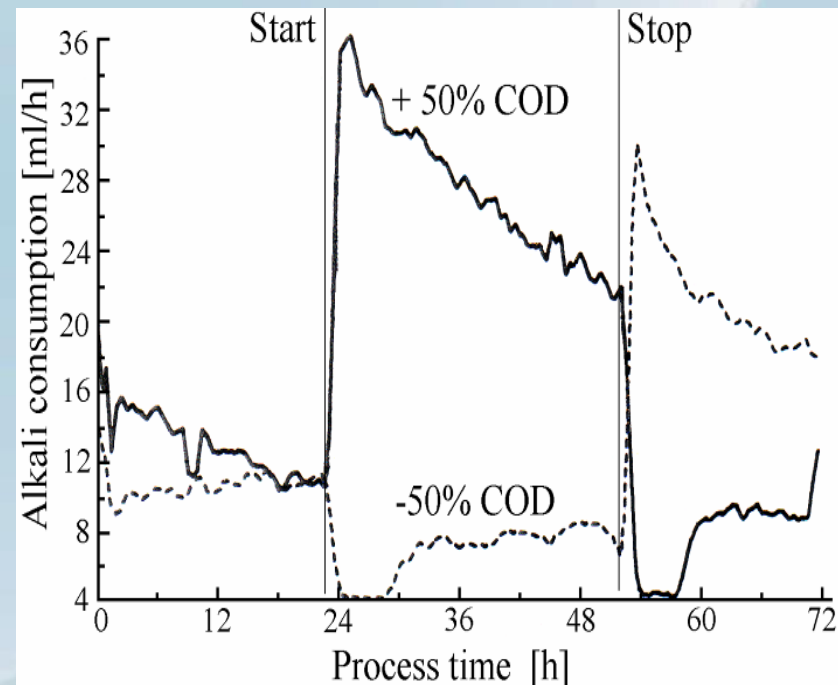
Συνεχής προσθήκη τοξικού

Κατανάλωση αλκάλειος κατά την συνεχή τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων κροτόναλδεύδης.



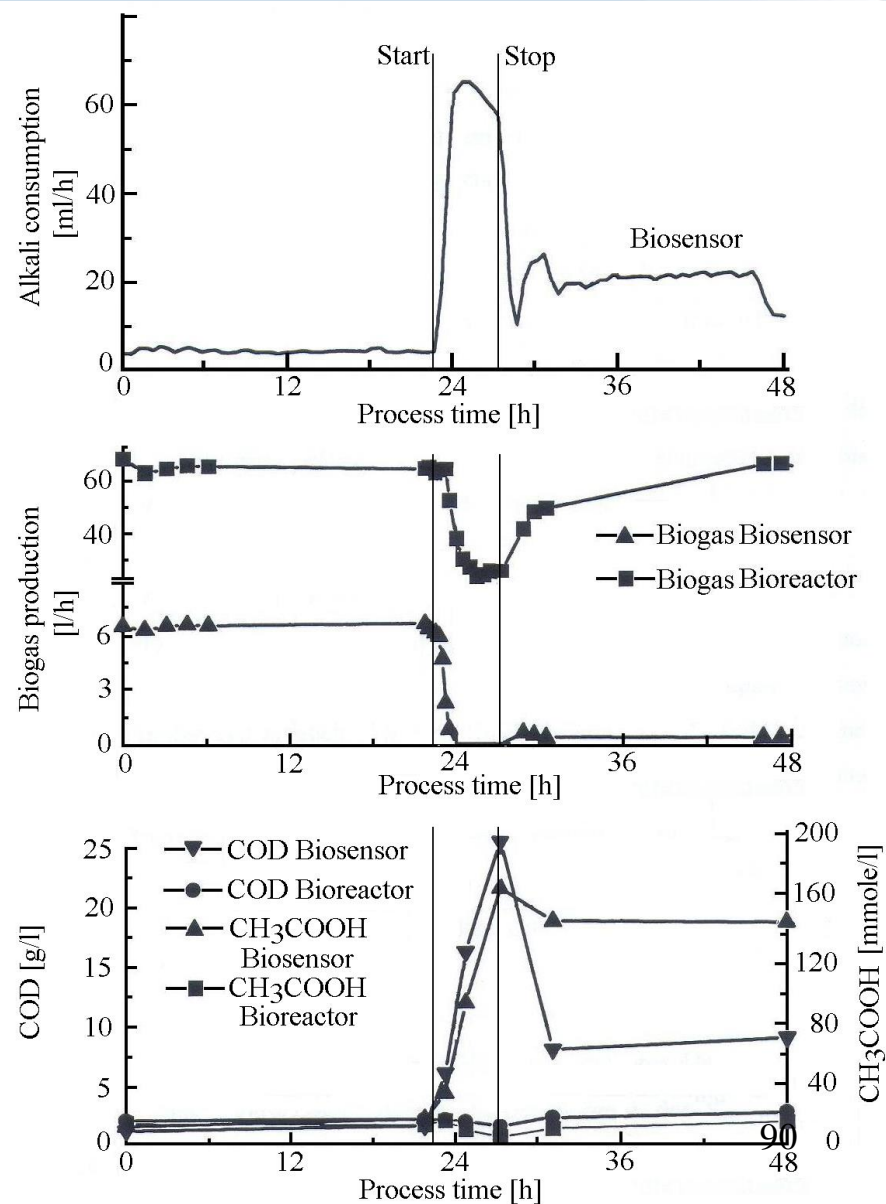
Επίδραση οργανικού φορτίου

1. 50% αύξηση της συγκ. COD (υπερφόρτιση) έχει ως αποτέλεσμα:
 - ✓ Αύξηση της παραγωγής βιοαερίου
 - ✓ Αύξηση της κατανάλωσης αλκαλικού
2. 50% μείωση της συγκ. COD (υποφόρτιση) έχει ως αποτέλεσμα:
 - ✓ Μείωση της παραγωγής βιοαερίου
 - ✓ Μείωση της κατανάλωσης αλκαλικού



Επίδραση οργανικού φορτίου

Σύγκριση των διάφορων παραμέτρων ελέγχου on-line παραγωγή βιοαερίου, Κατανάλωση αλκαλίου off-line μετρήσεις COD και HAc Πριν, κατά την διάρκεια και μετά την τοξική επιβολή



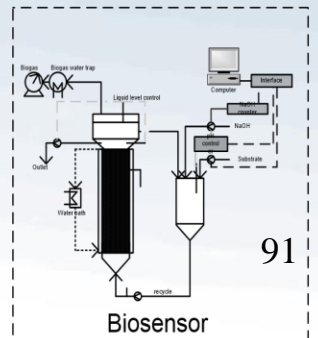
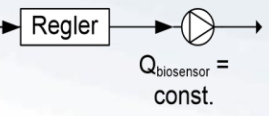
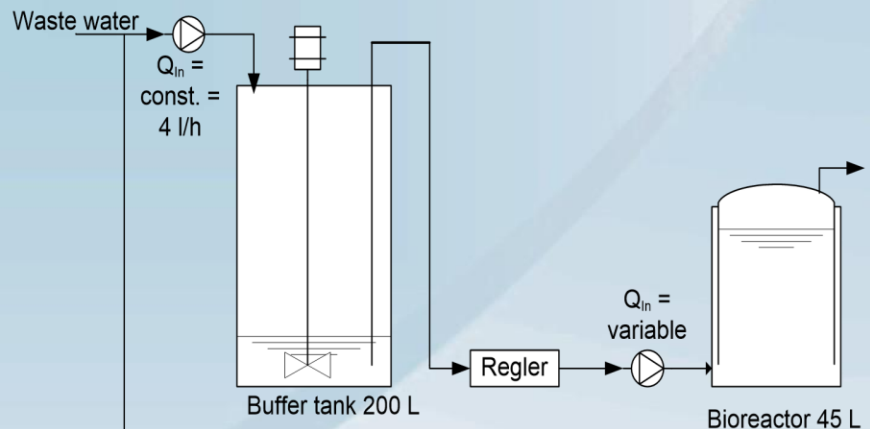
Ενσωμάτωση του αναερόβιου βιοαισθητήρα σε ΜΕΥΑ

- Η τροφοδοσία μπορεί άμεσα να διακοπεί από το (Σ) ελέγχου μετά την έγκαιρη διάγνωση της διαταραχής.
- Η τροφοδοσία του Υ.Α. αποθηκεύεται σε δεξαμενή εξισορρόπησης για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Κύριο πλεονέκτημα:

μικρός χρόνος

μεταξύ της ανίχνευσης πιθανής τοξικής επιβολής στην εισροή και της πραγματικής εισαγωγής του τοξικού στον αναερόβιο χωνευτή.



Συμπεράσματα

1. Αυτός ο αναερόβιος βιοαισθητήρας είναι ένα διαγνωστικό εργαλείο για τη συνεχή παρακολούθηση της τοξικότητας και της υπερ-/υπο-φόρτισης του εισερχόμενου Υ.Α. στον αναερόβιο χωνευτή.
2. Έχει μικρό χρόνο απόκρισης (περίπου 1h) σε επεισόδιο τοξικής επιβολής.
3. Προσφέρει αρκετό χρόνο για τη λήψη μέτρων στη διαχείριση της ΜΕΥΑ.
4. Τοξικότητα αναγνωρίζεται από την αύξηση της κατανάλωσης αλκαλικού και μείωση της παραγωγής βιοαερίου.
5. Υπερ- ή Υπο-φόρτιση σε COD αναγνωρίζεται από την αύξηση ή μείωση της παραγωγής βιοαερίου και την κατανάλωση αλκαλικού.

5. Σε στιγμιαία προσθήκη τοξικού,

- Η κατανάλωση αλκαλικού αυξήθηκε σχεδόν γραμμικά σε σχέση με το προστιθέμενο τοξικό,
- Η κλίση στο διάγραμμα αυξάνει ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης του τοξικού.

6. Σε συνεχή προσθήκη τοξικού,

- οι μ/ο έχουν μεγαλύτερη προσαρμοστική δυνατότητα ευκολότερα σε σχέση με τη στιγμιαία προσθήκη.
- οι μ/ο επηρεάζονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις τοξικού και ο βιοαισθητήρας μπορεί να τις εντοπίσει.

7. Ενσωμάτωση του αναερόβιου βιοαισθητήρα σε λειτουργούσα ΜΕΥΑ:
 - η τοξική επιβολή ανιχνεύτηκε σε 1 ώρα και
 - η τροφοδοσία της ΜΕΥΑ σταδιακά μειώθηκε.

8. Ο βιοαισθητήρας αυτός μπορεί να εφαρμοστεί σε οξεοποιημένο Υ.Α. υψηλού οργανικού φορτίου ή μετά το στάδιο της υδρόλυσης κατά την αναερόβια χώνευση.

Μελλοντική προοπτική

Προώθηση του βιοαισθητήρα σε εμπορική κλίμακα

Εφικτή, γιατί ο βιοαισθητήρας:

- Παρέχει πλεονεκτήματα ευαισθησίας, ακρίβειας, εύρους εφαρμογής, μη ρυπαίνοντος χαρακτήρα και αξιοπιστίας
- Έχει πολύ χαμηλό λειτουργικό κόστος
- Το κόστος κατασκευής εκτιμάται σε 12-15.000Ευρώ
- Παρέχει δυνατότητα συνεχούς ελέγχου και έγκαιρης παρέμβασης, που δικαιολογούν το συνολικό κόστος