



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ**

**ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΩΝ  
ΑΠΟ ΤΗ ΓΡΑΜΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ**

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΡΩΝ»**

Νικηφοράκη Ζωζώ

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Μαμάης

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μαμάη Δανιήλ, ο οποίος υπήρξε και ο επιβλέπων καθηγητής της παρούσας εργασίας, για το γνήσιο ενδιαφέρον του, την υπομονή του, την κατανόηση και τη στήριξη του κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας δεδομένων των μη ιδανικών συνθηκών που συχνά επικρατούσαν και κυρίως για την εμπιστοσύνη του. Είναι τιμή μου να έχω συνεργαστεί με τέτοιους ανθρώπους.

Τιμή μου είναι επίσης η συμμετοχή του Καθηγητή κ. Ανδρεαδάκη Ανδρέα στην εξεταστική επιτροπή, τον οποίο θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά καθώς υπήρξε μία ιδιαίτερη μορφή στα δύο χρόνια του μεταπτυχιακού αυτού προγράμματος που μοιράστηκε μαζί μας γνώση, εμπειρία και πολλές ώρες από την καθημερινότητά του. Ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μπαλτά Ευάγγελο για την παρουσία του στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος όχι μόνο θα ήθελα, αλλά οφείλω να ευχαριστήσω τους δικούς μου ανθρώπους και κυρίως τους πολύτιμους γονείς μου και τον αδερφό μου για την καθοδήγησή τους, τη στήριξή τους και την αγάπη τους όλα αυτά τα χρόνια.

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	- 4 -
ABSTRACT .....	- 5 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	- 6 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΥΤΟΤΟΤΡΟΦΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΖΩΤΟΥ .....	- 13 -
2.1 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ (ΑΝΑΜΜΟΧ).....	- 13 -
2.1.1 ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ.....	- 16 -
2.1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΑΝΑΜΜΟΧ- 19 -	
2.1.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ .....	- 30 -
2.1.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ .....	- 31 -
2.1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ .....	- 32 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ / ΑΠΟΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΣΩ ΝΙΤΡΩΔΩΝ ΠΟΥ ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΩΣ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗ / ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗ (NITRITATION / DENITRITATION).....	- 35 -
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	- 35 -
3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ/ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	- 36 -
3.3 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ/ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ SHARON (SINGLE REACTOR HIGH ACTIVITY AMMONIA REMOVAL OVER NITRITE).....	- 41 -
3.3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ SHARON® .....	- 44 -
3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ / ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ (SBR) .....	- 47 -
3.4.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΚΑΙ ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ SBR .....	- 49 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΣΤΡΟΥΒΙΤΗ.....	- 59 -
4.1 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΤΡΟΥΒΙΤΗ .....	- 59 -

4.2 ΕΦΑΡΜΟΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ PEARL <sup>®</sup> PROCESS.....	- 63 -
4.3 ΕΦΑΡΜΟΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ PHOSNIX.....	- 70 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΩΝ.....	- 75 -
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	- 80 -

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται εντατική έρευνα και προσπάθεια για την επεξεργασία των λυμάτων πριν τη διάθεση τους στους υδάτινους αποδέκτες όπως οι λίμνες, τα ποτάμια, οι θάλασσες και γενικώς στην επιφάνεια της γης με απώτερο σκοπό την προστασία τους που καθίσταται πλέον επιτακτική ανάγκη.

Τα στραγγίδια που παράγονται κατά την αφυδάτωση της χωνεμένης ιλύος χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και σημαντική συγκέντρωση φωσφορικών, ενώ κατά κανόνα το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο είναι σχετικά χαμηλό.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παρουσίαση και η βιβλιογραφική ανασκόπηση Συστημάτων Επεξεργασίας Στραγγιδίων που προέρχονται από τη Γραμμή Επεξεργασίας της Ιλύος. Ο βασικός στόχος στην επεξεργασία των στραγγιδίων είναι η απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου. Αυτό μπορεί να συνδυαστεί με την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου ή/και την ανάκτηση φωσφόρου και αζώτου ως στρουβίτη. Οι βιοχημικές διεργασίες που θα αναλυθούν στα πλαίσια της μελέτης αυτής και στοχεύουν στην απομάκρυνση αζώτου από τα στραγγίδια είναι οι εξής:

- Αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου (μέσω βακτηρίων)
- Νιτροποίηση/απονιτροποίηση μέσω νιτροδών που αναφέρεται ως νιτροδοποίηση/απονιτροδοποίηση (nitritation/denitritation)
- Ανάκτηση θρεπτικών μέσω κατακρήμνισης στρουβίτη

Για κάθε μία από τις ανωτέρω διεργασίες μελετώνται οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για την εφαρμογή τους, οι παράμετροι λειτουργίας αυτών καθώς και η αποτελεσματικότητά τους τόσο σε βιομηχανική κλίμακα όσο και σε πειραματικό-πilotικό στάδιο.

Τέλος παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν και πραγματοποιείται μία συγκριτική αξιολόγηση για την εφαρμογή των τριών αυτών βιοχημικών διεργασιών και αναλύεται υπό ποιες συνθήκες και για ποιο σκοπό είναι προτιμότερο να εφαρμοστεί κάθε μία από αυτές.

## **ABSTRACT**

During the last decades intensive research and effort is made to improve wastewater treatment before its disposal in water bodies such as lakes, rivers, seas and on the surface of land with a view to their protection which has become imperative.

Sludge liquors produced during the dehydration of the digested sludge are characterized by high concentration of ammonium nitrogen and significant concentrations of phosphate, while the biodegradable organic load is relatively low.

The purpose of the present master thesis is the presentation and literature review of Processing Systems of Sludge Liquors coming from Sludge Treatment Stream Line. The main objective in sludge liquors treatment is the removal of ammonium nitrogen. This process can be combined with the biological removal of phosphorus or phosphorus and nitrogen recovery as struvite. The biological processes discussed in the context of this study, aiming to remove nutrients and especially nitrogen from sludge liquors are:

- Autotrophic nitrogen removal (by bacteria)
- Nitrification/denitrification via nitrite referred as nitrification/denitrification
- Recovery of nutrients through precipitation of struvite

For each of these processes, technologies developed for their implementation are studied, as well as their operational parameters and their effectiveness both on an industrial scale and experimental-pilot scale.

Finally the conclusions obtained are presented and a comparative assessment is performed of these three biochemical processes. It is analyzed also under what conditions and for what purpose it is preferable to implement each of them.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η παραγωγή λυμάτων σε μεγάλη κλίμακα είναι αναπόφευκτη συνέπεια των σύγχρονων κοινωνιών και της συνεχούς ανάπτυξής τους. Η αναγνωρισμένη επικινδυνότητα των λυμάτων αναφορικά με τον πληθυσμό και το περιβάλλον καθιστά απαραίτητη την επεξεργασία τους πριν τη διάθεση τους στους υδάτινους αποδέκτες όπως οι λίμνες, τα ποτάμια, οι θάλασσες και γενικώς στην επιφάνεια της γης.

Μια άμεση συνέπεια της επεξεργασίας των αστικών, αγροτικών και βιομηχανικών λυμάτων είναι η απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων φωσφόρου και αζώτου. Αυτά τα θρεπτικά συστατικά ευθύνονται άμεσα για το φαινόμενο του ευτροφισμού (υπερβολική ανάπτυξη αλγών στους υδάτινους όγκους) στα ποτάμια, στις λίμνες και στις θάλασσες παγκοσμίως. Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν πως η διάθεση των λυμάτων αποτελεί μόνιμη απειλή για τη μείωση των αποθεμάτων του φρέσκου νερού σε παγκόσμια κλίμακα αλλά και της εξάντλησης των αποθεμάτων του φωσφόρου.

Ο ευτροφισμός των υδάτινων όγκων αποτελεί ένα μεγάλο, παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η κύρια αιτία της εμφάνιση του φαινομένου αυτού είναι η διάθεση των θρεπτικών στοιχείων του αζώτου και του φωσφόρου απ' ευθείας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ή έμμεσα από τις απορροές των αγροτικών περιοχών και τα στραγγίσματα της ιλύος που εναποτίθενται στους ΧΥΤΑ.

Η απομάκρυνση συστατικών που περιέχουν άζωτο και φώσφορο αποτελεί βασικό στοιχείο της Οδηγίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την επεξεργασία των αστικών αποβλήτων (UWWTD) 97/271/EC (21 May 1991) στοχεύοντας κυρίως στη μείωση και στην αποτροπή δημιουργίας ευτροφισμού στις ευαίσθητες και τις παράκτιες περιοχές. Οι εκάστοτε απαιτήσεις για την απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου βασίζονται στο μέγεθος του πληθυσμού και στην ελάχιστη απαιτούμενη μείωση τους. Άμεση συνέπεια της επιβολής πιο αυστηρών κριτηρίων σε σχέση με την απομάκρυνση των θρεπτικών ήταν η ανάπτυξη μεθόδων επεξεργασίας που σχετίζονται με την αφαίρεση των ενώσεων που περιέχουν άζωτο και φώσφορο.

Το άζωτο είναι ένα άφθονο στοιχείο στη διατροφή του ανθρώπου, που αυτό σημαίνει ότι ο άνθρωπος κατέχει μια κεντρική θέση στον κύκλο του αζώτου. Η προσφορά πρωτεϊνούχων τροφίμων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ανθρωπογενή ατμοσφαιρική δέσμευση αζώτου από τη διεργασία Haber-Bosch. Το δυναμικό των οικιακών λυμάτων που μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση των ποσών του ατμοσφαιρικού αζώτου που πρέπει να μετατραπεί για λίπασμα είναι σημαντικό. Έρευνα έδειξε πως περίπου το 30% των αζωτούχων λιπασμάτων καταλήγει στα οικιακά λύματα. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η αξιοποίηση του αζώτου που υπάρχει στα λύματα είναι σε θέση να καλύψει περίπου το 30% της σημερινής γεωργικής ζήτησης σε άζωτο.

Το άζωτο στα υγρά απόβλητα απαντάται σε τέσσερις μορφές: ως οργανικό άζωτο, ως αμμωνία και ως νιτρώδη και νιτρικά. Οι δύο πρώτες μορφές είναι οι κυριότερες. Το 40% του συνολικού αζώτου στα υγρά απόβλητα είναι οργανικό και το 60% είναι με τη μορφή της αμμωνίας. Στο

συνηθισμένο pH των υγρών αποβλήτων (6-7) η αμμωνία βρίσκεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στη μορφή του αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ).

Όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω, η απομάκρυνση του αζώτου κατά την επεξεργασία των αποβλήτων επιβάλλεται με σκοπό κυρίως την αποφυγή του φαινομένου του ευτροφισμού στους φυσικούς αποδέκτες. Πιο συγκεκριμένα, αυξημένες συγκεντρώσεις αζώτου είναι δυνατό να προκαλέσουν την ανεξέλεγκτη ανάπτυξη φυκών και υδρόβιων φυτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα με το θάνατο των φυτών αυτών, οι οργανικές ουσίες που περιέχουν, δεσμεύουν το διαλυμένο οξυγόνο κατά την βιολογική τους αποδόμηση. Με αυτό τον τρόπο προκαλείται θάνατος στα ψάρια και σε όλους τους ζωικούς οργανισμούς οι οποίοι διαβιούν στους αποδέκτες.

Επίσης, η ύπαρξη νιτρικών στο πόσιμο νερό αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Τα νιτρικά αντιδρούν με άλλες ενώσεις και σχηματίζουν καρκινογόνες ουσίες ή ενώσεις που προκαλούν μεταλλάξεις στα ανθρώπινα κύτταρα. Ακόμη, τα νιτρικά ανάγονται σε νιτρώδη στο στομάχι των βρεφών και σχηματίζουν στο αίμα την μεθαιμοσφαιρίνη προκαλώντας έτσι τη νόσο μεθαιμοσφαιρινεμία. Τέλος τα νιτρώδη είναι πάρα πολύ τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό σε οποιαδήποτε ηλικία γιατί προκαλούν μεταλλάξεις στα ανθρώπινα κύτταρα και σχετίζονται με την ανάπτυξη πολλών μορφών καρκίνου (Κρομμυδάς, 2005).

Εκτός από το άζωτο, ο φώσφορος είναι επίσης παρών σε σημαντικά επίπεδα εντός των λυμάτων. Γνωρίζουμε πως ο φώσφορος προέρχεται από τα φωσφορικά άλατα, τα οποία αποτελούν έναν περιορισμένο πόρο όσον αφορά την ποσότητα και την ποιότητα. Τα αποθέματα των ορυκτών φωσφορικών αλάτων τα οποία έχουν απομείνει στον πλανήτη επαρκούν για άλλα 100 χρόνια με την προϋπόθεση ότι θα γίνεται αποτελεσματικότερη χρήση αυτών των πόρων για τις επόμενες δεκαετίες. Συνεπώς για να υπάρξει μια βιώσιμη λύση για τις βιομηχανίες φωσφορικών αλάτων αλλά και για την ίδια τη γεωργία είναι απαραίτητο ο φώσφορος να ανακυκλώνεται.

Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί πως η εξόρυξη του φωσφόρου παρουσιάζει σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα καθότι η εξόρυξη και παραγωγή 1kg φωσφορικού λιπάσματος έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή 2 kg γύψου, προϊόν το οποίο είναι μολυσμένο με βαρέα μέταλλα και ραδιενεργά στοιχεία και συχνά δεν απομακρύνεται με φιλικές ως προς το περιβάλλον διεργασίες

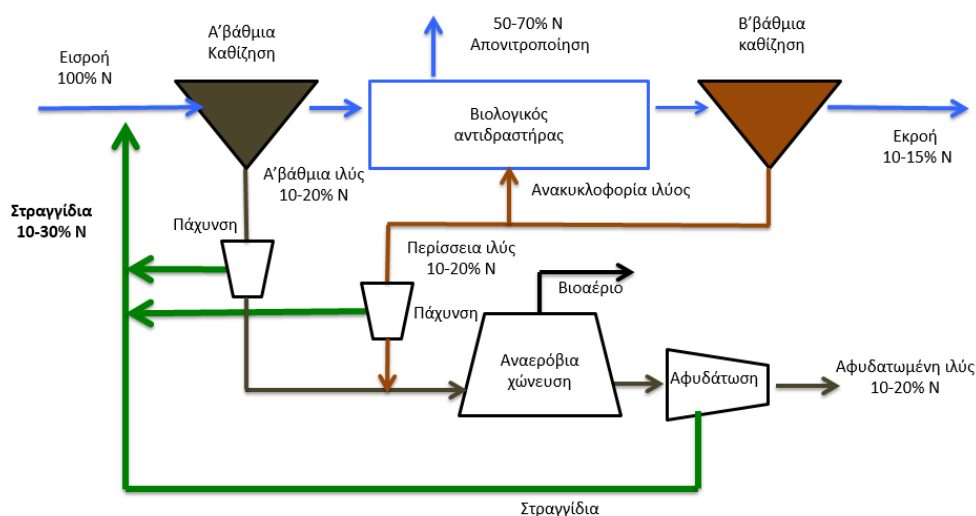
Πηγή ρύπανσης λόγω φωσφόρου αποτελεί η γεωργία (λόγω των φωσφορικών λιπασμάτων), οι αποχετεύσεις λυμάτων αλλά και η βιομηχανία γενικότερα. Ένα ιδιαίτερα σημαντικό ποσοστό φωσφόρου καταλήγει στα οικιακά λύματα αν αναλογιστούμε ότι παράγονται 2kg ανά άτομο ανά ημέρα. Έτσι για την αποφυγή της ρύπανσης των νερών λόγω του φωσφόρου ένα πρώτο βήμα είναι να απομακρυνθεί ο φώσφορος από τα οικιακά λύματα έτσι ώστε να προστατευτεί το υδάτινο περιβάλλον στο οποίο εναποτίθενται τα επεξεργασμένα οικιακά λύματα. Επίσης εφαρμόζοντας προγράμματα και τεχνικές επαναχρησιμοποίησης του φωσφόρου μπορεί να μειωθεί η ανάγκη για εμπορικά φωσφορικά λιπάσματα. Παρ' όλα αυτά όμως, λόγω του ότι τα λύματα αποτελούν ένα μείγμα πολλών ετερογενών συστατικών εμφανίζονται σημαντικές δυσκολίες στην ανάκτηση του φωσφόρου μέσα από αυτά.



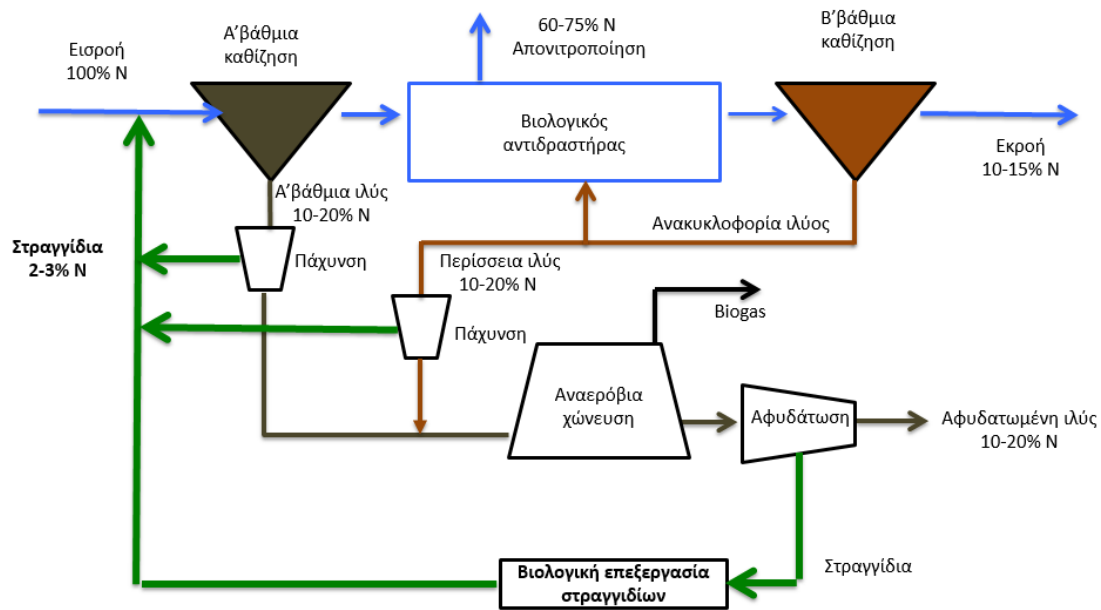
Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη μεθόδων επεξεργασίας των στραγγιδίων. Τα στραγγίδια σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) παράγονται κυρίως κατά τις διεργασίες της πάχυνσης και της αφυδάτωσης της παραγόμενης πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος.

Τα στραγγίδια που παράγονται κατά την αφυδάτωση της χωνεμένης ιλύος χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και σημαντική συγκέντρωση φωσφορικών, ενώ κατά κανόνα το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο είναι σχετικά χαμηλό. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η λύση των πρωτεϊνών και των βακτηρίων κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης με αποτέλεσμα την παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων αμμωνίας καθώς και η απελευθέρωση του φωσφόρου κατά την αναερόβια χώνευση που πρωτίτερα είχε μετατραπεί σε βιομάζα φωσφοροβακτηρίων κατά τη διεργασία βιολογικής απομάκρυνσης το φωσφόρου.

Συνήθη πρακτική στις ΕΕΛ αποτελεί η ανακύκλωση των στραγγιδίων στην είσοδο της εγκατάστασης με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά το φορτίο του αζώτου που δέχεται η μονάδα. Παρότι τα στραγγίδια αποτελούν λιγότερο από 5% της ροής σε σύγκριση με το εισερχόμενο ρεύμα των λυμάτων, εντούτοις αυξάνουν κατά 10-30% το φορτίο του αμμωνιακού αζώτου και του φωσφόρου που πρέπει να επεξεργασθεί η βιολογική βαθμίδα σε σύγκριση με το εισερχόμενο φορτίο (Σχήμα 1.1). Συνήθως η ανακυκλοφορία των στραγγιδίων αυξάνει τη φόρτιση του ολικού αζώτου στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων κατά 15-20% (Gustavsson, 2010). Εκτός της αύξησης του φορτίου των θρεπτικών, η επανακυκλοφορία των στραγγιδίων στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων διαταράσσει (μειώνει) το λόγο COD/N/P του υγρού που εισέρχεται στη βιολογική βαθμίδα, καθιστώντας δυσκολότερη την αποτελεσματική βιολογική απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου, η οποία απαιτεί βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη. Η χωριστή επεξεργασία των στραγγιδίων για την απομάκρυνση/ανάκτηση του αζώτου και του φωσφόρου ελαχιστοποιεί το φορτίο των θρεπτικών που ανακυκλοφορείται στην είσοδο της γραμμής των λυμάτων στο 2-3% (Σχήμα 1.2) (EYT, 2015).



Σχήμα 1.1: Ισοζύγιο αζώτου σε μια τυπική ΕΕΛ όπου τα στραγγίδια ανακυκλοφορούνται στη γραμμή των λυμάτων



Σχήμα 1.2: Ισοζύγιο αζώτου σε μια ΕΕΛ όπου λαμβάνει χώρα ξεχωριστή επεξεργασία των στραγγιδίων

Ο βασικός στόχος στην επεξεργασία των στραγγιδίων είναι η απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου. Αυτό μπορεί να συνδυαστεί με την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και/ή την ανάκτηση φωσφόρου και αζώτου ως στρουβίτη. Οι βιοχημικές διεργασίες που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση αζώτου από τα στραγγίδια είναι οι ακόλουθες:

- Συμβατική νιτροποίηση/απονιτροποίηση (nitrification/denitrification) (μέσω νιτρικών)
- Νιτροποίηση/απονιτροποίηση μέσω νιτωδών που αναφέρεται ως νιτροδοποίηση/απονιτροδοποίηση (nitritation/denitritation)
- Αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου (μέσω βακτηρίων)
- Ανάκτηση θρεπτικών μέσω κατακρήμνισης στρουβίτη

### Συμβατική νιτροποίηση/απονιτροποίηση (nitrification/denitrification) (μέσω νιτρικών)

Η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου πραγματοποιείται με τις διεργασίες της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης. Η νιτροποίηση γίνεται κάτω από αερόβιες συνθήκες με την συνδρομή αυτότροφων βακτηρίων, που σε πρώτη φάση μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρώδες άζωτο και στη συνέχεια ακολουθεί οξείδωση των νιτωδών προς νιτρικό άζωτο. Η απονιτροποίηση συνίσταται στην αναγωγή του νιτρικού αζώτου προς αέριο άζωτο, με τη βοήθεια προαιρετικά αερόβιων ετερότροφων μικροοργανισμών.

Η συμβατική νιτροποίηση απαιτεί σημαντικές ποσότητες οξυγόνου για τη νιτροποίηση (4.33 kgO<sub>2</sub> απαιτούνται για την απομάκρυνση 1 kg αμμωνίας, λαμβάνοντας υπόψη και την

ανάπτυξη της βιομάζας). Η απονιτροποίηση απαιτεί σημαντικές ποσότητες οργανικού άνθρακα: συγκεκριμένα απαιτούνται  $2.86/(1-Y_H)$  kg COD για κάθε kg αζώτου που απονιτροποιείται. Οι απαιτήσεις σε αέρα και οργανική ύλη αυξάνουν σημαντικά το κόστος επεξεργασίας των στραγγιδίων. Επιπλέον, η νιτροποίηση καταναλώνει 7.14 g CaCO<sub>3</sub> αλκαλικότητας για κάθε g αζώτου που νιτροποιείται, ενώ 3.57 g CaCO<sub>3</sub> αλκαλικότητας ανακτάται με την απονιτροποίηση. Λόγω του υψηλού φορτίου αμμωνιακού αζώτου, η αλκαλικότητα των στραγγιδίων συνήθως επαρκεί για τη νιτροποίηση του 50-60% του φορτίου του αμμωνιακού αζώτου που περιέχεται στα στραγγίδια (Fux and Siegrist, 2004). Το ολικό κόστος της επεξεργασίας των στραγγιδίων με συμβατική νιτροποίηση/απονιτροποίηση ανέρχεται σε 3.5-5.5 €/kgN<sub>απομακρύνεται</sub> και κρίνεται ως υψηλό για την επεξεργασία ενός ρεύματος υγρών αποβλήτων που έχει υψηλό φορτίο αζώτου (Malamis et al., 2015).

#### Νιτροποίηση/απονιτροποίηση μέσω νιτρωδών που αναφέρεται ως νιτρωδοποίηση/απονιτρωδοποίηση (nitritation/denitritation)

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον στη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου έχει στραφεί σε εναλλακτικές μεθόδους νιτροποίησης και απονιτροποίησης. Πιο συγκεκριμένα γίνονται έρευνες για αλλαγή του κλασσικού μονοπατιού νιτροποίησης και απονιτροποίησης, με αποφυγή της παραγωγής νιτρικού αζώτου. Η νιτροποίηση σταματά στο πρώτο στάδιο, όπου σχηματίζεται νιτρώδες άζωτο το οποίο αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν τόσο για την νιτροποίηση όσο και για την απονιτροποίηση. Πραγματοποιείται δηλαδή οξείδωση της αμμωνίας προς νιτρώδη και στη συνέχεια επιλέγεται ο πιο σύντομος δρόμος της απονιτροποίησης, κατευθείαν από τα νιτρώδη προς αέριο άζωτο. Όλη αυτή η προσπάθεια έχει σαν στόχο την μείωση του λειτουργικού κόστους της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων, αφού η νιτρωδοποίηση προσφέρει τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Κρομμυδάς, 2005):

- Μείωση του απαιτούμενου για νιτροποίηση οξυγόνου κατά 25% περίπου.
- Μείωση για απαίτηση εξωτερικής πηγής οργανικής ύλης (COD) κατά 40% περίπου.
- Ο ρυθμός απονιτροποίησης μέσω των νιτρωδών είναι 1.5-2 φορές μεγαλύτερος σε σχέση με τον ρυθμό απονιτροποίησης μέσω των νιτρικών.
- Χαμηλότερη παραγωγή βιομάζας και κατ' επέκταση λάσπης κατά 30-50%. (Κρομμυδάς, 2005)

#### Αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου (μέσω βακτηρίων)

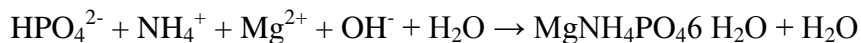
Η αυτοτροφική απομάκρυνση του αζώτου αποτελεί μια εναλλακτική, προχωρημένη μέθοδο για την επεξεργασία των στραγγιδίων χρησιμοποιώντας αποκλειστικά αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς. Η αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου επιτελείται σε δύο βασικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η μερική απονιτρωδοποίηση των στραγγιδίων όπου περίπου το 50% του αμμωνιακού αζώτου οξειδώνεται σε νιτρώδες άζωτο σε αερόβιες συνθήκες από

τους AOB (ammonium oxidizing bacteria). Έπειτα, απουσία οξυγόνου και παρουσία νιτρωδών και αμμωνίου, λαμβάνει χώρα η βιοχημική διεργασία της ανοξικής οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου (anoxic ammonium oxidation - anammox) σε αέριο άζωτο. Η διεργασία αυτή επιτελείται από ειδικούς αναερόβιους αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς γνωστούς ως anammox και εκτός της αμμωνίας παράγεται και μικρή ποσότητα νιτρικών. Δότης ηλεκτρονίων είναι η αμμωνία και δέκτης ηλεκτρονίων το νιτρώδες ιόν.

Η αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου έχει πολύ χαμηλές απαιτήσεις σε οξυγόνο οι οποίες είναι μέχρι 57% χαμηλότερες από αυτές της συμβατικής απονιτροποίησης. Καθώς όλα τα στάδια επιτελούνται από αυτοτροφικά βακτήρια δεν απαιτείται η προσθήκη οργανικού άνθρακα όπως συμβαίνει κατά την απονιτροποίηση και την απονιτρωδοποίηση. Επιπλέον, η αυτοτροφική απομάκρυνση του αζώτου μειώνει την παραγωγή ιλύος δραματικά, μέχρι και 80% σε σύγκριση με τη συμβατική νιτροποίηση/απονιτροποίηση

### Ανάκτηση θρεπτικών μέσω κατακρήμνισης στρουβίτη

Η κατακρήμνιση αποτελεί τη βασικότερη τεχνολογία ανάκτησης θρεπτικών. Κύριο προϊόν αυτής της τεχνολογίας είναι ο στρουβίτης. Το ορυκτό αυτό πήρε το όνομά του από τον όνομα του Ρώσου ορυκτολόγου του H.C.G. Struve, ο οποίος και τον ανακάλυψε γύρω στον 13<sup>ο</sup> αιώνα. Ο στρουβίτης  $MgNH_4PO_4$  αποτελείται από ιόντα  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^{-1}$  και  $PO_4^{-3}$  σε μοριακή αναλογία 1:1:1. Συχνά η σύνθεση του στρουβίτη αναφέρεται και ως MAP και σχηματίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Η κατακρήμνιση του στρουβίτη επιτυγχάνεται από υπέρκορα διαλύματα στα οποία ο επιθυμητός υπερκορεσμός δημιουργείται είτε με μεταβολή του pH είτε με ρύθμιση των συγκεντρώσεων των ιόντων, τα οποία συνιστούν το άλας του στρουβίτη, στις επιθυμητές τιμές.

Ο σχηματισμός του στρουβίτη πραγματοποιείται σε δύο στάδια : πυρηνογέννεση και ανάπτυξη κρυστάλλων. Η πυρηνογέννεση λαμβάνει χώρα στα υπέρκορα διαλύματα μέχρι το σχηματισμό πυρήνα, ο οποίος διαθέτει ένα κρίσιμο μέγεθος. Η κρυσταλλική ανάπτυξη των υπερκρίσιμων πυρήνων συνεχίζεται στα υπέρκορα διαλύματα μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έπειτα από εκτενή ανασκόπηση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας για τις μεθόδους που υπάρχουν και στοχεύουν στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και συγκεκριμένα των στραγγιδίων και έχοντας ως γνώμονα την διερεύνηση εναλλακτικών μεθόδων πλην της κλασικής νιτροποίησης/απονιτροποίησης παρουσιάζονται στα κεφάλαια που ακολουθούν οι τρεις επικρατέστερες, οι οποίες αναφέρθηκαν και ανωτέρω. Αυτές είναι η νιτροποίηση/απονιτροποίηση μέσω νιτρωδών που αναφέρεται ως νιτρωδοποίηση/απονιτρωδοποίηση (nitrification/denitrification), η αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου (μέσω βακτηρίων) και η ανάκτηση θρεπτικών μέσω κατακρήμνισης στρουβίτη.

Συγκεκριμένα η δομή της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας έχει ως ακολούθως. Αποτελείται συνολικά από πέντε κεφάλαια συμπεριλαμβανομένης και της παρούσας εισαγωγής (Κεφάλαιο 1) όπου περιγράφεται συνοπτικά το αντικείμενο της εργασίας και η δομή της.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρατίθενται στοιχεία για την αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου μέσω της διεργασία της αναερόβιας οξειδωσης της αμμωνίας. Αναλύεται η φυσιολογία και ο μεταβολισμός των βακτηρίων *Anammox*, οι παράγοντες που επιδρούν στη λειτουργία τους και οι διατάξεις στις οποίες έχει εφαρμοσθεί η συγκεκριμένη τεχνολογία.

Το τρίτο κεφάλαιο αφορά στην επίτευξη νιτροποίησης/απονιτροποίησης μέσω νιτρωδών που είναι μία νέα τεχνολογία που εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της κλασικής μεθόδου της νιτροποίησης/απονιτροποίησης. Αναλύονται οι παράγοντες που επιδρούν στη συγκεκριμένη διεργασία και μελετώνται εφαρμογές της σε αντιδραστήρες SHARON (single reactor high activity ammonia removal over nitrite) και SBR.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται και μελετάται η ανάκτηση αμμωνίας και φωσφόρου μέσω κατακρήμνισης στρουβίτη. Συγκεκριμένα μελετώνται η Διαδικασία PEARL<sup>®</sup> PROCESS και η Διαδικασία PHOSNIX.

Στο πέμπτο και τελευταίο κεφάλαιο διεξάγεται μία συγκριτική παρουσίαση των τριών μεθόδων επεξεργασίας στραγγιδίων που προέρχονται από τη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος που αναλύονται σε κάθε ένα από τα παραπάνω κεφάλαια και προτείνονται βάσει αυτών οι βέλτιστες πιθανές διατάξεις σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μεγάλης κλίμακας.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΥΤΟΤΟΤΡΟΦΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΖΩΤΟΥ**

### **2.1 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ (ANAMMOX)**

Οι πλέον κοινές και σημαντικές μορφές αζώτου στα υγρά απόβλητα και στις αντίστοιχες οξειδωτικές μορφές στο υδάτινο ή χερσαίο περιβάλλον είναι η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ , -III), το αμμώνιο ( $\text{NH}_4^+$ , -III), το αέριο άζωτο ( $\text{N}_2$ , 0), τα νιτρώδη ( $\text{NO}_2^-$ , +III) και τα νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ , +V). Οι αλλαγές της οξειδωτικής κατάστασης μπορούν να επιτευχθούν μέσω μικροβιακής δραστηριότητας και μπορούν να έχουν οξειδωτική ή αναγωγική κατεύθυνση, ανάλογα με την ύπαρξη αερόβιων ή αναερόβιων συνθηκών. Οι μικροοργανισμοί αυτοί πραγματοποιούν καταβολικές αντιδράσεις (νιτρωδοποίηση, νιτρικοποίηση, απονιτροποίηση, αναγωγή νιτρικών και αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας), αναβολικές αντιδράσεις (αζωτοδέσμευση, αφομοιωτική αναγωγή νιτρικών) και αμμωνιοποίηση (Dapena Mora et al. 2007).

Τα Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria (Anammox) βακτήρια προβλέφθηκαν για πρώτη φορά μέσω της απουσίας συγκέντρωσης αμμωνίας στις ενεργές ζώνες απονιτροποίησης στον ωκεανό. Η αντίδραση Anammox αποτελεί την αναερόβια οξείδωση του αμμωνίου σε συνδυασμό με αναγωγή νιτρικών υπό αναερόβιες συνθήκες. Αυτή η εναλλακτική οδός απομάκρυνσης αζώτου προτάθηκε πρωτίστως από τον Richards (1965), ο οποίος βασίστηκε σε παρατηρήσεις έλλειψης αμμωνίου σε αναερόβιες θαλάσσιες ζώνες.

Η πρώτη πειραματική επιβεβαίωση της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας έλαβε χώρα το 1995 από τους Mulder et al., σε αντιδραστήρα ενεργού κλίνης κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα Anammox βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιούν τα νιτρώδη ως δέκτη ηλεκτρονίου και να μετατρέπουν αναερόβια την αμμωνία και τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο. Σε αντίθεση με τη συμβατική μέθοδο νιτροποίησης – απονιτροποίησης, η αναερόβια οξείδωση του αμμωνίου είναι μια αυτότροφη διεργασία. Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τα δισανθρακικά ως πηγή άνθρακα.

Σε σύγκριση με την απονιτροποίηση, αυτή η μέθοδος παράγει διπλάσια ποσότητα  $\text{N}_2$  ανά mol νιτρικών που καταναλώνονται, ενώ αυξάνει την παραγωγή  $\text{N}_2$  σε περιπτώσεις όπου η νιτροποίηση είναι περιορισμένη. Πρόσφατες μελέτες υποδεικνύουν ότι ένα στα δύο μόρια αζώτου στην ατμόσφαιρα έχει παραχθεί μέσω της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας (Jetten M. 2008).

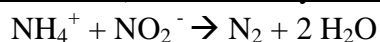
Η υδροξυλαμίνη και η υδραζίνη ταυτοποιήθηκαν ως σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα, ενώ τα πειράματα έδειξαν ένα πολύ χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης των anammox βακτηρίων (χρόνος διπλασιασμού 11 ημερών) (Strous et al., 1998 και Strous et al., 1999).

Επομένως, οι αντιδραστήρες που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν για αυτή την νέα μέθοδο επεξεργασίας θα έπρεπε να εμφανίζουν επαρκή χρόνο παραμονής της βιομάζας καθώς και μια αργή περίοδο εκκίνησης της διεργασίας.

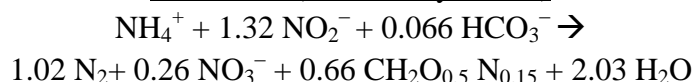
Οι Strous et al., 1998 και Strous et al., 1999 χρησιμοποίησαν ένα αντιδραστήρα εναλλασσόμενων φάσεων διαλείποντος έργου (SBR) και κατάφεραν να καλλιεργήσουν αρκετή βιομάζα ώστε να προσδιορίσουν τις κύριες φυσιολογικές παραμέτρους των Anammox βακτηρίων. Οι λιθότροφοι αυτοί μικροοργανισμοί ταυτοποιήθηκαν ως ένα νέο αυτότροφο μέλος της τάξης Planctomycetes από τους Straus et al. το 1999. Λόγω του ότι είναι αυτότροφοι μικροοργανισμοί, μια πλήρης μετατροπή του αμμωνίου σε αέριο άζωτο μπορεί να λάβει χώρα χωρίς την προσθήκη οργανικής ύλης. Τα Anammox βακτήρια είναι χημειολιθότροφοι και η βασική τους πηγή άνθρακα είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) (Jetten et al., 2002 και L. Van Dongen et al., 2001).

Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας πραγματοποιείται από Planctomycetes του γένους Candidatus “Brocadia anammoxidans” και “Kuenenia stuttgartiensis”, από κάποια είδη του γένους “Scalindua” (Schmid et al., 2003) καθώς και από το μέλος, “Anammoxoglobus propionicus” (Kartal et al. 2007b). Τα Anammox βακτήρια δεν καταναλώνουν αμμωνία και νιτρώδη σε αναλογία 1:1 όπως θα ήταν αναμενόμενο από τον καταβολισμό τους αλλά σε αναλογία 1:1.3, όπως φαίνεται και από τις παρακάτω σχέσεις (L. Van Dongen et al., 2002):

Anammox (without cell synthesis)



Anammox (with cell synthesis)



Η περίσσεια του 0.3 mol νιτρωδών οξειδώνεται αναερόβια σε νιτρικά (A. A. van de Graaf et al., 1996). Επίσης θεωρητικά το ποσοστό απομάκρυνσης αζώτου μέσω της παραπάνω διαδικασίας θεωρητικά δεν μπορεί ποτέ να ξεπεράσει το 86% καθώς πάντα παράγεται όπως φαίνεται και από την αντίδραση που περιλαμβάνει τη σύνθεση 0.26 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Αυτά τα βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στην παρουσία συγκεκριμένων συγκεντρώσεων οξυγόνου, νιτρωδών και φωσφορικών αλάτων. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις οξυγόνου υψηλότερες από 0.06 mg/L, νιτρωδών μεταξύ 230 mg/L και 920 mg/L καθώς και φωσφορικών αλάτων υψηλότερες από 180 mg/L αναστέλλουν τη λειτουργία της αναερόβιας οξείδωσης του αμμωνίου αντιστρεπτά (Jetten et al., 2001 και Jetten et al., 1999).

Επίσης τα Anammox βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στην παρουσία κάποιων πηγών οργανικής ύλης, όπως για παράδειγμα στις αλκοόλες και ειδικά στη μεθανόλη. Ακόμα δηλαδή και μία πολύ μικρή συγκέντρωση μεθανόλης, ίση με 40 mg/L, οδήγησε σε άμεση, πλήρη και μη αντιστρέψιμη αναστολή της αναερόβιας οξείδωσης του αμμωνίου (Paredes et al., 2007). Το γεγονός αυτό θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη διότι η μεθανόλη χρησιμοποιείται συχνά για την απομάκρυνση των νιτρικών στο στάδιο που έπεται της απονιτροποίησης, είτε για την εξισορρόπηση της μείωσης του pH στους αντιδραστήρες μερικής νιτροποίησης (partial nitrification reactors).

Ο σχηματισμός φορμαλδεΐδης από το Anammox ένζυμο υδροξυλαμίνη οξειδοαναγωγήση (hydroxylamine oxidoreductase) ταυτοποιήθηκε ως η πιθανή αιτία της αναστολής που προκαλεί η μεθανόλη. Αντιθέτως, τα οργανικά οξέα φαίνεται να αξιοποιούνται καθώς στο προπιονικό οξύ (propionate) και πιθανώς το οξικό οξύ (acetate) φαίνεται να αποτελούν υπόστρωμα για τα Anammox βακτήρια. Το προπιονικό οξύ οξειδώθηκε από τα βακτήρια με τα νιτρικά και/ή τα νιτρώδη ως δέκτη ηλεκτρονίου, ενώ ταυτόχρονα έλαβε χώρα η αναερόβια οξείδωση του αμμωνίου. Σε μια καλλιέργεια εμπλουτισμού Anammox βακτηρίων, η οποία τροφοδοτήθηκε με προπιονικό οξύ για 150 ημέρες, η ποσότητα των Anammox κυττάρων και απονιτροποιητικών βακτηρίων δεν άλλαξε σημαντικά με το χρόνο, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα Anammox βακτήρια μπορούν να ανταγωνιστούν επιτυχώς τα ετερότροφα απονιτροποιητικά βακτήρια για το προπιονικό οξύ (D. Güven et al., 2005).

Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας χαρακτηρίζεται σαν διεργασία όχι μόνο από τον αργό ρυθμό ανάπτυξης των βακτηρίων αλλά και από την αλληλεπίδραση με άλλα βακτήρια. Τα Anammox βακτήρια εξαρτώνται από μια κοντινή πηγή νιτρωδών. Στο πλαίσιο αυτό, υπάρχουν οι εξής τρόποι για την επίτευξη υψηλών ρυθμών απομάκρυνσης μέσω της αναερόβιας οξείδωσης:

A) Δύο αντιδραστήρες σε σειρά, με πρώτο στάδιο τον αντιδραστήρα της μερικής νιτροποίησης και δεύτερο στάδιο τη μονάδα της αναερόβιας οξείδωσης του αμμωνίου – με αυτή τη διάταξη οι δύο βιολογικές διεργασίες μπορούν να ελεγχθούν ξεχωριστά (L. Van Dongen et al., 2001 και Fux and Siegrist 2004).

B) Η χρήση συστημάτων με βιοφίλμ όπου η κλασική νιτροποίηση αναπτύσσεται στα εξωτερικά αερόβια στρώματα και η αναερόβια οξείδωση λαμβάνει χώρα στις ενδότερες ζώνες του βιοφίλμ, από τα Anammox βακτήρια. Επομένως, οι συγκεντρώσεις οξυγόνου αποτελούν παράμετρο ελέγχου κλειδί για την εφαρμογή αυτή (Egli et al., 2003 και C. Helmer-Madhoc et al., 2002).

Γ) Η χρήση συστημάτων με αντιδραστήρες SBR, όπου εναλλάσσονται η ανοξική και η αερόβια φάση ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Αρχικά ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με αέρα για μερικά λεπτά, ενώ στη συνέχεια και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Η διάρκεια της αερόβιας και της αναερόβιας φάσης εξαρτώνται από τη δραστηριότητα τόσο της νιτροποίησης όσο και της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας (Joss et al, 2009) .

Αυτή η διεργασία μελετήθηκε από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες και της έχουν αποδοθεί διαφορετικά ονόματα: “Aerobic/Anoxic Deammonification” στο Πανεπιστήμιο του Hanover (Γερμανία), “Onland” στο Ghent University (Βέλγιο) και “Canon” στο Delft University (Ολλανδία) Fux and Siegrist 2004). Μια παραλλαγή της Anammox διεργασίας εξετάστηκε πρόσφατα σε εργαστηριακή κλίμακα και ονομάστηκε Deamox (Denitrifying Ammonium Oxidation). Αυτή η μέθοδος βασίζεται στο συνδυασμό της αντίδρασης Anammox κάτω από αυτοτροφικές απονιτροποιητικές συνθήκες, με τη χρήση σουλφιδίου σαν δέκτη ηλεκτρονίου για την παραγωγή νιτρωδών από νιτρικά μέσα σε ένα αναερόβιο βιοφίλμ (S. Kalyuzhnyi et al., 2006).



### 2.1.1 ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ

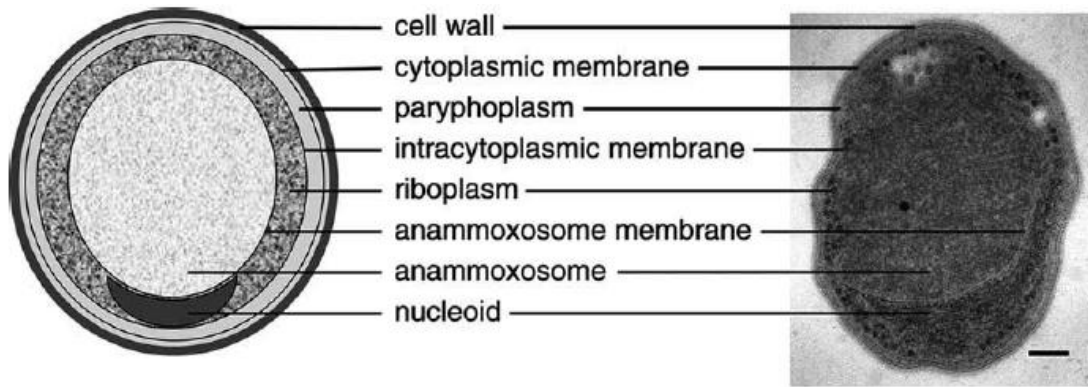
Τα κοκκώδη Anammox βακτήρια εμφανίζουν διάμετρο συνήθως μικρότερη από 1μm και χρόνο πολλαπλασιασμού από 10 έως 30 ημέρες. Όλα τα προσφάτως γνωστά ικανά για αναερόβια οξειδωση του αμμωνίου βακτήρια ανήκουν στην τάξη Planctomycetales με μεγάλη διαφοροποίηση στο γένος (Freitag and Prosser 2003; Schmid et al. 2003). Η εξελικτική διαφοροποίηση ανάμεσα στα γένη είναι σημαντική (<85% 16S rRNA gene nucleotide identity), παρόλο που μοιράζονται ίδιο βασικό μεταβολισμό και κυταρική δομή. Επί του παρόντος υπάρχουν τέσσερα Candidatus γένη τα οποία ομαδοποιούνται με βάση τις συχνότητες 16S rRNA: τα "γλυκού νερού" Kuenenia (*K. stuttgartiensis*; Schmid et al. 2000) και Brocadia (*B. anammoxidans* (5) and *B. fulgida* (22) ), και τα "θαλασσινά" βακτήρια Scalindua (*S. sorokinii*, *S. brodae*, και *S. Wagneri*), Schmid et al. 2003). Το τέταρτο Candidatus γένος έχει ένα μέλος, *Anammoxoglobus propionicus* (Kartal et al. 2007b), το οποίο εμφανίζει εναλλακτικό μεταβολισμό. Επιπλέον, όλα τα είδη μοιράζονται παρόμοια φυσιολογικά χαρακτηριστικά (Jetten et al. 2003, Kartal et al. 2007).

Όσον αφορά λοιπόν στη δομή των Anammox βακτηρίων, όπως και όλα τα είδη που ανήκουν στην τάξη *Planctomycetes*, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί παράτυπη για βακτήριο, με διαχωρισμένο σε τμήματα κυτταρόπλασμα και φαινομενικά καθόλου περιπλασματικό χώρο (periplasmic space). Το κυτταρόπλασμα διαχωρίζεται σε τρία ξεχωριστά τμήματα που οριοθετούνται από ξεχωριστές μεμβράνες διπλής στρώσης.

Το τρίτο και εξώτερο τμήμα του κυτταροπλάσματος, το paracytoplast, οριοθετείται εξωτερικά από την κυτταρική μεμβράνη, ενώ το δεύτερο τμήμα, το riboplasm, περιέχει ριβοσώματα και την περιοχή του πυρήνα (nucleoid). Μεταξύ τους, τα δύο αυτά τμήματα διαχωρίζονται από μια εσωτερική κυτταρική μεμβράνη.

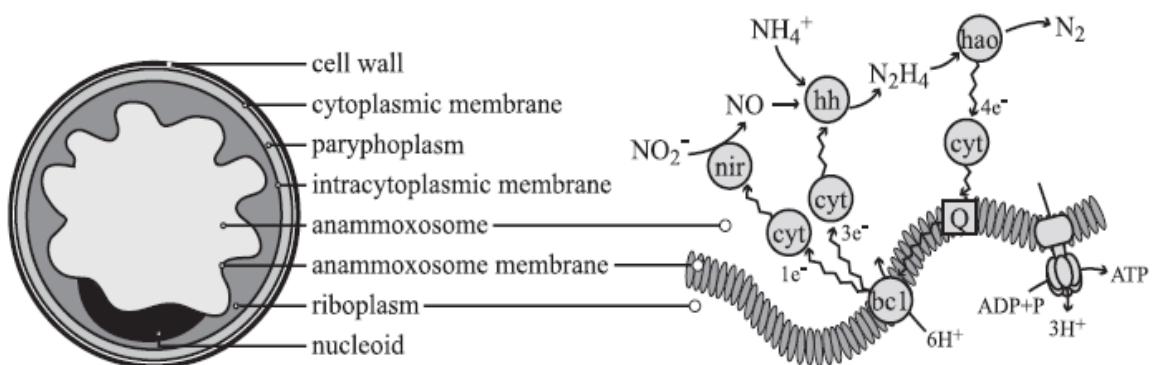
Το ενδότερο και πλέον ενδιαφέρον τμήμα του κυτταροπλάσματος, το anaerobic zone, το οποίο οριοθετείται από τη μεμβράνη του αναμμοξεισώματος, περιέχει σωματίδια σιδήρου και σωληνοειδείς δομές, ενώ καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του όγκου του κυττάρου- στην περίπτωση του *K. Stuttgartiensis* μάλιστα φτάνει το 60% (van Niftrik et al. 2008). Η λειτουργία του αναμμοξεισώματος θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει την παραγωγή ενέργειας, ανάλογα με τη λειτουργία των μιτοχονδρίων στα ευκαρυωτικά κύτταρα (Huston et al. 2007).

Η μεμβράνη του αναμμοξεισώματος αποτελείται από μοναδικά λιπίδια που ονομάζονται ladderanes (Sinninghe Damste et al. 2004) και εντοπίζονται μόνο στα συγκεκριμένα βακτήρια. Εξαιτίας μιας πολύ πυκνής διάταξης των ατόμων του άνθρακα, τα λιπίδια αυτά λειτουργούν ως φραγμός διάχυσης (Sinninghe Damste et al. 2004), και πιθανότατα ως μέσο προστασίας του βακτηρίου από τα ενδιάμεσα τοξικά προϊόντα της αντίδρασης: υδροξυλαμίνη και υδραζίνη (Jetten et al. 1999), αφού η υδραζίνη για παράδειγμα μπορεί να διεισδύσει εύκολα στις λιγότερο πυκνές βακτηριακές μεμβράνες (Sinninghe Damsté et al. 2004). Επίσης, λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών τους έχουν χρησιμοποιηθεί και ως δείκτης για την παρουσία βακτηρίων ANAMMOX (Kuypers et al. 2003).



Σχήμα 2.1: Αριστερά: σχηματική απεικόνιση ενός Anammox βακτηρίου. Δεξιά: φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (transmission electron microscopy), Candidatus “Brocadia anammoxidans” (van Niftrik et al., 2004).

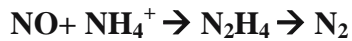
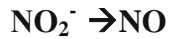
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το αναμμοξείσωμα είναι αυτό που εκτελεί το έργο της παραγωγής ενέργειας, ενώ η ενέργεια από την αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας χρησιμοποιείται με τη μορφή της κινητήριας δύναμης πρωτονίων PMF, για τη μεταφορά εκτός μεμβράνης. Η διεργασία αυτή καταλύεται από αρκετές πρωτεΐνες κυτόχρωμα *c*-. Με βάση αυτό το μοντέλο τα νιτρώδη ανάγονται αρχικά σε μονοξειδίο του αζώτου μέσω ενός κυτοχρώματος *c*- και κυτοχρώματος *d<sub>1</sub>* – που περιέχει αναγωγή νιτρωδών (nitrite reductase). Το μονοξειδίο του αζώτου και το αμμώνιο στη συνέχεια σχηματίζουν την υδραζίνη μέσω της hydrazine-hydrolase. Τέλος η υδραζίνη οξειδώνεται σε αέριο άζωτο με τη συνεισφορά της hydrazine/hydroxylamine oxidoreductase, ενός octaheme κυτοχρώματος *c*- (Schalk et al.2000, Shimamura et al.2007). Τα τέσσερα ηλεκτρόνια που προέρχονται από αυτή την οξείδωση μεταφέρονται πρώτα με διαλυτά κυτοχρώματα *c*- μέσα μεταφοράς ηλεκτρονίων (Huston et al. 2007, Cirpus et al. 2005) και στη συνέχεια στην ουβικινόνη (ubiquinone), ακολουθούμενα από το κυτόχρωμα *bc<sub>1</sub>*, άλλα κυτοχρώματα *c*- μέσα και τέλος στις nitrite reductase και hydrazine-hydrolase (van Niftrik et al. 2008).



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση (αριστερά) που αναπαριστά τη δομή των ANAMMOX βακτηρίων και η αντιστοίχιση της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας στη μεμβράνη του αναμμοξείσωματος (δεξιά) για την συγκέντρωση της κινητήριας δύναμης πρωτονίου και επακόλουθα τη σύνθεση της ATP. Nir: nitrite reductase (cytochrome *cd1*), hh: hydrazine hydrolase, hao: hydrazine/hydroxylamine oxidoreductase (octaheme cytochrome *c*), cyt: mono

or diheme cytochrome *c* electron carriers , bc1: cytochrome *bc1* complex (complex III), Q: coenzyme Q (ubiquinone). (van Niftrik et al. 2008)

Το παραπάνω μοντέλο σύμφωνα με τους ερευνητές φαίνεται να αντιπροσωπεύει όλα τα γένη των Anammox βακτηρίων. Ήδη, από το 2006 στοιχεία από το είδος *Candidatus K. stuttgartiensis* (Strous et al. 2006) υποδεικνύουν ότι η αντίδραση Anammox πραγματοποιείται μέσω των παρακάτω βημάτων:



Το γονιδίωμα των καλλιιεργειών *K. stuttgartiensis* έχει δείξει ότι το οξειδίο του αζώτου (NO) αποτελεί ένα σημαντικό ενδιάμεσο προϊόν στο μεταβολισμό των Anammox βακτηρίων και ότι τα βακτήρια έχουν ένα γονίδιο κατάλυσης της αναγωγής νιτρωδών όμοιο σε δραστηριότητα με το *nirS* που ενεργοποιείται στην απονιτροποίηση. Η υδραζίνη hydrolase παράγει υδραζίνη ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) μέσω του συνδυασμού NO και  $\text{NH}_4^+$ . Η υδραζίνη στη συνέχεια οξειδώνεται σε αέριο άζωτο  $\text{N}_2$  μέσω μιας hydrazine/hydroxylamine oxidoreductase- πρωτεΐνης (Olivia R. Dale, 2007), η οποία βρίσκεται αποκλειστικά μέσα στο αναμμοξείσωμα (Lindsay et al. 2001). Η υδραζίνη αποθηκεύεται στο εσωτερικό του αναμμοξείσωματος (Sinninghe Damste et al. 2004) και λόγω του αργού ενζυματικού κύκλου εργασιών έχει ως επακόλουθο ο χρόνος διπλασιασμού για τα βακτήρια του "γλυκού νερού" να ισούται με 9 μέρες, σε ιδανικές συνθήκες, (Strous et al. 1999a, b).

Έχει παρατηρηθεί ότι τα Anammox βακτήρια είναι ευέλικτα όσον αφορά στο μεταβολισμό, εμφανίζοντας εναλλακτικές οδούς. Επίσης παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής  $\text{N}_2\text{O}$  μέσω του μονοξειδίου του αζώτου (Kartal et al. 2007a). Επιπροσθέτως, τα οξείδια του μαγνησίου και του σιδήρου μπορούν να λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίου (Strous et al. 2006), επεκτείνοντας την ποικιλία μεταβολισμού των Anammox βακτηρίων. Μία άλλη οδός ακολουθείται από το *Candidatus Anammoxoglobus propionicus*, το οποίο φαίνεται να συν-οξειδώνει προπιονικούς εστέρες και αμμώνιο με αποτέλεσμα να παραγκωνίζει απονιτροποιητικά βακτήρια και άλλα Anammox βακτήρια (Kartal et al. 2007b).

Το γεγονός αυτό πιθανόν εξηγεί την σπάνια συνύπαρξη διαφορετικών ειδών Anammox βακτηρίων και την κυριαρχία συγκεκριμένου είδους ανάλογα με τον τύπο του ενδιαιτήματος. Επιπροσθέτως, τα οξείδια του μαγνησίου και του σιδήρου μπορούν να λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίου (Strous et al. 2006), επεκτείνοντας την ποικιλία μεταβολισμού των Anammox βακτηρίων.

## 2.1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΑΝΑΜΜΟΧ

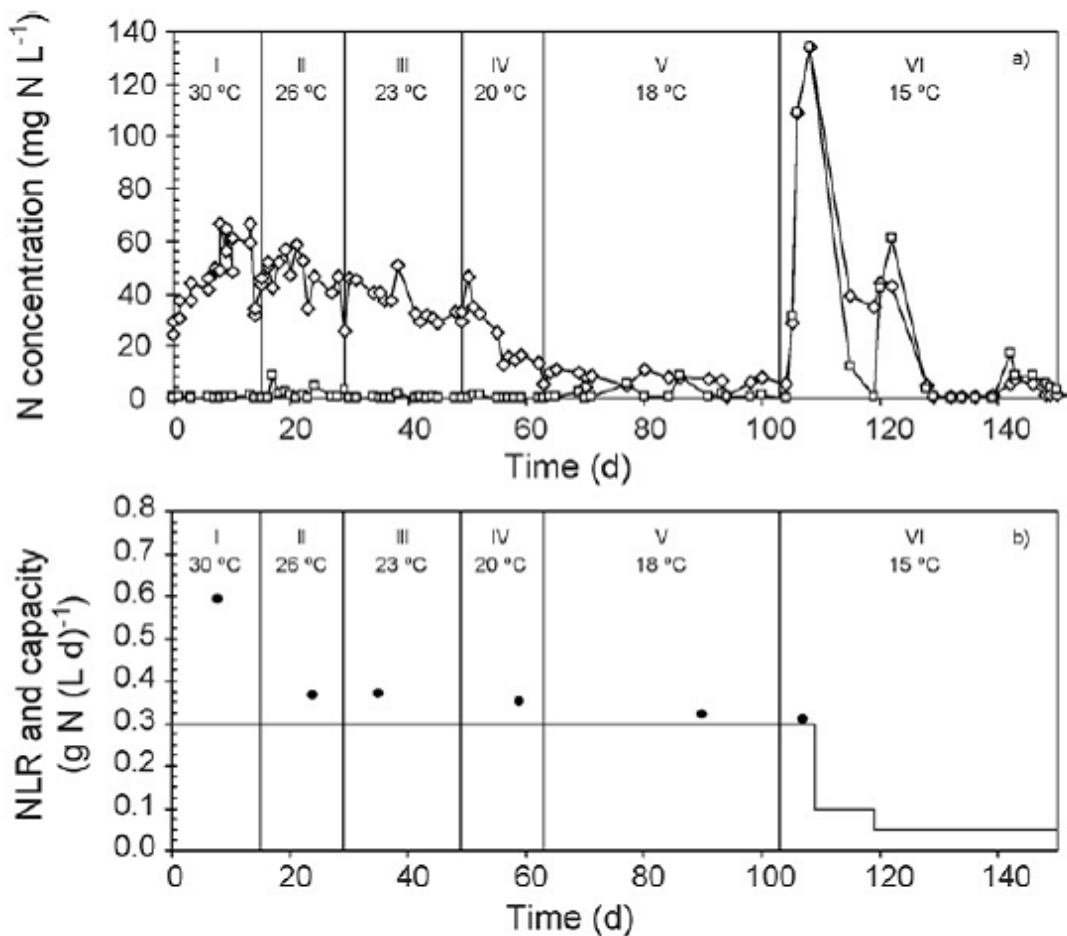
### Θερμοκρασία

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας είναι η θερμοκρασία. Σύμφωνα με αρκετούς ερευνητές, το βέλτιστο εύρος θερμοκρασίας για την αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας αντιστοιχεί στους 30 – 40 °C (Strous et al., 1999: Egli et al., 2001: Yang et al., 2006: Toh et al., 2002). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί αναμμοχ δραστηριότητα τόσο σε μικρότερες όσο και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Βέβαια, κάτω από 15 °C και πάνω από 40 °C, δεν παρατηρείται καμία σημαντική αναμμοχ δραστηριότητα. Μάλιστα, πέρα από αυτές τις θερμοκρασίες η δραστηριότητα τους αναστέλλεται και δεν αποκαθίσταται με την επαναφορά της θερμοκρασίας.

Το 2001, σε έρευνα του K.Egli (2001), πραγματοποιήθηκαν επώσεις σε θερμοκρασίες 11, 20, 25, 30, 37 και 45 °C, προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη θερμοκρασία για τα βακτήρια αναμμοχ. Η υψηλότερη δραστηριότητα (ως ποσοστό παραγωγής N<sub>2</sub>) παρατηρήθηκε στους 37 °C. Ωστόσο, καμία αναμμοχ δραστηριότητα δεν παρατηρήθηκε στους 45 °C και η δραστηριότητα τους δεν μπορούσε να αποκατασταθεί με μείωση της θερμοκρασίας στους 37 °C. Ακόμη παρατηρήθηκε ότι η δραστηριότητα αναμμοχ στους 11 °C ήταν περίπου στο 24% της δραστηριότητας στους 37 °C.

Σύμφωνα με τους T. Dalsgaard και B.Thamdrup (2002), οι οποίοι ασχολήθηκαν με ιζήματα από το Skagerrak (Baltic-North Sea), η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας εμφανίζει ένα ικανοποιητικό ποσοστό στους 15 °C και μέγιστη θερμοκρασία δραστηριότητας στους 37 °C.

Το 2008 οι J.Dosta et al. δοκίμασαν την εφαρμογή της διαδικασίας αναμμοχ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους 30°C, όπου θεωρούνται οι καλύτερες δυνατές συνθήκες. Αρχικά, μελετήθηκαν οι βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις της θερμοκρασίας στη βιομάζα αναμμοχ χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch). Η μέγιστη δραστηριότητα παρατηρήθηκε στους 35 – 40°C. Αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στους 45° C παρουσίασαν αρνητική επίπτωση της θερμοκρασίας στη δραστηριότητα των αναμμοχ βακτηρίων. Για τον προσδιορισμό των μακροπρόθεσμων επιπτώσεων χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας αλληλοδιαδοχικού έργου (SBR), ο οποίος λειτούργησε σε διαφορετικές θερμοκρασίες (από 30 μέχρι 15 °C). Το σύστημα λειτούργησε με επιτυχία στους 18 °C, αλλά όταν η θερμοκρασία μειώθηκε στους 15 °C, το σύστημα δεν κατάφερε να αφαιρέσει όλα τα νιτρώδη και έτσι ακολούθησε συσσώρευση. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην πλήρη αστοχία του συστήματος, δεδομένου ότι τα νιτρώδη ακόμα και σε μέτριες συγκεντρώσεις (30-50 gNO<sub>2</sub>-N/m<sup>3</sup>) αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τα αναμμοχ βακτήρια ( Fux et al.,2004). Η συμπεριφορά του συστήματος απεικονίζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί. Χαρακτηριστική είναι η αύξηση των συγκεντρώσεων των NH<sub>4</sub><sup>+</sup> και NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Σχήμα 2.3), με την απότομη αλλαγή κλίσης της καμπύλης, κατά το πέρασμα στην 100η ημέρα, όπου η θερμοκρασία μειώθηκε στους 15° C.



Σχήμα 2.3: Συγκεντρώσεις  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  (  $\diamond$  ) και  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  (  $\square$  ) στην εκροή , στο πρώτο διάγραμμα, και NLR ( - ) και μέγιστη δυνατότητα αφαίρεσης αζώτου (  $\bullet$  ) , J. Dosta et al. 2008.

## COD

Το COD αποτελεί μια ακόμα παράμετρο που σύμφωνα με τους ερευνητές μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση COD των λυμάτων τόσο μεγαλύτερη είναι η απομάκρυνση του  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  (άρα και η αναπνοή δραστηριότητα).

Προκειμένου να διερευνηθεί λοιπόν ο βαθμός επίδρασης του, οι Jink Kang et al. 2006 πραγματοποίησαν πειράματα σε αντιδραστήρα Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) εργαστηριακής κλίμακας, με συνθετικό νερό και συγκεντρώσεις COD που κυμάνθηκαν από 0 mg/L έως και 550 mg/L.

Η αναερόβια ιλύς που χρησιμοποιήθηκε για τον εμπλουτισμό προήλθε από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων ζυθοποιίας και η συγκέντρωσή της στον αντιδραστήρα μετά τον εμβολιασμό ήταν 3.3 g/L. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα ήταν 1.2

ημέρες, η θερμοκρασία 37° C, ενώ η απόδοση απομάκρυνσης αμμωνιακών, νιτρωδών και νιτρικών ήταν 46.5%, 98.9% και 85.1% αντίστοιχα.

Με τη χρήση της λάσπης του EGSB πραγματοποιήθηκαν λοιπόν πειράματα στα οποία η συγκέντρωση αμμωνίας στην εισροή ήταν σταθερά ίση με 172.8 mg/L και το COD προσαρμόστηκε σε 0 mg/L, 200 mg/L, 350 mg/L και 550 mg/L σε τέσσερις αντιδραστήρες, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση κάθε συγκέντρωσης στην απόδοση της διεργασίας. Παρατηρήθηκε ότι οι διαφορετικές συγκεντρώσεις COD είχαν σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση του  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ιδιαίτερα στην αρχή της αντίδρασης και πιο συγκεκριμένα, όσο μικρότερη ήταν η συγκέντρωση του COD τόσο μεγαλύτερη ήταν η ποσότητα  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  που απομακρύνθηκε στο αρχικό στάδιο. Το οργανικό φορτίο έχει βρεθεί ότι επηρεάζει την απόδοση της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας, όμως τα ακριβή περιοριστικά επίπεδα παραμένουν ακόμα ανακριβή (Sabumon, 2007; Wang and Kang, 2005). Μάλιστα έχει βρεθεί ότι μια συγκέντρωση COD μεγαλύτερη από 300mg /L μπορεί να αδρανοποιήσει τις κοινότητες των αναμμοξ βακτηρίων σε UASB αντιδραστήρα στον οποίο χρησιμοποιούνταν ως πηγή οργανικής ύλης γάλα με λιπαρά (Chamchoi et al., 2008).

Η απομάκρυνση της αμμωνίας μέσω της διεργασίας αναμμοξ έχει αναπτυχθεί για την επεξεργασία διαφόρων ειδών υγρών αποβλήτων με χαμηλή συγκέντρωση οργανικής ύλης (λιγότερο από 1700 mg COD/L), όπως για παράδειγμα νερό από δευτεροβάθμια επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων σε βιοφίλτρο καθοδικής ροής (Li et al., 2005), λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών σε αντιδραστήρες διακοπτόμενου έργου (Jing-Ping et al., 2006) και στραγγίδια XYTA σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής (Liang and Liu, 2008).

Το 2009 οι Molinuevo et al. μελέτησαν την επίδραση του COD στη διεργασία αναμμοξ, χρησιμοποιώντας ημι-συνεχούς λειτουργίας (semi – continuous) UASB αντιδραστήρα στους 37°C. Στον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν δύο ήδη λυμάτων από προεπεξεργασμένα λύματα εκροής από την χώνευση κοπριάς χοίρων. Ο αντιδραστήρας εμβολιάστηκε με 40 ml κοκκώδη ιλύ (από εργοστάσιο πατάτας, Kruieningen, Κάτω Χώρες) και 40 ml αναμμοξ ιλύ (από το εργαστήριο της Μικροβιακής Οικολογίας, Πανεπιστήμιο της Γάνδης, Βέλγιο). Ο αντιδραστήρας λειτούργησε στους 37 °C με συνολικό όγκο 334 ml και όγκο υγρού 255 ml. Η ταχύτητα ροής ρυθμίστηκε 120 ml/d και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν 2,1 d.

Στην πρώτη περίπτωση λυμάτων χρησιμοποιήθηκε κοπριά χοίρων μετά από χώνευση σε αντιδραστήρα UASB, ενώ στη δεύτερη μετά από μερική οξείδωση. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με συνθετικό νερό και με την προσθήκη των δύο τύπων λυμάτων σε αναλογία 2%, 3% και 5% για την πρώτη περίπτωση λυμάτων και 5%, 7%, 10% και 12% για τον δεύτερο τύπο. Η απομάκρυνση αμμωνιακών που παρατηρήθηκε, για τα λύματα μετά από χώνευση σε UASB αντιδραστήρα, και συγκεκριμένα για τα δείγματα 2% και 3% αναλογίας, ήταν πολύ υψηλή. Συγκεκριμένα για το 2% η απομάκρυνση αμμωνιακών ήταν  $92 \pm 4.9\%$  και για το δείγμα 3%  $80 \pm 7.8\%$ . Για την αναλογία 5% η απομάκρυνση αμμωνιακών μειώθηκε στο 0%. Για την περίπτωση των λυμάτων μετά από μερική οξείδωση έχουμε απομάκρυνση  $98.5 \pm 0.8\%$  για το δείγμα με αναλογία 5%, 83% με 86% για το δείγμα με 7% και 10% αντίστοιχα και 0% απομάκρυνση για το δείγμα 12%. Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι με την προεπεξεργασία της μερικής οξείδωσης ευνοείται η διεργασία αναμμοξ. Στη συνέχεια



παρατίθενται δύο πίνακες με τα ποσοστά απομάκρυνσης των αμμωνιακών για τους δύο τύπους λυμάτων.

Πίνακας 2.1: Συμβολή διαφορετικών μεθόδων για την απομάκρυνση της αμμωνίας από τα λύματα μετά από χώνευση σε ανοδικής ροής προσκολλημένης βιομάζας (UASB) αντιδραστήρα, Molinuevo et al.2008.

% (v/v) of UASB-post-digested effluent added to SW	Effluent COD (mg L <sup>-1</sup> )	% Ammonia removal ± SD*			
		Anammox	Denitrification	Nitrification	Other
0	0	48.20 ± 9.09	2.98 ± 0.02	5.56 ± 1.04	39.84 ± 11.28
2	95	19.98 ± 0.24	7.14 ± 0.21	3.18 ± 0.19	69.70 ± 0.64
3	142	11.32 ± 1.29	6.32 ± 0.96	3.36 ± 0.62	79.22 ± 2.22
5**	237	0.00	9.61	5.08	85.31

Πίνακας 2.2: Συμβολή διαφορετικών μεθόδων για την απομάκρυνση της αμμωνίας από τα λύματα μετά από μερική οξειδωση. Molinuevo et al.2008

% (v/v) of partially oxidized effluent added to SW	Effluent COD (mg L <sup>-1</sup> )	% Ammonia removal ± SD*			
		Anammox	Denitrification	Nitrification	Other
5	121	33.23 ± 1.23	13.42 ± 4.68	5.74 ± 0.48	47.61 ± 6.39
7	170	41.75 ± 3.35	14.84 ± 2.73	7.13 ± 0.69	36.28 ± 6.77
10	242	29.97 ± 1.07	9.31 ± 0.32	6.24 ± 0.11	54.47 ± 1.5
12**	290	0.00	22.52	13.63	63.85

Όπως παρατηρείται και από τους Πίνακες που παρατίθενται ανωτέρω, το COD επηρέασε αρνητικά την υπό μελέτη διεργασία. Συγκεκριμένα, οργανικά φορτία πάνω από 112 mg COD/L για την πρώτη περίπτωση λυμάτων, ενώ για τη δεύτερη περίπτωση λυμάτων οργανικό φορτίο πάνω από 136 mg COD/L, ανέστειλαν τη διεργασία anammox.

### **DO (Dissolved oxygen) & Αλκαλικότητα**

Εξαιτίας της περίπλοκης λειτουργίας αλλά και του υψηλού κόστους συντήρησης των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, οι ερευνητές προσανατολίζονται προς τη χρησιμοποίηση ενός αντιδραστήρα, στον οποίο θα γίνεται η απομάκρυνση του COD, του αμμωνίου και των νιτρικών σε ένα στάδιο, όπου η απαίτηση σε οξυγόνο είναι χαμηλή ή μηδενική. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση οξυγόνου θα πρέπει να είναι μικρότερη από 0,06 mg O/ (mg N day), μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ευνοούν τη νιτροποίηση.

Εκτός από το DO, η αλκαλικότητα επηρεάζει την διαδικασία SBNR, καθώς, μια αναλογία κατανάλωσης αλκαλικότητας προς αμμωνία ίση με 7 ή περισσότερο θεωρείται ως ένδειξη νιτροποίησης.

Προκειμένου να επιτευχθεί ένα ενιαίο στάδιο βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου (SBNR), η δραστηριότητα των NOB (nitrite oxidizing bacteria) θα πρέπει να αναστέλλεται χωρίς να επηρεάζει τις δραστηριότητες των AOB (ammonium oxidizing bacteria) και των anammox βακτηρίων. Αυτές οι τρεις ομάδες μικροοργανισμών είναι στενά συνδεδεμένες εξαιτίας των κοινών δοτών και δεκτών ηλεκτρονίων. Πολλοί ερευνητές ανέφεραν ότι με τον έλεγχο της συγκέντρωσης DO και νιτρωδών, μπορεί να επιτευχθεί μερικός έλεγχος της δραστηριότητας των NOB (Gong et al., 2007; Bagchi et al., 2009; Paredes et al., 2007; Third et al. 2001; Vlaeminck et al., 2009).

Τα NOB ανταγωνίζονται με τα AOB και τα anammox βακτήρια για το DO και τα νιτρώδη αντίστοιχα. Στην περίπτωση απουσίας νιτρωδών σε υγρά απόβλητα, τα NOB εξαρτώνται άμεσα από τα AOB ως δότη ηλεκτρονίων. Με τον περιορισμό της συγκέντρωσης DO, τα AOB καταναλώνουν το διαθέσιμο DO για την παραγωγή νιτρωδών. Ως εκ τούτου, υπό αυτές τις συνθήκες, τα NOB έχουν να αντιμετωπίσουν δύο περιορισμούς, αρχικά εξαιτίας του δότη ηλεκτρονίων (νιτρώδη) και αργότερα από το δείκτη ηλεκτρονίων (οξυγόνο) (Baghi et al., 2010). Ομοίως, και οι τρεις ομάδες chemolithotrophic μικροοργανισμών απαιτούν ανόργανη πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη των κυττάρων τους (Kuai et al. 1998). Με τον έλεγχο της όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας, η διαδικασία της εξάλειψης των NOB μπορεί να τελειοποιηθεί από ένα «μηχανισμό ελέγχου τριών τρόπων».

Σκοπός της έρευνας ήταν να διερευνηθεί η σκοπιμότητα της διενέργειας της διαδικασίας SBNR σε εργαστηριακή κλίμακα σε σύστημα βιοαντιδραστήρα fixed film και να εκτιμηθεί επίδραση της αλκαλικότητας στη SBNR διαδικασία σε συνδυασμό με τον περιορισμό του DO.

Κατά τη διάρκεια της νιτροποίησης, 7,14 g αλκαλικότητας καταναλώνονται για κάθε γραμμάριο N που οξειδώνεται (Li B and Irvin S, 2007). Ως εκ τούτου, μια αναλογία κατανάλωσης αλκαλικότητας προς αμμωνία ίση με 7 ή περισσότερο θεωρείται ως ένδειξη νιτροποίησης, το οποίο δεν είναι επιθυμητό για τη διαδικασία SBNR. Η μέγιστη απομάκρυνση αμμωνίας 117,3 mg NH<sub>4</sub>-N /L, εμφανίστηκε όταν η αναλογία αλκαλικότητας προς αμμωνία στην εισροή ήταν 3,4. Στην παρούσα μελέτη, προκειμένου να περιοριστεί η νιτροποίηση, εξωτερική προσθήκη αερισμού δεν προβλέπεται. Το διαλυμένο οξυγόνο της εισροής, ήταν 4 έως 4,5 mg/L, και ήταν η μόνη πηγή οξυγόνου στο σύστημα του αντιδραστήρα. Όσον αφορά τη στοιχειομετρία της νιτροποίησης, για την οξείδωση 1 mg NH<sub>3</sub>-N σε NO<sub>3</sub>-N, απαιτούνται 4,56 mg οξυγόνου (Paredes et al. 2007). Κατά την απουσία εξωτερικού αερισμού, δεν ήταν διαθέσιμη μια σταθερή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου. Ως εκ τούτου, μόνο 4,0 - 4,5 mg DO ήταν διαθέσιμο στην τροφοδοσία για την οξείδωση των 29-200 mg NH<sub>3</sub>-N, δεδομένου ότι η συγκέντρωση της αμμωνίας στην τροφοδοσία καθώς και το φορτίο του DO ανά μονάδα συγκέντρωσης της αμμωνίας ποικίλουν.



Τα δεδομένα της απόδοσης έδειξαν ότι η φόρτιση DO σε συγκεντρώσεις άνω των 0,06 mg O/ (mg N day) ευνοούν την νιτροποίηση. Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση DO μικρότερη από 0,06 mg O/ (mg N day) στον αντιδραστήρα είναι επιθυμητή για τη διαδικασία SBNR.

### **pH – Συγκέντρωση αμμωνίας**

Οι Tang et al. (2009) μελέτησαν την επίδραση του pH καθώς και της συγκέντρωσης της αμμωνίας στη διεργασία anammox. Κατά τη διεργασία anammox παρατηρείται μία αύξηση της τιμής του pH, η οποία συνοδεύεται από μία αύξηση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας συνοδεύεται από αύξηση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας. Όμως, μεγάλες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας έχουν τοξική δράση για τους μικροοργανισμούς και συνεπώς για τη διεργασία anammox.

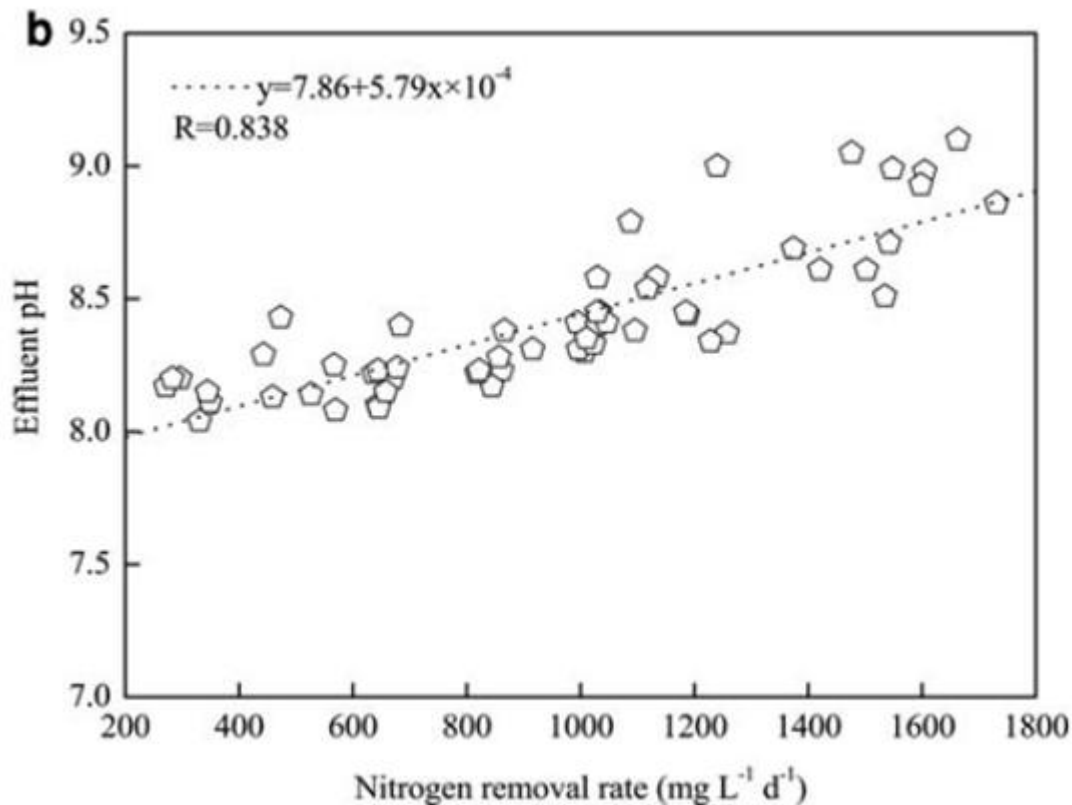
Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκε αναερόβια ιλύς που περιείχε γένη της τάξης Planctomycete τα οποία είχαν χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν για την έναρξη της διεργασίας anammox (Strous et al., 1997; Schmidt et al., 2004; Pynaert et al., 2004; Yang et al., 2007; Imajo et al., 2004; Jianlong and Jing, 2005). Χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας τύπου upflow biofilm reactor (UBF), με εσωτερική διάμετρο 50 mm, ύψος 750 mm και όγκο 1.1 L. Ο αντιδραστήρας καλυπτόταν με μαύρο πανί για την αποφυγή επίδρασης του φωτός και λειτουργούσε σε θερμοκρασία  $35\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Το pH εισόδου ελέγχονταν ώστε να διατηρηθεί στο εύρος 6.8-7.0 και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ρυθμίστηκε στις 9.1 h. Κατά την εκκίνηση το pH της εισροής ρυθμίστηκε αυστηρά στο 6.8.

Κατά τη διάρκεια των ημερών όπου δεν είχε ξεκινήσει η διεργασία anammox το pH των υγρών ήταν από 7.8 έως 8.3, το οποίο θα μπορούσε να οφείλεται στην απονιτροποίηση. Στη συνέχεια, όταν η διεργασία anammox έλαβε χώρα το pH των λυμάτων αυξήθηκε. Το pH των λυμάτων στον βιοαντιδραστήρα αυξανόταν με την αύξηση του φορτίου του αζώτου και το ποσοστό απομάκρυνσης του αζώτου.

Το φαινόμενο της σημαντικής αύξησης του pH στην εκροή των βιοαντιδραστήρων anammox αναφέρθηκε επίσης και από τους Liu et al. (2008). Οι Szatkowska et al. (2007) υποστήριξαν ότι το pH στη διαδικασία anammox μπορεί να αυξηθεί μέχρι ένα ορισμένο σημείο και αυτό οφείλεται στην κυτταρική σύνθεση. Ωστόσο, οι Strous et al. (1998) ανέφεραν ότι η αύξηση του pH, σε έναν αντιδραστήρα SBR δεν ήταν μεγάλη.

Υπάρχουν αρκετοί λόγοι οι οποίοι θα μπορούσαν να εξηγήσουν την αύξηση του pH των λυμάτων σε ένα βιοαντιδραστήρα anammox. Πρώτον, λαμβάνοντας υπόψη την στοιχειομετρία της αντίδρασης anammox,  $0,13 \text{ mol H}^+$  καταναλώνονται όταν μετατρέπεται 1 mol αμμωνιακών.

Οι Van de Graaf et al. (1996) προέβλεψαν ότι  $0,09 \text{ mol OH}^-$  παράγονται όταν 1 mol αμμωνιακών καταναλώνεται. Η κατανάλωση οξέων οδηγεί στην αύξηση του pH κατά τη διεργασία anammox (Liu et al., 2008). Η γραμμική σχέση μεταξύ του pH της εκροής και του ποσοστού απομάκρυνσης του αζώτου (Σχήμα 5.2) υποδεικνύει σαφώς ότι αυτή η λειτουργία μπορεί να είναι ο κύριος λόγος για την αύξηση του pH στη διεργασία anammox.



Σχήμα 2.4: Σχέση μεταξύ του pH και του ρυθμού απομάκρυνσης αζώτου, (Tang et al., 2009).

Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση του pH καθώς και της συγκέντρωσης της αμμωνίας συγχρόνως συνοδεύεται από μία υψηλή συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (Ganigue et al., 2007), σύμφωνα και με την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{FA (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{17}{14} \times \frac{\sum \text{NH}_4^+ - \text{N (mgL}^{-1}\text{)} \times 10^3}{(k_b/k_w) + 10^{\text{pH}}}$$

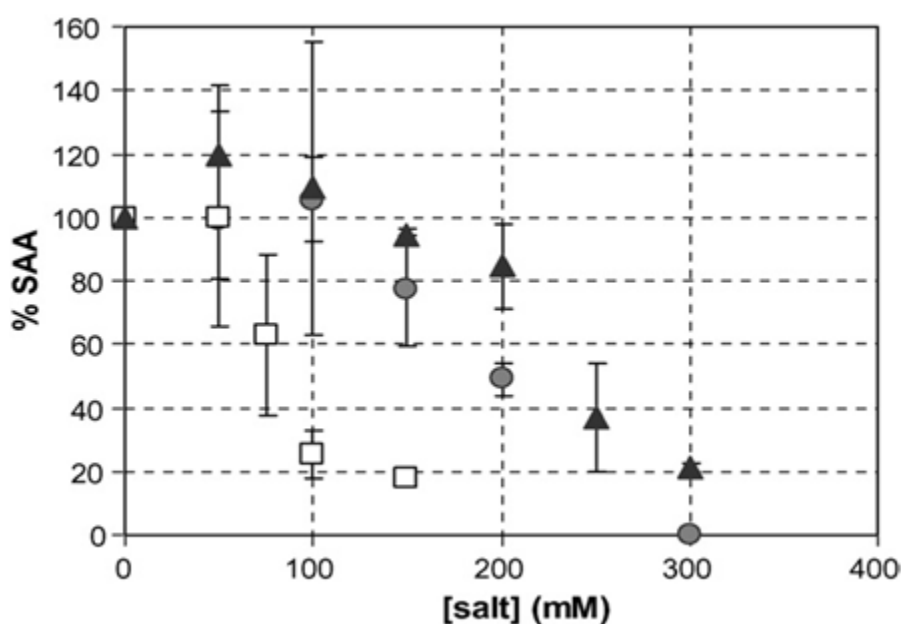
όπου  $k_b/k_w = e^{6344/(273+T(\text{oC}))}$ , (Ganigue R. Et al. 2007).

Η ελεύθερη αμμωνία έχει τοξική δράση στις αναβολικές και καταβολικές διεργασίες των μικροοργανισμών (Vadivelu et al., 2006). Οι Waki et al. το 2007 έδειξαν ότι η ελεύθερη αμμωνία σε συγκεντρώσεις 13-90 mg/L θα μπορούσε να επηρεάσει αρνητικά την επίδοση της διεργασίας *anammox*. Ο ρυθμός απομάκρυνσης αζώτου ήταν χαμηλότερος από το μισό του αντίστοιχου ρυθμού ενός αντιδραστήρα με ελεγχόμενη συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας, όπου η τιμή της δεν υπερέβη τα 21mg/L.

## Αλατότητα

Το 2007 οι Dapena – Mora et al. μελέτησαν την επίδραση διάφορων αλάτων στην επίδραση της διεργασίας αναμμοx. Συγκεκριμένα μελέτησαν την επίδραση του NaCl, KCl και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Η επίδραση της συγκέντρωσης διαφόρων αλάτων στην ειδική ενεργότητα αναμμοx (SAA) παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5. Συγκεντρώσεις NaCl κάτω από 150 mM δεν επηρέασαν τη δραστηριότητα αναμμοx, ενώ για συγκεντρώσεις KCl και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> μεγαλύτερες από 100 και 50 mM αντίστοιχα εμφανίστηκαν επιπτώσεις. Σύμφωνα με τους ερευνητές υπεύθυνα για τον περιορισμό της δραστηριότητας των βακτηρίων αναμμοx είναι τα ιόντα νατρίου που περιέχονται στο NaCl και στο Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Σχήμα 2.5: Επίδραση των KCl (●), NaCl (▲) and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (□) στη μέγιστη %SAA (specific Anammox activity), (Dapena- Mora et al. 2007).

Τα αποτελέσματα αυτά είναι παρόμοια με εκείνα των van de Graaf et al. (1996), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι δεν υπάρχει επίδραση από το KCl στη δραστηριότητα των βακτηρίων αναμμοx για συγκεντρώσεις 50 mM. Η μείωση της δραστηριότητας κατά την παρουσία αλάτων μπορεί να οφείλεται σε αύξηση της οσμωτικής πίεσης στο μέσο που περιβάλλει τα κύτταρα και επηρεάζει το σύστημα μεταφοράς διαμέσου της μεμβράνης.

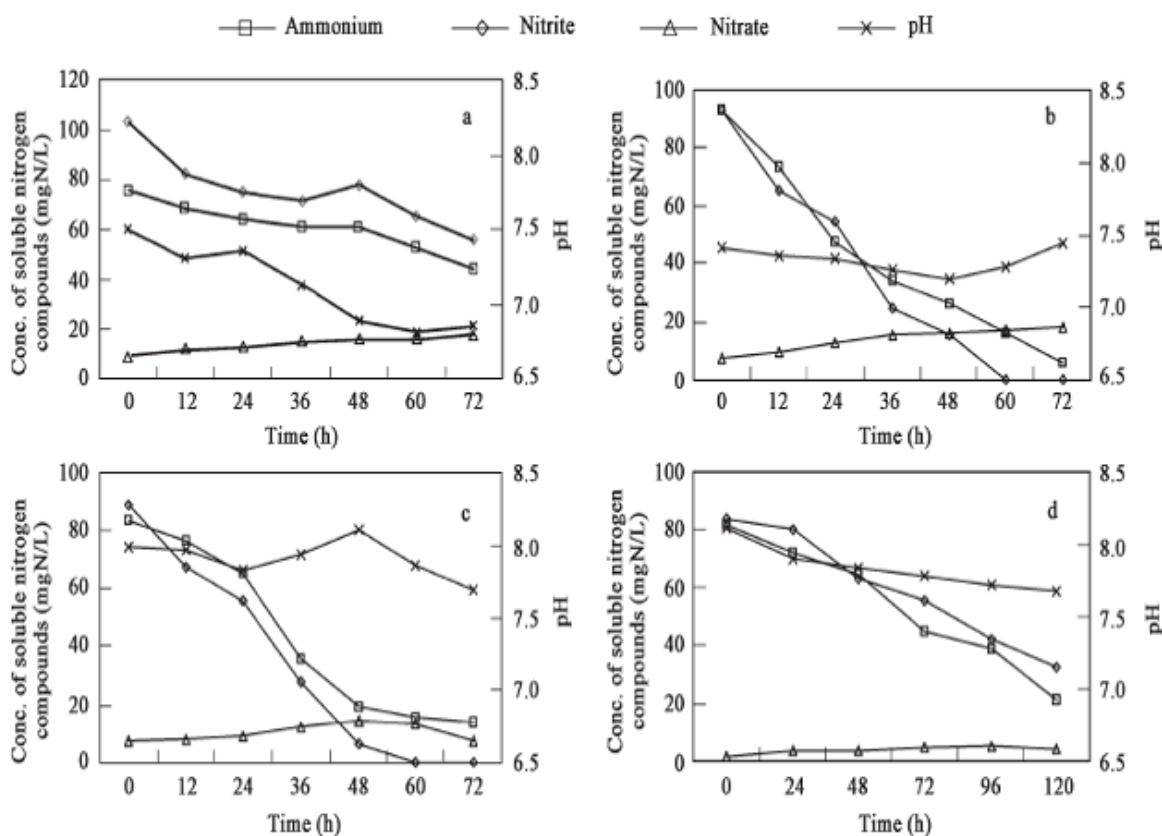
Η ανθεκτικότητα της βιομάζας αναμμοx που παρατηρήθηκε σε αυτές τις δοκιμασίες και λαμβάνοντας υπόψη ότι αυτοί οι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε διάφορα θαλάσσια περιβάλλοντα (Arrigo et al., 2005), οδηγεί στην πρόβλεψη της καταλληλότητας της διαδικασίας για εφαρμογές σε εκροές με υψηλή αλατότητα.

## Ανόργανος Άνθρακας

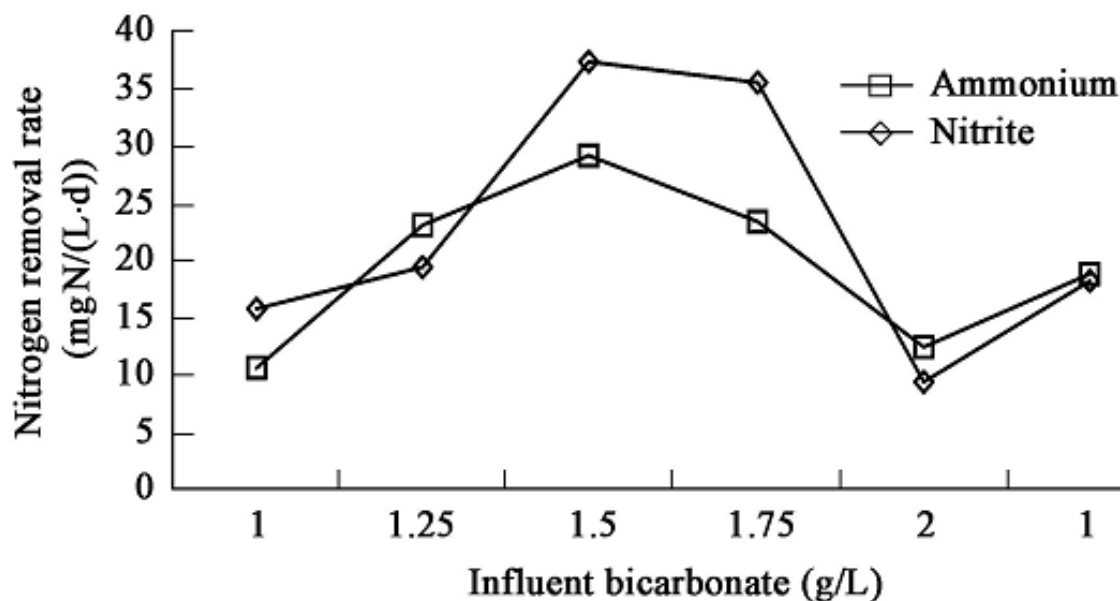
Έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη ανόργανου άνθρακα και κυρίως με τη μορφή δισανθρακικών έχουν θετικές επιπτώσεις στη διεργασία αναμμοξ., με βέλτιστη συγκέντρωση εισροής δισανθρακικών γύρω στο 1,5 g / L.

Οι Liao et al. (2008) ερεύνησαν την επίδραση της προσθήκης ανόργανου άνθρακα στη διεργασία αναμμοξ σε αντιδραστήρα SBR. Πειραματίστηκαν με προσθήκη δισανθρακικού νατρίου, σε συγκεντρώσεις 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, και 2.0 g NaHCO<sub>3</sub>/L σε διάρκεια 20 d. Οι συγκεντρώσεις NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N και NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N της εισροής παρέμειναν σταθερές κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος και ίσες με 80 ± 10 mg/L.

Η συμπεριφορά της διεργασίας αναμμοξ ήταν διαφορετική για τις διαφορετικές εισροές δισανθρακικού. Οι μεταβολές του αμμωνίου, των νιτρωδών, των νιτρικών, καθώς και του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για τις διαφορετικές τιμές δισανθρακικού φαίνονται στο Σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.6: Προφίλ συγκεντρώσεων των ενώσεων αζώτου και του pH του αντιδραστήρα στις διαφορετικές εισροές δισανθρακικών: (a) 1.0 g/L; (b) 1.5 g/L; (c) 1.75 g/L; (d) 2.0 g/L, (Liao et al. 2008).



Σχήμα 2.7: Ποσοστά απομάκρυνσης αμμωνιακών και νιτρικών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις δισανθρακικών, (Liao et al. 2008).

Το Σχήμα 5.5 δείχνει τα ποσοστά αφαίρεσης αμμωνιακών και νιτρικών για τις διάφορες συγκεντρώσεις εισροής δισανθρακικών. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των αμμωνιακών έφτασε στην υψηλότερη τιμή του 29,1 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / (L·d) σε συγκέντρωση 1,5 g/L δισανθρακικού, αλλά μειώθηκε σε 12,3 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / (L·d) σε συγκέντρωση 2,0 g/L. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των νιτρικών αυξήθηκε από 15,9 σε 37,3 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup> / (L·d) όταν το δισανθρακικό αυξήθηκε από 1,0 σε 1,5 g/L και μειώθηκε απότομα σε 9,5 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup> / (L·d) σε συγκέντρωση δισανθρακικών 2,0 g/L. Όταν η συγκέντρωση των δισανθρακικών μειώθηκε σε 1,0 g/L, η δραστηριότητα αναμμοξ αποκαταστάθηκε και ο ρυθμός απομάκρυνσης τόσο των αμμωνιακών όσο και των νιτρικών αυξήθηκε και έφτασε στο 18,7 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / (L · d) και 18,3 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup> / (L · d), αντίστοιχα. Η βέλτιστη συγκέντρωση εισροής δισανθρακικών ήταν 1,5 g / L, και το συνολικό ποσοστό αφαίρεσης αζώτου ήταν 66,4 mgN / (L · d).

Οι Yang et al. (2010) μελέτησαν την απομάκρυνση του αζώτου σε υψηλό ποσοστό με την αναερόβια οξείδωση του αμμωνίου (anammox) με την προσθήκη επαρκούς ποσότητας ανόργανου άνθρακα (IC). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε up- flow anammox αντιδραστήρα για 110 ημέρες. Ο ανόργανος άνθρακας προστέθηκε στην εισροή με τη μορφή δισανθρακικού. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τις θετικές επιπτώσεις του ανόργανου άνθρακα στην διεργασία anammox. Μετά την προσθήκη επαρκούς ποσότητας δισανθρακικών, ο ρυθμός απομάκρυνσης του αζώτου αυξήθηκε απότομα από 5,2 σε 11,8 kg-N m<sup>-3</sup> day<sup>-1</sup> μέσα σε μόλις 32 ημέρες. Αναστολή δεν παρατηρήθηκε ακόμη και σε συγκεντρώσεις NO<sub>2</sub>-N μεγαλύτερες από 460 mgN / L. Η αναλογία απομάκρυνσης NO<sub>2</sub>-N, παραγωγής NO<sub>3</sub>-N και απομάκρυνσης NH<sub>4</sub>-N άλλαξε αντίστοιχα από 1.21:0.21:1 σε 1.24:0.18:1.

## Σουλφοναμίδια

Τα λύματα μπορεί να περιέχουν πολλές διαφορετικές χημικές ουσίες, οι οποίες μπορεί να εμποδίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών και να προκαλούν διάφορα προβλήματα κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας. Αυτές οι επιβλαβείς ουσίες, ανάλογα με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες τους, μπορεί να μην είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμες και να παραμένουν τοξικές κατά τη διάρκεια ολόκληρης της διαδικασίας επεξεργασίας των λυμάτων (Schalk et al., 1998; Halling-Sørensen et al., 2000). Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι διάφορα φαρμακευτικά προϊόντα, όπως τα σουλφοναμίδια, τα οποία χρησιμοποιούνται στη θεραπεία ανθρώπων και στην κτηνοτροφία. Τα σουλφοναμίδια εισέρχονται στο περιβάλλον ως εκροή από φαρμακευτικές βιομηχανίες, εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, καθώς και από εκτροφεία ψαριών και κτηνοτροφία. Οι ενώσεις αυτές δεν μπορούν εύκολα να βιοδιασπαστούν και εμφανίζουν μικρή δυνατότητα προσρόφησης τόσο στο έδαφος όσο και στην ενεργό ιλύς (Ingerslev and Halling-Sørensen, 2000; Huang et al., 2001).

Η αφαίρεσή τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων, ακόμη και στις σύγχρονες εγκαταστάσεις επεξεργασίας δεν είναι επαρκής και οι εκροές εξακολουθούν να περιέχουν αυτές τις ενώσεις. Τα βακτήρια *anamnox* είναι πολύ ευαίσθητα σε κάθε είδους τοξικό ρύπο, ωστόσο, μέχρι πρόσφατα δεν υπήρχαν αναφορές για την επίδραση των σουλφοναμιδίων (που περιέχονται σε υγρά απόβλητα) στην διεργασία *anamnox*. Έτσι, οι Makush et al. (2012) ερεύνησαν με ποιο τρόπο διάφορα σουλφοναμίδια επηρεάζουν τη διεργασία *anamnox* κατά τη μακροχρόνια έκθεση (90ημέρες) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις τους και κατά πόσο θα ήταν δυνατή η προσαρμογή των *anamnox* βακτηρίων στην παρουσία των σουλφοναμιδίων σε υγρά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακών ιόντων. Στην έρευνα τους χρησιμοποίησαν οι αντιβιοτικές ουσίες *sulphanilamide* (SA) και *sulphacetamide* (SCM), που χρησιμοποιούνται στην ιατρική και στην κτηνιατρική, καθώς και το *p-toluenesulphonamide* (p-TSA) που είναι ένα προϊόν μεταβολισμού του Chloramine T, που χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό κατά των βακτηρίων, των ιών και των μυκήτων.

Για να διερευνηθεί η επίδραση των σουλφοναμιδίων στη διαδικασία *anamnox* πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρα batch, για διαφορετικές συγκεντρώσεις : 0, 10, 20, 40, 80, 100 και 1000 mg/l. Οι παράμετροι: DO, pH, θερμοκρασία παρέμειναν σταθερές και στο βέλτιστο επίπεδο (DO ~ 0,15 mg /m<sup>3</sup>, pH 7,8 - 8,3 και θερμοκρασία 29- 32 °C).

Στα συμπεράσματα τους ανέφεραν ότι η διαδικασία *anamnox* παρέμεινε σταθερή σε αντιδραστήρες με p- TSA σε όλη τη διάρκεια της περιόδου των 90 ημερών, ενώ στους αντιδραστήρες με SCM η διεργασία *anamnox* ήταν ελαφρώς διαταραγμένη, ιδίως σε συγκέντρωση 1000 mg /L. Πιθανώς, στη συγκέντρωση 1000 mg SCM/L η διαδικασία *anamnox* να συνοδεύτηκε από τη διαδικασία της νιτροποίησης. Παρόμοια συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και κατά τη διαδικασία *anamnox* με SA (Makuch et. Al, 2007).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πειραματικών εφαρμογών της αναερόβιας οξειδωσης της αμμωνίας σε συστήματα δύο αντιδραστήρων και ενός αντιδραστήρα.

### 2.1.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας απαιτεί εισροή που θα περιέχει σχεδόν ίσες ποσότητες αμμωνίας και νιτρωδών. Επομένως απαιτείται ένα πρώτο στάδιο μερικής νιτροποίησης. Σε αυτό το στάδιο θα πρέπει να αποφευχθεί η ολική νιτροποίηση καθώς η εκροή, η οποία και θα τροφοδοτήσει στη συνέχεια τη δεύτερη μονάδα, θα πρέπει να περιέχει 50% αμμωνία και 50% νιτρώδη. Διαφορετική διαμόρφωση των αντιδραστήρων και διαφορετικές ποιότητες εκροής έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειραματική και πιλοτική κλίμακα, για διαφορετικά φορτία αζώτου.

Τα συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί εμφανίζουν μεγάλη και αποτελεσματική παραμονή βιομάζας ώστε να μειωθούν οι επιπτώσεις της αργής αναπαραγωγής των *Anaerobes* βακτηρίων. Τα εφαρμοσμένα φορτία και οι ρυθμοί απομάκρυνσης αζώτου επιδεικνύουν μεγάλη διαφοροποίηση, ανάλογα με τον αντιδραστήρα.

**Πίνακας 2.1:** Πειραματικές εφαρμογές της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας για επεξεργασία στραγγιδίων ιλύος σε συστήματα δύο αντιδραστήρων.

Τύπος αντιδραστήρα	Τύπος λύματος	Ρυθμός φόρτισης N (kg N/ m <sup>3</sup> d)	Ρυθμός απομάκρυνσης N (kg N/ m <sup>3</sup> d)	Βιβλιογραφική πηγή
Αντιδραστήρας προσκολλημένης βιομάζας	Στραγγίδια ιλύος	Δεν προσδιορίζεται	3.5	C.Fux et al. 2004
Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης	Στραγγίδια ιλύος	2.5	1.5	M. Strous et al. 1997
	Στραγγίδια ιλύος	0.48-2.63	2.5	M.S.M. Jetten et al. 1997
Αντιδραστήρας διακοπτόμενου έργου	Στραγγίδια ιλύος	1.0	0.75	L. G. J. M. van Dongen et al. 2001
	Στραγγίδια ιλύος	2.6	2.4	C.Fux et al. 2002
	Στραγγίδια ιλύος	0.28	0.08	Vazquez-Padin et al. 2009

#### 2.1.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Θεωρητικά, ο συνδυασμός της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας και απονιτροποίησης μπορεί να παρατηρηθεί σε σύστημα βιοφίλμ, σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου. Για τις τυπικές μεθόδους απονιτροποίησης η πηγή οργανικού άνθρακα μπορεί να αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα διότι ο δότης ηλεκτρονίου για την απονιτροποίηση οξειδώνεται πιο γρήγορα σε σχέση με την αμμωνία. Αν η αμμωνία είναι ο δότης ηλεκτρονίου τότε το πρόβλημα αυτό δεν υφίσταται.

Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, το είδος του λύματος που εξετάστηκε, το είδος των ANAMMOX βακτηρίων, το φορτίο αζώτου της εισροής και διάφορα άλλα χαρακτηριστικά οδήγησαν στην εμφάνιση ενός εύρους απόδοσης της διεργασίας.

**Πίνακας 2.2:** Πειραματικές εφαρμογές της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας για επεξεργασία στραγγιδίων ιλύος σε συστήματα ενός αντιδραστήρα.

Τύπος αντιδραστήρα	Τύπος λύματος	Ρυθμός φόρτισης N (kg N/ m <sup>3</sup> d)	Ρυθμός απομάκρυνσης N (kg N/ m <sup>3</sup> d)	Βιβλιογραφική πηγή
Αντιδραστήρας κινούμενης κλίνης	Στραγγίδια ιλύος	4.8	2.4	A.Hippen et al. 2001
	Στραγγίδια ιλύος	4-8	2.0	C.F.Seyfried et al. 2001
Αντιδραστήρας ανοδικής ροής προσκολλημένης βιομάζας	Συνθετικά στραγγίδια	13.92	11.7	Tang et al. 2009
Αντιδραστήρας διακοπτόμενου έργου	Συνθετικά στραγγίδια	1.6	1.59	Helio Lopez et al.2008
	Συνθετικά στραγγίδια	0.74	100%	Fernandez et al. 2010



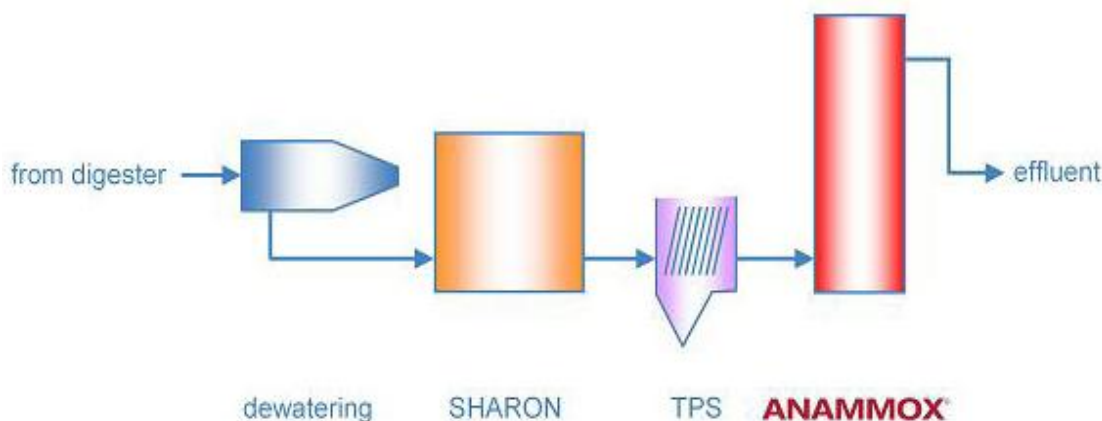
### 2.1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

- Πρώτη μεγάλης κλίμακας εφαρμογή στο Rotterdam της Ολλανδίας

Ο anammox αντιδραστήρας στο Rotterdam, αποτελεί την πρώτη μεγάλης κλίμακας εφαρμογή στο είδος του. Κατασκευάστηκε στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων της Waterboard Hollandse Delta (WHSD). Ο αντιδραστήρας αυτός αποτελεί το καταληκτικό επίτευγμα στην ανάπτυξη της τεχνολογίας anammox, η οποία εγκαινιάστηκε από το Πανεπιστήμιο του Delft, ενώ η μεγέθυνση της κλίμακάς της έγινε από την εταιρεία Paques B.V.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα ροής που ακολουθεί, σχήμα 2.1, ο αντιδραστήρας anammox συνδέεται με τον προϋπάρχοντα αντιδραστήρα SHARON, μετά το στάδιο της καθίζησης της υπάρχουσας ιλύος στο σύστημα κεκλιμένων πλακών (Tilted Plate Settler). Η θερμοκρασία των λυμάτων κυμαίνεται στους 28° C και η συγκέντρωση των αμμωνιακών είναι ίση με 1000-1500 mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -N. Η μετατροπή των αμμωνιακών στον αντιδραστήρα SHARON μειώθηκε στο 50%, μετά την προσθήκη του αντιδραστήρα anammox, και η αναλογία αμμωνιακών προς νιτρώδη έγινε ίση με 1:1.

Πριν την εισροή τους στον ANAMMOX αντιδραστήρα, τα λύματα περνούν διαμέσου μιας παχιάς μεμβράνης διαχωρισμού, για την αφαίρεση παραμένουσας ιλύος και για την αποφυγή εισροής στερεών στον αντιδραστήρα, προκειμένου να διατηρηθεί ο χρόνος παραμονής της ιλύος.



**Σχήμα 2.1:** Διάγραμμα ροής των λυμάτων της μονάδας επεξεργασίας στο Rotterdam

Ο αντιδραστήρας anammox αποτελείται από δύο θαλάμους, τοποθετημένους τον ένα πάνω στον άλλον. Τα λύματα εισέρχονται από τη βάση του αντιδραστήρα και αναμιγνύονται με το περιεχόμενο του αντιδραστήρα. Το κατώτερο τμήμα περιέχει κλίνη κοκκώδους ιλύος για τη μετατροπή της μεγαλύτερης ποσότητας αμμωνίας και νιτρωδών.

Το παραγόμενο αέριο άζωτο συλλέγεται από τον κατώτερο διαχωριστή τριών φάσεων ενώ στην κορυφή όπου οδηγείται διαχωρίζεται από το νερό και φεύγει από το σύστημα. Η εκροή του πρώτου θαλάμου εισάγεται στο δεύτερο θάλαμο όπου αφαιρείται η παραμένουσα αμμωνία

καθώς και τα νιτρώδη. Η εκροή αποβάλλεται από το σύστημα μέσω του ανώτερου διαχωριστή τριών φάσεων.

Για την έναρξη λειτουργίας του πρώτου αντιδραστήρα *anammox* απαιτήθηκε διάρκεια 3.5 ετών, αφού δεν υπήρχε διαθέσιμη ιλύς για τον εμπλουτισμό της βιομάζας. Αυτή η καθυστέρηση είχε διάφορες αιτίες. Όταν οι συνθήκες έγιναν καταλληλότερες, ο αντιδραστήρας εκπλήρωσε πλήρως τις προσδοκίες. Η διεργασία *anammox* μετέτρεπε 90-95% του αζώτου της τροφοδοσίας. Εκτός από τη μετατροπή των αμμωνιακών και των νιτρωδών παράχθηκαν και νιτρικά κατά την αναερόβια οξειδωση της αμμωνίας, όπως ήταν αναμενόμενο.

- Μεγάλης κλίμακας εφαρμογή της αναερόβιας οξειδωσης της αμμωνίας σε SBR

Η εφαρμογή της αναερόβιας οξειδωσης της αμμωνίας έχει προταθεί σε δύο στάδια, όπως συνέβη και στην περίπτωση του πρώτου αντιδραστήρα μεγάλης κλίμακας στο Rotterdam. Εξαιτίας του αργού ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων και θεμάτων τοξικότητας, τα συστήματα αντιδραστήρων που συνδυάζουν νιτροποίηση και αναερόβια οξειδωση της αμμωνίας έχουν εξεταστεί με βιοφίλμ, κοκκοποίηση, και αντιδραστήρες αιωρούμενης βιομάζας. Τα συστήματα δύο σταδίων που διαχωρίζουν την μερική νιτροποίηση και την αναερόβια οξειδωση της αμμωνίας απαιτούν έλεγχο του pH στο πρώτο στάδιο και έναν καλό συγχρονισμό του πρώτου και του δεύτερου σταδίου. Αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας διαλείποντος έργου για συνδυασμένη μερική νιτροποίηση/*anammox* με έλεγχο του pH, κατασκευάστηκαν στην Αυστρία σε δύο μονάδες μεγάλης κλίμακας από το 2004, και στην Ελβετία από το 2007 με αξιοπιστία λειτουργίας γύρω στα 500g N/ (m<sup>3</sup>d) το 2009.

Οι Joss et al. 2009, πρότειναν ένα αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας, διαλείποντος έργου (SBR), με ασυνεχή τροφοδοσία και διακοπτόμενο ή συνεχή αερισμό, ελεγχόμενο από ηλεκτρόδιο επιλογής αμμωνιακών ιόντων ή εναλλακτικά από σήμα αγωγιμότητας. Ο αντιδραστήρας αυτός ήταν κατασκευασμένος και εφοδιασμένος κατάλληλα ώστε να μπορεί να δώσει αποτελέσματα συγκρίσιμα τόσο για πιλοτικές όσο και για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Παράλληλα πραγματοποίησαν συγκρίσεις και κατέγραψαν πληροφορίες για την λειτουργία αντιδραστήρων μεγάλης κλίμακας.

Μία σημαντική παράμετρος που εξετάστηκε στα πλαίσια της δημοσίευσης των Joss et al. 2009, ήταν η χρήση ενός μόνο αντιδραστήρα ή ενός συστήματος διαφορετικών αντιδραστήρων για την αναερόβια οξειδωση της αμμωνίας. Όπως φάνηκε από την μεγάλη κλίμακας εφαρμογή του Rotterdam, η λειτουργία της διεργασίας *anammox* σε ξεχωριστό αντιδραστήρα επιτρέπει έως δέκα φορές υψηλότερους ρυθμούς για το αναερόβιο βήμα. Παρόλα αυτά θεωρείται ότι η συνδυασμένη μερική νιτροποίηση και η αναερόβια οξειδωση της αμμωνίας εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα:

1. Η λειτουργία σε ένα μόνο αντιδραστήρα έχει ως αποτέλεσμα την απλούστευση του ελέγχου και της διαδικασίας (π.χ. μη ύπαρξη ανάγκης για έλεγχο pH)
2. Σε συνθήκες κανονικής λειτουργίας τα νιτρώδη καταναλώνονται συνεχώς και επομένως αποφεύγεται εντελώς η πιθανότητα τροφοδοσίας του επόμενου βήματος με τοξικές συγκεντρώσεις, αναλογία  $\text{NO}_2^- : \text{NH}_4^+$  μεγαλύτερη από 1 (π.χ. έως μερικές εκατοντάδες mg  $\text{NO}_2^- \text{ N L}^{-1}$ )

3. Με τουλάχιστον  $550 \text{ mg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  η συνδυασμένη μερική νιτροποίηση και αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας φτάνει μια δραστηριότητα συγκρίσιμη με τις μονάδες δύο βημάτων.

Αξίζει να αναφερθεί πως μελετήθηκαν και αρκετές πιλοτικές μονάδες αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας όπως αυτή των δύο σταδίων στο Himmerfjärden της Στοκχόλμης καθώς και στη Ζυρίχη αλλά και αυτή με εμβολιασμό κοκκώδους βιομάζας anammox από τους Shou-Qing Ni et al το 2010.

Συμπερασματικά θα μπορούσαμε να πούμε πως η χρήση της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας σε Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων ενδείκνυται για την επεξεργασία των στραγγιδίων προερχόμενων από την χώνευση και την αφυδάτωση της ιλύος καθώς προτείνεται για υγρά λύματα με υψηλά φορτία αμμωνίας και χαμηλά επίπεδα οργανικής ύλης. Θα μπορούσε να μειώσει το κόστος λειτουργίας συγκριτικά πάντα με τη συμβατική μέθοδο της νιτροποίησης-απονιτροποίησης καθώς το απαιτούμενο παρεχόμενο οξυγόνο, παράμετρος η οποία εκφράζει περίπου το 70% των λειτουργικών εξόδων σε μία τέτοια εγκατάσταση, μειώνεται κατά το ήμισυ και δεν απαιτείται προσθήκη μεθανόλης ως πηγή άνθρακα. Άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η αποφυγή της παραγωγής  $\text{CO}_2$  που συμβαίνει εναλλακτικά κατά το στάδιο της απονιτροποίησης.

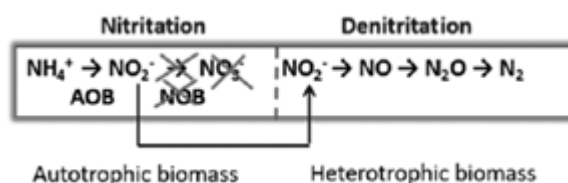
Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής αποτελεί το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την εκκίνηση της λειτουργίας ενός Anammox αντιδραστήρα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα βακτήρια που συμμετέχουν στη διεργασία αυτή εμφανίζουν πολύ αργό ρυθμό ανάπτυξης. Παράλληλα λόγω αυτού σε περίπτωση που αδρανοποιηθούν τα βακτήρια απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα έως ότου επαναλειτουργήσει ο αντιδραστήρας. Παρά τα πλεονεκτήματα που σαφώς εμφανίζει η συγκεκριμένη μέθοδος οι προαναφερόμενες λειτουργικές δυσκολίες καθιστούν την εν λόγω διεργασία την λιγότερο επιθυμητή σε σχέση με τις επόμενες που θα ακολουθήσουν λόγω του υδραυλικού φορτίου που καλούνται να επεξεργαστούν οι μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις και κατ' επέκταση του της ποσότητας των στραγγιδίων που θα παράγονται από την επεξεργασία της ιλύος.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ / ΑΠΟΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΣΩ ΝΙΤΡΩΔΩΝ ΠΟΥ ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΩΣ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗ / ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗ (NITRITATION / DENITRITATION)

#### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον όσο αφορά την απομάκρυνση αζώτου έχει στραφεί σε μια σειρά από νέες τεχνολογίες οι οποίες έχουν σαν στόχο την αλλαγή του δρόμου της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης. Αντί των συμβατικών βιοχημικών διεργασιών νιτροποίησης και απονιτροποίησης, μπορεί να εφαρμοσθεί η νιτρωδοποίηση/απονιτρωδοποίηση (nitritation/denitration) για την απομάκρυνση του αζώτου. Κατά τη νιτρωδοποίηση, το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδες και κατά την απονιτρωδοποίηση το νιτρώδες άζωτο ανάγεται απευθείας σε αέριο άζωτο χωρίς να παράγονται νιτρικά (Σχήμα 3.1). Αυτό σημαίνει ότι αναχαιτίζεται πλήρως το δεύτερο στάδιο της νιτροποίησης, δηλαδή η οξείδωση του νιτρώδους σε νιτρικό άζωτο. Κατά την απονιτρωδοποίηση δέκτες ηλεκτρονίων αποτελούν τα νιτρώδη αντί των νιτρικών.

Η νιτρωδοποίηση/απονιτρωδοποίηση έχει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη συμβατική νιτροποίηση/απονιτροποίηση. Συγκεκριμένα, οι απαιτήσεις σε οξυγόνο μειώνονται θεωρητικά μέχρι 25% λόγω της αναχαιτίσης της οξείδωσης των νιτρωδών σε νιτρικά, ένα βήμα που απαιτεί σημαντικές ποσότητες οξυγόνου. Επιπλέον, απαιτείται μέχρι 40% λιγότερος οργανικός άνθρακας για την απονιτρωδοποίηση σε σύγκριση με την απονιτροποίηση (Malamis et al., 2015). Οι απαιτήσεις σε οργανικό άνθρακα είναι χαμηλότερες γιατί δεν λαμβάνει χώρα η αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη παρά μόνο η αναγωγή των νιτρωδών σε αέριο άζωτο από τους απονιτροποιητές. Επομένως, η ζήτηση σε οργανικό άνθρακα είναι  $1.72/(1-Y_H)$  kg COD για κάθε kg αζώτου που απονιτροποιείται (Frison et al., 2013a). Επιπλέον, η παραγωγή περίσσειας ιλύος μειώνεται κατά 30% και οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα κατά 20% (Gustavsson, 2010).



Σχήμα 3.1: Στάδια των διεργασιών της νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης

Η απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτρωδών απαιτεί την ανάπτυξη των βακτηρίων που οξειδώνουν των αμμωνία σε νιτρώδη, γνωστά ως ammonium oxidizing bacteria (AOB, Nitrosomonas) και την αναχαιτίση των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά γνωστά ως nitrite oxidizing bacteria (NOB, Nitrobacter, Nitrospira) (Malamis et al., 2014). Η ανάπτυξη των AOB με την ταυτόχρονη εξάλειψη των NOB στο βιολογικό αντιδραστήρα μπορεί να επιτευχθεί είτε με την αναχαιτίση των NOB λόγω της παρουσίας συγκεκριμένων χημικών ουσιών είτε με την επιλογή των AOB σε σύγκριση με τους NOB κάτω από συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες σε έναν αντιδραστήρα.

Οι παράμετροι οι οποίοι παίζουν ρόλο στη διεργασία της μερικής νιτροποίησης έχει βρεθεί ότι είναι η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA-free ammonia), το pH, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και η θερμοκρασία. Ακολούθως εξετάζεται η επίδραση κάθε παράγοντα από τους παραπάνω ξεχωριστά. Ωστόσο είναι σημαντικό το γεγονός ότι συνδέονται άρρηκτα μεταξύ τους και αλληλεπιδρούν. Οι Jianlong et al., το 2004 σε έρευνα που πραγματοποίησαν μελέτησαν την επίδραση και των τεσσάρων παραμέτρων και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τόσο η οξείδωση της αμμωνίας όσο και η συσσώρευση νιτρώδους αζώτου ήταν μέγιστη για pH = 7,5, συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου 1.5mg/L και θερμοκρασία 30°C.

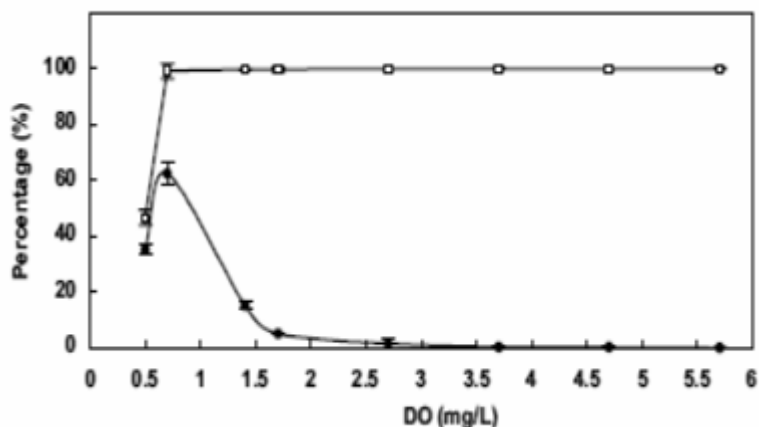
### **3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ/ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ**

#### Επίδραση συγκέντρωσης ελεύθερης αμμωνίας (free ammonia, FA)

Σύμφωνα με τους Abeling et al. (1992) οι συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας που κυμαίνονται στα 15 mg/L παρεμποδίζουν την οξείδωση των νιτρώδων προς νιτρικά, χωρίς όμως να παρεμποδίζουν την οξείδωση της αμμωνίας. Επίσης οι Turk et al. (1987) αναφέρουν σαν συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας που παρεμποδίζει την νιτροποίηση τα 5 mg/L. Γενικά στην βιβλιογραφία δεν υπάρχει μια συμφωνία για την κρίσιμη συγκέντρωση που παρεμποδίζει την οξείδωση των νιτρώδων. Οι Mauret et al. (1996) αναφέρουν ότι υψηλή συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας, της τάξεως των 6.6-8.9 mg/L εμποδίζει τη δράση των nitrite oxidizers. Διάφοροι ερευνητές έχουν βρει ότι η νιτροποίηση παρεμποδίζεται για εύρος συγκεντρώσεων ελεύθερης αμμωνίας 0.1-10 mg/L. Τα AOB μπορούν να αναπτυχθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας που μπορεί να φθάσουν ακόμη και τα 16 mg NH<sub>3</sub>-N/L (Vadivelu et al., 2007).

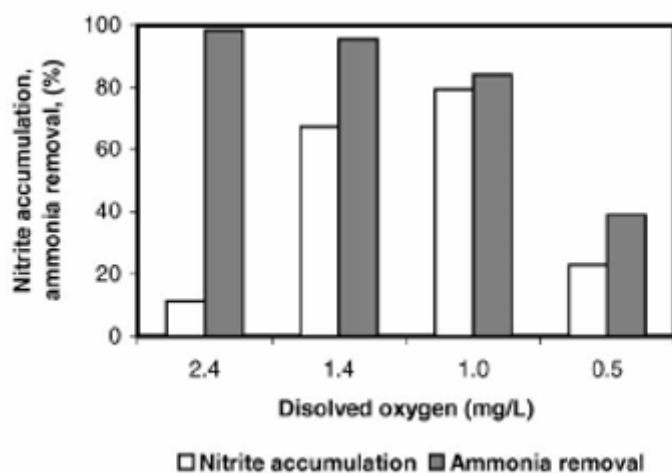
#### Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου

Οι Ruiz et al., (2003), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η νιτροποίηση δεν επηρεάζεται για συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου από 5.7-1.7 mg/L. Ωστόσο για συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου 1.4 mg/L παρατηρείται συσσώρευση νιτρώδων η οποία συνεχίζεται και σε πιο μικρές τιμές. Δεν παρατηρήθηκε επίσης μείωση στην απόδοση οξείδωσης της αμμωνίας (νιτρώδοποίηση). Η μέγιστη συσσώρευση νιτρώδων πραγματοποιήθηκε για συγκέντρωση 0.7 mg/L. Τέλος για συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου 0.5 mg/L παρατηρείται παρεμπόδιση και στην μετατροπή της αμμωνίας. Όλα αυτά φαίνονται στο παρακάτω σχήμα :



Σχήμα 3.2: Επίδραση συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στο ποσοστό της αμμωνίας που οξειδώνεται και στη συσσώρευση νιτρώδους αζώτου, όπου (□) ποσοστό της αμμωνίας που οξειδώνεται, (●) ποσοστό της συσσώρευσης νιτρωδών (Ruiz et al., 2003).

Οι Ciudad et al. (2004), σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε αντιδραστήρα ενεργού ιλύος συνεχούς λειτουργίας συμπέραναν ότι η μέγιστη συσσώρευση νιτρωδών παρατηρήθηκε για συγκέντρωση οξυγόνου 1.0 mg/L. Ωστόσο σε αυτή την συγκέντρωση επηρεάζεται η απόδοση της απομάκρυνσης της αμμωνίας. Γι' αυτό το λόγο επιλέχθηκε η συγκέντρωση των 1.4 mg/L αφού σε αυτή, επιτυγχάνεται αξιόλογη συσσώρευση νιτρωδών που φτάνει το 75%, με ταυτόχρονο υψηλό βαθμό απομάκρυνσης της αμμωνίας (σχήμα 3.3).



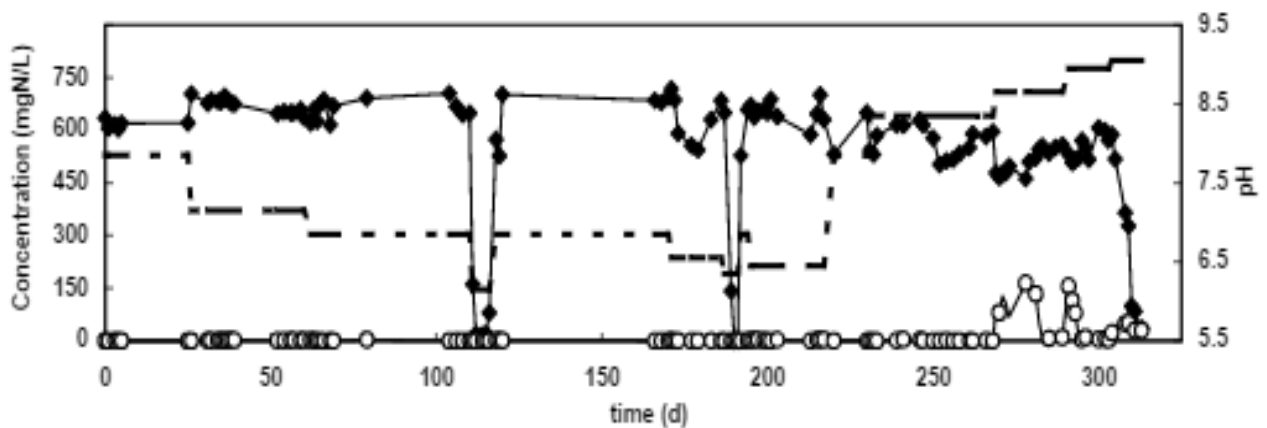
Σχήμα 3.3: Συσσώρευση νιτρωδών και απομάκρυνση αμμωνίας συναρτήσει της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (Ciudad et al., 2004).

Γενικά, συμπεραίνεται ότι μειωμένες συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου οδηγούν στην παρεμπόδιση της νιτροποίησης και στη συσσώρευση νιτρωδών.

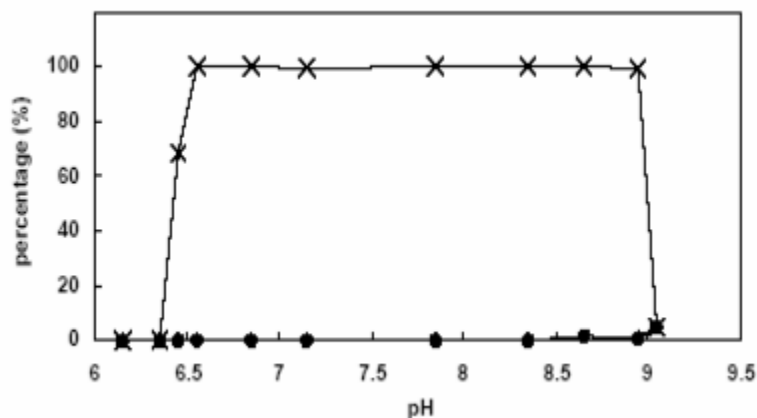
### Επίδραση του pH

Οι Ruiz et al., (2003) ερεύνησαν την επίδραση του pH στη νιτροποίηση και στη δυνατότητα επίτευξης μερικής νιτροποίησης ανάλογα με τις μεταβολές του. Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής. Στην όξινη περιοχή και για pH από 7.85-6.45 δεν υπήρξε

καμία επίδραση επί της νιτροποίησης. Όμως για  $\text{pH} < 6.35$  παρατηρήθηκε πλήρης αναστολή της νιτροποίησης. Μετά τη μελέτη στην όξινη περιοχή, ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε  $\text{pH} 7.85$  ώστε να επανενεργοποιηθεί η βιομάζα. Μετά από αυτή την επανενεργοποίηση άρχισε η μελέτη της επίδρασης του  $\text{pH}$  στη συγκέντρωση νιτρωδών σε βασικό εύρος  $\text{pH}$ . Για  $\text{pH}$  από 7.87-8.95 δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση, παρότι προσωρινή συσσώρευση νιτρωδών έλαβε χώρα σε  $\text{pH}=8.65-8.95$ . Τέλος για τιμή  $\text{pH}=9.05$  έλαβε χώρα πλήρης παρεμπόδιση της νιτροποίησης. Όλα αυτά φαίνονται αναλυτικά στα κάτωθι σχήματα:



Σχήμα 3.3: Χρονική πορεία της μελέτης της επίδρασης του  $\text{pH}$  (διακεκομμένη γραμμή) στη συσσώρευση νιτρωδών. Γίνεται τροφοδοσία με  $[\text{NH}_4^+] = 610 \text{ mg N-NH}_4^+ / \text{L}$ ,  $[\text{DO}] = 5,5 \text{ mg / L}$ . (ο)  $\text{NO}_2$  εξ'οδου ( $\text{mg N-NO}_2 / \text{L}$ ), (~)  $\text{NO}_3^-$  εξ'οδου ( $\text{mg N-NO}_3^- / \text{L}$ ). (Ruiz et al., 2003)



Σχήμα 3.4: Επίδραση του  $\text{pH}$  στο ποσοστό της αμμωνίας που οξειδώνεται και στη συσσώρευση νιτρωδών, όπου (X) ποσοστό της αμμωνίας που καταναλώνεται, (●) ποσοστό συσσώρευσης νιτρωδών (Ruiz et al., 2003).

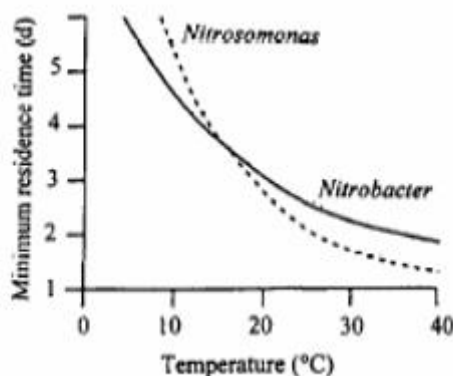
Σύμφωνα με τα ανωτέρω πλήρης νιτροποίηση λαμβάνει χώρα σε ένα μεγάλο εύρος  $\text{pH}$  (6,45-8,95). Σε  $\text{pH}$  μικρότερο του 6,45 και μεγαλύτερο του 8,95 παρατηρήθηκε πλήρης αναστολή της νιτροποίησης χωρίς συσσώρευση νιτρωδών. Το σχήμα 3.4 συνοψίζει τα αποτελέσματα της μελέτης διακύμανσης του  $\text{pH}$  όσον αφορά στη συσσώρευση των νιτρωδών.

Η επιρροή του pH στο βασικό εύρος τιμών ήταν αναμενόμενη λόγω της αναχαιτίσης που προκαλεί η ελεύθερη αμμωνία και στα βακτήρια που οξειδώνουν τα αμμωνιακά αλλά και σε αυτά που οξειδώνουν τα νιτρώδη. Σε όξινο pH μόνο τα βακτήρια που οξειδώνουν τα νιτρώδη αναχαιτίζονται από το ελεύθερο νιτρώδες οξύ. Αλλά σε αυτή τη μελέτη και οι δύο ομάδες βακτηρίων αναχαιτίστηκαν.

Οι Jianlong et al., (2004), πραγματοποιώντας πειράματα σε έναν αντιδραστήρα περιοδικής λειτουργίας και για σταθερή συγκέντρωση οξυγόνου 1.5 mg/L, και σταθερή θερμοκρασία 30 °C, παρατήρησαν μέγιστη συσσώρευση νιτρωδών για pH=7.5. Οι Mauret et al., (1996) παρατήρησαν μια γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στο pH και στη απομάκρυνση της αμμωνίας. Για τιμές του pH από 7 έως 8.5 η νιτρικοποίηση παρεμποδίζεται και το 50% του εισερχόμενου αζώτου, συσσωρεύεται προσωρινά ως νιτρώδη. Ωστόσο από διάφορους ερευνητές συμπεραίνεται πως το pH επηρεάζει λιγότερο σε σχέση με τους άλλους παράγοντες τη μερική νιτροποίηση.

### Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την δράση των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για την οξείδωση της αμμωνίας (ammonia oxidizers) και των νιτρωδών (nitrite oxidizers). Πιο συγκεκριμένα είναι γνωστό ότι σε υψηλές θερμοκρασίες τα Nitrobacter αναπτύσσονται με πολύ πιο μικρούς ρυθμούς σε σχέση με τα Nitrosomonas. Αυτό φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί και παρουσιάζει την ανάπτυξη αυτών των μικροοργανισμών σε σχέση με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής (σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στην ανάπτυξη των Nitrosomonas και των Nitrobacter. Υψηλότερη θερμοκρασία σημαίνει μεγαλύτερος ρυθμός ανάπτυξης ενώ ταυτόχρονα απαιτείται ο ελάχιστος χρόνος παραμονής για την αποφυγή έκπλυσης των βακτηρίων (Verstraete et al., 1998).

Οι Jianlong et al., (2004) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στον μέγιστο ειδικό ρυθμό οξείδωσης της αμμωνίας. Για αύξηση της θερμοκρασίας σταδιακά από 12°C σε 30°C υπήρξε μια αύξηση του μέγιστου ειδικού ρυθμού οξείδωσης κατά 4.5 φορές περίπου. Σε συνδυασμό με τιμή του pH=7.5 και συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου 1.5 mg/L είναι δυνατό να επιτευχθεί αξιοσημείωτη συσσώρευση νιτρωδών. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις η θερμοκρασία δεν είναι εύκολο να μεταβληθεί και να ελεγχθεί σε διεργασίες μεγάλης



κλίμακας, κυρίως για οικονομικούς λόγους. Γι' αυτό, η έρευνα έχει στραφεί στη μελέτη των άλλων παραμέτρων (Ruiz et al., 2003).

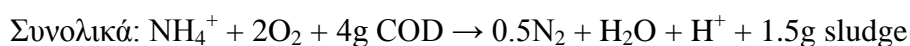
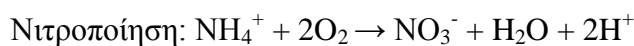
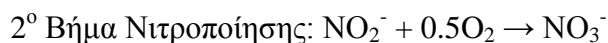
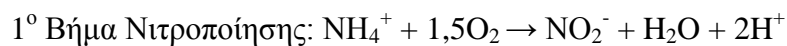
Καθώς τα στραγγίδια που παράγονται μετά την αφυδάτωση χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου, η διατήρηση υψηλής συγκέντρωσης μη ιονισμένης αμμωνίας στο ανάμικτο υγρό είναι εφικτή και επομένως μπορεί να επιτευχθεί η πλήρης αναχαίτιση των NOB, χωρίς να επηρεάζεται αρνητικά η λειτουργία των AOB. Επιπλέον, τα στραγγίδια που παράγονται από την αφυδάτωση της χωνεμένης ιλύος, έχουν μια σχετικά υψηλή θερμοκρασία που ευνοεί τους AOB σε σχέση με τους NOB (Μαμάης, 2015). Χαρακτηριστικά αναφέρεται και θα αναλυθεί και στη συνέχεια πως οι Frison et al. (2013b) εφάρμοσαν επιτυχώς απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτροδών από στραγγίδια αναερόβιας συνεπεξεργασίας ιλύος και βιοαποβλήτων σε πιλοτικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (SBR), με τη διατήρηση της αμμωνίας στο ανάμικτο υγρό άνω των 2 mgNH<sub>3</sub>-N/L για φόρτιση αζώτου 0.8 kgN/m<sup>3</sup> d.

Οι εναλλακτικές αυτές τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αζώτου έχουν κινήσει παγκοσμίως το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας που μελετά τη χωριστή επεξεργασία των στραγγιδίων που προέρχονται από την επεξεργασία της ιλύος γι' αυτό και έχουν διεξαχθεί και δημοσιευτεί αρκετές μελέτες που διερευνούν την εφαρμογή των μεθόδων αυτών και την απόδοσή της. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στις τεχνολογίες αυτές, οι οποίες δεδομένου ότι ανήκουν στην κατηγορία των βιολογικών διεργασιών χρησιμοποιούν σε κάθε περίπτωση ειδικούς μικροοργανισμούς.

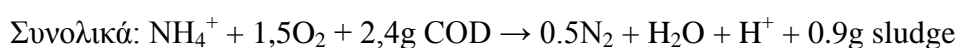
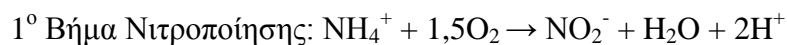
### 3.3 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ/ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ SHARON (SINGLE REACTOR HIGH ACTIVITY AMMONIA REMOVAL OVER NITRITE)

Η μέθοδος της νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης θεωρήθηκε πολλά υποσχόμενη για την επεξεργασία των στραγγιδίων γι' αυτό και έχει μελετηθεί εκτενώς. Κατά τη νιτρωδοποίηση η αμμωνία μετατρέπεται σε νιτρώδη και η περαιτέρω μετατροπή σε νιτρικά είναι το βήμα του οποίου η πραγματοποίηση αποτρέπεται. Ακολούθως παρατίθενται με σκοπό την καλύτερη κατανόηση της μεθόδου και των πλεονεκτημάτων της οι στοιχειομετρικές εξισώσεις για την κλασική οδό της νιτροποίησης/απονιτροποίησης καθώς και για την νιτρωδοποίηση/απονιτρωδοποίηση με την τεχνολογία SHARON<sup>®</sup> (Mark C.M. van Loosdrecht, 2008).

#### Νιτροποίηση/Απονιτροποίησης:



#### Απομάκρυνση Αζώτου μέσω νιτρωδών (SHARON<sup>®</sup>):



Όπως διαφαίνεται και από τις στοιχειομετρικές εξισώσεις που προηγήθηκαν για την εφαρμογή της τεχνολογίας SHARON<sup>®</sup> οι απαιτήσεις για αερισμό μειώνονται κατά 25%, απαιτείται 40% λιγότερος άνθρακας προερχόμενος από εξωτερική πηγή και η παραγωγή λάσπης επίσης μειώνεται κατά 40%.

Η τεχνολογία SHARON<sup>®</sup> ήταν η πρώτη μέθοδος που αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας για την επεξεργασία στραγγιδίων επιβαρυσμένων σε άζωτο χρησιμοποιώντας τα νιτρώδη ως ενδιάμεσο (Hellings et al., 1998). Η διεργασία αυτή εκμεταλλεύεται την υψηλή θερμοκρασία στην οποία βρίσκονται τα στραγγίδια που προέρχονται από την επεξεργασία της λάσπης, καθιστώντας εφικτό τον υψηλό ρυθμό ανάπτυξης συγκεκριμένων οργανισμών και επιτρέποντας την αποδοτική λειτουργία χωρίς να απαιτείται παραμονή της λάσπης. (Hellings et al., 1998; Mulder et al.2001). Η διαλογή αυτή όπως έχει προαναφερθεί βασίζεται στους ιδιαίτερα υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης των

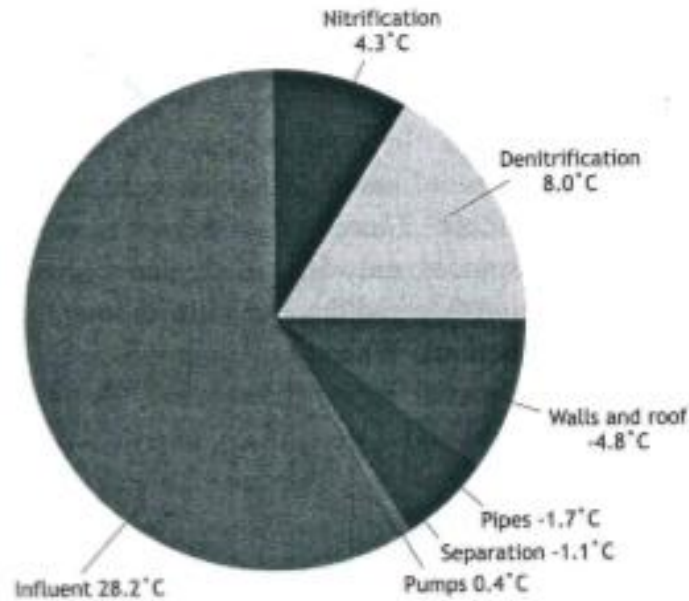
βακτηρίων που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη συγκριτικά με αυτούς των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά σε επικρατούσες υψηλές θερμοκρασίες. Ο χρόνος παραμονής στερεών που απαιτείται για να οξειδωθούν τα αμμωνιακά χωρίς να επιτραπεί οξείδωση των νιτρωδών είναι αναλογικά μικρός (περίπου μία ημέρα).

Ο μικρός απαιτούμενος χρόνος παραμονής των στερεών υπό αερόβιες συνθήκες καθιστά δυνατή τη διαστασιολόγηση της διεργασίας χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η παραμονή βιομάζας. Επομένως ο χρόνος παραμονής των στερεών ταυτίζεται με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Πιο συγκεκριμένα και σύμφωνα με τους Mulder et al. (2006) ο υδραυλικός χρόνος παραμονής υπό αερόβιες συνθήκες σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας προτείνεται να είναι 1.3-1.8 ημέρες και υπό ανοξικές συνθήκες 0.5-0.75 ημέρες ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πηγή άνθρακα. Τα συστήματα χωρίς παραμονή βιομάζας προσφέρουν το πλεονέκτημα ότι είναι πιο οικονομικά και απαιτούν λιγότερο εντατική συντήρηση καθώς και ότι ο παράγοντας με βάση τον οποίο γίνεται ο σχεδιασμός τους είναι η ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών και όχι τα φορτία του εισερχόμενου υγρού.

Η διεργασία της απονιτροποίησης σε ένα αντιδραστήρα SHARON<sup>®</sup> λειτουργεί συνήθως ως ένας παράγοντας ρύθμισης του pH (Hellings et al., 1998). Η χρήση μεθανόλης ή οργανικών αποβλήτων για την παραγωγή αλκαλικότητας κατά την απονιτροποίηση είναι φθηνότερη από την αγορά όξινου ανθρακικού ή υδροξειδίου για την επίτευξη του ίδιο σκοπού.

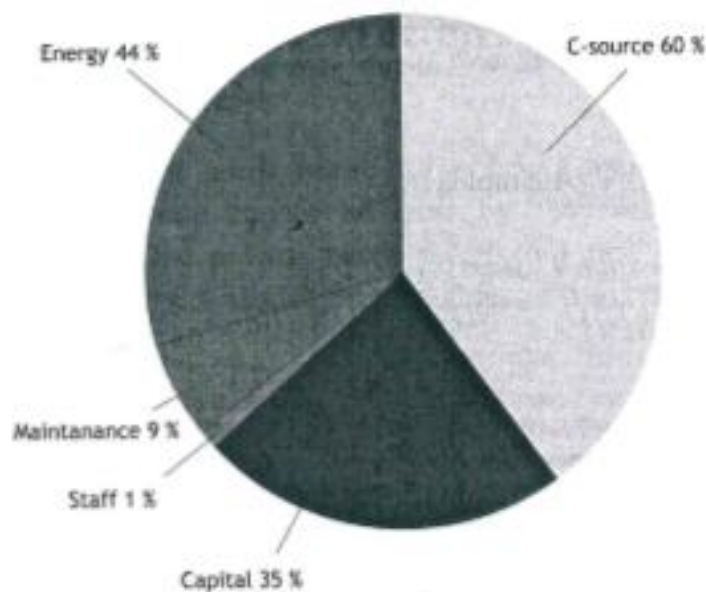
Όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω ο έλεγχος του pH είναι από τις πιο σημαντικές παραμέτρους σχεδιασμού συστημάτων νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης που στοχεύουν στην επεξεργασία των στραγγιδίων που προέρχονται από διεργασία χώνευσης ή αφυδάτωσης της λάσπης. Το pH διατηρείται μέσω της αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) από το υγρό. Αυτό σημαίνει πως οι μεγάλοι ύψους δεξαμενές (πάνω από 4-5 μέτρα βάθος) θα πρέπει αν σχεδιάζονται με γνώμονα την αφαίρεση του CO<sub>2</sub> και όχι την παροχή οξυγόνου.

Οι αντιδράσεις της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης είναι εξώθερμες, το οποίο σημαίνει ότι η διεργασία της μετατροπής θα έχει μία έντονη επιρροή στις θερμοκρασιακές συνθήκες που θα επικρατούν μέσα στον αντιδραστήρα. Στο σχήμα 3.6 δίνεται μία επισκόπηση των παραγόντων που συνεισφέρουν στη διαμόρφωση της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα. Ακριβής έλεγχος της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα δεν απαιτείται αλλά οι προτιμητέες θερμοκρασιακές συνθήκες για την απόδοση της μεθόδου κυμαίνονται σε τιμές άνω των 25°C και κάτω των 40°C.



Σχήμα 3.6: Συνεισφορά των παραγόντων που επηρεάζουν τη θερμοκρασιακή ισορροπία σε ένα αντιδραστήρα SHARON<sup>®</sup> μεγάλης κλίμακας στο Ντοκχάβεν του Ρότερνταμ (Mark C.M. van Loosdrecht, 2008).

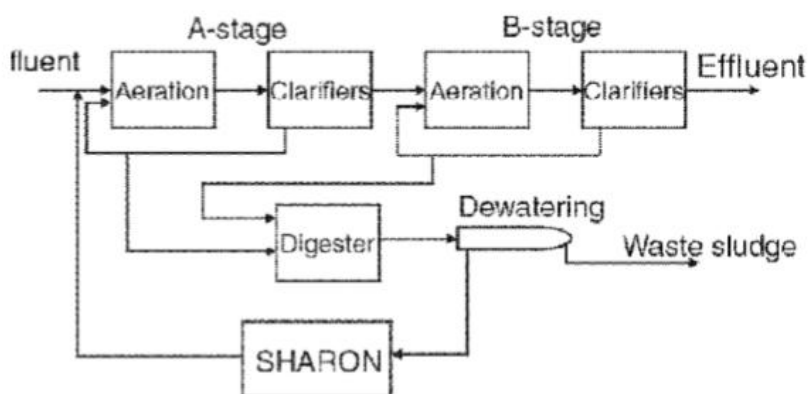
Το κόστος της διεργασίας SHARON<sup>®</sup> επηρεάζεται κυρίως από λειτουργικές παραμέτρους και τις αναγκαίες πηγές ενέργειας και άνθρακα όπως φαίνεται και στο σχήμα που ακολουθεί. Τα κόστη επένδυσης θεωρούνται αναλογικά μικρά σε σχέση με άλλες διεργασίες του απλού σχεδιασμού του αντιδραστήρα και του τρόπου λειτουργίας. Ενδεικτικά αναφέρεται πως το κόστος της διεργασίας SHARON<sup>®</sup> με τη χρήση μεθανόλης για τη διόρθωση του pH εκτιμήθηκε για μια εγκατάσταση στην Ολλανδία στα 0.9-1.4 ευρώ ανά kgN που απομακρυνόταν.



Σχήμα 3.7: Αποτύπωση των παραμέτρων που επηρεάζουν το κόστος σχεδιασμού και λειτουργίας ενός αντιδραστήρα SHARON<sup>®</sup> (Mark C.M. van Loosdrecht, 2008).

### 3.3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ SHARON®

Στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Ντοκχάβεν στο Ρότερνταμ κατασκευάστηκε η πρώτη εφαρμογή μεγάλης κλίμακας της διεργασίας SHARON®. Η μονάδα αυτή έχει σχεδιαστεί για να επεξεργάζεται 470.000 μονάδες ισοδύναμου πληθυσμού σε μία διεργασία δύο σταδίων σύμφωνα με τη διάταξη A/B (Bohnke, 1978). Η διάταξη A/B, απεικόνιση της οποίας ακολουθεί στο σχήμα 3.8 περιλαμβάνοντας και την προσθήκη του αντιδραστήρα SHARON®, ενδείκνυται για την αφαίρεση του BOD καθώς και για επιτυχή νιτροποίηση. Η απονιτροποίηση όμως στο Β στάδιο είναι χαμηλής απόδοσης λόγω της έλλειψης φορτίου BOD και του υψηλού ρυθμού φόρτισης λάσπης.



Σχήμα 3.8: Διάταξη εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων στο Ντοκχάβεν του Ρότερνταμ. (J.W. Mulder et al.,2001)

Στην εγκατάσταση αυτή υπολογίστηκε πως ένα σημαντικό κλάσμα του συνολικού φορτίου αζώτου, περίπου 15%, επιστρέφει στην αρχή της γραμμής επεξεργασίας των λυμάτων προερχόμενο από τα στραγγίδια της χωνεμένης λάσπης που ανακυκλοφορούνται και εισέρχεται στις δεξαμενές ενεργού ιλύος. Πολλές μέθοδοι εξετάστηκαν για την εφαρμογή τους και τη βελτίωση της απόδοσης όσον αφορά στην απομάκρυνση του αζώτου στη συγκεκριμένη εγκατάσταση καταλήγοντας στην εφαρμογή της διεργασίας SHARON® ως βέλτιστη οικονομική αποτελεσματική και ταυτόχρονα απλή στην εφαρμογή της επιλογή.

Η διεργασία SHARON (Single reactor system for High Activity Ammonia Removal Over Nitrite) ξεχωρίζει από τις υπόλοιπες βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων λόγω της απουσίας παραμονής βιομάζας. Κατ' ουσίαν η ανάπτυξη και η έκπλυση της βιομάζας βρίσκονται σε απόλυτη ισορροπία.

Κάποια από τα χαρακτηριστικά της μεθόδου που δεν έχουν αναφερθεί έως τώρα είναι τα εξής (J.W. Mulder et al.,2001):

- Η συγκέντρωση της εκροής είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του εισερχόμενου υγρού και η αποδοτικότητα ως προς την απομάκρυνση της διεργασίας αυξάνεται με υψηλότερες συγκεντρώσεις στην είσοδο. Στην περίπτωση του Ντοκχάβεν που εξετάζουμε

συγκεντρώσεις στην είσοδο ( $\text{NH}_4\text{-N} > 1 \text{ g/l}$ ) οδηγούν σε ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα από 90%

- Σε ένα σύστημα όπου δεν υπάρχει παραμονή βιομάζας ( $\text{SRT}=\text{HRT}$ ) είναι εύκολο να περιορίσεις το χρόνο παραμονής στερεών (SRT) με τρόπο που να οξειδώνεται το αμμωνιακό φορτίο αλλά να μην λαμβάνει χώρα περαιτέρω οξείδωση των νιτροδών
- Ο έλεγχος το pH είναι ιδιαίτερος σημαντικός εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων και των υψηλών ρυθμών αντίδρασης. Το δισανθρακικό στην αναερόβια εκροή και η διαδικασία της απονιτροποίησης αντισταθμίζουν την όξινη επίδραση της νιτροποίησης. Και οι δύο διαδικασίες θα λάβουν 50% της απαιτούμενης αλκαλικότητας. Κατά τη διαδικασία ωστόσο, η απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα πρέπει να είναι επαρκής ώστε να επιτρέπει την πλήρη χρήση του δισανθρακικού.
- Για τη λειτουργία του συστήματος απαιτείται ένας απλός μονός αντιδραστήρας πλήρους ανάμειξης και συνεχούς λειτουργίας (CSTR)

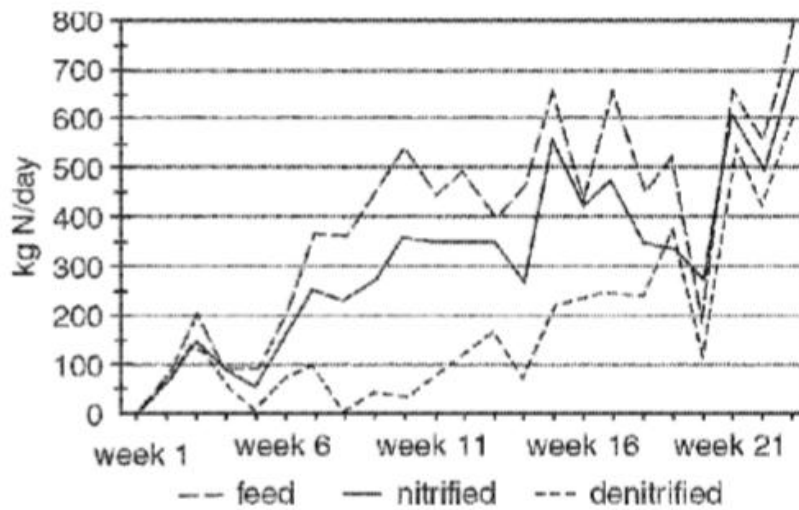
Στην περίπτωση του Ντοκχάβεν η χρήση μεθανόλης για την παραγωγή αλκαλικότητας βρέθηκε πιο οικονομική συγκριτικά με την απευθείας δοσολογία ποσοτήτων καυστικού. Η νιτροποίηση καθώς και η απονιτροποίηση λαμβάνουν χώρα σε ένα μονό αντιδραστήρα με τη χρήση διακοπτόμενου αερισμού. Ο αερόβιος χρόνος παραμονής ελέγχεται από τη διάρκεια των περιόδων αερισμού. Το μήκος μιας περιόδου αερισμού μπορεί να εξαρτηθεί από τη ροή εισόδου και τις επιθυμητές τιμές pH. Κατά τη διάρκεια των αερόβιων περιόδων το pH μειώνεται και κατά τη διάρκεια των ανοξικών περιόδων το pH αυξάνεται.

Η διεργασία SHARON αναπτύχθηκε και δοκιμάστηκε σε εργαστηριακή κλίμακα (1.5 l) στο Πανεπιστήμιο Delft (Hellings et al., 1998). Με την επιτυχή ολοκλήρωση των εργαστηριακών τεστ αποφασίστηκε να σχεδιαστεί και να κατασκευαστεί η εγκατάσταση μεγάλης κλίμακας χωρίς να προηγηθεί πιλοτική ενδιάμεση δοκιμαστική περίοδος. Ο όγκος του αντιδραστήρα ήταν  $1.800 \text{ m}^3$  και ικανοποιούσε τις απαιτήσεις σχεδιασμού που ήταν για  $1.150 \text{ m}^3$ . Ο πλεονάζων χώρος σε σχέση με τις απαιτήσεις σχεδιασμού δίνει την ευελιξία να τροποποιηθούν οι συνθήκες της διεργασίας για παράδειγμα κατά την περίοδο εκκίνησης και προσφέρει πλεονάζουσα παραγωγική ικανότητα.

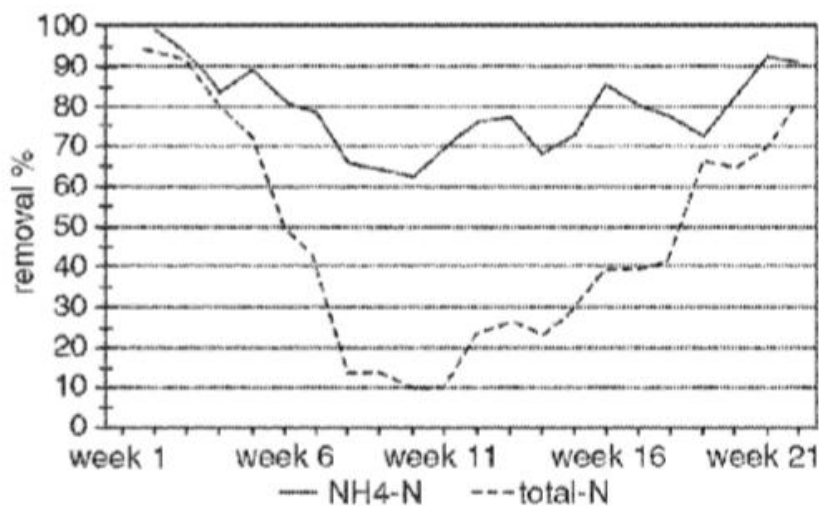
Κατά την πρώτη περίοδο της εκκίνησης του SHARON η ροή ήταν περιορισμένη, αποτρέποντας την όποια υπερφόρτωση, η οποία πιθανώς θα οδηγούσε σε αύξηση του pH λόγω απογύμνωσης του  $\text{CO}_2$ , οδηγώντας σε αύξηση της συγκέντρωσης αμμωνίας. Ένας συνδυασμός υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνίας ( $> 200 \text{ mg/l}$ ) και pH πάνω από 8 θεωρείται τοξικός για τους νιτροποιητές σε αυτή τη διαδικασία (Antonissen et al., 1976). Αρχικά, το pH ελέγχθηκε με την προσθήκη καυστικού, ωστόσο μετά την έναρξη της διαδικασίας απονιτροποίησης το pH ελέγχθηκε με την προσθήκη μεθανόλης. Ξεκινώντας με περιορισμένο φορτίο στον SHARON η ροή αυξήθηκε περιοδικά.

Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η μετατροπή κατά την διάρκεια των πρώτων 5 μηνών και στο σχήμα 3.10 η απομακρύνσεις που έλαβαν χώρα. Το μέσο φορτίο αζώτου στα στραγγίδια ήταν  $520 \text{ kg N/ημέρα}$ . Η φόρτιση του SHARON ήταν περιορισμένη κατά τον πρώτο ενάμιση μήνα με μια σταθερή αύξηση. Η τροφοδοσία στη δεξαμενή SHARON δεν ήταν σταθερή. Η ροή εισόδου στο SHARON κυμαινόταν μεταξύ 0 και  $980 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$ . Η συγκέντρωση εισόδου

αμμωνίας ήταν κατά μέσο όρο 1.230 mg N/l, με ανώτατο όριο τα 1.530 mg N/l. Ο σχεδιασμός για τη συγκέντρωση εισόδου ήταν 1.000 mg N/l.



Σχήμα 3.9: Εβδομαδιαία μέση φόρτιση αζώτου



Σχήμα 3.10: Εβδομαδιαία μέση αποδοτικότητα απομάκρυνσης

Οι συγκεντρώσεις στην εκροή του αντιδραστήρα κυμάνθηκαν όπως είχε προβλεφθεί γύρω στα 100 mg/l. Δεν σημειώθηκε ευαισθησία της σταθερότητας της διαδικασίας στις διακυμάνσεις φόρτισης ή σε άλλες διαταραχές.

### 3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ / ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ (SBR)

Σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων η πιο κοινή διάταξη για την επεξεργασία των στραγγιδίων που προέρχονται από την αναερόβια χώνευση ή την αφυδάτωση της λάσπης είναι οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία και τους μικροοργανισμούς να βρίσκονται σε μορφή αιωρούμενης βιομάζας (Jardin et al., 2006). Τα περισσότερα υπάρχοντα συστήματα λειτουργούν με τις κλασικές διεργασίες της νιτροποίησης/απονιτροποίησης. Ωστόσο σε πολλά από αυτά τα συστήματα και κυρίως όπου παρατηρείται συσσώρευση νιτρώδων κατά περιόδους εφαρμόζεται η διεργασία της νιτρώδοποίησης/απονιτρώδοποίησης (Fux et al., 2006; Gustavsson et al., 2010) πριν ακόμα γνωστοποιηθεί η μέθοδος SHARON. Κατά συνέπεια αρκετές εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας επεξεργασίας στραγγιδίων στον κόσμο λειτουργούν με αντιδραστήρες SBR.

Ένας κύκλος SBR αποτελείται συνήθως από τη φάση πλήρωσης, τη φάση αντίδρασης, τη φάση καθίζησης καθώς και έκπλυσης. Κανονικά ο κύκλος ξεκινάει με μια ταχεία φάση πλήρωσης, παρ' όλα αυτά η συνεχής τροφοδότηση έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνει τη σταθερότητα της διεργασίας και των ρυθμών αντίδρασης (Fux et al., 2006). Η πλήρωση εντός της δεξαμενής ιλύος κατά τη διάρκεια της καθίζησης και της έκπλυσης είναι ακόμα μία επιλογή ώστε να αποφευχθεί η ανάγκη ύπαρξης δεξαμενής εξισορρόπησης για τα εισερχόμενα στραγγίδια.

Η διεργασία της νιτρώδοποίησης/απονιτρώδοποίησης σε ένα SBR συνήθως δεν επιτυγχάνεται με την απομάκρυνση των NOB μέσω χαμηλών SRT (sludge retention time). Οι χρόνοι παραμονής στερεών είναι συνήθως πολύ υψηλοί, οδηγώντας σε σημαντική αποσύνθεση των βακτηρίων, η οποία αυξάνει την εσωτερική πηγή άνθρακα για την απονιτρώδοποίηση. Επιπρόσθετα οι SRT δεν είναι εύκολο να προσδιοριστούν σε έναν SBR λόγω της μεταβαλλόμενης συνεισφοράς των αιωρούμενων στερεών από τα στραγγίδια. Κατά συνέπεια οι ρυθμοί αντίδρασης παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία ως κατ' όγκο ρυθμοί και όχι ως ρυθμοί ανά VSS (volatile suspended solids) ή SS (suspended solids). Η συσσώρευση νιτρώδων σε μία διεργασία νιτρώδοποίησης/απονιτρώδοποίησης επιτυγχάνεται με υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας και ελεύθερου νιτρώδους οξέος, χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, αναστολή της υδροξυλαμίνης και διακοπτόμενο αερισμό. Από τους ανωτέρω παράγοντες όμως είναι άγνωστο ποιός είναι ο πιο σημαντικός σε ένα αντιδραστήρα μεγάλης κλίμακας (Gustavsson et al., 2010).

Το απαιτούμενο μέγεθος ενός SBR εξαρτάται από το φορτίο αζώτου, τους ρυθμούς αντίδρασης και τις ιδιότητες καθίζησης. Οι ρυθμοί νιτρώδοποίησης κυμαίνονται συνήθως γύρω στο 1.2-1.4 kg N/(m<sup>3</sup> d) (Wett et al., 1998; Fux et al., 2003, Gustavsson et al., 2010) και επηρεάζονται ιδιαίτερα από τη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και νιτρώδους οξέος καθώς και από τη διαθεσιμότητα ανόργανης πηγής άνθρακα (Vadivelu et al., 2007). Οι ρυθμοί απονιτρώδοποίησης ποικίλουν ακόμα περισσότερο εξαρτώμενα από παράγοντες όπως ο τύπος της πηγής άνθρακα, ο περιορισμός διαθέσιμου άνθρακα, και η συγκέντρωση ελεύθερου



νιτρώδους οξέος ή/και μονοξειδίου του αζώτου (Fux et al., 2006; Gustavsson et al., 2010; Yuan and Pijuan, 2009) με τον ρυθμό να κυμαίνεται σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας μεταξύ των τιμών 1.4-2.2 kg N/(m<sup>3</sup> d). Οι ιδιότητες καθίζησης είναι συνήθως σε καλά επίπεδα σε έναν SBR. Ο αναγκαίος χρόνος υδραυλικής παραμονής για την καθίζηση και την έκπλυση βρέθηκε να είναι μόνο 0.16 ημέρες ακόμα και στις περιπτώσεις που η καθίζηση δεν υπέστει καμία βελτιστοποίηση. Η ογκομετρική ρυθμοί απομάκρυνσης αζώτου υπολογίζονται να είναι μεταξύ 0.5-0.8 kg N/(m<sup>3</sup> d) (Fux et al., 2003; Gustavsson et al., 2010).

Ο Gustavsson et al. (2010) προσπάθησε να βελτιστοποιήσει την παραγωγή αλκαλικότητας που απαιτείται σε έναν SBR στον οποίο λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες της νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης, κάτι που οδήγησε σε αναστολή των απονιτροποιητών εξαιτίας των επαναλαμβανόμενων περιόδων με υψηλή συγκέντρωση νιτρώδων και ταυτόχρονα χαμηλές τιμές pH, δηλαδή υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA). Ο μηχανισμός της αναστολής δεν βρέθηκε, αλλά το ίδιο μοτίβο βρέθηκε στον Fux et al. (2006), όπου η συσσώρευση του μονοξειδίου του αζώτου, ένα ενδιάμεσο στη διεργασία της απονιτρωδοποίησης, μείωσε τους ρυθμούς απονιτρωδοποίησης. Ο κίνδυνος συσσώρευσης μονοξειδίου του αζώτου αυξάνεται σε όξινες συνθήκες (Murray & Knowles, 2001), σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρώδους λόγω της άμεσης αναστολής της αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου από τα νιτρώδη (von Schulthess et al., 1995) και σε συνθήκες διακοπόμενου αερισμού εξαιτίας της διαδοχικής επαγωγής των ενζύμων σε ανοξικές συνθήκες (Casey et al., 1999). Παρ' όλα αυτά δεν είναι γνωστό εάν το μονοξείδιο του αζώτου ή το ελεύθερο νιτρώδες οξύ ενεργεί ως κύριος αναστολέας. Επιπλέον η έλλειψη πηγής άνθρακα οδηγεί τους απονιτροποιητές σε μη πλήρη απονιτροποίηση και συσσώρευση ανεπιθύμητων ενδιάμεσων, δηλαδή το μονοξείδιο του αζώτου και το υποξείδιο του αζώτου (Casey et al., 1999).

### **3.4.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΚΑΙ ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ SBR**

Η ανάκτηση ενέργειας από τα απόβλητα είναι μια ελκυστική επιλογή η οποία οδήγησε στην κατασκευή και λειτουργία των διαφόρων αναερόβιων χωνευτών (AD-anaerobic digester) παγκοσμίως, οι οποίοι έχουν σαν στόχο την επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων (OFMSW-Organic Fraction Municipal Solid Waste). Επιπλέον, τα OFMSW συχνά τροφοδοτούνται σε αναερόβιους χωνευτές που επεξεργάζονται την ενεργό ιλύ (WAS) με σκοπό να αυξηθεί η παραγωγή βιοαερίου σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs). Το υπερκείμενο υγρό που προκύπτει από την αναερόβια χώνευση των αστικών στερεών αποβλήτων και τη συν-χώνευση τους με την ενεργό ιλύ αποτελεί ένα σημαντικό ρεύμα υγρού, το οποίο πρέπει να λαμβάνει επαρκή επεξεργασία πριν από την τελική του διάθεση.

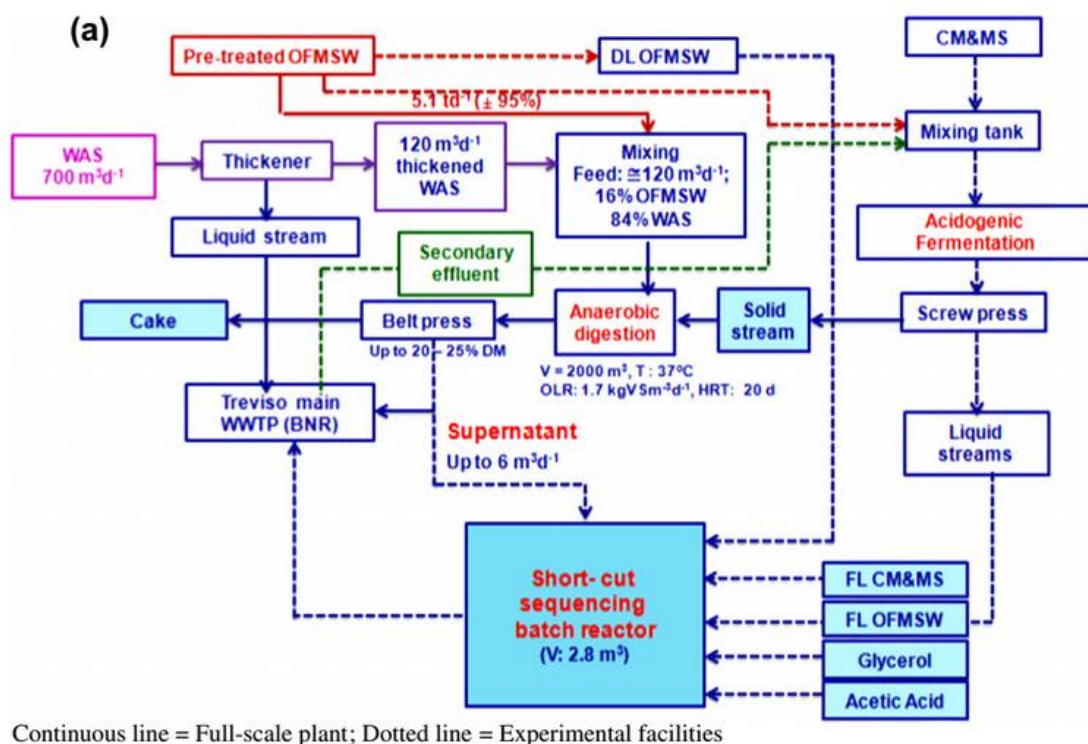
Όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενες παραγράφους κατά την αναερόβια χώνευση τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν και δη σε εγκαταστάσεις όπου προηγείται βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίου και φωσφόρου και χαμηλή αναλογία BOD/TKN. Παρά την σημαντική συγκέντρωση COD, λιγότερο από 25% αυτού είναι βιοαποικοδιμίσκο. Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα ώστε να επιτυγχάνονται αποτελεσματικά επίπεδα απονιτροποίησης κάτι το οποίο αυξάνει το κόστος λειτουργίας κατά 40-50%

Οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία χρησιμοποιούνται συχνά για την επεξεργασία των στραγγιδίων αυτών που προκύπτουν από την αναερόβια χώνευση των αστικών στερεών αποβλήτων και τη συν-χώνευση τους με την ενεργό ιλύ (SBRs). Αυτό συμβαίνει διότι η συγκεκριμένη διάταξη προφέρει μεγαλύτερη ευελιξία στη λειτουργία σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας της ενεργού ιλύος. Η ευελιξία αυτή προκύπτει από την προσφερόμενη δυνατότητα ο χρόνος και η συχνότητα των φάσεων λειτουργίας να μπορεί να προσαρμόζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοείται η ανάπτυξη των επιθυμητών βακτηρίων AOB έναντι των NOB (Frison et al. 2013).

Στην προσπάθεια εύρεσης των κατάλληλων παραμέτρων λειτουργίας όσον αφορά στη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας, το βέλτιστο εύρος pH και το χρόνο παραμονής με σκοπό τη σταθεροποίηση της ανάπτυξης των βακτηρίων AOB έχουν πραγματοποιηθεί πολλά πιλοτικά πειράματα. Κοινή απαίτηση σε όλα τα πειράματα που διεξάχθηκαν και σημειώθηκε απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου σε ποσοστά 83-100% (90% κατά μέσο όρο στα περισσότερα) ήταν η προσθήκη οργανικού φορτίου για την επιτυχή μετατροπή των νιτροδών σε αέριο άζωτο. Για την εξοικονόμηση κόστους ως εξωτερικό οργανικό φορτίο μπορούν να τροφοδοτηθούν στον αντιδραστήρα στραγγίδια που προέρχονται

από την πάχυνση της πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμιας ιλύος καθώς και η ίδια η ιλύς που έχει υποστεί πάχυνση.

Οι Frison et al. (2013) εξέτασαν τη δυνατότητα ένας αντιδραστήρας SBR πιλοτικής κλίμακας να επεξεργαστεί τα στραγγίδια που προέρχονται από την αναερόβια χώνευση των αστικών στερεών αποβλήτων και τη συν-χώνευση τους με την ενεργό ιλύ σε μια μεγάλης κλίμακας εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων μέσω της διεργασίας της νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης. Διερευνήθηκαν σημαντικές παράμετροι όπως ο ρυθμός φόρτισης αζώτου (NLR-nitrogen loading rate), η καλύτερη δυνατή εξωτερική πηγή άνθρακα και η δραστηριότητα της βιομάζας καθώς και η σταθερότητα και η 'συμπεριφορά' της όλης διεργασίας υπό διαρκώς μεταβαλλόμενες συνθήκες.



Σχήμα 3.11 : Σχηματική αναπαράσταση των διάφορων διαδικασιών που εμπλέκονται στην επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων και της ενεργού ιλύος

Στο ανωτέρω σχήμα απεικονίζονται διαγραμματικά οι διαφορετικές διαδικασίες που έχουν μελετηθεί σε πιλοτική κλίμακα όσον αφορά στην επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων και της ενεργού ιλύος με τη μέθοδο short-cut nitrogen removal (SCNR) ή αλλιώς νιτροδοποίηση/απονιτροδοποίηση.

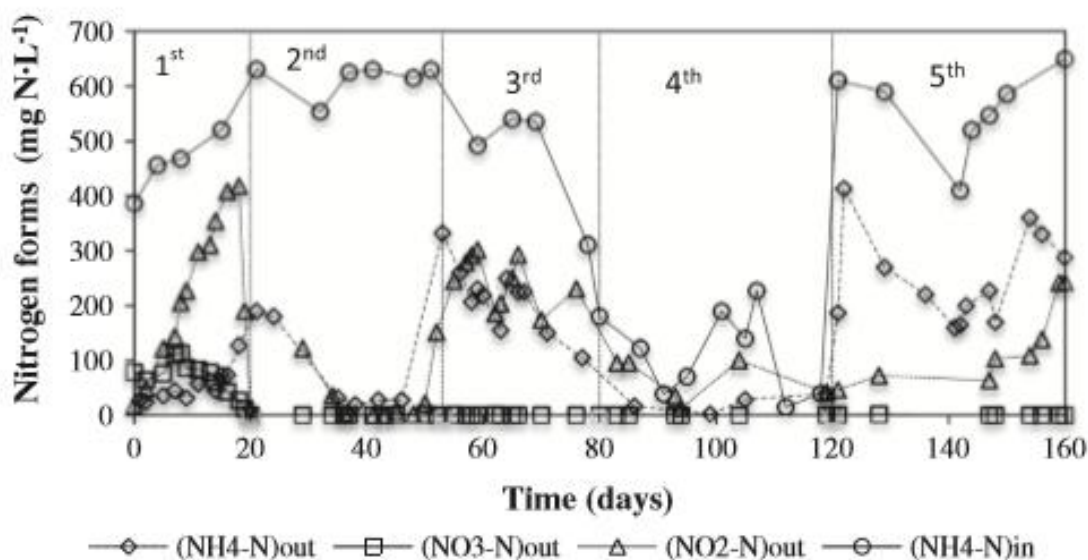
Κατά τη διεξαγωγή της μελέτης αυτής ένας SBR αντιδραστήρας πιλοτικής κλίμακας τοποθετήθηκε στο ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης στερεών και υγρών αστικών αποβλήτων του δήμου Τρεβίζο το οποίο έχει σχεδιαστεί για να εξυπηρετήσει ισοδύναμο πληθυσμό 70.000 ατόμων. Ο SBR είχε τη δυνατότητα να επεξεργαστεί έως  $6 \text{ m}^3 \text{d}^{-1}$  στραγγιδίων, τα οποία προερχόταν από τη ζώνη της αναερόβιας χώνευσης που διαχωρίζει το ρεύμα ιλύος από τα υπερκείμενα υγρά. Τα στραγγίδια αυτά αφού αφυδατώνονταν

επιτυγχάνοντας την ύπαρξη ολικών ποσοστών από 4-6% σε 20-25% αποθηκεύονταν σε μία δεξαμενή δύο φορές την εβδομάδα. Από εκεί τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα με βαλβίδα ( $0.8-2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ), του οποίου ο όγκος ήταν  $2.8 \text{ m}^3$ . Η τροφοδότηση των κατάλληλων δόσεων εξωτερικής πηγής άνθρακα και οξέος/βάσης για τη ρύθμιση του pH γινόταν με περισταλτικές αντλίες. Η ανάδευση επιτυγχανόταν με τη χρήση τουρμπίνας και ο αερισμός με τη χρήση τριών φυσητήρων.

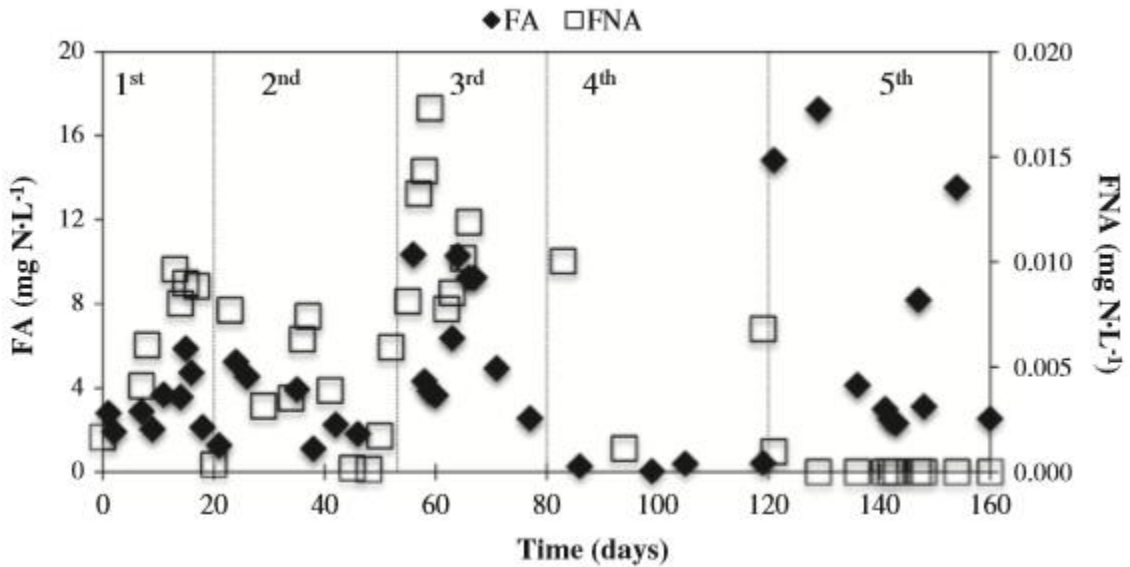
Με βυθισμένους καταγραφείς-ανιχνευτές παρακολουθούνταν ηλεκτρονικά παράμετροι όπως το διαλυμένο οξυγόνο (DO), η μείωση δυναμικού οξειδωσης, το pH, η αγωγιμότητα, οι περιεκτικότητες σε  $\text{NO}_x\text{-N}$  και  $\text{NH}_4\text{-N}$ , τα αιωρούμενα στερεά του ανάμεικτου υγρού καθώς και η θερμοκρασία. Το σύστημα θέρμανσης ήταν ρυθμισμένο έτσι ώστε να ενεργοποιείται και να παρεμβαίνει μόνο εάν η θερμοκρασία των στραγγιδίων έπεφτε κάτω των  $15^\circ\text{C}$ .

Μετά την περίοδο εκκίνησης λειτουργίας (start-up), η αλληλουχία στον SBR αποτελούνταν από μία περίοδο γεμίματος (15 λεπτών), μια ανοξική περίοδο (80 λεπτών), μια αερόβια περίοδο (155 λεπτών), μία περίοδο αποκατάστασης (30 λεπτών), μία περίοδο έκπλυσης (12 λεπτών) και μία περίοδο αδράνειας (ενός λεπτού).

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η συγκέντρωση του εισερχόμενου στον SBR αμμωνιακού αζώτου κατά τις πέντε πειραματικές περιόδους που έλαβαν χώρα καθώς και οι συγκεντρώσεις αμμωνιακού, νιτρώδους και νιτρικού αζώτου στην έξοδο του αντιδραστήρα. Ακόμη προσδιορίστηκαν για τις πέντε αυτές πειραματικές περιόδους η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας και του ελεύθερου νιτρώδους οξέος. Ο διαχωρισμός των πέντε αυτών περιόδων έγκειτο σε διαφορετικούς ογκομετρικούς ρυθμούς φόρτισης αζώτου (vNLR) και σε διαφορετικούς αλλά συγκεκριμένους ρυθμούς απορρόφησης νιτρωδών (sNLR).

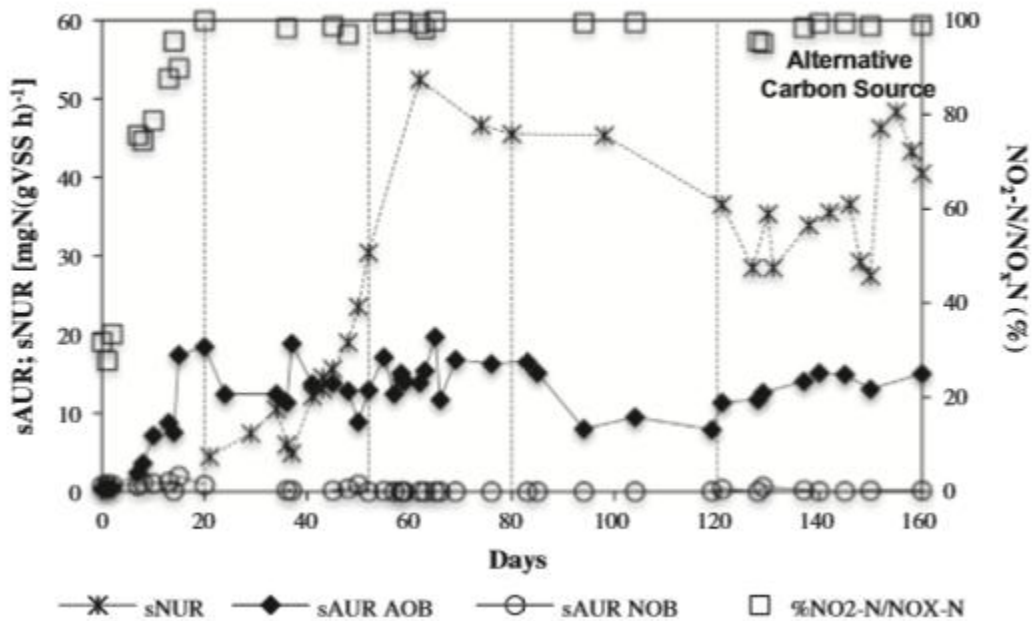


Σχήμα 3.12: Συγκέντρωση των μορφών αζώτου στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα SBR (Frison et al., 2013)



Σχήμα 3.13: Συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας και ελεύθερου νιτρώδους οξέος στον αντιδραστήρα SBR (Frison et al., 2013)

Στο σχήμα 3.14 παρουσιάζονται οι ρυθμοί πρόσληψης αμμωνίου και νιτρωδών σε κάθε πειραματική περίοδο και με την πάροδο του χρόνου



Σχήμα 3.14: Ρυθμός πρόσληψης αμμωνίου (για τους AOB και NOB μ/ους) και νιτρωδών και συσσώρευση νιτρωδών έναντι του χρόνου λειτουργίας για τις διαφορετικές πειραματικές περιόδους (Frison et al., 2013)

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί από το ανωτέρω διάγραμμα είναι πως παρά τις μεταβαλλόμενες και κατά περιπτώσεις μη επιθυμητές επικρατούσες συνθήκες παρατηρήθηκε σταθερός ρυθμός πρόσληψης αμμωνίου στις περιόδους όπου εφαρμόζονταν υψηλοί ογκομετρικοί ρυθμοί φόρτισης αζώτου.

Με την ολοκλήρωση της πιλοτικής λειτουργίας του αντιδραστήρα (η οποία διήρκησε 160 ημέρες) στο σύστημα διαχείρισης αποβλήτων (στερεών και υγρών) του δήμου Τρεβίζο προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα ποσοστά απομάκρυνσης αζώτου που σημειώθηκαν μέσω της διεργασίας που έλαβε χώρα στον αντιδραστήρα ήταν σημαντικά και σχετικά σταθερά υπό κανονικές και μη συνθήκες λειτουργίας παρά τις δραστικές παροδικές συνθήκες που σημειώθηκαν.
- Παρατηρήθηκε πλήρης απουσία δραστηριότητας NOB καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος ακόμα και κάτω από αντίξοες συνθήκες και όταν η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας ήταν αρκετά χαμηλή, υποδεικνύοντας είτε πως άλλοι παράμετροι πέραν της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας μπορούν να αναστείλουν την NOB δραστηριότητα είτε πως η αρχική συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας αδρανοποίησε την NOB δραστηριότητα για επαρκές χρονικό διάστημα.

Στην ίδια τοποθεσία, στο ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης στερεών και υγρών αστικών αποβλήτων του δήμου Τρεβίζο της Ιταλίας, οι Frison et al. το 2014 εξέτασαν με σκοπό την αναβάθμιση των εγκαταστάσεων ένα καινοτόμο σενάριο βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου μέσω νιτροδών εγκαθιστώντας στην υπάρχουσα εγκατάσταση ένα πιλοτικής κλίμακας SBR. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων κατά τη απομάκρυνση του φωσφόρου μέσω των νιτροδών διερευνώντας κατά πόσο η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις και.

Όπως είναι γνωστό ο φώσφορος καταλαμβάνει το 1-2% της ξηρής μάζας των μικροοργανισμών. Επιπλέον φώσφορος όμως μπορεί να συσσωρευτεί στα βιοστερεά από τον εμπλουτισμό της μικροβιακής μάζας με μικροοργανισμούς που έχουν την τάση να συσσωρεύουν φώσφορο (PAOs – phosphorus-accumulating organisms) μέσω μιας βελτιωμένης διεργασίας βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (EBRP – enhanced biological phosphorus removal).

Μέσω πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί έχει καταγραφεί πως τα PAOs και τα απονιτροποιητικά PAOs ανήκουν σε κατηγορίες βακτηρίων που δύνανται να συσσωρεύσουν έως και 20 με 30 g P/ g TSS. Τα PAOs τείνουν να προσλαμβάνουν επιπλέον ποσότητες φωσφόρου και να τον αποθηκεύουν με τη μορφή πολυφωσφορικών αλυσίδων στην κυτταρική τους μάζα χρησιμοποιώντας ενέργεια από την αερόβια ετεροτροφική οξείδωση της οργανικής ύλης. Όταν τα PAOs εκτεθούν σε αναερόβιες συνθήκες λαμβάνουν ενέργεια υδρολύοντας τις αλυσίδες των πολυφωσφορικών που έχουν αποθηκεύσει με σκοπό να προσλάβουν πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs – volatile fatty acids).

Η καινοτόμος απονιτροποιητική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω των νιτροδών (DBPRN – denitrifying biological phosphorus removal via nitrite) προσφέρει τη δυνατότητα ενσωμάτωσης της απομάκρυνσης φωσφόρου και αζώτου σε μια ισχυρή διαδικασία στην οποία το αμμώνιο οξειδώνεται σε νιτρώδη υπό αερόβιες συνθήκες, ενώ υπό ανοξικές συνθήκες η

απονιτροποίηση μέσω των νιτρωδών και η απορρόφηση φωσφόρου συμβαίνουν ταυτόχρονα από τα DPAOs.

Τα DPAOs έχουν βρεθεί να είναι περίπου 40% λιγότερο αποτελεσματικά όσον αφορά στην παραγωγή ενέργειας και έχουν 20-30% χαμηλότερες κυτταρικές αποδόσεις όσον αφορά τη συνολική τους λειτουργία. Με γνώμονα την προτίμηση του ως προς τον πιθανό αποδέκτη ηλεκτρονίων δύο διαφορετικοί τύποι DPAOs ξεχώρισαν : τα DPAOs τα οποία μπορούν χρησιμοποιήσουν τόσο τα νιτρικά όσο και τα νιτρώδη σαν αποδέκτη ηλεκτρονίων και έχουν ραβδοειδή μορφή και τα DPAOs τα οποία μπορούν να χρησιμοποιήσουν μόνο τα νιτρώδη ως αποδέκτη ηλεκτρονίων και έχουν κοκκώδη μορφή.

Σε έρευνες που έχουν λάβει χώρα έχει συγκριθεί η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω νιτρικών και νιτρωδών. Υπό ανοξικές συνθήκες και μέσω των νιτρωδών αναφέρεται στη βιβλιογραφία μεγαλύτερη αναλογία πρόσληψης αζώτου ανά πρόσληψη φωσφόρου σε σχέση με συγκριτικά με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ίδια μέθοδο (EBRP) διαμέσου των νιτρικών. Έχοντας όμως σαν δεδομένο πως η ενέργεια που λαμβάνεται από την απονιτροποίηση ενός mole νιτρωδών είναι λιγότερη από την αντίστοιχη που λαμβάνεται μέσω της απονιτροποίησης ενός mole νιτρικών συμπεραίνουμε πως χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα νιτρωδών για την αφομοίωση ενός mole φωσφορικών με τη μέθοδο που περιγράφεται ανωτέρω.

Όταν η διεργασία της νιτροποίησης/απονιτροποίησης συνδυάζεται με τη ύπαρξη και λειτουργία EBPR δημιουργείται ανταγωνισμός μεταξύ των PAOs και των απονιτροποιητών για την πρόσληψη οργανικού άνθρακα. Κατά συνέπεια ο οργανικός άνθρακας μπορεί να αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα μειώνοντας τη δραστηριότητα των PAOs η/και των απονιτροποιητών.

Σε μια εφαρμογή EBRP, τα PAOs/DPAOs αναζητούν VFAs κατά την αναερόβια φάση. Έχοντας σαν σκοπό να αυξήσουμε τη βιωσιμότητα της διεργασίας τα υγρά της ζύμωσης που παράγονται από βιοδιασπώμενα οργανικά απόβλητα είναι μια ελκυστική λύση, η οποία θα μπορούσε να μειώσει τις λειτουργικές δαπάνες καθώς και τις εκπομπές  $N_2O$  και  $NO$ .

Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε φωσφορικά κατά την αναερόβια χώνευση είναι υψηλότερη όταν το οργανικό κλάσμα των αστικών στερών αποβλήτων (OFMSW) συγχωνεύεται με την ενεργό ύλη, η διεργασία DBPRN σαν υλικό τροφοδοσίας εξυπηρετεί να χρησιμοποιήσει το υπερκείμενο υγρό που προέρχεται από την συγχώνευση που περιγράφηκε.

Οι παράμετροι που κατατάσσουν την συγκεκριμένη διαδικασία επεξεργασία ως καινοτόμο είναι επιγραμματικά οι εξής:

- Η DBPRN διεξάγεται σε ένα short-cut αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (scSBR) διατηρώντας παράλληλα τα νιτρώδη σε σημαντικά επίπεδα μέσα στον αντιδραστήρα.
- Το υπερκείμενο υγρό της αναερόβιας χώνευσης που είναι υπό επεξεργασία παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε θρεπτικά και πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε βιοαποδομίσιμη οργανική ύλη.

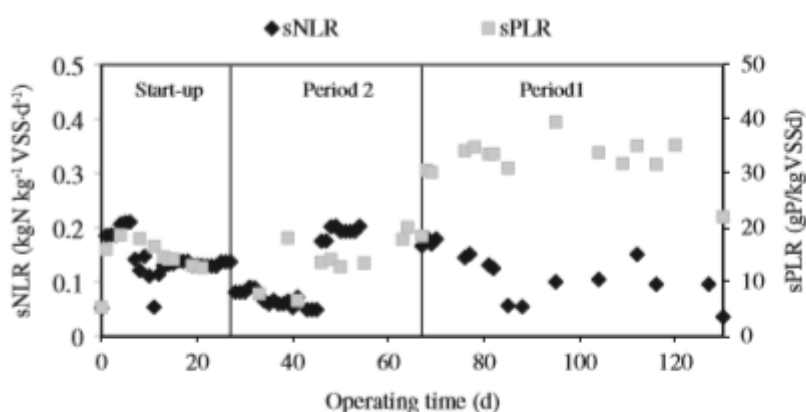


- Η χρήση των καλύτερων διαθέσιμων στα δημοτικά πλαίσια πηγών άνθρακα. (βραχείας αλυσίδας λιπαρά οξέα που παράγονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης των OFMSW στο στάδιο της οξεογένεσης).

Ο αντιδραστήρας SBR που τοποθετήθηκε στο Τρεβίζο τροφοδοτούνταν με το υπερκείμενο, προερχόμενο από την αναερόβια χώνευση, ο όγκος του ήταν  $2.8 \text{ m}^3$  και είχε τη δυνατότητα να επεξεργαστεί  $8 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  στραγγιδίων. Η ανάδευση επιτυγχανόταν με τη χρήση τουρμπίνας ενώ ο αερισμός με τη χρήση τριών φυσητήρων. Με βυθισμένους καταγραφείς-ανιχνευτές παρακολουθούνταν ηλεκτρονικά παράμετροι όπως το διαλυμένο οξυγόνο (DO), η μείωση δυναμικού οξειδωσης, το pH, η αγωγιμότητα, οι περιεκτικότητες σε  $\text{NO}_x\text{-N}$  και  $\text{NH}_4\text{-N}$ , τα αιωρούμενα στερεά του ανάμεικτου υγρού καθώς και η θερμοκρασία.

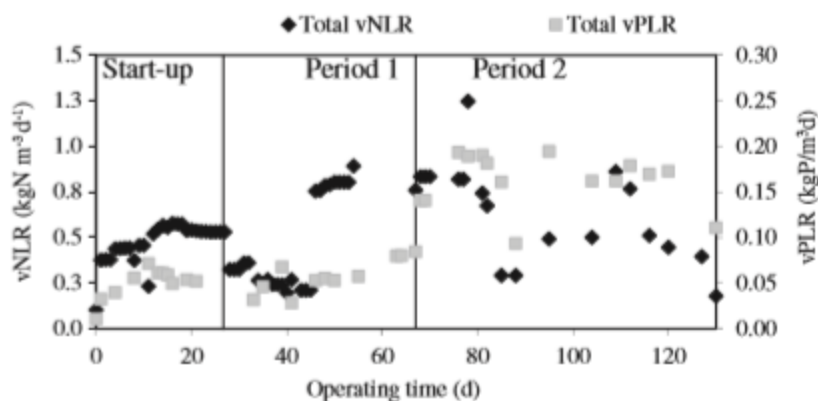
Τα στάδια επεξεργασία είχαν την εξής αλληλουχία: αναερόβια πλήρωση (10-16 λεπτά), αερόβια επεξεργασία (186 λεπτά), ανοξική επεξεργασία (50 λεπτά), εξισορρόπηση (30 λεπτά) και έπειτα απομάκρυνση (10-16 λεπτά). Σαν εξωτερική πηγή άνθρακα τροφοδοτούνταν υγρά που προέρχονταν από τη ζύμωση των OFMSW και προστίθετο πάντα κατά το στάδιο της ανοξικής λειτουργίας του αντιδραστήρα. Ο χρόνος παραμονής των στερεών διατηρούταν στις 15 ημέρες.

Η λειτουργία του αντιδραστήρα διήρκησε συνολικά 130 ημέρες και εκτός από την περίοδο εκκίνησης του πειράματος διακρίνουμε δύο διαφορετικές περιόδους λειτουργίας. Ο διαχωρισμός αυτός σχετίζεται με τη διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών παραμέτρων των στραγγιδίων που εισέρχονταν στον αντιδραστήρα και προέρχονταν από την αναερόβια χώνευση της ιλύος και της επικρατούσας αναλογίας P/N αυτών. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.14 που ακολουθεί κατά την πρώτη περίοδο ο ειδικός ρυθμός φόρτισης φωσφόρου (sPLR) ήταν αισθητά χαμηλότερος σε σχέση με τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας σε αντίθεση με τον ειδικό ρυθμό φόρτισης αζώτου (sNLR) που παρέμεινε σχετικά σταθερός κατά τις δύο περιόδους. Οι ογκομετρικοί ρυθμοί φόρτισης αζώτου και φωσφόρου παρουσίαζαν διακυμάνσεις καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος.



Σχήμα 3.15: Διακύμανση των ειδικών ρυθμών φόρτισης φωσφόρου και αζώτου κατά τη συνολική περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR



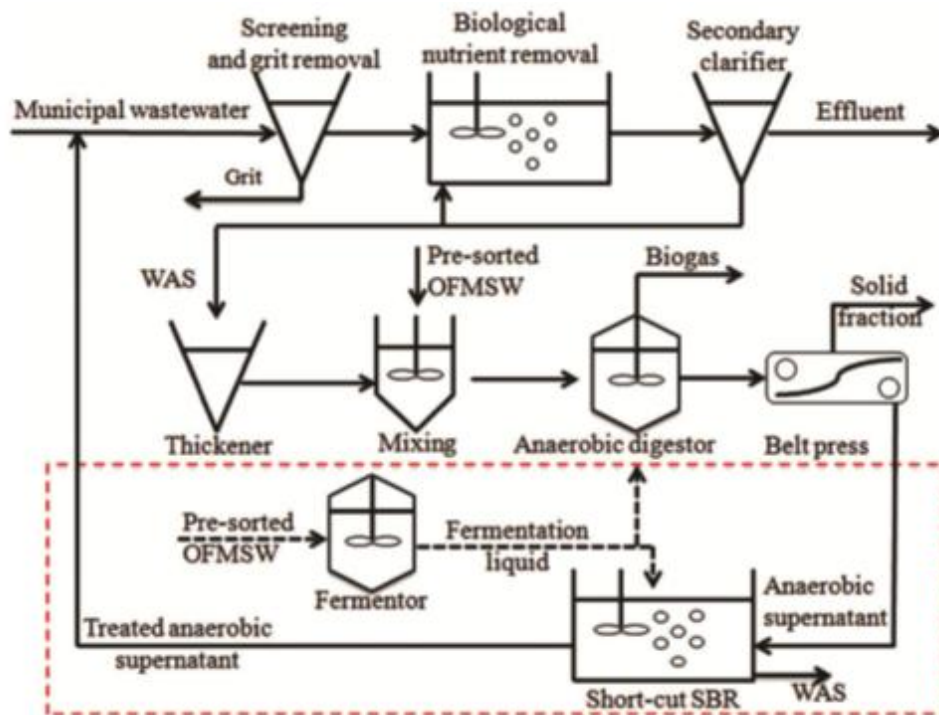


Σχήμα 3.16: Διακύμανση των ογκομετρικών ρυθμών φόρτισης φωσφόρου και αζώτου κατά τη συνολική περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR

Με την ολοκλήρωση των πειραμάτων και την επεξεργασία των δεδομένων που συλλέχθηκαν παρατηρήθηκε πως επετεύχθη νιτρωδοποίηση/απονιτρωδοποίηση χωρίς καθόλου παράλληλη συσσώρευση νιτρικών. Η διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων ελεύθερης αμμωνίας ( $1-2 \text{ mg NH}_3\text{-N L}^{-1}$ ) μέσα στον αντιδραστήρα ήταν ο παράγοντας που συντέλεσε σε αυτό (λόγω της αδρανοποίησης των NOB βακτηρίων).

Οι κυριότερες παράμετροι, των οποίων μελετήθηκε η επίδραση στην απόδοση του εφαρμοζόμενου συστήματος, είναι η συγκέντρωση των νιτρωδών στις διάφορες φάσεις λειτουργίας και κυρίως οι αρχικές τους συγκεντρώσεις καθώς και η επιρροή των νιτρωδών σε συνδυασμό με την εξωτερική πηγή άνθρακα στην απομάκρυνση του φωσφόρου. Κατά τη μελέτη αυτή διαπιστώθηκε πως ο ειδικός ρυθμός πρόσληψης φωσφόρου (sPUR) κατά την ανοξική λειτουργία αυξανόταν με υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις νιτρωδών, παρότι έχει αναφερθεί πως υψηλά επίπεδα νιτρωδών δύνανται να αναστείλουν την απονιτροποιητική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Ακόμη παρατηρήθηκε πως οι DPAOs μικροοργανισμό είναι πολύ περισσότερο ανθεκτικοί στα νιτρώδη απ' ότι οι PAOs.

Στο σχήμα 3.17 που ακολουθεί απεικονίζεται η διάταξη της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων που εξετάστηκε μετά και την ενσωμάτωση του scSBR αντιδραστήρα για την επεξεργασία των στραγγιδίων που προέρχονται από την αναερόβια χώνευση βάσει της μεθόδου που έχει περιγραφεί ανωτέρω.



**Σχήμα 3.17:** Διάταξη εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων με ενσωματωμένη την καινοτόμο μέθοδο DBPRN

Ένα ζητούμενο που προέκυψε από την ανωτέρω έρευνα και αξίζει να διερευνηθεί και για άλλες εγκαταστάσεις είναι εάν η εγκατάσταση ενός τέτοιου αντιδραστήρα με σκοπό την επεξεργασία των στραγγιδίων που προέρχονται από την επεξεργασία της ιλύος και κατ' επέκταση την μείωση των ανακυκλούμενων ποσοτήτων θρεπτικών στην αρχή της εγκατάστασης θα πρέπει να αντιμετωπιστεί σαν παράλληλη γραμμή επεξεργασίας ή σαν μέρος της εγκατάστασης επομένως να προχωρήσουμε σε επαναδιαστασιολόγηση και των υπόλοιπων μονάδων (δεξαμενές αερισμού κλπ.).

Για τη συγκεκριμένη εγκατάσταση στην Ιταλία που μελετήθηκε το πόρισμα ήταν πως είναι εφικτό και βιώσιμο η μέθοδος DBPRN όπως αναλύθηκε παραπάνω να αντιμετωπισθεί σαν μια ανεξάρτητη γραμμή επεξεργασίας των στραγγιδίων πριν την επαναφορά τους στην αρχή της γραμμής επεξεργασίας της εγκατάστασης.

Με την ολοκλήρωση της πιλοτικής λειτουργίας του αντιδραστήρα στο ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης αποβλήτων (στερεών και υγρών) του δήμου Τρεβίζο προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Σημειώθηκαν σημαντικά ποσοστά πρόσληψης φωσφόρου υπό ανοξικές συνθήκες και σταθερή αύξηση του πληθυσμού των DPAOs σε συγκεντρώσεις νιτροδών έως και 140 mg/l.
- Η χρήση του υγρού που προέρχεται από τη ζύμωση του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων ως εξωτερική πηγή άνθρακα είχε άριστη ανταπόκριση στις εκτιμήσεις που είχαν γίνει αυξάνοντας τα ποσοστά πρόσληψης φωσφόρου υπό ανοξικές συνθήκες

- Η πρόσληψη φωσφόρου που καταγράφεται οφείλεται κυρίως στη δραστηριότητα των ΡΑOs/DPAOs και εν μέρει στην ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας.
- Η μέθοδος DBPRN μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί σε υφιστάμενες εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων και στερεών απορριμμάτων.

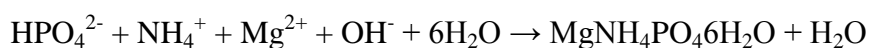
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΣΤΡΟΥΒΙΤΗ

### 4.1 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΤΡΟΥΒΙΤΗ

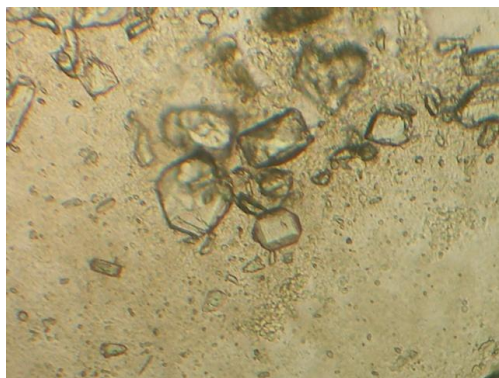
Από το 1970 και μετά η επιβολή αυστηρότερων κανονισμών για τον περιορισμό των συγκεντρώσεων του φωσφόρου είχε ως αποτέλεσμα να υπάρξουν σημαντικές βελτιώσεις στις διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων (Morse et al., 1998). Η κρυσταλλοποίηση και η κατακρήμνιση αποτελούν τις βασικότερες τεχνολογίες ανάκτησης αζώτου και φωσφόρου. Τα κυριότερα προϊόντα των μεθόδων αυτών είναι ο στρουβίτης και τα σφαιρίδια φωσφορικού ασβεστίου.

Η ειδοποιός διαφορά των δύο μεθόδων είναι η ταχύτητα αντίδρασης. Η μέθοδος της κατακρήμνισης είναι αρκετά πιο γρήγορη και συνήθως παράγει άμορφο προϊόν. Η μέθοδος της κρυσταλλοποίησης από την άλλη απαιτεί περισσότερο χρόνο και παράγει προϊόντα τα οποία έχουν καθαρές κρυσταλλικές μορφές. Και στις δύο μεθόδους απαιτείται να υπάρχει υπερκορεσμός από αντιδρώντα ιόντα. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία θα επικεντρωθούμε στη μελέτη μεθόδων που επιτυγχάνουν απομάκρυνση θρεπτικών μέσω κατακρήμνισης καθώς μας ενδιαφέρει εξίσου η απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου και όχι μόνο του φωσφόρου.

Η κατακρήμνιση αποτελεί τη βασικότερη τεχνολογία ανάκτησης αζώτου. Κύριο προϊόν αυτής της τεχνολογίας είναι ο στρουβίτης. Το ορυκτό αυτό πήρε το όνομά του από τον όνομα του Ρώσου ορυκτολόγου του H.C.G. Struve, ο οποίος και τον ανακάλυψε γύρω στον 13<sup>ο</sup> αιώνα (Schuling and Andrade, 1999). Ο στρουβίτης  $MgNH_4PO_4$  αποτελείται από ιόντα  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^{-1}$  και  $PO_4^{3-}$  σε μοριακή αναλογία 1:1:1. Συχνά η σύνθεση του στρουβίτη αναφέρεται και ως MAP και σχηματίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Οι κρύσταλλοι του στρουβίτη εμφανίζουν ορθογώνιο σχήμα όπως φαίνεται στην εικόνα του Σχήματος 4.1



Σχήμα 4.1 : Κρύσταλλοι στρουβίτη

Ο στρουβίτης έχει προταθεί για χρήση ως λίπασμα λόγω των εξαιρετικών θρεπτικών συστατικών που περιέχει. Η δυνατότητα χρήσης του ως ενός βραδέως αποδεσμευόμενου λιπάσματος, το οποίο εξασφαλίζει την παροχή θρεπτικών συστατικών (Mg, P, N) απαραίτητων για την ανάπτυξη των φυτών λόγω της χαμηλής διαλυτότητας τους, είναι πολύ σημαντική, παρόλο που θα πρέπει ακόμα να πραγματοποιηθούν πολλές δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες με χρήση στρουβίτη ως λίπασμα ή ως πρόσθετο λιπάσματος. Άλλοι παράγοντες που υποστηρίζουν τη χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα σχετίζονται με τη χαμηλή περιεκτικότητα του προϊόντος σε βαρέα μέταλλα σε σχέση με τον ορυκτό φώσφορο που εξορύσσεται και χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες λιπασμάτων ως πρώτη ύλη. (Battistoni et al., 2001)

Η κατακρήμνιση του στρουβίτη επιτυγχάνεται από υπέρκορα διαλύματα στα οποία ο επιθυμητός υπερκορεσμός δημιουργείται είτε με μεταβολή του pH είτε με ρύθμιση των συγκεντρώσεων των ιόντων, τα οποία συνιστούν το άλας του στρουβίτη, στις επιθυμητές τιμές.

Ο σχηματισμός του στρουβίτη πραγματοποιείται σε δύο στάδια : πυρηνογέννεση και ανάπτυξη κρυστάλλων. Η πυρηνογέννεση λαμβάνει χώρα στα υπέρκορα διαλύματα μέχρι το σχηματισμό πυρήνα, ο οποίος διαθέτει ένα κρίσιμο μέγεθος. Η κρυσταλλική ανάπτυξη των υπερκρίσιμων πυρήνων συνεχίζεται στα υπέρκορα διαλύματα μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας.

Η κατακρήμνιση του στρουβίτη εξαρτάται από το pH, τον υπερκορεσμό, τη θερμοκρασία και την παρουσία ξένων ιόντων, όπως ασβέστιο. Η δημιουργία του στρουβίτη επιτυγχάνεται με την αύξηση του pH ή/και αυξάνοντας τη συγκέντρωση μαγνησίου. Η αύξηση του pH μπορεί να επιτευχθεί προσθέτοντας βάση (π.χ. καυστικό νάτριο) ή απομακρύνοντας το διοξείδιο του άνθρακα με έντονο αερισμό ή μηχανική ανάδευση. Οι επιλογές για πηγές μαγνησίου είναι  $MgCl_2$  και  $Mg(OH)_2$ .

Το  $MgCl_2$  είναι συνηθέστερο λόγω του ότι είναι πιο εύκολο να αποδεσμευθεί με αποτέλεσμα να υπάρχουν μικρότεροι χρόνοι αναμονής. Το  $Mg(OH)_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα για τη ρύθμιση του pH αλλά και ως πηγή μαγνησίου. Παρ' όλα αυτά όταν γίνεται τέτοια χρήση συνήθως εμφανίζονται επιπλοκές στη βελτιστοποίηση και απαιτείται επιπλέον ρύθμιση του pH (Jaffer et al. 2001). Η μικρότερη τιμή διαλυτότητας του στρουβίτη, η οποία είναι ιδανική για να επέλθει καθίζηση, εμφανίζεται σε pH 8.5 και άνω.

Ένας παράγοντας που θα πρέπει να αναφερθεί είναι ότι ο στρουβίτης μπορεί να απαιτεί την προσθήκη καλίου έτσι ώστε να επιτευχθούν οι απαιτήσεις ορισμένων εδαφών σε NPK (άζωτο, φώσφορο, κάλιο). Το γεγονός αυτό αναπόφευκτα αυξάνει το κόστος παραγωγής. Ουσιαστικά, ο φώσφορος είναι το κύριο συστατικό που περιέχει ο στρουβίτης που προκαλεί το ενδιαφέρον για την ανάκτησή του και τις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησής του. Καθώς τα αποθέματα φωσφόρου και η ποιότητα του φωσφόρου που εξορύσσεται συνεχώς μειώνονται, μια εναλλακτική μέθοδος για την ανάκτηση του φωσφόρου αποτελεί μια ευκαιρία με συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον.

Το οικονομικό ζήτημα της ανάκτησης του φωσφόρου με τη μορφή του στρουβίτη και η αξία του ως προϊόν έχει συζητηθεί αρκετά στη διεθνή βιβλιογραφία. Το κόστος για την παραγωγή στρουβίτη κυμαίνεται ανά τόνο από 140\$ στην Αυστραλία, σε 460\$ στην Ιαπωνία ενώ για την

εξόρυξη φωσφόρου το κόστος είναι 40-50\$ ανά τόνο. Σύμφωνα με εκτιμήσεις για να είναι οικονομική η ανάκτηση του στρουβίτη, η τιμή του στην αγορά θα πρέπει να είναι 283\$, έτσι ώστε να αντισταθμίζεται κυρίως το κόστος για το απαιτούμενο πρόσθετο μαγνήσιο που στοχεύει στη ρύθμιση του pH (Doyle et al., 2002).

#### Ανάκτηση φωσφόρου με τη μορφή στρουβίτη

Μια σειρά από διαδικασίες έχουν μελετηθεί από πληθώρα επιστημόνων με σκοπό την επανάκτηση του στρουβίτη. Τα πειράματα που έλαβαν χώρα σε πιλοτικό ή μη επίπεδο διευκολύνθηκαν με μεταβολή του pH μέσω προσθήκης NaOH ή  $Mg(OH)_2$  ή μέσω αερισμού των στραγγισμάτων με σκοπό την απογύμνωση του διαλύματος από  $CO_2$ . Μια άλλη μέθοδος για επίσπωση της διαδικασίας της κατακρήμνισης ήταν η αύξηση της συγκέντρωσης ενός από τα συστατικά ιόντα του στρουβίτη, όπως είναι το Mg .

Μερικοί επιστήμονες έκαναν χρήση του  $Mg(OH)_2$  ως πηγή μαγνησίου και ως τρόπο αύξησης του pH . Οι Salutsky et al., (1972) πέτυχαν έτσι ανάκτηση φωσφόρου σε ποσοστό 90% σε θερμοκρασία 25°C . Οι Munch και Bar (2000) πέτυχαν απομάκρυνση φωσφόρου, μέσω του σχηματιζόμενου στρουβίτη, σε ποσοστό 94% καθώς και ταυτόχρονη ρύθμιση του pH . Καλό είναι βέβαιο να μην υπάρχει αλληλεξάρτηση μεταξύ της δόσης μαγνησίου και του pH . Στη διαδικασία Phosnix γίνεται χρήση  $Mg(OH)_2$  καθώς και NaOH για έλεγχο του pH . Οι ανάγκες σε καυστικό νάτριο μειώνονται εάν χρησιμοποιηθεί  $Mg(OH)_2$  σε σχέση με το  $MgCl_2$  (Taruya et al., 2000). Το πλεονέκτημα του τελευταίου βρίσκεται στο γεγονός ότι διαλύεται πολύ πιο εύκολα σε σχέση με το υδροξείδιο του μαγνησίου, μειώνοντας έτσι και τον χρόνο αντίδρασης. Αυτό σημαίνει μικρότερη διάσταση δεξαμενής άρα και μικρότερος υδραυλικός χρόνος παραμονής.

Υπάρχουν ερευνητές οι οποίοι κατάφεραν να επιτύχουν κρυσταλλοποίηση του φωσφόρου υγρών αποβλήτων χωρίς την προσθήκη χημικών. Οι Battistoni et al., (1997) απομάκρυναν το 80% του φωσφόρου που υπήρχε σε στραγγίσματα ταινιοφιλτρόπρεσσας, μιας εγκατάστασης στην οποία γινόταν νιτροποίηση, απονιτροποίηση και αναερόβια χώνευση. Τα στραγγίσματα είχαν απογυμνωθεί από  $CO_2$  με αποτέλεσμα το pH να αυξηθεί από το 7,9 σε 8,3-8.6 και ο φώσφορος να απομακρυνθεί με τη μορφή στρουβίτη. Στο συγκεκριμένο διάλυμα ο λόγος Mg:P έφτασε την τιμή 3,7:1 , με αποτέλεσμα να μην απαιτηθεί η προσθήκη επιπλέον ποσότητας Mg . Το πείραμα επαναλήφθηκε με συμπυκνωμένο υγρό προερχόμενο από εγκατάσταση βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών (BNR) . Στην περίπτωση αυτή ο φώσφορος απομακρύνθηκε μέσω ενός μίγματος στρουβίτη και υδροξυαπατίτη [  $Ca_5(PO_4)_3OH$  ]. Η αναλογία Mg:P ήταν πολύ χαμηλή και ίση με 0,22:1 , με αποτέλεσμα να μην επαρκεί για το σχηματισμό στρουβίτη (Battistoni et al., 1998). Για να λυθεί το πρόβλημα έγινε χρήση διαλύματος θαλασσινού νερού 10% (περιεκτικότητα 1250 mg/l σε Mg ), ως πηγή μαγνησίου σε πιλοτική όμως κλίμακα (Matsumiya et al., 2000) .

Τυπικές μονάδες που έχουν ως σκοπό την ανάκτηση του στρουβίτη με τη μορφή μικρών στερεών σφαιριδίων είναι οι αντιδραστήρες ρευστοστερέας κλίνης (Fluidised Bed Reactor, FBR). Πρόκειται για αντιδραστήρες με πληρωτικό υλικό το οποίο διαστέλλεται (υλικό σε ρευστοαιώρηση) λόγω της ανοδικής κίνησης του ρευστού (αέρας ή νερό) που διέρχεται

διαμέσου της κλίνης. Οι πιο σημαντικές εγκαταστάσεις αυτού του είδους βρίσκονται στην Ιαπωνία. Συγκεκριμένα πρόκειται για τρεις μονάδες επεξεργασίας στην επαρχία Shimane ( $500 \text{ m}^3/\text{day}$ ), στην επαρχιακή πόλη Fukuoka ( $170 \text{ m}^3/\text{day}$ ) και στο Osaka South Ace Centre ( $266 \text{ m}^3/\text{day}$ ).

#### Ανάκτηση αμμωνίας με τη μορφή στρουβίτη

Οι Ipek Celen και Mustafa Turker του Gebje Institute of Technology που εδρεύει στην Τουρκία ασχολήθηκαν με τις επιπτώσεις κάποιων περιβαλλοντικών παραμέτρων στην ανάκτηση αμμωνίας με τη μορφή στρουβίτη. Για το σκοπό αυτό έγιναν εργαστηριακά πειράματα με τη βοήθεια αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής. Η εφαρμογή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εάν αναλογιστεί κανείς το υψηλό κόστος των φυσικοχημικών ή βιολογικών τεχνικών απομάκρυνσης της αμμωνίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, όπως είναι η βιολογική νιτροποίηση/απονιτροποίηση και η χλωρίωση των λυμάτων.

Το λύμα που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή με σκοπό την ανάκτηση αμμωνίας ήταν η εκροή αναερόβιου χωνευτή που επεξεργαζόταν μελάσα από βιομηχανικά απόβλητα. Καταρχήν μελετήθηκε ο χρόνος που απαιτείται για να αντιδράσουν μεταξύ τους τα στοιχεία  $\text{Mg}^{+2}(\text{M})$ ,  $\text{NH}_4^+(\text{N})$ ,  $\text{PO}_4^{-3}(\text{P})$  και να σχηματίσουν στρουβίτη. Για την διευκόλυνση της διαδικασίας προστέθηκε κάποια πηγή μαγνησίου όπως το  $\text{MgCl}_2$  ή το  $\text{MgO}$ . Ο βαθμός σχηματισμού στρουβίτη ήταν πολύ ταχύς και ολοκληρώθηκε σε μερικά λεπτά.

Σύμφωνα με τα πειράματα όσο το pH αυξάνεται τόσο το ποσοστό απομάκρυνσης  $\text{NH}_4^+$  με τη μορφή στρουβίτη μεγαλώνει, πάντα σε σχέση με την στοιχειομετρική αναλογία M:N:P των συστατικών του στρουβίτη. Τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης αμμωνίας παρατηρούνται όταν η αναλογία παίρνει την τιμή M:N:P = 1,2:1:1,2 ακόμη και σε μικρές τιμές του pH (π.χ. 6).

Σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης σχηματισμού του στρουβίτη, απαιτούνται ίσες ποσότητες από τα συστατικά του στοιχείου. Ωστόσο η αναλογία που προκύπτει από τα πειράματα (M:N:P = 1,2:1:1,2) διαφέρει από τη βέλτιστη αναλογία για την ανάκτηση του αμμωνίου μέσω σχηματισμού στρουβίτη (M:N:P = 1:1:1). Αυτό οφείλεται στην παρουσία ουσιών στην εκροή που ενδέχεται να σχηματίσουν παραπροϊόντα.

Τέλος έγινε μια ανάλυση του κόστους ανάκτησης αμμωνίας με τη μορφή στρουβίτη μιας και θεωρείται ένας εναλλακτικός και σίγουρα πιο οικονομικός τρόπος απομάκρυνσης αμμωνίας σε σχέση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες. Ένα μέσο κόστος για την ανάκτηση αμμωνίας κυμαίνεται από 7,5-8,0 \$ /kg  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  που ανακτάται. Συνεπώς η διαδικασία ανάκτησης θεωρείται βιώσιμη μόνο εάν συνυπολογιστεί και η αξία του παραγόμενου στρουβίτη.

## 4.2 ΕΦΑΡΜΟΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ PEARL® PROCESS

Για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες λειτουργούν με μεθόδους βιολογικής αφαίρεσης του φωσφόρου και αναερόβιας χώνευσης υπάρχει η δυνατότητα για το σχηματισμό στρουβίτη στη διαδικασία επεξεργασίας των στερεών αποβλήτων λόγω της αυξημένης διαλυτότητας του φωσφόρου. Για την περιγραφή της διαδικασίας PEARL® PROCESS συγκεντρώθηκαν στοιχεία και αναφορές από δύο ενεργές μονάδες κατακρήμνισης στρουβίτη που λειτουργούν κατ' αυτόν τον τρόπο, μία στην Ostara του Καναδά και μία στο Durham του Oregon των ΗΠΑ.

### Εγκατάσταση στην Ostara

Η τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων Ostara είναι ιδιοκτησία της εταιρείας Ostara και είναι γνωστή με την ονομασία Pearl® Nutrient Recovery Process. Με την μέθοδο αυτή γίνεται ανάκτηση φωσφορικών και άλλων θρεπτικών για τα εδάφη συστατικών από τα υπερκείμενα υγρά της ιλύος. Το ανακτώμενο προϊόν διατίθεται εμπορικά ως λίπασμα με την ονομασία Crystal Green®. Σε σταθμούς επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ειδικότερα στους σταθμούς που εφαρμόζεται βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών και αναερόβια χώνευση ιλύος, συγκεντρώνονται μεγάλες ποσότητες αζώτου και φωσφόρου στα υπερκείμενα της ιλύος ρευστά, τα οποία υφίστανται την επεξεργασία.

Μόλις ολοκληρωθεί η επεξεργασία στο σταθμό υγρών αποβλήτων, στον αντιδραστήρα Ostara ξεκινά μία χημική αντίδραση για την επεξεργασία των υγρών από την ιλύ. Πραγματοποιείται με τον τρόπο αυτό ανάκτηση του φωσφόρου και των άλλων θρεπτικών, μειώνοντας δραματικά τα φορτία σε φώσφορο και την αμμωνία που επιστρέφονται για επεξεργασία σε ποσοστά 90% και 20% αντίστοιχα. Στο ρεύμα ανάκτησης των θρεπτικών προστίθενται κατάλληλες δόσεις χλωριούχου μαγνησίου και καυστικού νατρίου για τον σχηματισμό σφαιριδίων στρουβίτη. Τα σφαιρίδια συλλέγονται από τον αντιδραστήρα και αποτελούν το προϊόν Crystal Green® (Τσιμέκας, 2011).

Η τεχνολογία Pearl® βασίζεται στην χρήση ενός κατάλληλου αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (Σχήμα 4.2) όπου επιτυγχάνεται η ανάκτηση αμμωνίας και φωσφόρου από υγρά πλούσια σε θρεπτικά συστατικά. Η τεχνολογία, δημιουργήθηκε στο πανεπιστήμιο Columbia, χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα όπου επιτυγχάνεται απομάκρυνση περίπου του 85% του περιεχόμενου φωσφόρου.

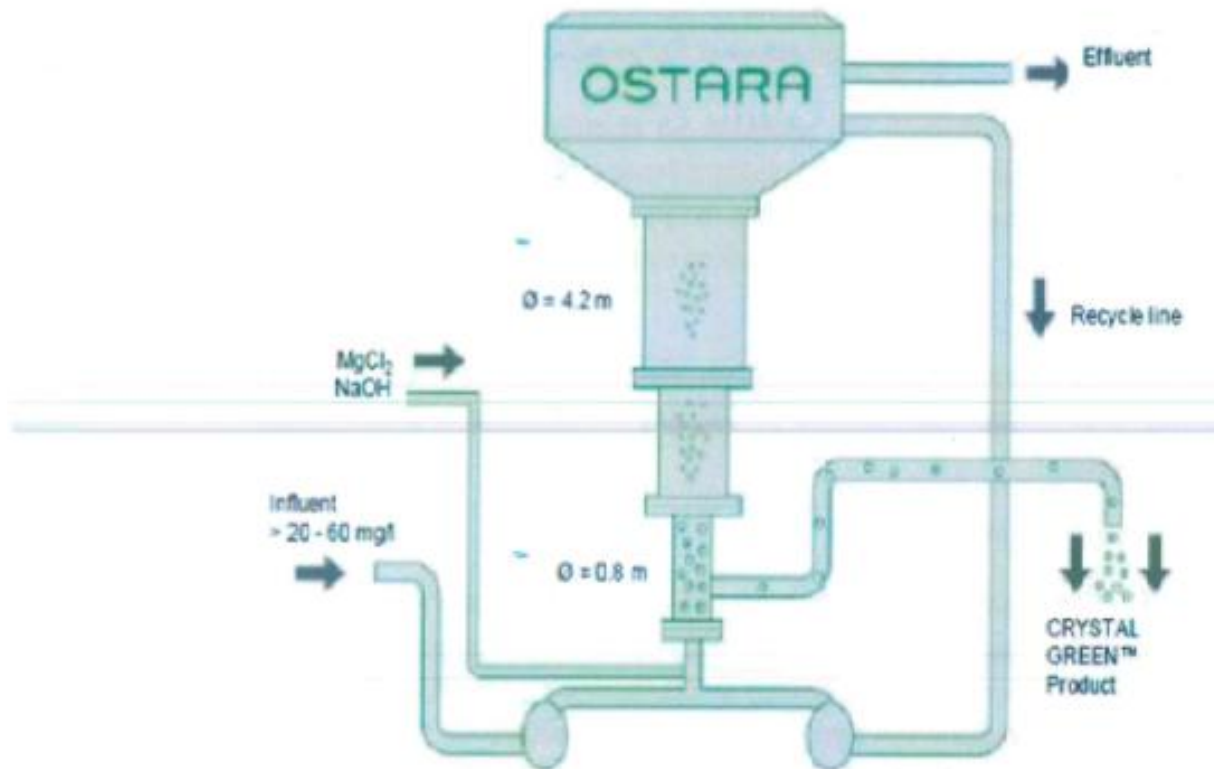




Σχήμα 4.2: Αντιδραστήρας Ostara ,τεχνολογίας Pearl®

Η εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας σε ένα σταθμό επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δεν παρέχει μόνο ένα λίπασμα με καλή απόδοση (P-ανάκτηση>85%) αλλά επίσης βοηθά στην μείωση των συγκεντρώσεων φωσφορικών αλάτων και αμμωνίας, ανεξάρτητα από την διεργασία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που εφαρμόζεται. Η εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας υποστηρίζεται επίσης από την Stantec Inc. Vancouver-based Noram Engineering and Constructors Ltd, από το συμβούλιο επιστημονικής και τεχνολογικής έρευνας της Καναδικής κυβέρνησης (Natural Science and Engineering Research Council, NSERC), και από το National Research Council Sustainable Development Technology Canada (SDTC).

Τα συστήματα ανάκτησης εμπορικής κλίμακας της Ostara λειτουργούν από τον Μάιο του 2007 ως μέρος του σταθμού επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στο Edmont και από το Μάιο του 2009 στο σταθμό προχωρημένης επεξεργασίας αποβλήτων Durham στο Tigard (Portland), Oregon που λειτουργεί από την Clean Water Services. Στο Suffolk, Virginia θα ξεκινήσει τον Μάιο του 2010 και στην Pennsylvania το καλοκαίρι του 2010. Η τεχνολογία Pearl® δοκιμάζεται σε πιλοτική κλίμακα σε πολλούς σταθμούς επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στην Βόρεια Αμερική και Ευρώπη (Ostara's Nut. Rec. Tech., 2011).



Σχήμα 4.3 : Ο αντιδραστήρας κατακρήμνισης στρουβίτη που είναι εγκατεστημένος στην Ostara του Καναδά.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3 η διάμετρος του αντιδραστήρα μεγαλώνει από κάτω ( $\Phi = 0.8$ ) προς τα πάνω ( $\Phi = 4.2$ ). Η λυματολάσπη η οποία εισέρχεται για επεξεργασία στον αντιδραστήρα προέρχεται από τη διαδικασία αφυδάτωσης και περιέχει περίπου 100-900 mg/l φωσφόρου  $\text{PO}_4\text{-P}$  σε περίπτωση που η εγκατάσταση έχει μονάδα βιολογικής αφαίρεσης φωσφόρου και αναερόβια χώνευση όπως στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων που μας ενδιαφέρουν. Έχουν προσδιοριστεί και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 για τη συγκεκριμένη μονάδα η ελάχιστη ροή εντός του αντιδραστήρα με τα θρεπτικά στοιχεία τα οποία απαιτούνται ώστε να είναι οικονομικά βιώσιμη η μέθοδος. Οι τιμές αυτές διασφαλίζουν ότι υπάρχει επαρκής παραγωγή στρουβίτη (Ροντογιάννη, 2012).

<b>Μέγεθος Αντιδραστήρα</b>	
Ύψος	7.3 m
Διάμετρος	0.8 – 4.2 m
<b>Εισροές</b>	
Ροή	500 m <sup>3</sup> /d
Ελάχιστη ροή PO <sub>4</sub> -P	70 kg/d
Ελάχιστη ροή NH <sub>4</sub> -N	32 kg/d
Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων	<1000 mg/l
<b>Τελικό προϊόν</b>	
Παραγωγή στρουβίτη	500 kg/d
Αφαίρεση αμμωνίας	10-50%
<b>Λειτουργικές Παράμετροι</b>	
pH	7.2-8.0
Κατανάλωση ενέργειας	7.2-13 kW

Πίνακας 4.1: Τιμές που έχουν ληφθεί από την εγκατάσταση στη μονάδα επεξεργασίας στην Ostara του Καναδά (Nieminen,2010).

Είναι δυνατόν να γίνει επεξεργασία χαμηλών συγκεντρώσεων της τάξης των 10 mg/l PO<sub>4</sub>-P αλλά το όριο για τη σωστή λειτουργία του αντιδραστήρα έχει τεθεί στα 20-30 mg/l PO<sub>4</sub>-P. Ενώ η επιθυμητή συγκέντρωση είναι της τάξης των 60 mg/l. Μέσω της διαδικασίας θα μπορούσε να αφαιρεθεί και άλλος φώσφορος αλλά για οικονομικούς λόγους το αποδεκτό εύρος συγκέντρωσης του φωσφόρου είναι στα 75 – 95 % PO<sub>4</sub>-P. Γενικά η μέθοδος αφαιρεί το 85% του φωσφόρου και το 10-15% της αμμωνίας.

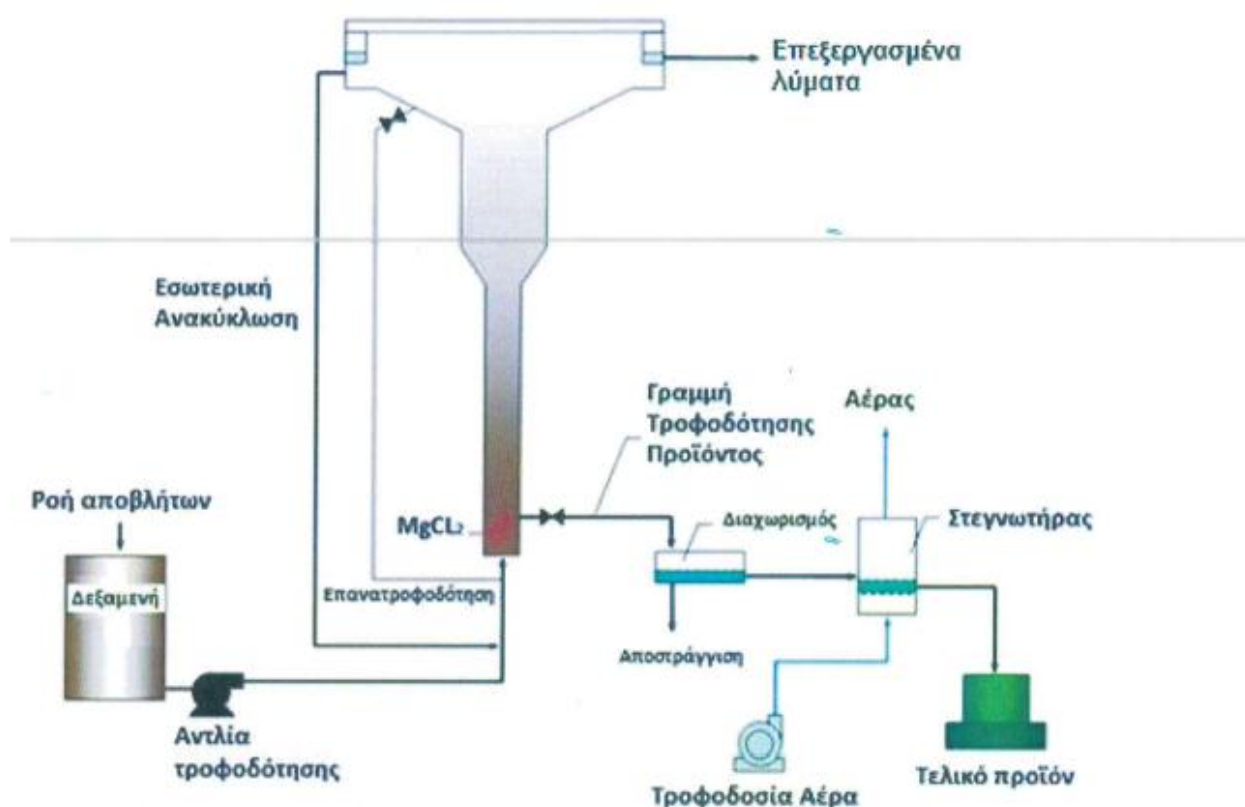
Αφού παραχθούν τα σφαιρίδια του στρουβίτη ακολουθεί το στέγνωμά τους ώστε να αποτελούν εμπορεύσιμο προϊόν. Η κατανάλωση του ηλεκτρισμού που απαιτείται για το στέγνωμα των σφαιριδίων του στρουβίτη διαφέρει ανάλογα με τη διαθεσιμότητα θερμότητας από την επεξεργασία των λυμάτων. Για την κατακρήμιση και τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιούνται MgCl<sub>2</sub> και NaOH αντίστοιχα. Ο ρυθμός παραγωγής του στρουβίτη είναι 500 kg/d και το τελικό προϊόν περιέχει 10% μαγνήσιο (Nieminen,2010).

Το αρχικό κόστος της εγκατάστασης δυναμικότητας 500 kg/d στρουβίτη την ημέρα, υπολογίζεται σε 2-4 εκατομμύρια ευρώ με διάρκεια αποπληρωμής τα 3 με 5 χρόνια (Nieminen, 2010).

## Εγκατάσταση στο Durham

Στην εγκατάσταση προηγμένης επεξεργασίας λυμάτων του Durham του Oregon των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής έχει εγκατασταθεί ένα σύστημα ανάκτησης θρεπτικών το οποίο παράγει στρουβίτη ως προϊόν και μειώνει το φορτίο του φωσφόρου στη διαδικασία της ανακύκλωσης. Η σχηματική αναπαράσταση του συστήματος αυτού παρατίθεται στη συνέχεια (Σχήμα 4.4).

Έχοντας ως βάση τους κανονισμούς, οι οποίοι απαιτούσαν χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου αλλά λαμβάνοντας επίσης και υπ' όψιν το σχηματισμό στρουβίτη λόγω της μεθόδου βιολογικής αφαίρεσης του φωσφόρου, αποφασίστηκε η εγκατάσταση να εφαρμόσει μεθόδους ανάκτησης του φωσφόρου. Η τεχνολογία της συγκεκριμένης μεθόδου χρησιμοποιεί μεθόδους υγροποιημένων στρωμάτων ανάκτησης στρουβίτη έτσι ώστε με αυτό τον τρόπο να μειώνονται τα ποσά φωσφόρου στην κεντρική δεξαμενή αποθήκευσης κατά 80% ενώ υπάρχει και μία μείωση 20% στον συνολικά απογραφόμενο φώσφορο. Τα μειωμένα φορτία φωσφόρου μειώνουν με τη σειρά τους τις απαιτήσεις για VFA (volatile fatty acids) ενώ ταυτόχρονα αυξάνουν την αξιοπιστία της μεθόδου βιολογικής ανάκτησης φωσφόρου.



Σχήμα 4.4 : Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας παραγωγής στρουβίτη με τη μέθοδο PEARL® P

Με την κατασκευή και λειτουργία του έργου υπολογίστηκε ότι θα υπήρχαν έσοδα από τις πωλήσεις του προϊόντος έτσι ώστε να καλυφθούν τα έξοδα της εγκατάστασης σε μια χρονική περίοδο έξι ετών, μετά το πέρας της οποίας προβλέπεται να υπάρχουν κέρδη από την εγκατάσταση.

Το σύστημα ανάκτησης φωσφόρου της εγκατάστασης στο Durham αποτελείται από τρεις αντιδραστήρες υγροποιημένου στρώματος που έχουν ικανότητα παραγωγής φωσφόρου της τάξεως των 15 lb/d (6.81 kg/d) αποδίδοντας έτσι μέχρι και 3600 lb/d (1634 kg/d) προϊόντος MAP (magnesium ammonium phosphate ή αλλιώς στρουβίτης) επιτυγχάνοντας να γίνεται 100% χρήση του αντιδραστήρα. Στο σχήμα 2.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του συστήματος.

Στη συγκεκριμένη διάταξη χρησιμοποιούνται στραγγίδια τα οποία προέρχονται από τη διαδικασία αφυδάτωσης. Τα στραγγίδια αυτά αποστέλλονται σε δεξαμενές αποθήκευσης για να λάβει χώρα η διαδικασία της εξισορρόπησης. Προηγουμένως τα εν λόγω νερά έχουν εμπλουτιστεί με χλωριούχο σίδηρο υπό τη μορφή οξέως έτσι ώστε να κατασταλεί η αύξηση του pH από τα αέρια CO<sub>2</sub>. Μετά από την έναρξη της λειτουργίας της εγκατάστασης για την ανάκτηση φωσφόρου, τοποθετούνται φίλτρα προστασίας για την αποφυγή σχηματισμού στρουβίτη στον κεντρικό αγωγό που συνδέεται με την εγκατάσταση ανάκτησης φωσφόρου. Η σύνθεση των στραγγιδίων διαφέρει ανάλογα με τις τεχνικές αφυδάτωσης που λαμβάνουν χώρα. Στην διαδικασία ανάκτησης φωσφόρου εισάγονται στραγγίδια με μια παροχή που φτάνει τα 100000 gal/d (400 m<sup>3</sup>/d) με φορτία PO<sub>4</sub>-P ενός εύρους 400-500 lb/d (182 – 227 kg/d) (Ροντογιάννη, 2012).

Από τις δεξαμενές εξισορρόπησης τα στραγγίδια διοχετεύονται σε ειδικούς αντιδραστήρες έτσι ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της ανακυκλοφορίας. Η ανακυκλοφορία αυτών των υγρών είναι απαραίτητη ώστε να λάβει χώρα η υγροποίηση των στρωμάτων των αντιδραστήρων.

Δύο πολύ σημαντικές παράμετροι λειτουργίας είναι η εσωτερική ανακυκλοφορία των υγρών που προαναφέρθηκε καθώς και η παροχή χλωριούχου μαγνησίου (MgCl<sub>2</sub>) που εξυπηρετεί τη μεγιστοποίηση του ρυθμού δέσμευσης του φωσφόρου.

Στο εσωτερικό των αντιδραστήρων υπήρχε ένας τόνος από σφαιρίδια διαμέτρου 1 mm (κοκκώδης σχηματισμός MAP) που είχαν παραχθεί από τη μονάδα παραγωγής του Edmonton Alberta στον Καναδά. Τα σφαιρίδια καλλιεργήθηκαν για μια περίοδο δύο έως τεσσάρων εβδομάδων έτσι ώστε να φθάσουν στο επιθυμητό μέγεθος. Ανάλογα με τις προτιμήσεις του εκάστοτε πελάτη ο παραγωγός μπορεί να ελέγξει το μέγεθος των σφαιριδίων αλλά και την πυκνότητά τους. Μόλις τα σφαιρίδια φτάσουν στο επιθυμητό μέγεθος απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα μέσω συγκεκριμένων μηχανισμών.

Το υδαρές προϊόν αποστέλλεται στη συνέχεια σε ειδικά δονούμενα φίλτρα με την βοήθεια των οποίων γίνεται αφαίρεση του νερού. Τα σφαιρίδια που συλλέγονται αποστέλλονται σε έναν ξηραντή και στη συνέχεια καταλήγουν σε άλλα δονούμενα ειδικά φίλτρα όπου και πραγματοποιείται διαχωρισμός και πακετάρισμα ανάλογα με το μέγεθος τους (Ροντογιάννη, 2012).

Η υψηλή ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος είναι απαραίτητη λόγω του ότι το προϊόν πρέπει να πωληθεί στη μέγιστη δυνατή τιμή έτσι ώστε να διασφαλιστεί και η βιωσιμότητα της εγκατάστασης. Σχετικά με την υψηλή ποιότητα του προϊόντος αναφερόμαστε στην καθαρότητα των σφαιριδίων δηλαδή στην ελαχιστοποίηση της παρουσίας ανόργανων και οργανικών ουσιών εντός των σφαιριδίων. Επίσης κάνοντας λόγο για υψηλή ποιότητα αναφερόμαστε και στο μέγεθος των σφαιριδίων, στην πυκνότητά τους αλλά και στη χαμηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων εντός αυτών. Χωρίς την πρότερη επεξεργασία νερών που είχαν υποστεί φυγοκέντριση, η μεταβλητότητα της σύνθεσής τους αποτελούσε μια ιδιαίτερα σημαντική ανησυχία.

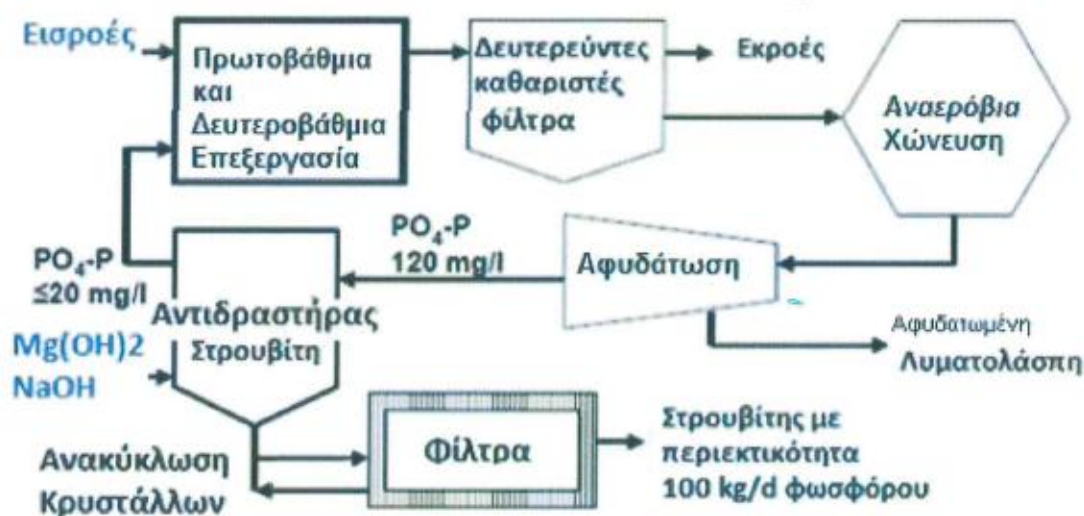
Η μέθοδος αυτή απομακρύνει μέσω της δέσμευσης τους από τα υπό επεξεργασία νερά περίπου το 83% του φωσφόρου και το 10% της αμμωνίας. Το συνολικό κόστος της ανωτέρω εγκατάστασης ανέρχεται στα 2,5 εκατομμύρια δολάρια με αναμενόμενη απόσβεση της επένδυσης στα 6 χρόνια.

Συμπερασματικά, η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Durham στο Oregon των ΗΠΑ, η οποία λειτούργησε μαζί με σύστημα ανάκτησης φωσφόρου όπως αυτό περιγράφηκε πιο πάνω κατάφερε να αφαιρέσει το 83% του φωσφόρου στον κύκλο επεξεργασίας αφυδάτωσης ενώ παρήγαγε 1.1 ton/d αποξηραμένου προϊόντος που μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία λιπασμάτων.

Στους τρεις πρώτους μήνες της λειτουργίας του συστήματος αξιοποιήθηκε μόνο το 60% της ικανότητας των αντιδραστήρων. Στη συνέχεια το ποσοστό αυτό αυξήθηκε στο 83%. Πλήρης αξιοποίηση του 100% της ικανότητας των αντιδραστήρων δεν είναι δυνατή λόγω των απαραίτητων διακοπών της λειτουργίας της εγκατάστασης και του συστήματος για τις απαραίτητες επιθεωρήσεις αλλά και για λόγους συντήρησης.

### 4.3 ΕΦΑΡΜΟΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ PHOSNIX

Η διαδικασία Phosnix αναπτύχθηκε στην Ιαπωνία από την εταιρεία Unitika Ltd Environmental and Engineering Div. Η όλη διαδικασία είναι επί μιας παράλληλης ροής όπου η επεξεργασία μπορεί να γίνει σε διάφορα σημεία όπως είναι ο χωνευτής ή η μονάδα αφαίρεσης φωσφόρου. Η μέθοδος αρχικά εφαρμόστηκε στη λίμνη Shinji Eastern Clarification Center of Shimane Prefecture (SECC) στην Ιαπωνία από το 1998. Η μέθοδος Phosnix μπορεί να επεξεργαστεί ροές φωσφόρου της τάξεως των 100 – 150 mg/l, ανακτώντας το 80-90% του PO<sub>4</sub>-P υπό τη μορφή στρουβίτη. Επίσης ένας ακόμα αντιδραστήρας λειτουργεί ήδη από το 2000 στην Osaka South Ace Centre.



Σχήμα 4.5 : Σχεδιάγραμμα λειτουργίας μεθόδου Phosnix

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.5 τα λύματα τα οποία εισάγονται στον αντιδραστήρα είναι σε υγρή φάση επεξεργασμένα από λυματολάσπη από την οποία και αφαιρέθηκαν και περιέχουν περίπου 120mg/l φώσφορο PO<sub>4</sub>-P. Το ανωτέρω σχήμα αναφέρεται σε μονάδα με δυνατότητα επεξεργασίας 1000 m<sup>3</sup>/d όπου η ποσότητα του κατακρημνισμένου φωσφόρου δεσμευμένου στο τελικό προϊόν (στρουβίτης) είναι 100 kg/d.

Η εκροή του αντιδραστήρα Phosnix μεταφέρεται στην αρχή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (Nawa 2009). Η εν λόγω διαδικασία μειώνει την ανάγκη για χρήση χημικών κατακρήμνισης κατά τη διαδικασία επεξεργασίας της ενεργού ιλύος καθώς και μειώνει τα χημικά τα οποία απαιτούνται στη διαδικασία αφυδάτωσης της λυματολάσπης.

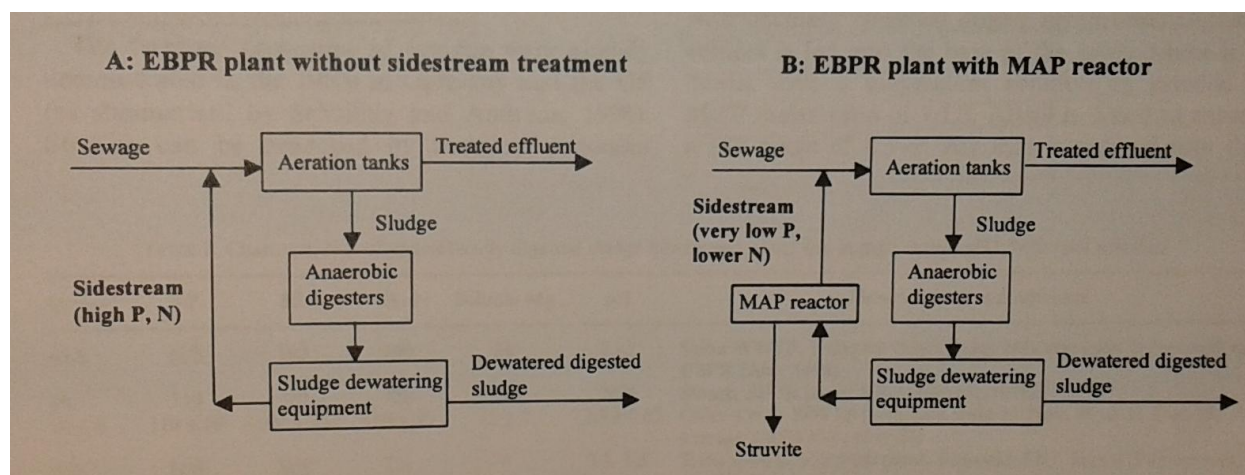
Η λυματολάσπη που βρίσκεται σε υγρή φάση εισάγεται στον πυθμένα της δεξαμενής επεξεργασίας και εισάγονται επίσης και χημικά όπως είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και το υδροξείδιο του μαγνησίου Mg(OH)<sub>2</sub> ώστε να γίνει ρύθμιση της τιμής του Ph γύρω στο 8.5-8.8 (Nawa 2009). Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται κρύσταλλοι οι οποίοι βυθίζονται στο κάτω μέρος της δεξαμενής από όπου και αφαιρούνται περιοδικά. Οι κρύσταλλοι με την πιο



καθαρή μορφή εισάγονται και πάλι στη δεξαμενή ώστε να χρησιμοποιηθούν ως υλικό σποράς δηλαδή ως υλικό που θα βοηθήσει στη δημιουργία και άλλων κρυστάλλων. Σφαιρίδια στρουβίτη διαμέτρου 0.5-1.0 mm σχηματίζονται εντός δέκα ημερών. Το τελικό προϊόν που αφαιρέθηκε υπόκειται σε αφυδάτωση για 24 ώρες σε ειδικά συστήματα. Η περιεκτικότητα σε νερό του τελικού προϊόντος είναι μικρότερη από 10% (Nawa 2009).

Ο παραγόμενος στρουβίτης πωλείται σε εταιρείες παραγωγής λιπασμάτων σε τιμή που αγγίζει τα 250 €/t. Το κόστος μεταφοράς συνήθως καλύπτεται από τον πελάτη. Η εταιρεία μπορεί επίσης και αναμιγνύει το προϊόν του στρουβίτη μαζί με άλλα υλικά καθώς και κάλιο ώστε να παράγει λιπάσματα τα οποία πωλούνται σε συσκευασίες των 20 kg για 100 έως 200 ευρώ η μία. Η εξοικονόμηση που επιτυγχάνεται από τη χρήση της μεθόδου για την ανάκτηση του φωσφόρου υπολογίζεται στα 171.000 ευρώ ανά έτος. Ο υπολογισμός έχει γίνει λαμβάνοντας ως τιμή για τον στρουβίτη 210 €/t. Η εταιρεία ισχυρίζεται πως στην εγκατάστασή της για μια επεξεργαζόμενη ποσότητα 500 m<sup>3</sup>/d που περιέχει 50 mg/l PO<sub>4</sub>-P είχε κόστος 70 £/d (85 €/d) συμπεριλαμβανομένου και του κόστους συντήρησης (Stratful et al. 1999).

Πέρα από την λειτουργία των εγκαταστάσεων στην Ιαπωνία με τη μέθοδο Phosnix η επιστημονική γνώση και οι αναλυτικές πληροφορίες που υπήρχαν για τη συγκεκριμένη μέθοδο ήταν πολύ περιορισμένα εκτός των συνόρων της Ιαπωνίας. Έτσι το έτος 2000 κατασκευάστηκε με σκοπό την περαιτέρω μελέτη ένας αντιδραστήρας πιλοτικής κλίμακας στην πόλη Μπρίσμπεϊν της Αυστραλίας ο οποίος παρήγαγε στρουβίτη ως τελικό προϊόν και βασιζόταν στις αρχές λειτουργίας που διέπουν τον αντιδραστήρα Phosnix μεγάλης κλίμακας που βρισκόταν ήδη σε λειτουργία.



Σχήμα 4.6: Διαδικασία ροής μονάδας επεξεργασίας λυμάτων χωρίς (A) και με (B) παράπλευρη επεξεργασία των στραγγιδίων της αφυδατωμένης ιλύος μέσω αντιδραστήρα παραγωγής MAP.

Η προτεινόμενη θέση για την τοποθέτηση του αντιδραστήρα παραγωγής στρουβίτη φαίνεται στο σχήμα 4.6 ανωτέρω.

Πριν την εκκίνηση των πειραματικής διερεύνησης του αντιδραστήρα παραγωγής MAP διενεργήθηκε μία βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την διαδικασία αυτή. Χρησιμοποιήθηκε ένα υδατικό χημικό μοντέλο ισορροπίας που ονομάζεται MINTQA2 (Buchanan et al., 1994). Το μοντέλο αυτό δέχεται σαν εισερχόμενο τις συγκεντρώσεις

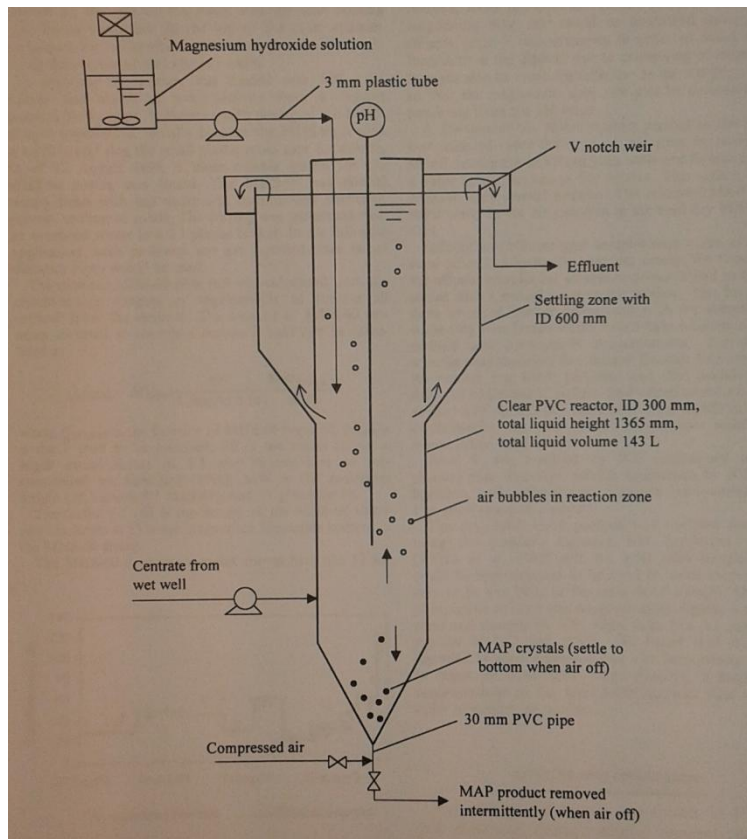


μαγνησίου, αμμωνίου και φωσφορικών σε ένα διάλυμα καθώς τις τιμές λειτουργικών παραμέτρων όπως το pH, η θερμοκρασία και η ιονική αντοχή του διαλύματος και υπολογίζει το βαθμό κορεσμού σε σχέση με το στρουβίτη. Τα βασικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς αυτούς είναι τα εξής:

- Όσο το pH αυξάνεται, η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών αυξάνεται, ενώ οι συγκεντρώσεις των  $Mg^{+2}$  και  $NH_4^+$  μειώνονται. Το φαινόμενο αυτό δημιουργεί ένα βέλτιστο pH για το σχηματισμό στρουβίτη.
- Οι τιμές του pH για τις οποίες ο στρουβίτης βρέθηκε να καθιζάνει κυμαίνονται μεταξύ 7-11.
- Το pH στο οποίο παρατηρείται η ελάχιστη διαλυτότητα του στρουβίτη είναι γύρω από την τιμή 9 για τις συνήθεις συνθήκες που επικρατούν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι ελάχιστες τιμές διαλυτότητας του στρουβίτη υποδεικνύουν τις μέγιστες πιθανότητες για το σχηματισμό του.

Οι δύο κύριες πηγές μαγνησίου σε αυτή τη διεργασία είναι το υδροξείδιο του μαγνησίου  $Mg(OH)_2$  και το γλωριούχο μαγνήσιο ( $MgCl_2$ ). Το πλεονέκτημα της χρήσης  $MgCl_2$  είναι πως διαχωρίζεται γρηγορότερα από το  $Mg(OH)_2$  οδηγώντας σε μικρότερους χρόνους αντιδράσεων. Το  $Mg(OH)_2$  παρ' όλα αυτά είναι φθηνότερο και προσφέρει και το πλεονέκτημα της αύξησης του pH κατά την προσθήκη του.

Ο αντιδραστήρας MAP πιλοτικής κλίμακας που χρησιμοποιήθηκε (η διάταξη του οποίου απεικονίζεται στο σχήμα 4.7) για τη μελέτη αυτή αποτελείτο από έναν plexi-glass αντιδραστήρα, μία αντλία για το εισερχόμενο προς επεξεργασία υγρό, έναν αεροσυμπιεστή, μία αντλία δοσολογίας αλκαλίων και μαγνησίου, έναν καθετήρα για το pH και ένα ροόμετρο αέρα. Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα ήταν 143 l και είχε μία ζώνη αντίδρασης και μία ζώνη καθίζησης. Σαν εισερχόμενο υγρό δεχόταν τα στραγγίδια που προέρχονταν από την επεξεργασία της ιλύος στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας λυμάτων του Μπρίσμπειν, η οποία έχει σχεδιαστεί ώστε να επεξεργάζεται σε φυσιολογικές συνθήκες 55 Ml/d. Τα στραγγίδια αποθηκεύονταν σε ένα φρεάτιο από όπου αντλούνταν συνεχώς προς τον αντιδραστήρα πέντε ημέρες την εβδομάδα, κάτι που εξυπηρετούσε στο να εμφανίζει λιγότερα αιωρούμενα στερεά το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα MAP υγρό.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα του αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας MAP με βοηθητικό εξοπλισμό

Η διαδικασία λοιπόν βασίστηκε σε έναν αντιδραστήρα στήλης που βρίσκεται υπό ανάδευση μέσω της παροχής αέρα και παρέχονται και χημικές δοσολογίες με τη βοήθεια κατάλληλου εξοπλισμού. Τα χωνεμένα λύματα τροφοδοτούνται στη βάση της στήλης όπου αναμιγνύονται με ένα διάλυμα μαγνησίου, το οποίο έχει σκοπό να παρέχει μοριακή αναλογία Μαγνησίου – Φωσφόρου 1:1,3. Δόσεις αλκαλίου εισάγονται ώστε να εξασφαλιστεί ένα εύρος pH που κυμαίνεται στο 8.5-9. Η παροχή αέρα στη βάση της στήλης εξασφαλίζει την απαιτούμενη ανάδευση για την πλήρη μίξη και αιώρηση των αυξανόμενων σωματιδίων.

Το μέγεθος των κρυστάλλων αυξάνεται έως ότου βυθιστούν στη βάση της στήλης κάθε πέντε μέρες με διακοπή του αερισμού από όπου και αφαιρούνται περιοδικά. Το ανακτημένο προϊόν στη συνέχεια αφυδατώνεται είτε με φυσική αφυδάτωση είτε με κάποια από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους.

Στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα που στήθηκε σαν πρόσθετη πηγή μαγνησίου χρησιμοποιήθηκε ένας πολτός υδροξειδίου του μαγνησίου  $Mg(OH)_2$ , κάτι που δεν συνηθίζεται στις εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας καθώς εμποδίζει τον ανεξάρτητο έλεγχο των τιμών του pH που επικρατούν και της μοριακής αναλογίας μεταξύ μαγνησίου και φωσφόρου Mg:P. Στην συγκεκριμένη περίπτωση όμως η χρήση του έκανε τη λειτουργία του αντιδραστήρα πιο οικονομική καθώς είναι φθηνότερο και παράλληλα συντέλούσε στην αύξηση του pH. (Munch et al., 2000). Η δοσολογία του  $Mg(OH)_2$  υπολογιζόταν από τις στοιχειομετρικές απαιτήσεις σε

μαγνήσιο ώστε να αφαιρεθούν όλα τα ορθοφωσφορικά από τα προς επεξεργασία στραγγίδια (Katsuura, 1998).

Με την εφαρμογή της μεθόδου που περιγράφηκε παραπάνω για μία ενδεικτική περίοδο περίπου τριών μηνών, σε συμφωνία και με τα υπάρχοντα δεδομένα της εγκατάστασης μεγάλης κλίμακας στην Ιαπωνία επετεύχθη αφαίρεση φωσφόρου σε ποσοστό 94% (ortho-P) και αμμωνιακού αζώτου σε ποσοστό 6%. Ακόμη καταγράφηκε παραγωγή 320 gr ξηρού τελικού προϊόντος στρουβίτη ανά ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία από τις ποσότητες που ανέμεναν οι ερευνητές να παραχθούν βάσει των στοιχειομετρικών υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν. Τέλος σημαντική διαπίστωση ήταν πως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής δεν επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του εξερχόμενου επεξεργασμένου νερού αρκεί η δοσολογία του μαγνησίου να παραμένει στα επίπεδα που απαιτούνται για την αποδοτική λειτουργία του αντιδραστήρα ως προ το σχηματισμό του στρουβίτη. Φαίνεται λοιπόν πως ένας μικρού μεγέθους αντιδραστήρας από άποψη όγκου (με HRT = 1-2h) επαρκεί (Munch et al., 2000).

Αξίζει να σημειωθεί πως για να επιτευχθεί μεγάλη απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου με τη μέθοδο αυτή θα πρέπει να προστεθεί ποσότητα φωσφόρου σε στοιχειομετρική αναλογία. Η πώληση του τελικού προϊόντος και κυρίως η τιμή πώλησης αυτού είναι που εξασφαλίζει τη βιωσιμότητα της μεθόδου. Η τιμή πώλησης του τελικού προϊόντος καθορίζεται από το μέγεθος του εκάστοτε αντιδραστήρα που θα κατασκευαστεί σύμφωνα με τις απαιτήσεις τις εγκατάστασης αλλά και του σχετικού εξοπλισμού που θα χρησιμοποιηθεί για τη λειτουργία αυτού.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΩΝ**

Συνοψίζοντας την έως τώρα παρουσίαση των ενδεχόμενων συστημάτων επεξεργασίας στραγγιδίων που προέρχονται από τη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων καταλήγουμε σε τρεις βασικές κατηγορίες. Έχουμε τη μέθοδο της αναερόβιας οξειδωσης της αμμωνίας (Anammox) και της μερικής νιτροποίησης-απονιτροδοποίησης (NSC-nitrite short-cut) γνωστή και ως νιτροδοποίηση/απονιτροδοποίηση, κύριο πλεονέκτημα των οποίων είναι πως παρουσιάζουν μειωμένες απαιτήσεις σε οξυγόνο συγκριτικά με την κλασική μέθοδο της νιτροποίησης-απονιτροποίησης, ένα κόστος που αντιπροσωπεύει περίπου το 70% των λειτουργικών εξόδων μια εγκατάστασης. Έχουμε ακόμη τη μέθοδο απομάκρυνσης θρεπτικών μέσω κατακρήμνισης στρουβίτη (SCP-struvite crystallization process) κύριο πλεονέκτημα της οποίας είναι πως μειώνει την παρουσία θρεπτικών στα προς επεξεργασία στραγγίδια παράγοντας παράλληλα ένα ανόργανο λίπασμα προς χρήση απαλλαγμένο από την παρουσία βαρέων μετάλλων (Ueno and Fujii, 2001).

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας επιχειρήθηκε μια ολοκληρωμένη βιβλιογραφική επισκόπηση των συστημάτων που στοχεύουν στην επεξεργασία των στραγγιδίων που προέρχονται από τη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος, η οποία βασίστηκε κυρίως σε δημοσιεύσεις επιστημονικών περιοδικών.

Από την επισκόπηση αυτή προέκυψαν για κάθε σύστημα επεξεργασίας κάποια ιδιαίτερα σημαντικά συμπεράσματα:

- Όσον αφορά στην αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου και τη μέθοδο της αναερόβιας οξειδωσης της αμμωνίας φαίνεται να ενδείκνυται για την επεξεργασία στραγγιδίων προερχόμενων από την επεξεργασία της ιλύος όπου έχουμε υψηλά φορτία αμμωνίας και χαμηλά επίπεδα οργανικής ύλης καθώς παρουσιάζει σημαντικά μειωμένα λειτουργικά κόστη σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους και το πλεονέκτημα της μη παραγωγής CO<sub>2</sub>. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί πως μια πληθώρα παραγόντων θα μπορούσαν να παρεμποδίσουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της μεθόδου (χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης, παράμετροι-συνθήκες λειτουργίας που απαιτούν ρύθμιση όπως το pH, η θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο κλπ.)
- Όσον αφορά στη διεργασία της νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης φαίνεται πάλι πως οι επικρατούσες συνθήκες λειτουργίας (συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας και διαλυμένου οξυγόνου, θερμοκρασία, pH κλπ), ανάλογα και με την εφαρμοζόμενη τεχνολογία επηρεάζουν ιδιαίτερος το βαθμό απόδοσης της μεθόδου. Εφαρμογές της μεθόδου όμως είτε μέσω της τεχνολογίας SHARON είτε σε αντιδραστήρες SBR που έχουν λάβει χώρα σε πιλοτική κλίμακα αλλά και ως μέρη μια μεγάλης κλίμακας εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δείχνουν πως τα ποσοστά απομάκρυνσης αζώτου (αλλά και φωσφόρου υπό συγκεκριμένες συνθήκες) που σημειώθηκαν μέσω της διεργασίας ήταν σημαντικά και ιδιαίτερος ενθαρρυντικά.

- Όσον αφορά στην απομάκρυνση θρεπτικών μέσω της κατακρήμνισης στρουβίτη επιτυγχάνεται μόνο σε υπέρκορα διαλύματα οπότε αντιλαμβανόμαστε πως η αύξηση του pH και της συγκέντρωσης μαγνησίου είναι δύο πολύ σημαντικές παράμετροι καθώς μέσω αυτών οδηγούμαστε στον επιθυμητό υπερκορεσμό. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι πως με την εφαρμογή της δύναται να παραχθεί ένα εξαιρετικής ποιότητας από άποψης παρουσίας θρεπτικών και απουσίας βαρέων μετάλλων λίπασμα προς χρήση. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι πως απομακρύνει σημαντικά ποσοστά φωσφόρου ενώ στην απομάκρυνση αζώτου φαίνεται να είναι ιδιαίτερα μειωμένα τα ποσοστά

Για να γίνει μία τεκμηριωμένη συγκριτική αξιολόγηση των ανωτέρω μεθόδων χρησιμοποιήθηκε από τους G. Rodriguez-garcia et al., 2012 μία ολιστική προσέγγιση η οποία είναι γνωστή με την ονομασία Ανάλυση Κύκλου Ζωής (Life Cycle Assessment-LCA). Η Ανάλυση Κύκλου Ζωής είναι μία τεχνική που ποσοτικοποιεί τις ενδεχόμενες περιβαλλοντικές επιπτώσεις ενός προϊόντος μιας υπηρεσίας ή μιας διεργασίας καθ' όλη την διάρκεια της ύπαρξής του, από το σημείο της ανάκτησης της πρώτης ύλης μέχρι της τελικής διάθεσης. Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στο πεδίο των συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Corominas et al., 2011; Peters and Rowley, 2009).

Για την αξιολόγηση των τριών ανωτέρω μεθόδων διεξήχθησαν πειράματα με συγκεκριμένες λειτουργικές παραμέτρους, τα ποσοτικά αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στον Πίνακα 5.1 (Vazquez-Padin et al. 2011; Fatone et al. 2010; Battistoni et al. 2005). Το υπό εξέταση σύστημα περιλαμβάνει τη λειτουργία του αντιδραστήρα, συμπεριλαμβανομένων των διαδικασιών που σχετίζονται με την χρήση ενέργειας και χημικών καθώς και την απόρριψη των επεξεργασμένων στραγγιδίων. Ακόμη έχουν περιληφθεί όπου απαιτείται η επεξεργασία της ιλύος, η παραγωγή στρουβίτη καθώς και η εδαφική τους διάθεση.

Η απομάκρυνση ουσιών που προκαλούν ευτροφισμό (N,P) θεωρείται το κύριο αντικείμενο των τριών μεθόδων επεξεργασίας που μελετήθηκαν. Ο χρόνος που απαιτήθηκε για κάθε σύστημα ώστε να φτάσει σε συνθήκες σταθερής κατάστασης και να μπορεί να αξιολογηθεί η απόδοση του διέφερε για κάθε σύστημα (Vazquez-Padin et al. 2011; Fatone et al. 2010; Battistoni et al. 2005).

Πίνακας 5.1: Αποθεματικά δεδομένα των τριών υπό εξέταση μεθόδων για την απομάκρυνση θρεπτικών (όλες οι τιμές αναφέρονται ανά m<sup>3</sup>) (G. Rodriguez-garcia et al., 2012).

	Μονάδα	Anammox	NSC	SCP
<b>Χαρακτηριστικά Εισροών Συστήματος</b>				
Εισερχόμενα Στραγγίδια				
<b>COD</b>	g O <sub>2</sub>	227.0	89.3	32.10
<b>NT</b>	g	620	479.5	201.20
<b>PT</b>	g	70.0	76.2	25.10
Χημικά				
<b>Οξικό οξύ (80%)</b>	kg	-	1.61	-
<b>Πολυηλεκτρολύτες</b>	mg	-	150.69	-
Ηλεκτρική Ενέργεια				
<b>Ενέργεια από το δίκτυο</b>	kWh	4.66	4.33	2.57
<b>Χαρακτηριστικά Εκροών Συστήματος</b>				
Υγρά απόβλητα για περαιτέρω επεξεργασία				
<b>Ιλύς για κομπόστ</b>	kg	-	0.90	-
<b>TKN</b>	g	-	3.36	-
<b>TP</b>	g	-	0.96	-
<b>Βαρέα Μέταλλα</b>	mg	-	0.06	-
Προϊόντα προς αποφυγή				
<b>Λίπασμα με βάση N</b>	g	-	1.68	5.21
<b>Λίπασμα με βάση P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	g	-	1.54	26.40
<b>Εκπομπές στη φύση</b>				
Εξερχόμενα στραγγίδια				
<b>COD</b>	g O <sub>2</sub>	163	30.38	32.10
<b>NT</b>	g	133	17.12	196
<b>PT</b>	g	66	49.67	7.91
Οι άμεσες εκπομπές από την εφαρμογή λιπάσματος/στρουβίτη				

<b>N<sub>2</sub>O στον αέρα</b>	mg	-	52.87	81.81
<b>NH<sub>3</sub> στον αέρα</b>	mg	-	1021.40	1580.43
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> στο νερό</b>	mg	-	75.82	909.68

Μελετώντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.1 είναι εμφανές πως ο αντιδραστήρας NSC είναι η διάταξη που επιτυγχάνει συνδυαστικά την υψηλότερη απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών στην εκροή. Ωστόσο οφείλουμε να σημειώσουμε πως η συμπεριφορά του στις άλλες κατηγορίες επιπτώσεων είναι λιγότερο αποτελεσματική, ιδιαίτερα στην παρουσία τοξικότητας λόγω της χρήσης οξικού οξέος ως πηγή άνθρακα. Το μειονέκτημα αυτό θα μπορούσε να εξισορροπηθεί χρησιμοποιώντας ως εξωτερική πηγή άνθρακα το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων (OFMSW).

Η διαδικασία Anammox παρουσιάζει ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης όσον αφορά το θρεπτικό συστατικό άζωτο αλλά όχι ως προς το φώσφορο. Σημαντικός παράγοντας όμως είναι η απουσία χημικών ουσιών που παρατηρείται. Παράλληλα όμως γνωρίζουμε πως βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την εκκίνηση της λειτουργίας ενός Anammox αντιδραστήρα καθώς και επαναλειτουργίας σε περίπτωση αδρανοποίησης των βακτηρίων καθώς και το γεγονός ότι συγκριτικά με τις άλλες δύο μεθόδους εμφανίζει αυξημένες απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια.

Τέλος η μέθοδος SCP δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την απομάκρυνση φωσφόρου αλλά όχι αυτή του αζώτου. Αξίζει όμως να σημειώσουμε πως είναι η πιο οικονομική όσον αφορά την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και δεν απαιτείται η χρήση χημικών.

Γίνεται εμφανές από την ανωτέρω ανάλυση πως ανάλογα με τις απαιτήσεις που καθορίζουν κατά περίπτωση τι ποσοστό απομάκρυνσης θρεπτικών θέλουμε να επιτύχουμε αλλά και με τις δυνατότες και ιδιαιτερότητες που υπάρχουν σε κάθε εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορούμε να εφαρμόσουμε μία από τις ανωτέρω μεθόδους για τη επεξεργασία των στραγγιδίων που προέρχονται από τη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος.

Λαμβάνοντας υπόψη τα συμπεράσματα που προέκυψαν και αναφέρονται ανωτέρω από τη διεξαγωγή πειραμάτων για την εφαρμογή των τριών μεθόδων με σκοπό την απομάκρυνση των θρεπτικών (Anammox, NSC, SPC) καθώς και βασιζόμενοι σε βιβλιογραφικές αναφορές που έχουν γίνει αξίζει να σημειωθεί σαν αντικείμενο προς περαιτέρω μελέτη πως η σύζευξη δύο εκ των ανωτέρω μεθόδων πιθανόν να είναι μία ενδιαφέρουσα και ιδιαίτερος αποδοτική επιλογή διάταξης.

Οι Joss et al. το 2009 μελέτησαν σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις τη σύζευξη μερικής νιτροδοποίησης με τη διεργασία Anammox σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (SBR). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής επιβεβαίωσαν πως η σύζευξη αυτή είναι κατάλληλη για την απομάκρυνση αζώτου από υγρά απόβλητα τα οποία

είναι επιβαρυνμένα με αμμωνιακό φορτίο και παράλληλα παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις BOD και ύπαρξη αιωρούμενων στερεών.

Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές εγκαταστάσεις και πιο συγκεκριμένα πέντε διαφορετικοί αντιδραστήρες. Οι ρυθμοί οξείδωσης του αμμωνίου έφτασαν έως και  $500 \text{ gN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  και τα ποσοστά μετατροπής σε αέριο άζωτο πάνω από 90%. Παρατηρήθηκε πως με συνεχή αερισμό και έχοντας σαν στόχο η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου να είναι  $<1 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$  η οξείδωση των νιτροδών αλλά και η αντίδραση  $\text{Anammox}$  λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα επιτρέποντας έτσι την εμφάνιση αυξημένης συνολικής απόδοσης και την απλούστευση του τρόπου ελέγχου της διεργασίας αναφορικά με το τι θα απαιτούνταν εάν διαχωρίζονταν η αερόβια και η αναερόβια φάση. Ένας πλήρης κύκλος στη σύζευξη αυτή θα έχει διάρκεια από 6 έως 24 ώρες.

Στην εφαρμογή αυτή απαιτήθηκε ιδιαίτερη προσοχή κατά την καθίζηση της ιλύος μόνο κατά την περίοδο εκκίνησης. Παρά το γεγονός ότι οι εκπομπές  $\text{N}_2\text{O}$  που καταγράφηκαν ήταν ελαφρώς υψηλότερες από αυτές που καταγράφονται κατά τις συμβατικές μεθόδους απομάκρυνσης αζώτου, οι συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου εμφανίστηκαν χαμηλότερες, κυρίως λόγω της εξοικονόμησης ενέργειας.



## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Κρομμυδάς Δ., 2005, Βιολογική απομάκρυνση του αζώτου από υγρά απόβλητα με παράκαμψη της παραγωγής νιτρικών, Διπλωματική εργασία, Πάτρα.
2. YET, 2015. Σχεδιασμός Συστήματος Επεξεργασίας Στραγγιδίων και Συστήματος Υδρόλυσης της Πρωτοβάθμιας Ιλύος του ΚΕΛ Ψυτάλλειας, Αθήνα (NTUA).
3. Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B., Srinath, E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Water Pollut. Control. Fed.* **48**, 835–852
4. Arrigo KR. Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nature* 2005;437:349–55.
5. Bagchi S, Biswas R, Roychoudhury K, Nandy T (2009) Stable partial nitrification in an up-flow fixed bed bioreactor under oxygen limiting environment. *Environ Eng Sci* 26(8):1309–1318
6. Battistoni, P., Boccadoro, R., Pavan, P. Cecchi, F., 2001. Struvite crystallization in sludge dewatering supernatant using air stripping: The new full scale plant at Treviso (Italy) sewage works. In : Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout, Holland, March 12-14
7. Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F. (1997) Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallisation without addition of chemicals: preliminary results. *Water Research*, 31, 2925-2929
8. Böhnke, B. (1978). Möglichkeiten der Abwasserreinigung durch das Adsorption-Belebungsverfahren. *Verfahrenssystematik Versuchsergebnisse*. GWA 29. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen
9. Buchanan, J.R., Mote, C.R., Robinson, R.B. (1994) Struvite control by chemical treatment. *Transactions of the ASAE*, 37, 1301-1308.
10. Casey T. G., Wentzel M. C. and Ekama G. A. (1999). Filamentous organism bulking nutrient removal activated sludge systems. Paper 10: Metabolic behaviour of heterotrophic facultative aerobic organisms under aerated/unaerated conditions. *Water sa*, 25(4), 425–442
11. Cirpus, I. E. Y., M. de Been, H. J. M. Op den Camp, M. Strous, D. Le Paslier, J. G. Kuenen, and M. S. M. Jetten. 2005. A new soluble 10 kDa monoheme cytochrome *c*-552 from the anammox bacterium *Candidatus "Kuenenia stuttgartiensis."* *FEMS Microbiol. Lett.* 252:273–278.
12. Chamchoi, N., Nitisoravut, S., Schmidt, J.E., 2008. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation and denitrification. *Biores. Technol.* 99, 3331–3336.

13. Ciudad G., Rubilar O., Munoz P, Ruiz G., Chamy R., Vergara C., Jeison D., (2004) "Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process", *Process Biochemistry*
14. Dapena-Mora, A., Fernandez, J., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., Múndez, R., Jetten, M.S.M., 2007. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process and batch tests based on the nitrogen gas production. *Enz. Microb. Technol.* 40,859–865
15. Dosta J., I. Fernández, J.R. Vázquez-Padín, A. Mosquera-Corral, J.L. Campos, J. Mata-A'lvarez, R. Méndez. Short- and long-term effects of temperature on the Anammox process. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 688–693
16. Doyle, J.D., Parsons S.A., 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, Volume 36, Issue 16
17. Egli K, U. Fanger, P.J.J. Alvarez, Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate, *Arch. Microbiol.* 175 (2001) 198–207.
18. Egli K., Bosshard F., Werlen C., Lais P., Siegrist H., Zehnder A.J.B., van der Meer J.R. (2003). Microbial Composition and Structure of a Rotating Biological Contactor Biofilm Treating Ammonium-Rich Wastewater without Organic Carbon. *Microbial Ecology* 45, 419 – 432.
19. Fernandez I., Mosquera-Corral A., Campos J.L., Mendez R. ,2009, Operation of an Anammox SBR in the presence of two broad-spectrum antibiotics. *Process Biochemistry* 44 (2009) 494–498
20. Freitag TE, Prosser JI (2003) Community structure of ammoniaoxidizing bacteria within anoxic marine sediments. *Appl Environ Microbiol* 69:1359–1371
21. Frison, N., Di Fabio, S., Cavinato, C., Pavan, P., Fatone, F. (2013a). Best available carbon sources to enhance the via-nitrite biological nutrients removal from supernatants of anaerobic co-digestion. *Chem. Eng. J.* **215-216**, 15–22
22. Frison, N., Katsou, E., Malamis, S., Bolzonella, D., Fatone, F. (2013b). Biological nutrients removal via nitrite from the supernatant of anaerobic co-digestion using a pilot-scale sequencing batch reactor operating under transient conditions. *Chem. Eng. J.* **230**, 595–604
23. Nawa, Y. 2009. Preccovery in Japan the Phosnix process. A Poster from BALTIC 21 Phosphorus Recyng and Good Agricultural Management Practice, September 2830, 2009
24. Nicola Frison, Evina Katsou, Simos Malamis and Francesco Fatone. (2014) A novel scheme for denitrifying biological phosphorus removal via nitrite from nutrient-rich anaerobic effluents in a short-cut sequencing batch reactor

25. Nieniminen J., 2010, Phosphorus Recovery and Recycling from Municipal Wastewater Sludge, A Master of Science thesis, Aalto University, School of Science and Technology, Department of Civil and Environmental Engineering
26. Fux C, V. Marchesi, I. Brunner, H. Siegrist, Anaerobic ammonium oxidation of ammonium-rich waste streams in fixed-bed reactors, *Water Sci. Technol.* 49 (11/12) (2004) 77–82
27. Fux, C., Siegrist, H. (2004). Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitrification/anammox: environmental and economical considerations. *Water Sci. Technol.* **50**, 19–26.
28. Fux C. Lange K., Faessler A., Huber P., Grueniger B. and Siegrist H. (2003). Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite – SBR or SHARON? *Water science and technology*, 48(8), 9–18
29. Góven, A., Dapena, B., Kartal, M.C., Schmid, B., Maas, K., Van de Pas Schoonen, S., Sozen, R., Mendez, H.J.M., Op den Camp, M.S.M., Jetten, M., Strous, I., Schmidt, I., 2005. Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 1066–1071
30. Ganigue´ R, Lo´pez H, Balaguer MD, Colprim J (2007) Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Res* 41:3317–3326.
31. Gong Z, Yang F, Liu S, Bao H, Hu S, Furukawa K (2007) Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve singlestage autotrophic nitrogen removal based on ANAMMOX. *Chemosphere* 69:776–784
32. Gustavsson, D.J.I. (2010). Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants – a review. *VATTEN*. 66, 179–192.
33. Halling-Sørensen B.; Nors Nielsen S.; Lanzky P. F.; Ingerslev F.; Holten Lützhøft H.-C.; Jørgensen S.E. (1998) Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the Environment – a review. *Chemosphere*, 36, 357-393.
34. Hellinga C., van Loosdrecht M. C. M. and Heijnen J. J. (1998). The Sharon® process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water science and technology*, 37(9), 135–142
35. Huang C.-H.; Renew J. E.; Pinkston K.; Sedlak D. L. (2001) Occurrence and fate of antibiotics compounds in municipal wastewater and animal waste. In: Proceedings of the “74th Water Environment Federation Annual Conference and Exposition (WEFTEC.)”, 13-17 October 2001, Atlanta, USA
36. Huston, W. M., H. R. Harhangi, A. P. Leech, C. S. Butler, M. S. M. Jetten, H. J. M. Op den Camp, and J. W. B. Moir. 2007. Expression and characterization of a major c-type cytochrome encoded by gene kustc0563 from *Kuenenia stuttgartiensis* as a recombinant protein in *Escherichia coli*. *Protein Expr. Purif.* 51:28–33.

37. Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P. and Parsons, S.A.2001. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water research*
38. Jardin N., Thöle D. and Wett B. (2006). Treatment of sludge return liquors: experiences from the operation of full-scale plants. In: *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2006*, pp. 5237–5255
39. Jialong W., Ning Y., (2004) “Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions”, *Process Biochemistry*, 39, 1223-1229
40. Jetten M S M, Strous M, van de Pas-Schoonen KT, Schalk J, van Dongen UGJM, van de Graaf AA, Logemann S, Muyzer G, van Loosdrecht MCM, Kuenene JG (1999) The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol Rev* 22:421–437
41. Imajo U., T. Tokutomi, K. Furukawa, Granulation of Anammox microorganisms in up-flow reactors, *Water Sci. Technol.* 49 (2004) 155–163
42. Jing-ping, Z., Yong-you, H., Hui-gian, L., 2006. Correlation of anaerobic ammonium oxidation and denitrification. *J. Environ. Sci.* 18 (2), 227–231.
43. Jianlong W, Jing K (2005) The characteristics of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) by granular sludge from an EGSB reactor. *Process Biochem* 40:1973–1978.
44. Jetten M S M, The microbial nitrogen cycle *Environmental Microbiology* (2008) 10(11), 2903–2909
45. Jetten M. S. M., Wagner M., Fuerst J., van Loosdrecht M. C. M., Kuenen G. and Strous M. (2001) Microbiology and application of anaerobic ammonium oxidation (‘anammox’) process. *Current Opinion in Biotechnology*, 12, 283-288.
46. Joss A., Salzgeber J. E., König R., Rottermann K., Burger P. F., Leumann S. , Mohn J., and Siegrist H. 2009, Full-Scale Nitrogen Removal from Digester Liquid with Partial Nitritation and Anammox in One SBR. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 5301–5306
47. Kalyuzhnyi S., Gladchenko M., Mulder A., Versprille B. (2006). DEAMOX-New biological nitrogen removal process based on anaerobic ammonia oxidation coupled to sulphide-driven conversion of nitrate into nitrite. *Water Research*, 40, 3637-3645.
48. Kartal B, Kuypers MMM, Lavik G, Schalk J, Op den Camp HJM, Jetten MSM, Strous M (2007a) Anammox bacteria disguised as denitrifiers: nitrate reduction to dinitrogen gas via nitrite and ammonium. *Environ Microbiol* 9:635–642
49. Kartal B, Rattray J, van Niftrik LA, van de Vossenberg J, Schmid MC, Webb RI, Schouten S, Fuerst JA, Sinninghe Damste J, Jetten MSM, Strous M (2007b) *Candidatus* “Anammoxoglobus propionicus” a new propionate oxidizing species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *Syst Appl Microbiol* 30:39–49

50. Kuypers MMM, Sliemers AO, Lavik G, Schmid M, Jørgensen BB, Kuenen JG, Sinninghe Damste JS, Strous M, Jetten MSM (2003) Anaerobic ammonium oxidation by Anammox bacteria in the Black Sea. *Nature* 422:608–611
51. Kuai L, Verstraete W (1998) Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification–denitrification system. *Appl Environ Microbiol* 64:4500–4506
52. Li B, Irvin S (2007) The comparison of alkalinity and ORP as indicators for nitrification and denitrification in a sequencing batch reactor (SBR). *Biochem Eng J* 34:248–255
53. LIAO Dexiang, LI Xiaoming, YANG Qi, ZENG Guangming, GUO Liang, YUE Xiu. Effect of inorganic carbon on anaerobic ammonium oxidation enriched in sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Sciences* 20(2008) 940–944
54. Liu ST, Yang FL, Gong Z, Meng F, Chen H, Xue Y, Furukawa K (2008) Application of anaerobic ammonium-oxidizing consortium to achieve completely autotrophic ammonium and sulfate removal. *Bioresour Technol* 99(15):6817–6825.
55. Lindsay MR, Web RI, Strous M, Jetten M, Butler MK, Fuerst JA (2001) Cell compartmentalization in planctomycetes: Novel types of structural organization for the bacterial cell. *Arch Microbiol* 175:413–429
56. Li J., Xiong, B., Zhang, S., Yang, H., Zhang, J., 2005. Anaerobic: ammonium oxidation for advanced municipal wastewater treatment is it feasible? *J. Environ. Sci.* 17 (6), 1022–1024.
57. Liang, Z., Liu, J., 2008. Landfill leachate treatment with a novel process: Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) combined with soil infiltration system. *J. Haz. Mater.* 151, 202–212
58. Malamis, S., Katsou, E., Di Fabio, S., Bolzonella, D., Fatone, F. (2014). Biological nutrient removal from the supernatant originating from the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. *Crit. Rev. Biotechnol.* **34**, 244–257
59. Malamis, S., Katsou, E., Fatone, F. (2015). Integration of energy efficient processes in carbon and nutrient removal from sewage, in: Tsagarakis K.P., Stamatelatos K., eds. *Sewage Treatment Plants: Economic Evaluation of Innovative Technologies for Energy Efficiency*. Elsevier.
60. Mulder A., A. A. van de Graaf, L. A. Robertson, J. G. Kuenen, Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor, *FEMS Microbiol. Ecol.* 1995, 16 (3), 177–184.
61. Makuch Anna, Krystyna Mędrzycka, Elżbieta Płaza. INVESTIGATION OF SULPHONAMIDES EFFECT ON ANAMMOX PROCESS
62. Matsumiya Y., Yamasita T., and Nawamura Y. (2000). Phosphorus Removal from Sidestreams by' Crystallisation of Magnesium-Ammonium-Phosphate Using Seawater. *Water and Environmental Management* 14(4),291-296.

63. Molinuevo, B., Garcia, M.C., Karakashev, D., Angelidaki, E., 2008, Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: Effect of organic matter content on process performance *Biores. Technol.* 100 2171-2175
64. Morse, G., Brett, S., Guy, J. and Lester, J. 1998. Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Science of the Total Environment*
65. Mulder J. W., Duin J. O. J., Goverde J., Poiesz W. G., van Veldhuizen H. M., van Kempen R. and Roeleveld P. (2006). Full-scale experience with the SHARON process through the eyes of the operators. In: *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2006*, pp. 5256– 5270
66. Mulder J.W., van Loosdrecht M. C. M., Hellinga C. and van Kempen R. Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water science and technology*, 43(11), 127–134.
67. Murray R. E. and Knowles R. (2001). Influence of pH on production and consumption of NO by slurries of an agricultural soil under denitrifying conditions. *Biology and Fertility of soils*, 34(5), 357–362
68. Munch, E., Barr, K., 2001 Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water research*
69. Paredes D, Kusch P, Mbwette TSA, Stange F, Müller RA, Köser H (2007) New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment—a review. *Eng Life Sci* 7(1):13–25
70. Pynaert K, Smets BF, Beheydt D, Verstraete W (2004) Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition. *Environ Sci Technol* 38(4):1228–1235.
71. Richards FA (1965) Anoxic basins and fjords. In: Riley JP, Skirrow G (eds) *Chemical oceanography*, vol 1. Academic Press, London, pp 611–645
72. Ruiz G., Jeison D., Chamy R., (2003) “Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration”, *Water Research*, 37, 1371-1377
73. Schalk, J., S. de Vries, J. G. Kuenen, and M. S. M. Jetten. 2000. Involvement of a novel hydroxylamine oxidoreductase in anaerobic ammonium oxidation. *Biochemistry* 39:5405–5412
74. Schmid M, Walsh K, Webb R, Rijpstra WIC, van de Pas-Schoonen KT, Verbruggen MJ, Hill T, Moffett B, Fuerst J, Schouten S, Sinninghe Damste JS, Harris J, Shaw P, Jetten MSM, Strous M (2003) *Candidatus “Scalindua brodae,”* sp. nov., *Candidatus “Scalindua wagneri”*, sp. nov., two new species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *Syst Appl Microbiol* 26:529–538

75. Schalk J.; Oustad H.; Kuenen J. G.; Jetten M.S.M. (1998) The anaerobic oxidation of hydrazine: a novel reaction in microbial nitrogen metabolism. *FEMS Microbiology Letters*, 158, 61-67.
76. Sabumon, P.C., 2007. Anaerobic ammonia removal in presence of organic matter: A novel route. *J. Haz. Mater.* 149, 49–59.
77. Schmidt I., Slikers O., Schmid M., Bock E., Fuerst J., Kuenen J. G., Jetten M. S. M. and Strous M. (2003) New concept of microbial treatment process for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiol. Rev.*, 27, 481-492.
78. Schmidt I, Batstone and Angelidaki I. (2004) Improved nitrogen removal in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) by incorporation of Anammox bacteria into the granular sludge. *Wat. Sci. Tech.*, 49(11-12), 69-76.
79. Schmid M, Twachtmann U, Klein M, Strous M, Juretschko S, Jetten MSM, Metzger J, Schleifer KH, Wagner M (2000) Molecular evidence for genus level diversity of bacteria capable of anaerobic ammonium oxidation. *Syst Appl Microbiol* 23:93–96
80. Shimamura, M., T. Nishiyama, H. Shigetomo, T. Toyomoto, Y. Kawahara, K. Furukawa, and T. Fujii. 2007. Isolation of a multiheme protein with features of a hydrazine-oxidizing enzyme from an anaerobic ammonium-oxidizing enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 78:1065–1072.
81. Sinninghe Damste JS, Rijpstra WIC, Schouten S, Fuerst JA, Jetten MSM, Strous M (2004) The occurrence of hopanoids in planctomycetes: Implications for the sedimentary biomarker record. *Org Geochem* 35:561–566
82. Stratful, I., Brett, S., Scrimshaw, M. and Lester, J. 1999. Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. *Environmental technology*, 20 (7)
83. Strous M, Fuerst JA, Kramer EHM, Logemann S, Muyzer G, van de Pas-Schoonen KT, Webb R, Kuenen JG, Jetten MSM (1999a) Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature* 400:446–449
84. Strous M, Kuenen JG, Jetten MSM (1999b) Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Appl Environ Microbiol* 65:3248–3250
85. Strous M, J.J. Heijnen, J.G. Kuenen, M. Jetten, The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50 (1998) 589–596
86. Strous M, van Gerven E, Zheng P, Kuenen JG, Jetten MSM (1997) Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) Process in different reactor configurations. *Water Res* 31:1955–1962

87. Strous M, Heijnen JJ, Kuenen JG, Jetten MSM (1998) The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol* 50:589–596
88. Strous M, Pelletier E, Mangenot S, Rattei T, Lehner A, Taylo MW, Horn M, Daims H, Bartol-Mavel D, Wincker P, Barbe V, Fonknechten N, Vallenet D, Segurens B, Schenowitz-Truong C, Medigue C, Collingro A, Snel B, Dutilh BE, Op den Camp HJM, van der Drift C, Cirpus I, van de Pas-Schoonen KT, Harhangi HR, van Niftrik L, Schmid M, Keltjens J, van de Vossenberg J, Kartal B, Meier H, Frishman D, Huynen MA, Mewes H-W, Weissenbach J, Jetten MSM, Wagner M, Le Paslier D (2006) Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome. *Nature* 440:790–794
89. Szatkowska B, Cema G, Plaza E, Trela J, Hultman B (2007) A one-stage system with partial nitrification and Anammox processes in the moving-bed biofilm reactor. *Water Sci Technol* 55(8–9):19–26
90. Tang Chong-jian, Ping Zheng , Qaisar Mahmood , Jian-wei Chen. Start-up and inhibition analysis of the Anammox process seeded with anaerobic granular sludge. *J Ind Microbiol Biotechnol* (2009) 36:1093–1100 DOI 10.1007/s10295-009-0593-0
91. Thamdrup B, Dalsgaard T (2002) Production of N<sub>2</sub> through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments. *Appl Environ Microbiol* 68:1312–1318
92. Third KA, Sliemers AO, Kuenen JG, Jetten MSM (2001) The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria. *Syst Appl Microbiol* 24:588–596
93. Toh SK, Webb RI, Ashbolt NJ (2002) Enrichment of the autotrophic anaerobic ammonium-oxidizing consortia from various wastewaters. *Microb Ecol* 43:154–167
94. UWWTD. Council of the European Communities, Directive concerning the collection, treatment and discharge of urban wastewater from certain industrial sectors (91/271/EEC) Official JL, 135/40, 1991.
95. van Niftrik L., Willie J. C. Geerts, Elly G. van Donselaar, Bruno M. Humbel, Richard I. Webb, John A. Fuerst, Arie J. Verkleij, Mike S. M. Jetten, and Marc Strous (2008) Linking Ultrastructure and Function in Four Genera of Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria: Cell Plan, Glycogen Storage, and Localization of Cytochrome *c* Proteins. *JOURNAL OF BACTERIOLOGY* 190 (2) 708-717
96. van Niftrik, L. A., J. A. Fuerst, J. S. Sinninghe Damste', J. G. Kuenen, M. S. M. Jetten, and M. Strous. 2004. The anammoxosome: an intracytoplasmic compartment in anammox bacteria. *FEMS Microbiol. Lett.* 233:7–13



97. Van Dongen U., M.S.M. Jetten, M.C.M. Van Loosdrecht, The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater, *Water Sci. Technol.* 44 (1) (2001) 153–160.
98. van de Graaf AA, Mulder A, de Bruijn P, Jetten MSM, Robertson LA, Kuenen JG. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. *Applied and Environmental Microbiology* 1995;61(4):1246–51
99. Vlaeminck SE, Terada A, Smets BF, van der Linden D, Boon N, Verstraete W, Carballa M (2009) Nitrogen removal from digested black water by one-stage partial nitrification and ANAMMOX. *Environ Sci Technol* 43:5035–5041
100. Vadivelu VM, Keller J, Yuan ZG (2006) Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture. *Biotechnol Bioeng* 95:830–839.
101. Vadivelu, V.M., Keller, J., Yuan, Z. (2007). Free ammonia and free nitrous acid inhibition on the anabolic and catabolic processes of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Water Sci. Technol.* **56**, 89-97
102. Va'zquez-Padín JR, Pozo MJ, Jarpa M, Figueroa M, Franco A, Mosquera-Corral A, Camposa JL, Méndez R (2009) Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR. *J Hazard Mater* 166:336–341
103. Verstraete W., Philips, S., (1998) “Nitrification – denitrification processes and technologies in new contexts”, *Environmental Pollution*, 102 (S1), 717-726
104. von Schulthess R., Kuhni M. and Gujer W. (1995). Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge. *Water Research*, 29(1), 215–226
105. Waki, M., Tokutomi, T., Yokoyama, H., Tanaka, Y., 2007. Nitrogen removal from animal waste treatment water by anammox enrichment. *Biores. Technol.* 98, 2775–2780.
106. Yang Q, Jia Z, Liu R, Chen J (2007) Molecular diversity and Anammox activity of novel Planctomycete-like bacteria in the wastewater treatment system of a full-scale alcohol manufacturing plant. *Process Biochem* 42:180–187
107. Yang Y., J.E. Zuo, P. Shen, X.S. Gu, Influence of temperature, pH value and organic substance on activity of ANAMMOX sludge, *Huan Jing Ke Xue* 27 (4) (2006) 691–695
108. Yang Jiachun, Li Zhang, Yasuhiro Fukuzaki , Daisuke Hira, Kenji Furukawa High-rate nitrogen removal by the Anammox process with a sufficient inorganic carbon source. *Bioresource Technology* 101 (2010) 9471–9478
109. Yuan Z. and Pijuan M. (2009). Free nitrous acid inhibition on bacterial metabolism involved in biological nutrient removal. In: *Proceedings of 2nd IWA specialized Conference*

on nutrient Management in Wastewater treatment Processes. Lemtech Konsulting, ed., Lemtech Konsulting, Krakow, Poland, pp. 651–653

110. Wett B., Rostek R., Rauch W. and Ingerle K. (1998). pH-controlled reject-water-treatment. *Water science and technology*, 37(12), pp. 165–172