

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΓΡΑΜΜΗ ΙΛΥΟΣ ΜΕΣΩ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ – ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ

Λεριάς Γ. Ελευθέριος

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

Επιβλέπων: Νουτσόπουλος Κωνσταντίνος, Επίκουρος Καθηγητής

i

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΓΡΑΜΜΗ ΙΛΥΟΣ ΜΕΣΩ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ – ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ

Λεριάς Γ. Ελευθέριος

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

Επιβλέπων: Νουτσόπουλος Κωνσταντίνος, Επίκουρος Καθηγητής

Ευχαριστίες

v

Καθώς η εκπόνηση αυτής της εργασίας έφτασε στο τέλος, επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο, επί σειρά ετών διδάσκοντα μου και επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, για την άριστη συνεργασία μας και την απλόχερη παροχή βοήθειας και γνώσης από πλευράς του.

Ακόμη, τον κύριο Μαμάη Δανιήλ, αναπληρωτή καθηγητή, για τις κομβικής σημασίας συμβουλές του, καθ΄ όλη τη διάρκεια των τελευταίων μηνών.

Δεν ξεχνώ, φυσικά, την κ. Μαριάννα Γιολδάση, τον κ. Νικόλαο Κουρή και τον κ. Ιωάννη Μαντζιάρα για την καθοδήγηση τους εντός, κυρίως, του χώρου του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και την ευχάριστη παρέα.

Ευχαριστώ την οικογένεια και τον αδελφό μου, για τους πολυετείς κόπους και θυσίες τους, που οδήγησαν στο σημείο να αποφοιτώ σήμερα.

Τέλος, τους δικούς μου ανθρώπους για τη στήριξη και τη φιλία τους.

Περίληψη

•

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα δύο αντιδραστήρων τύπου SBR, ενός λειτουργούντος σε θερμοκρασία 30 °C και ενός σε θερμοκρασία 15 °C, στην απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου από στραγγίδια, που προέρχονται από τη γραμμή ιλύος, με τη μέθοδο της νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης.

Στραγγίδια από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυτάλλειας χρησιμοποιήθηκαν για την εργαστηριακή προσομοίωση των αντιδραστήρων τύπου SBR, ικανών να απομακρύνουν το αμμωνιακό φορτίο των στραγγιδίων, μέσω της εφαρμογής μερικής νιτροποίησης απονιτροποίησης. Σκοπός της πειραματικής εργασίας ήταν η εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας των συστημάτων στις θεωρητικά επικρατούσες τιμές της θερμοκρασίας για το χειμώνα (15 °C) και το καλοκαίρι (30 °C), η διαπίστωση των δυσκολιών, η κατανόηση των βιοχημικών διεργασιών που επιτελούνται και η επιλογή, μέσω διαφόρων δοκιμών, των κατάλληλων λειτουργικών παραμέτρων, που θα επιφέρουν τη μέγιστη απόδοσή τους. Κύριες τέτοιες παράμετροι αποτελούν η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση διαλυτού οξυγόνου, η φόρτιση αζώτου και ο κύκλος λειτουργίας των αντιδραστήρων. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην παράμετρο θερμοκρασία, στοχεύοντας στη σύνδεση της με την απόδοση της παραπάνω μεθόδου.

Η εργαστηριακή προσομοίωση των συστημάτων SBR διήρκησε περίπου τρεις μήνες, συγκεκριμένα από τις 2/4/2016, μέχρι και τις 8/7/2016. Όλο το παραπάνω διάστημα, τα συστήματα τροφοδοτούνταν, τόσο με στραγγίδια αφυδατωμένης ιλύος, όσο και με στραγγίδια παχυμένης ιλύος, με στόχο την επίτευξη σταθερών ρυθμών νιτρωδοποίησης, αλλά και ικανοποιητικών ρυθμών απονιτρωδοποίησης. Τα μεν πρώτα, εισέρχονταν στα συστήματα κατά την έναρξη του αερόβιου κύκλου, ώστε, μέσω της διαδικασίας της νιτρωδοποίησης να οξειδωθεί το αμμωνιακό σε νιτρώδες άζωτο, τα δε, κατά την έναρξη του ανοξικού κύκλου, ώστε να επιτευχθεί αύξηση του διαθέσιμου οργανικού άνθρακα, παράμετρος απαραίτητη για τη διεργασία της απονιτρωδοποίησης. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αμμωνιακού φορτίου, τόσο των στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος NH₄-N,in (A) (mg L⁻¹), όσο και των στραγγιδίων παχυμένης ιλύος NH₄-N, in (Π) (mg L⁻¹), πραγματοποιούταν τη στιγμή που αυτά κατέφθαναν στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας και οι τιμές τους θεωρούνταν σταθερές, μέχρι το επόμενο δείγμα στραγγιδίων

v

να καταφθάσει στο εργαστήριο. Περίοδος αναμονής, μέχρι να προσέλθει το καινούριο δείγμα, ήταν ακριβώς μία εβδομάδα. Τα δείγματα διατηρούνταν στο ψυγείο και θερμαίνονταν σε ειδική συσκευή, προτού εισέλθουν στο σύστημα, μέχρι να φθάσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας του κάθε συστήματος. Τέλος, η παροχή οξυγόνου, που σηματοδοτούσε την εναλλαγή των κύκλων λειτουργίας, ρυθμιζόταν με χρονοδιακόπτη.

•

Οι ρυθμοί νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης είχαν την τιμή 7,5 ± 1,8 και 7,2 ± 2,7 mg N/g VSS hr, αντίστοιχα, ενώ τα ποσοστά απομάκρυνσης αμμωνιακού και ολικού αζώτου κυμάνθηκαν στο 72 % και 57%, αντίστοιχα, στον αντιδραστήρα που λειτούργησε στους 30 °C. Στον αντιδραστήρα που λειτούργησε στους 15°C, οι ίδιοι ρυθμοί είχαν την τιμή 5,0 ± 1,3 και 5,7 ± 1,9 mg N/g VSS hr, αντίστοιχα, ενώ τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης είχαν την τιμή 60 % και 50 %.

Το συμπέρασμα που προέκυψε, ερμηνεύοντας τα αποτελέσματα της εργαστηριακής προσομοίωσης των δύο αντιδραστήρων, είναι πως η θερμοκρασία επιδρά καθοριστικά στο συνδυασμό των διεργασιών νιτρωδοποίσης – απονιτρωδοποίησης. Επίσης, η απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου στις δυσμενείς θερμοκρασιακά χειμερινές συνθήκες μπορεί να είναι εξίσου ικανοποιητική, σε χαμηλότερες, ωστόσο, φορτίσεις αζώτου.

Abstract

This thesis examined the effectiveness of two SBR reactors, operated in a temperature of 30 °C and 15 °C, to remove the nitrogenous load of leachate from the sludge line. The method used, was the partial nitrification – denitrification, also known as nitritation – denitritation. Leachate from the Processing Center of Wastewater in Psyttalia was used for laboratory simulation of the SBR reactors, capable of removing the ammonia load of leachate, through the implementation of the nitritation – denitritation. The aim of the experimental work was to verify the effectiveness of these systems in theory prevailing temperatures in the winter (15 °C) and summer (30 °C), identifying difficulties, understanding the biochemical processes that take place and the selection of the suitable operating parameters, which will lead to their maximum performance. Key parameters such as temperature, pH, the concentration of the dissolved oxygen, the nitrogen load and reactor operating cycle where examined. Particular emphasis was given to the temperature parameter, targeting to the connection with the performance of the above method.

Laboratory simulation of the SBR systems lasted about three months, namely from 2/4/2016 up to the 8/7/2016. All the above period the systems where fueled with both dehydrated sludge and thickened sludge leachate, in order to achieve stable nitritation rates and satisfying denitritation rates. The first ones were entering the systems at the beginning of the aerobic cycle, so that, through the process of nitritation, the ammonia nitrogen oxidation to nitrite nitrogen would occur. The second ones were entering the systems at the beginning of the anoxic cycle, to achieve an increase of the available organic carbon, a necessary parameter for the process of denitritation. The determination of the concentration of the ammonia load, both of the dewatered sludge leachate NH₄-N,in (A) (mg L^{-1}), and the thickened sludge leachate NH₄-N, in (Π) (mg L^{-1}), was taking place once they arrived at the laboratory of Sanitary Engineering and their values were considered fixed, until the next sample of leachate would arrive in the laboratory. The waiting period for the new sample to arrive, was exactly one week. The samples were kept in the fridge and were heated in a specific device, until they reach the operating temperatures of the systems, before they enter them. The oxygen supply, marking the switch of operating cycles, was regulated by time switchers.

The nitritation and denitritation rates had the value of 7,5 \pm 1,8 and 7,2 \pm 2,7 mg N/g VSS hr, respectively, while the ammonia nitrogen and the total nitrogen removal rates were about 72% and 57 %, respectively, for the reactor operating at 30 °C. The same rates had the value of 5,0 \pm 1,3 k α i 5,7 \pm 1,9 mg N/g VSS hr, respectively, and the ammonia nitrogen and total nitrogen removal rates were about 60% and 50%, respectively, for the reactor operating at 15°C.

v

The derived conclusion, through the interpretation of the results, is that the temperature has a critical effect on the combination of the nitritation – denitritation process. In conlcusion, the removal of the nitrogen load in adverse winter conditions of temperature may be as effective only at lower nitrogen loadings.

ΠΕΡΙΕΧΌΜΕΝΑ

、

1. ΕΙΣΑΓΩΓΉ1
2. ΑΠΟΜΆΚΡΥΝΣΗ ΑΖΏΤΟΥ ΑΠΌ ΣΥΣΤΉΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΎ ΙΛΎΟΣ
2.1. Φορτίο αζώτου
2.2. Στραγγίδια έργων επεξεργασίας ιλύος4
2.3. Απομάκρυνση αζώτου5
2.3.1. Φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου
2.3.2. Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου8
2.3.3. Κριτήρια επιλογής βιολογικής μεθόδου απομάκρυνσης αζώτου
2.4. Παράμετροι επίδρασης στη νιτρωδοποίηση – απονιτρωδοποίηση
2.4.1. Λοιπές παράμετροι πέραν της θερμοκρασίας
2.4.2. Επίδραση της θερμοκρασίας25
2.5. Εναλλακτικές τεχνολογίες απομάκρυνσης αζώτου από στραγγίδια έργων
ιλύος
2.5.1. Τεχνολογιες εφαρμογής μεθόδου νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης
2.5.2. Τεχνολογίες μεθόδου νιτρωδοποίησης/anammox (PNA)35
2.6. Σύγκριση νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης και νιτρωδοποίησης- 37
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΌ ΜΈΡΟΣ – ΥΛΙΚΆ ΚΑΙ ΜΈΘΟΔΟΙ
3.1. Εισαγωγή

3.2. Χαρακτηριστικά μονάδων επεξεργασίας στραγγιδίων τύπου SBR				
3.3. Περιγραφή λειτουργίας μονάδων επεξεργασίας τύπου SBR	42			
3.3.1. Περιγραφή λειτουργίας θερμού αντιδραστήρα (30°C)	42			
3.3.2. Περιγραφή λειτουργίας ψυχρού αντιδραστήρα (15°C)	43			
3.3. Κύκλοι λειτουργίας μονάδων επεξεργασίας τύπου SBR	45			
3.4. Μέθοδοι μετρήσεων παραμέτρων μονάδων επεξεργασίας τύπου SBR	47			
3.4.1. Προσδιορισμός θερμοκρασίας Τ (°C), pΗ κ' διαλυτού οξυγόνου DO (mg L	_⁻¹) 47			
3.4.2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων MLSS (mg L ⁻¹),T (mg L ⁻¹) και πτητικών στερεών MLVSS (mg L ⁻¹), VSS (mg L ⁻¹), ανάμεικτου κ αφαιρούμενου υπερκείμενου υγρού, αντίστοιχα	-SS <αι 48			
3.4.3. Προσδιορισμός ολικού COD,tot και διαλυτού COD,dis για τα εισερχόμε στραγγίδια και για τους δύο αντιδραστήρες	να 51			
3.4.4. Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου για τα εισερχόμενα στραγγίδια κ για τους δύο αντιδραστήρες	(αι 53			
3.4.5. Προσδιορισμός νιτρώδους αζώτου για τους δύο αντιδραστήρες	56			
3.4.6. Προσδιορισμός δείκτη καθιζησιμότητας SVI για τους δύο αντιδραστήρε	ες. 57			
3.5. Πειράματα Batch μονάδων επεξεργασίας τύπου SBR	58			
3.5.1. Υπολογισμός ταχύτητας νιτρωδοποίησης AUR	58			
3.5.2. Υπολογισμός ταχύτητας απονιτρωδοποίησης NUR	60			

3.5.3. Υπολογισμός συγκέντρωσης ελεύθερης αμμωνίας FA κατά τη διενέργεια πειραμάτων batch62
3.5.4. Υπολογισμός συγκέντρωσης ελεύθερου νιτρώδους οξέος FNA ή HNO ₂ κατά τη διενέργεια πειραμάτων batch62
4. ΠΑΡΟΥΣΊΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΈΤΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΆΤΩΝ63
4.1. Εισαγωγή
4.2. Παρουσίαση ημερήσιων αποτελεσμάτων θερμού αντιδραστήρα (30°C) 64
4.3. Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων batch θερμού αντιδραστήρα (30°C)
4.3.1. Αποτελέσματα 1ου πειράματος batch 31/5/2016
4.3.2. Αποτελέσματα 2ου πειράματος batch 7/6/2016
4.3.3. Αποτελέσματα 3ου πειράματος batch 15/6/2016
4.3.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων batch θερμού αντιδραστήρα81
4.4. Παρουσίαση ημερήσιων αποτελεσμάτων ψυχρού αντιδραστήρα (15°C) 83
4.5. Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων batch ψυχρού αντιδραστήρα (15°C)
4.5.1. Αποτελέσματα 1ου πειράματος batch 15/6/201696
4.5.2. Αποτελέσματα 2ου πειράματος batch 20/6/201697
4.5.3. Αποτελέσματα 3ου πειράματος batch 27/6/201699
4.5.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων batch ψυχρού αντιδραστήρα

	4.6. Σύγκριση αποτελεσμάτων πειραμάτων batch για λειτουργία αντιδραστήρων
	SBR σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες102
	4.7.Εξαγωγή εξισώσεων ARRHENIUS για τη σύνδεση ρυθμών νιτρωδοποίησης
	και απονιτρωδοποίησης με τη θερμοκρασία106
5.	ΣΥΜΠΕΡΆΣΜΑΤΑ111
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΊΑ
	6.1. Ξενόγλωσση βιβλιογραφία115
	6.2. Ελληνική βιβλιογραφία

ΕΥΡΕΤΉΡΙΟ ΠΙΝΆΚΩΝ, ΣΧΗΜΆΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΌΝΩΝ

ΣΧΗΜΑ 2.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στη νιτροποίηση σε οξειδωτική τάφρο. Προέλευση: (Hao et al., 1997). 10 Πίνακας 2.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στη νιτροποίηση. Μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης μικρ/ών. Προέλευση: (Randall et al., 1998). 10 Πίνακας 2.2: Εύρος συγκεντρώσεων αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου για παρεμπόδιση ανάπτυξης Nitrisomonas, σε συνδυασμό με το pH (T = 20°C). Προέλευση: (Randall et al., 1998). 11 ΣΧΗΜΑ 2.3: Επίδραση του pH στην οξείδωση της αμμωνίας και των νιτρωδών, 11 ΣΧΗΜΑ 2.3: Επίδραση του pH στην οξείδωση της αμμωνίας και των νιτρωδών, 11 Πίνακας 2.3: Εύρος συγκεντρώσεων διαλυτού οξυγόνου για επίτευξη 11 Πίνακας 2.3: Εύρος συγκεντρώσεων διαλυτού οξυγόνου για επίτευξη 11 Πίνακας 2.3: Εύρος συγκεντρώσεων διαλυτού οξυγόνου για επίτευξη 12 ΣΧΗΜΑ 2.4: Νιτρωδοποίηση - Απονιτρωδοποίηση, (Schmidt et al.,2003). 16 ΣΧΗΜΑ 2.5: Νιτρωδοποίηση - Απονιτρωδοποίηση και καταστολή Νιτρικοποίησης 18 ΣΧΗΜΑ 2.6: Διακυμάνσεις DO και pH κατά τη νιτρωδοποίηση σε αντιδραστήρα 22 ΣΧΗΜΑ 2.7: Σχέση μεταξύ συγκέντρωσης FA, FNA (HNO2) και παρεμπόδιση των 22 Σχής μεταξύ συγκέντρωσης FA, FNA (HNO2) και παρεμπόδισης των 22 Σκημοποιήτης από τη FA, Ζώνη 2: παρεμπόδιση νιτρικοποίησης από τη FA, 24 Γις μόδιση της τη FA, Ζώνη 2: π	ΣχΗΜΑ 2.1: Κύκλος αζώτου. Προέλευση: (Henze <i>, et.al.,</i> 2008)
Πίνακας 2.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στη νιτροποίηση. Μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης μικρ/ών. Προέλευση: (Randall <i>et al.</i> ,1998)	ΣχΗΜΑ 2.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στη νιτροποίηση σε οξειδωτική τάφρο. Προέλευση: (Hao <i>et al.</i> , 1997)10
Πίνακας 2.2: Εύρος συγκεντρώσεων αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου για παρεμπόδιση ανάπτυξης Nitrisomonas, σε συνδυασμό με το pH (T = 20°C). Προέλευση: (Randall <i>et al.</i> ,1998)	Πίνακας 2.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στη νιτροποίηση. Μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης μικρ/ών. Προέλευση: (Randall <i>et al.,</i> 1998)
ΣΧΗΜΑ 2.3: Επίδραση του pH στην οξείδωση της αμμωνίας και των νιτρωδών, από τα Nitrosomonas και τα Nitrobacter, αντίστοιχα. Προέλευση: (Grady <i>et al.</i> ,1980)	Πίνακας 2.2: Εύρος συγκεντρώσεων αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου για παρεμπόδιση ανάπτυξης Nitrisomonas, σε συνδυασμό με το pH (T = 20°C). Προέλευση: (Randall <i>et al.</i> ,1998)11
Πίνακας 2.3: Εύρος συγκεντρώσεων διαλυτού οξυγόνου για επίτευξη νιτροποίησης. Προέλευση: (Gerardi, 2002)	ΣχΗΜΑ 2.3: Επίδραση του pH στην οξείδωση της αμμωνίας και των νιτρωδών, από τα Nitrosomonas και τα Nitrobacter, αντίστοιχα. Προέλευση: (Grady <i>et</i> <i>al.</i> ,1980)11
ΣχΗΜΑ 2.4: Νιτρωδοποίηση - Απονιτρωδοποίηση. (Schmidt <i>et al.</i> ,2003)	Πίνακας 2.3: Εύρος συγκεντρώσεων διαλυτού οξυγόνου για επίτευξη νιτροποίησης. Προέλευση: (Gerardi, 2002)12
ΣχΗΜΑ 2.5: Νιτρωδοποίηση – Απονιτρωδοποίηση και καταστολή Νιτρικοποίησης – Απονιτρικοποίησης	ΣχΗΜΑ 2.4: Νιτρωδοποίηση - Απονιτρωδοποίηση. (Schmidt <i>et al.,</i> 2003)16
ΣχΗΜΑ 2.6: Διακυμάνσεις DO και pH κατά τη νιτρωδοποίηση σε αντιδραστήρα SBR. Προέλευση: (Wang, et.al.,2004)	ΣχΗΜΑ 2.5: Νιτρωδοποίηση – Απονιτρωδοποίηση και καταστολή Νιτρικοποίησης – Απονιτρικοποίησης18
ΣχΗΜΑ 2.7: Σχέση μεταξύ συγκέντρωσης FA, FNA (HNO ₂) και παρεμπόδισης των νιτροποιητικών βακτηρίων. Ζώνη 1: παρεμπόδιση νιτρωδοποίησης και νιτρικοποίησης από τη FA, Ζώνη 2: παρεμπόδιση νιτρικοποίησης από τη FA, Ζώνη 3: πλήρης νιτροποίηση, Ζώνη 4: παρεμπόδιση νιτρικοποίησης από το FNA.	ΣχΗΜΑ 2.6: Διακυμάνσεις DO και pH κατά τη νιτρωδοποίηση σε αντιδραστήρα SBR. Προέλευση: (Wang <i>, et.al.,</i> 2004)22
Προέλευση: (Anthonisen <i>, et.al.,</i> 1976)24	ΣΧΗΜΑ 2.7: Σχέση μεταξύ συγκέντρωσης FA, FNA (HNO ₂) και παρεμπόδισης των νιτροποιητικών βακτηρίων. Ζώνη 1: παρεμπόδιση νιτρωδοποίησης και νιτρικοποίησης από τη FA, Ζώνη 2: παρεμπόδιση νιτρικοποίησης από τη FA, Ζώνη 3: πλήρης νιτροποίηση, Ζώνη 4: παρεμπόδιση νιτρικοποίησης από το FNA. Προέλευση: (Anthonisen, <i>et.al.</i> ,1976)

Εικονα 3.3.: Άποψη συνολικά χρησιμοποιούμενου μηχανολογικού εξοπλισμού.

ΕΙΚΟΝΑ 3.5.: Φίλτρα GF/C της εταιρίας Whatman με μέγεθος πόρων 47 mm	και
μεμβράνες ΜΕ 25/21 ST με μέγεθος πόρων 0,45 μm	49

ΕΙΚΟΝΑ 3.8.: Από αριστερά προς τα δεξιά: Αντιδραστήρια Lange, χωνευτής ΗΑCΗ και φορητό φασματοφωτόμετρο Hach......53

ΣΧΗΜΑ 3.2: Ενδεικτικό διάγραμμα απεικόνισης συγκέντρωσης νιτρωδών, για την εκτίμηση ρυθμού απονιτρωδοποίησης NUR σε ανάμεικτο υγρό κατά τη διάρκεια του ανοξικού κύκλου σε πείραμα batch......61

VII

Πίνακας 2: Αποτελέσματα πειραμάτων batch θερμού αντιδραστήρα...... 81

ΣΧΗΜΑ 4.3.4.1.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας στα 3 batch tests του θερμού αντιδραστήρα......81

ΣχΗΜΑ 4.4.10: Χρονική διακύμανση της απαίτησης COD ανά γραμμάριο NO2-N,out που απομακρύνεται κατά τη διεργασία της απονιτρωδοποίησης, ψυχρού..

Πίνακας 4: Αποτελέσματα πειραμάτων batch ψυχρού αντιδραστήρα...... 100

ΣΧΗΜΑ 4.6.1.: Διακύμανση του ρυθμών νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, με βάση τη συγκέντρωση των νιτρωδών, κατά τη διεργασία πειραμάτων batch για αντιδραστήρες λειτουργούντες σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες...... 105

ΣχΗΜΑ 4.7.1.: Μεταβολή ρυθμού νιτρωδοποίησης με τη θερμοκρασία....... 106

ΣχΗΜΑ 4.7.2.: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση AUR(T) = k(20°C)*θ(T-20°C) 107

ΣχΗΜΑ 4.7.3.: Μεταβολή ρυθμού απονιτρωδοποίησης με τη θερμοκρασία.... 108

ΣχΗΜΑ 4.7.4.: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση NUR(T) = k(20°C)*θ(T-20°C) 109

1. ΕΙΣΑΓΩΓΉ

Τα συστήματα ενεργού ιλύος έγιναν ευρέως γνωστά τις προηγούμενες δεκαετίες, λόγω της ικανότητας τους να απομακρύνουν επιτυχώς τον οργανικό άνθρακα από τα λύματα. Τα τελευταία χρόνια, η όλο και αυξανόμενη απαίτηση της κοινωνίας για επεξεργασμένες εκροές υψηλής ποιότητας, οδήγησε στη βελτιστοποίηση των παραπάνω συστημάτων, που πλέον στοχεύουν στην εξίσου ικανή απομάκρυνση των περιεχόμενων στα λύματα θρεπτικών ουσιών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος. Σημαντικός αριθμός των συστημάτων ενεργού ιλύος διαθέτει σήμερα στάδια μετέπειτα επεξεργασίας της παραγόμενης ιλύος, από τα οποία προκύπτουν δύο ρεύματα. Ένα που τα ολοκληρώνει και είτε υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία είτε διοχετεύεται εκτός της εγκατάστασης, και ένα άλλο, που ονομάζεται *στραγγίδια*, που ανακυκλοφορεί στο σύστημα και χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του σε άζωτο.

Ένα τυπικό σύστημα σταθεροποίησης ιλύος αποτελείται από τις μονάδες πάχυνσης, αναερόβιας, συνήθως, χώνευσης και αφυδάτωσης. Έχει διαπιστωθεί, πως τα παραγόμενα στραγγίδια των παραπάνω σταδίων, τα οποία ανακυκλοφορούν στην εγκατάσταση, συνθέτουν το 10 – 20 % του συνολικού φορτίου αζώτου και φωσφόρου των εισερχόμενων σε αυτή λυμάτων. (Gustavsson, 2010) Κρίνεται επιτακτική, επομένως, η ανάγκη αποτελεσματικής επεξεργασίας τους, μιας και η διάθεση σημαντικών ποσοτήτων αζώτου και φωσφόρου σε υδάτινους αποδέκτες μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητα φαινόμενα όπως, τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς και ανθρώπους, αποξυγόνωση των αποδεκτών, καθώς και ευτροφισμό. (Ανδρεαδάκης, 2008)

Συμβατική μέθοδος απομάκρυνσης του αζώτου αποτελεί ο συνδυασμός της *νιτροποίησης απονιτροποίησης*, που όμως είναι ενεργειακά και οικονομικά ασύμφορη. Επιπρόσθετα, οι μέθοδοι αυτές παράγουν υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας και αερίου του θερμοκηπίου (CO₂, N₂O, κ.α.). Μία εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας, είναι ο συνδυασμός *μερικής νιτροποίησης* – *απονιτροποίησης*, γνωστός και ως *νιτρωδοποίηση* – *απονιτρωδοποίηση*, που είναι ικανή να εξοικονομήσει κατά 25 % τις απαιτήσεις σε αερισμό, κατά 40 % την προσθήκη εξωτερική πηγής άνθρακα και να αυξήσει κατά 63 % την απόδοση της βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου. (Queiroz *et al.*, 2011)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα δύο αντιδραστήρων SBR, ενός λειτουργούντος σε θερμοκρασία 30 °C και ενός σε θερμοκρασία 15 °C, στην απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου από στραγγίδια, που προέρχονται από τη γραμμή ιλύος, με τη μέθοδο της νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης.

•

Χρησιμοποιήθηκαν στραγγίδια από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυτάλλειας, συγκεκριμένα τα ανακυκλοφορούντα στραγγίδια της διεργασίας της αφυδάτωσης και της πάχυνσης. Σκοπός της πειραματικής εργασίας ήταν η εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας των συστημάτων στις θεωρητικά επικρατούσες τιμές της θερμοκρασίας για το χειμώνα (15 °C) και το καλοκαίρι (30 °C), η διαπίστωση των δυσκολιών, η κατανόηση των βιοχημικών διεργασιών, που επιτελούνται και η επιλογή, μέσω διαφόρων δοκιμών, των κατάλληλων λειτουργικών παραμέτρων που θα επιφέρουν τη μέγιστη απόδοσή τους. Κύριες τέτοιες παράμετροι αποτελούν η φόρτιση αζώτου, η επικρατούσα θερμοκρασία, το pH, ο κύκλος λειτουργίας των αντιδραστήρων, η συγκέντρωση διαλυτού οξυγόνου, κ.α. Έμφαση δόθηκε στη σύγκριση της απόδοσης των δύο αντιδραστήρων, η κύρια διαφορά των οποίων αποτελούσε η θερμοκρασία λειτουργίας. Αυτή η παράμετρος, εν κατακλείδι, αποτέλεσε το κεντρικό σημείο της ερευνητικής αυτής διαδικασίας.

Η ανά χείρας διπλωματική εργασία διαρθρώνεται σε πέντε κεφάλαια, ως εξής:

α) Το παρόν, πρώτο κεφάλαιο, που περιλαμβάνει την εισαγωγή και τον καθορισμό
 του σκοπού της εργασίας.

β) Το δεύτερο κεφάλαιο, που περιλαμβάνει το θεωρητικό υπόβαθρο της ύπαρξης και της απομάκρυνσης του αζώτου από τα λύματα.

γ) Το τρίτο κεφάλαιο, το οποίο περιέχει το χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό και τις μεθόδους μετρήσεων που επιτελέστηκαν.

δ) Το τέταρτο κεφάλαιο, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ημερήσιων μετρήσεων στα δύο συστήματα, καθώς και αυτά των πειραμάτων batch. Ακόμη, επιχειρείται μία σύγκριση μεταξύ λειτουργούντων αντιδραστήρων τύπου SBR σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σχολιάζονται οι παράμετροι που επιδρούν στη μέθοδο της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης.

ε) Το πέμπτο και τελευταίο κεφάλαιο, όπου παρατίθενται τα συμπεράσματα της εργαστηριακής προσομοίωσης των δύο συστημάτων.

2. ΑΠΟΜΆΚΡΥΝΣΗ ΑΖΏΤΟΥ ΑΠΌ ΣΥΣΤΉΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΎ ΙΛΎΟΣ

2.1. ΦΟΡΤΙΟ ΑΖΩΤΟΥ

Το άζωτο είναι παρόν σε διάφορες μορφές στο σηπτικό σύστημα, καθώς η πλειονότητα αυτού αποβάλλεται από το ανθρώπινο σώμα, υπό τη μορφή οργανικού αζώτου (νεκρό κυτταρικό υλικό, πρωτεΐνες, αμινοξέα) και ούρων. Πολύ γρήγορα, όμως, ένα σημαντικό τμήμα του πρώτου υδρολύεται σε αμμωνία. Αυτό συμβαίνει, με αποτέλεσμα στα προς επεξεργασία λύματα να εμφανίζεται το άζωτο και υπό τις δύο μορφές.

Η αμμωνία βρίσκεται στα λύματα σε ισορροπία με ιόντα αμμωνίας, όπως φαίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH$$

Για τιμές του pH μεγαλύτερες από 7, τα ιόντα του αμμωνίου μετατρέπονται σε αμμωνία, η οποία μπορεί να απομακρυνθεί σαν αέριο, με συνδυασμό ανάδευσης και αερισμού των λυμάτων. Κάτω από αερόβιες συνθήκες, αερόβια βακτηρίδια οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη (*NO*₂⁻) και νιτρικά (*NO*₃⁻). Οι παραπάνω μορφές παρατηρούνται σε αμελητέες συγκεντρώσεις στα λύματα, εκτός από τις περιπτώσεις, στις οποίες το χρησιμοποιούμενο νερό έχει αξιόλογες συγκεντρώσεις νιτρικών ή στο δίκτυο εισρέουν όμβρια ή υπόγεια νερά. (Ανδρεαδάκης, 1986)

Το ολικό άζωτο, που συνήθως αναφέρεται ως παράμετρος, είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων του οργανικού, του αμμωνιακού ($NH_3 + NH_4^+$), των νιτρωδών ιόντων (NO_2^-) και των νιτρικών ιόντων (NO_3^-). Τα τελευταία, αποτελούν σημείο μεγάλου ενδιαφέροντος, καθώς μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και τη δημόσια υγεία.

Η κατανομή μεταξύ αμμωνιακού και οργανικού αζώτου σε νωπά λύματα είναι περίπου 60 % και 40 % αντίστοιχα. Τέλος, η συγκέντρωση ολικού αζώτου στα αστικά λύματα μπορεί να ποικίλει από 40 – 80 mg L⁻¹, αλλά όχι μεγαλύτερες των 100 mg L⁻¹. (Ανδρεαδάκης, 1986, Van Loosdrecht *et al.*, 2016)



ΣΧΗΜΑ 2.1: Κύκλος αζώτου. Προέλευση: (Henze, *et.al.*, 2008)

2.2. ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ ΕΡΓΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΙΛΥΟΣ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η επεξεργασία των στραγγιδίων έργων ιλύος. Παλαιότερα, αυτά επανακυκλοφορούσαν στο σύστημα, ωστόσο εδώ και αρκετά χρόνια, έρευνες έχουν επισημάνει τον επιβαρυντικό τους ρόλο στην απόδοση της εγκατάστασης. (Gustavsson, 2010)

Η ιλύς, προέρχεται από τον πυθμένα των δεξαμενών της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης. Το ποσοστό υδαρότητας, καθώς και τα επιβαρυμένα φορτία αζώτου και μικροοργανισμών, ανάγουν την ανάγκη εύρεσης βέλτιστης λύσης σε επιτακτική. Μέρος αυτής επεξεργάζεται και εξέρχεται από την εγκατάσταση, ενώ κάποιο άλλο μέρος της επανακυκλοφορεί. Το ανακυκλοφορούμενο τμήμα της, ονομάζεται στραγγίδια.

Συνήθη (ελάχιστα θεσμικά απαιτούμενα) έργα επεξεργασίας της ιλύος, είναι, κατά σειρά εμφάνισης:

Η πάχυνση, που επιτυγχάνει τη συμπύκνωση της ιλύος, μέσω απομάκρυνσης τμήματος του περιεχόμενου υγρού. Ένα μέσο επιτυγχανόμενο ποσοστό ανάκτησης της μάζας της εισερχόμενης ιλύος, είναι το 90 % (85 – 95 %), με αποτέλεσμα το υπόλοιπο να λογίζεται ως μάζα στραγγιδίων. Συνήθεις τεχνικές είναι η πάχυνση με βαρύτητα, με φυγοκέντρηση, με επίπλευση ή με τράπεζες πάχυνσης. (Ανδρεαδάκης, 1986) Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονισθεί, πως η πάχυνση της βιολογικής ιλύος δεν πρέπει να πραγματοποιείται με παχυντή βαρύτητας, καθώς η συγκέντρωση πολυφωσφορικών μικροοργανισμών στον πυθμένα της δεξαμενής δημιουργεί αναερόβιες συνθήκες, γεγονός που ευνοεί την έκλυση φωσφόρου, ο οποίος ανακυκλοφορεί. Συνηθίζεται, λοιπόν, η επιλογή μηχανικής πάχυνσης με τράπεζες πάχυνσης για τη βιολογική ιλύ και η βαρυτική πάχυνση για την πρωτοβάθμια.

Η (αναερόβια συνήθως) *χώνευση*, στόχος της οποίας αποτελεί η σημαντική ελάττωση του οργανικού φορτίου της εισερχόμενης ιλύος. Στο στάδιο αυτό, παράγεται, επίσης μεθάνιο. Τυπικό ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου είναι το 40 – 55 %.

Η αφυδάτωση, που στοχεύει στην απομάκρυνση μέρους του νερού, ώστε η ιλύς να αποβάλει το ρευστό της χαρακτήρα και να διευκολυνθούν οι χειρισμοί και η χρησιμοποίησή της. Μετά το στάδιο αυτό, η συγκέντρωση της ιλύος σε στερεά, ανέρχεται, περίπου, στο 20 – 25 %. Συνηθισμένα μέσα αφυδάτωσης είναι οι αμμοκλίνες, τα διυλιστήρια (φίλτρα) κενού και πίεσης, η φυγοκέντρηση, η δόνηση και η θερμική ξήρανση. (Μαρκαντωνάτος, 1986)

Η συνολική μάζα στραγγιδίων προς επεξεργασία, αποτελεί το άθροισμα αυτών του σταδίου της πάχυνσης της πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος και αυτών του σταδίου της αφυδάτωσης. Σύμφωνα με τους ερευνητές, αυτό το ρεύμα στραγγιδίων, χαρακτηρίζεται από χαμηλό κλάσμα COD / Ν, λόγω της διάσπασης του οργανικού φορτίου κατά την αναερόβια χώνευση, αλλά και από υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, της τάξης των 1500 mg L⁻¹. (Aslan *et al.*, 2009)

2.3. Απομακρύνση αζωτού

•

Η απομάκρυνση των θρεπτικών από τα λύματα μπορεί να επιτευχθεί, τόσο με φυσικοχημικές, όσο και με βιολογικές μεθόδους (νιτροποίηση - απονιτροποίηση,

παραλλαγές αυτών). Για την επίτευξη των βιολογικών μεθόδων είναι αναγκαία η παρουσία εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα, ο οποίος είναι, συχνά, και ο περιοριστικός παράγοντας (Ucisik & Henze, 2008). Ο ρυθμός και η ικανότητα απομάκρυνσης εξαρτώνται άμεσα από την ποσότητα και τη μορφή του οργανικού υλικού (Norlander, 2008).

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι απλώς παρατίθενται για λόγους πληρότητας, καθώς δεν τυγχάνουν συχνής εφαρμογής στην επεξεργασία των στραγγιδίων, λόγω του αυξημένου κόστους, της μεγάλης παραγωγής ιλύος, της υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης και κάποιων δυσλειτουργιών, που οφείλονται στην ενανθράκωση.

2.3.1. Φυσικοχημικές μεθοδοι απομακρύνσης αζώτου

2.3.1.1. Απογύμνωση αμμωνίας

•

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται όταν το σύνολο του αζώτου που βρίσκεται στα λύματα έχει τη μορφή της αμμωνίας. Πρόκειται για την οικονομικότερη από τις φυσικοχημικές μεθόδους και, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, είναι ακριβότερη από τις βιολογικές. Στα λύματα για τις συνηθισμένες τιμές pH = 6 - 8 και οι δύο μορφές (οργανικό άζωτο και αμμωνία) βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις, ενώ για pH = 11, σε θερμοκρασία 25° C, το ποσοστό της αμμωνίας ανέρχεται σε ποσοστό της τάξης του 98 %. Βασική, επομένως, προϋπόθεση για την εφαρμογή της μεθόδου είναι η ανύψωση της τιμής του pH των λυμάτων σε υψηλές τιμές (pH = 10 - 11). Αυτή πραγματοποιείται με προσθήκη ασβέστη. Ωστόσο, η μέθοδος εμφανίζει σημαντικά μειονεκτήματα, που παρουσιάζονται παρακάτω. Λόγω της εφαρμογής της μεθόδου, το pH των λυμάτων ανυψώνεται πριν την είσοδο στο βιολογικό αντιδραστήρα της εγκατάστασης επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό δημιουργεί την ανάγκη για περαιτέρω μείωση της τιμής του pH, πριν από τη βιολογική επεξεργασία ή την απόρριψη της επεξεργασμένης εκροής στον αποδέκτη, καθώς η τιμή του είναι υπερβολικά μεγάλη. Η διαδικασία που χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό καλείται επανανθράκωση και αποτελεί ένα επιπλέον στάδιο που επιβαρύνει οικονομικά την εγκατάσταση καθαρισμού. Ακόμη, ο ασβέστης που χρησιμοποιείται για την ανύψωση της τιμής του pH προσροφά διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) από την ατμόσφαιρα, δημιουργώντας ως ίζημα, το ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO₃), που επιλιθώνει τον πύργο και τους αγωγούς τροφοδοσίας, με συνέπεια την εντατική επίβλεψη και συντήρηση της εγκατάστασης. Επιπρόσθετα, η αμμωνία που διαφεύγει στην ατμόσφαιρα μέσω των κατακρημνίσεων μπορεί να

αποτελέσει σημαντικό ρύπο των υδάτινων μαζών, κυρίως σε περιοχές που παρουσιάζουν υψηλή τιμή του συντελεστή απορροής π.χ. πόλεις ή κοντά σε θάλασσες ή λίμνες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, πριν τη διοχέτευση της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα, είναι αναγκαία η απορρόφηση της από όξινα διαλύματα με αποτέλεσμα το σχηματισμό αλάτων του αμμωνίου μέσω μιας διαδικασίας ιδιαίτερα δαπανηρής. Τέλος, η μέθοδος της απογύμνωσης είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε μεταβολές της θερμοκρασίας, καθώς με τη μείωση της, η διαλυτότητα της αμμωνίας αυξάνεται. Για θερμοκρασίες του αέρα μικρότερες από 0°C τα λύματα παγώνουν στην περιοχή εισόδου του αέρα. (Ανδρεαδάκης, 1986)

2.3.1.2. Χλωρίωση

•

Με τη χλωρίωση, το αμμωνιακό άζωτο των λυμάτων αντιδρά με το Χλώριο και μετατρέπεται σε ελεύθερο αέριο άζωτο (N₂). Οι εγκαταστάσεις που απαιτούνται για τη συγκεκριμένη διαδικασία είναι σχετικά απλές. Ωστόσο η μέθοδος απαιτεί μεγάλες ποσότητες Χλωρίου (Cl₂), καθιστώντας τη ιδιαίτερα δαπανηρή (7,6 g Cl₂/1 g NH₃-N). Γι' αυτό το λόγο η εφαρμογή της διαδικασίας θεωρείται καταλληλότερη για την απομάκρυνση μικρών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου. (Ανδρεαδάκης, 1986)

2.3.1.3. Ιοντοανταλλαγή

Ιοντοανταλλαγή είναι η διαδικασία κατά την οποία ορισμένου είδους ιόντα του νερού αντικαθιστούν ιόντα κατάλληλου ιοντοανταλλακτικού στερεού σώματος με αποτέλεσμα να απομακρύνονται, έτσι, από το νερό. Αρκετές φυσικές ύλες έχουν σημαντικές ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Ένας συγκεκριμένος τύπος Ζεόλιθου που αποτελεί μια κατηγορία αργιλοπυριτικών αλάτων είναι σε ικανοποιητικό βαθμό εκλεκτικός προς τα αμμωνιακά ιόντα.

Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι, συνήθως, συνεχής. Το νερό ή το λύμα διέρχεται συνεχώς από τη στήλη επεξεργασίας που παρέχει το ιοντοανταλλακτικό μέσο. Τον κορεσμό του μέσου αυτού ακολουθεί η αναγέννηση του, που αποτελεί συνήθως ένα αρκετό δαπανηρό μέσο στη φάση λειτουργίας. Ακόμη, οι οργανικές ύλες που περιέχονται στα λύματα δημιουργούν προβλήματα στη στήλη επεξεργασίας κατά τη διέλευση τους. Το κόστος της μεθόδου είναι λίγο μεγαλύτερο από το κόστος της απογύμνωσης. Είναι σχετικά μια νέα

μέθοδος που δεν εφαρμόζεται σε μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.(Ανδρεαδάκης, 1986)

Όπως τονίσθηκε και παραπάνω, οι φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης δεν προτείνονται προς χρήση, παρά μόνο σε περιπτώσεις, όπου οι συγκεντρώσεις του αζώτου στα λύματα ξεπερνούν τα 5 g N*L⁻¹ (Mulder, 2003)

2.3.2. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΖΩΤΟΥ

2.3.2.1. Νιτροποίηση – Απονιτροποίηση (Nitrification – Denitrification)

Πρόκειται για τη διεθνώς τυπικά χρησιμοποιούμενη μέθοδο απομάκρυνσης του αζώτου από τα λύματα. Συνίσταται στη βιολογική οξείδωση της αμμωνίας και των ιόντων αμμωνίου σε νιτρώδη NO₂⁻ και νιτρικά NO₃⁻ (νιτροποίηση), ακολουθούμενη από μία ακόμη βιολογική διαδικασία (απονιτροποίηση), κατά τη διάρκεια της οποίας οι οξειδωμένες μορφές του αζώτου ανάγονται σε ελεύθερο άζωτο. (Ανδρεαδάκης, 1986)

Νιτροποίηση (Nitrification)

Νιτροποίηση είναι η μία εκ των δύο διαδικασιών, ο συνδυασμός των οποίων αποτελεί την κοινώς χρησιμοποιούμενη μέθοδο απομάκρυνσης του αζώτου από τα υγρά απόβλητα. Λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο, που καλείται νιτρωδοποίηση, (nitritation) το αμμωνιακό άζωτο (NH₄-N) μετατρέπεται μέσω αυτότροφων μικροοργανισμών σταδιακά σε νιτρώδες (NO₂⁻). Τα βακτήρια AOB (Ammonium Oxidizing Bacteria) ή τα νιτρωδοβακτήρια (Nitrosomonas κυρίως) λαμβάνουν την ενέργεια τους από τον καταβολισμό της μη ιονισμένης αμμωνίας (Suzuki *et al.*, 1974). Για 1 mol αμμωνιακού αζώτου, τα βακτήρια AOB χρησιμοποιούν 1,3 mol οξυγόνου. (Queiroz, *et al.*, 2011).

Στο δεύτερο στάδιο, που καλείται νιτρικοποίηση, (nitratation) τα NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria) ή νιτρικοβακτήρια (Nitrobacter κυρίως) μετατρέπουν τα νιτρώδη (NO₂⁻) σε νιτρικά (NO₃⁻). Η αντίδραση που αφορά στο πρώτο στάδιο της νιτροποίησης (εξωγενής) απελευθερώνει περίπου τετραπλάσια ενέργεια σε σχέση με αυτή που περιγράφει το δεύτερο στάδιο και για 1 mol μετατροπής του νιτρώδους αζώτου (NO₂-N) σε νιτρικό άζωτο

(NO₃-N), τα βακτήρια NOB χρησιμοποιούν 0,5 mol οξυγόνου. (Queiroz, *et al.*, 2011). Η συνολική αντίδραση απεικονίζεται αναλυτικά, μέσω των παρακάτω εξισώσεων.

<u>Νιτροποίηση:</u>

•

1ο Στάδιο
$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \dots Nitrosomonas \to NO_2^- + 2H^+ + H_2O + 58-84$$
 Kcal

2ο Στάδιο

$$NO_2^{-} + \frac{1}{2}O_2 - \frac{Nitrobacter}{2} \rightarrow NO_3^{-} + 15-21 \text{ Kcal}$$

Συνολική αντίδραση
$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2H^+ + H_2O_3$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει το συμπέρασμα ότι για την οξείδωση ενός κιλού (kg) αμμωνιακού αζώτου απαιτούνται περίπου 4,57 κιλά (kg) O₂, που αναλύεται σε 3,47 κιλά (kg) O₂ για την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη και σε 1,14 (kg) κιλά O₂/NO₂, που οξειδώνονται σε νιτρικά. Η υψηλή αυτή ζήτηση οξυγόνου , που αποτελεί και το κύριο κόστος της διαδικασίας, μπορεί πολλές φορές να προκαλέσει προβλήματα αποξυγόνωσης σε υδάτινους αποδέκτες. Επιπλέον, οι αυτότροφοι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στη διεργασία της νιτροποίησης αποκομίζουν μικρό ενεργειακό όφελος από την οξείδωση της αμμωνίας, με αποτέλεσμα ο πληθυσμός τους σε ένα σύστημα επεξεργασίας να παραμένει χαμηλός, λόγω των μικρών ρυθμών ανάπτυξής τους, (Αϊβαζίδης, 2000) ενώ απαιτούν μικροοργανισμών. (Tang & Chen, 2015)

Τέλος, κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί πως υπάρχει ένα πλήθος παραγόντων που έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζουν τη διαδικασία της νιτροποίησης, τέτοιοι είναι:

α) Θερμοκρασία (Temperature): Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγαλύτερους ρυθμούς νιτροποίησης. Όταν η θερμοκρασία των αποβλήτων αυξηθεί κατά 1°C (μέχρι 30°C) η ταχύτητα της νιτροποίησης αυξάνεται κατά 9 – 10 % (Λυμπεράτος, 2001, Στάμου, 1995). Ο ρυθμός νιτροποίησης διπλασιάζεται για κάθε 8 έως 10 °C αύξηση της θερμοκρασίας, πράγμα που σημαίνει ότι σε περιοχές που βιώνουν ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού, τα ποσοστά της νιτροποίησης θα μπορούσαν να διαφέρουν κατά ένα συντελεστή 4 κατά τη διάρκεια ενός έτους (WEF & ASCE 2006). Σε περιπτώσεις χαμηλών θερμοκρασιών, προτείνεται η αύξηση της

συγκέντρωσης των MLSS. (OWP, 2008). Τέλος, ο Gerardi, 2002, αναφέρει πως η διεργασία της νιτροποίησης πραγματοποιείται από τους 5 – 45 °C, με βέλτιστο διάστημα ως προς την απόδοση, από 28 – 32 °C. Βέλτιστη θερμοκρασία για νιτροποίηση είναι αυτή κοντά στους 30 °C. (Hunik, 1993)

•



ΣΧΗΜΑ 2.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στη νιτροποίηση σε οξειδωτική τάφρο. Προέλευση: (Hao *et al.*, 1997).

		μn,max (d ⁻¹)		
Source	μn,max vs Temp °C	10°C	15°C	20°C
Downing (1964a)	(0,47)e ^{0,098(T-15)}	0,29	0,47	0,77
Downing (1964b)	(0,18)e ^{0,116(T-15)}	0,10	0,18	0,32
Hultman (1971)	(0,50)10 ^{0,033(T-20)}	0,23	0,34	0,50
Barnard (1975)	(0,33)1,127 ^(T-20)	0,10	0,18	0,37
Painter (1983)	(0,18)e ^{0,0729(T-15)}	0,12	0,18	0,26
Beccan (1979)				0,27
Bidstrup (1988)				0,65
Hall (1980)				0,46
Lawrence (1976)				0,50

Πίνακας 2.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στη νιτροποίηση. Μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης μικρ/ών. Προέλευση: (Randall *et al.*, 1998).

β) pH: Η επίδραση της παραμέτρου αυτής στη νιτροποίηση είναι προφανής, αφού κατά τη διάρκεια της παράγονται ιόντα υδρογόνου, καταναλώνεται, δηλαδή αλκαλικότητα. Παρ'όλ' αυτά, η ακριβής επίπτωση αυτής της παραμέτρου στη διαδικασία της νιτροποίησης

ποικίλει, καθώς αυτή έχει ερευνηθεί μέσω της διενέργειας πειραμάτων batch, χωρίς να δοθεί στα συστήματα χρόνος να εγκλιματιστούν στις συνθήκες λειτουργίας και αλλαγής pH. (Henze *et al.*,2008)

•

рц	$NH_4^+ - N$	NO ₂ ⁻ - N
FN	Range mg*L ⁻¹	Range mg*L ⁻¹
6,0	210 - 2100	30 - 330
6,5	70 - 700	88 - 1050
7,0	20 - 210	260 - 3320
7,5	7 - 70	
8,0	2 - 20	

Πίνακας 2.2: Εύρος συγκεντρώσεων αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου για παρεμπόδιση ανάπτυξης Nitrisomonas, σε συνδυασμό με το pH (T = 20°C). Προέλευση: (Randall *et al.*,1998).



ΣΧΗΜΑ 2.3: Επίδραση του pH στην οξείδωση της αμμωνίας και των νιτρωδών, από τα Nitrosomonas και τα Nitrobacter, αντίστοιχα. Προέλευση: (Grady *et al.*,1980).

γ) *Τοξικότητα (Toxicity)*: Τα νιτροποιητικά βακτήρια, είναι ευαίσθητα στην παρουσία οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Επίδραση προκαλείται, είτε στο ρυθμό νιτροποίησης, είτε αυτή είναι εμφανής μέσω της διακοπής της διαδικασίας. Κατά τους Anthonisen *et al.*, 1976, οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας (FA) μεταξύ των 10 – 150 mg L⁻¹, οδηγούν στην παρεμπόδιση της ανάπτυξης των Nitrosomonas. Ακόμη, τα βακτήρια Nitrobacter,

παρεμποδίζονται, με τη σειρά τους, τόσο για συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας (FA), μεταξύ 0,1 – 1,0 mg L⁻¹, όσο για συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA ή HNO₂), μεταξύ 0,2 – 2,8 mg L⁻¹.

•

δ) *Βαρέα Μέταλλα*: Τα νιτροποιητικά βακτήρια Nitrosomonas, βρέθηκε ότι είναι ευαίσθητα στην παρουσία βαρέων μετάλλων, ενώ παρεμποδίζεται η ανάπτυξη τους ολοκληρωτικά, όταν παρευρίσκονται συγκεντρώσεις Νικελίου 0,25 mg L⁻¹, Χρωμίου 0,25 mg L⁻¹και Χαλκού 0,1 – 0,5 mg L⁻¹. (Skinner & Walker, 1961)

ε) Διαλυτό οξυγόνο (Dissolved Oxygen): Για συγκεντρώσεις διαλυτού οξυγόνου μικρότερες από 2 mg L⁻¹, η διαδικασία της νιτροποίησης παρεμποδίζεται. (Jeyanayagam, 2005) Οι Downing & Scagg, 1958, έδειξαν ότι προκειμένου η διαδικασία να εκκινήσει, απαιτεί συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0,3 mg L⁻¹. Βέλτιστο εύρος, αυτό από 1,0 – 1,5 mg L⁻¹.

DO Concentration	Nitrification Achieved
< 0.5 mg/L	Little, if any nitrification
	occurs
0.5 - 1.9 mg/L	Nitrification occurs, but
	inefficiently
2.0 - 2.9 mg/L	Significant nitrification
	occurs
3.0 mg/L	Maximum nitrification

Πίνακας 2.3: Εύρος συγκεντρώσεων διαλυτού οξυγόνου για επίτευξη νιτροποίησης. Προέλευση: (Gerardi, 2002).

στ) Χρόνος παραμονής μικροοργανισμών (Solid Retention Time): Η αύξηση των νιτροποιητών μικροοργανισμών επιβραδύνεται από την παρουσία ετεροτροφικών (αυτοί που απομακρύνουν το BOD), απαιτούνται επομένως, μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής μικροργανισμών. (Jeyanayagam, 2005)

Απονιτροποίηση (Denitrification ή Dissimilatory nitrate removal)

Απονιτροποίηση είναι η δεύτερη εκ των δύο διαδικασιών, ο συνδυασμός των οποίων αποτελεί την κοινώς χρησιμοποιούμενη μέθοδο απομάκρυνσης του αζώτου από τα υγρά

απόβλητα. Συνίσταται στη μετατροπή των νιτρικών σε αέριο άζωτο. Προϋποθέτει ανοξικές συνθήκες, λαμβάνοντας χώρα σε περιπτώσεις απουσίας (ή και ελάχιστης παρουσίας) οξυγόνου και απαιτεί την παρουσία ενός οργανικού ή ανόργανου δότη ηλεκτρονίων. Τέτοιος μπορεί να είναι είτε η εσωτερική επανακυκλοφορία των λυμάτων από τον αερόβιο αντιδραστήρα στον ανοξικό είτε η διοχέτευση κάποιας εξωτερικής πηγής άνθρακα.

Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να τονισθεί, πως ο συνδυασμός των δύο διεργασιών (Νιτροποίηση – Απονιτροποίηση) είναι αυτός που τελικά αφαιρεί το άζωτο από τα λύματα και όχι η κάθε μία διεργασία ξεχωριστά.

<u>Απονιτροποίηση:</u>

•

$$NO_{3} \rightarrow NO_{2} \rightarrow NO_{2} \rightarrow NO^{(\alpha \epsilon \rho \iota o)} \rightarrow N_{2}O^{(\alpha \epsilon \rho \iota o)} \rightarrow N_{2}^{(\alpha \epsilon \rho \iota o)}$$

Από την παραπάνω αντίδραση, φαίνεται πως τα νιτρώδη *NO*₂, το μονοξείδιο του αζώτου NO και το υποξείδιο του αζώτου N₂O αποτελούν ενδιάμεσα στάδια της απονιτροποίησης. Κάθε στάδιο περιλαμβάνει ένα ένζυμο που καταλύει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο άζωτο. Είτε ανόργανες είτε οργανικές ενώσεις χρησιμεύουν ως υπόστρωμα στην εν λόγω διαδικασία. Ως αποτέλεσμα, ο δότης των ηλεκτρονίων οξειδώνεται και το άζωτο μειώνεται. (WEF, 1998)

Τα στάδια της απονιτροποίησης, μπορούν να περιγραφούν απλοποιητικά, σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις: (Kouakou, 2007, WEF, 1998)

$$NO_{3}^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow NO_{2}^{-} + H_{2}O$$

$$NO_{2}^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \rightarrow 0,5N_{2} + 2H_{2}O$$

$$NO_{3}^{-} + 6H^{+} + 5e^{-} \rightarrow 0,5N_{2} + 3H_{2}O$$

$$6NO_{3}^{-} + 5CH_{3}OH \rightarrow 3N_{2} + 5CO_{2} + 7H_{2}O + 6OH^{-}$$

Σύμφωνα με τους Henze *et al.*,2002, η συνολική αντίδραση αναγωγής με μεθανόλη, οξικό οξύ και λύματα, ως οργανικές πηγές και νιτρικού αζώτου ως τερματικό δέκτη ηλεκτρονίων,

με μέγιστο συντελεστή απόδοσης 0,36 kg βιομάζας ανά kg οργανικής ύλης, γράφεται ως εξής:

•

0,57C₁₈H₁₉O₉N + 3,73 NO₃⁻ + 3,73 H⁺ → C₅H₇NO₂ + 1,65 N₂ + 5,26 CO₂ + 3,80 H₂O Από την παραπάνω αντίδραση, εξάγεται το συμπέρασμα ότι για να απομακρυνθεί 1 κιλό (kg) NO₃⁻ - N, απαιτούνται 6,09 κιλά (kg) οργανικής ύλης (COD). Ωστόσο, το ποσοστό αυτό διαφέρει, ανάλογα με το συντελεστή απόδοσης, από 0,46 – 0,69 kg COD/kg NO₃⁻ - N. (Le, 2006).

Τέλος, κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί πως υπάρχει ένα πλήθος παραγόντων που έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζουν τη διαδικασία της απονιτροποίησης, τέτοιοι είναι:

α) *Θερμοκρασία (Temperature)*: Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η επίδραση της θερμοκρασίας, είναι παραπλήσια με αυτή στις αερόβιες διαδικασίες, δηλαδή όσο η παράμετρος αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η απόδοση της διαδικασίας. Η απονιτροποίηση μπορεί να λάβει χώρα, ακόμα και σε θερμοκρασίες 50 – 60 °C, χωρίς, φυσικά αυτές οι τιμές να εμφανίζονται και να χρησιμοποιούνται στην πράξη. Το ποσοστό της απονιτροποίησης σχεδόν διπλασιάζεται για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C, μεταξύ των τιμών 5 – 25 °C (WEF, 1998), ενώ παρεμποδίζεται, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 5 °C. (Gerardi, 2002)

β) pH: Για τιμές της παραμέτρου αυτής κοντά στο 10 και κοντά στο 6, το ποσοστό απονιτροποίησης μειώνεται δραστικά, ενώ αν η πτώση της συμβεί με αργό ρυθμό, τότε ενδεχομένως τα απονιτροποιητικά βακτήρια καταφέρουν αν εγκλιματιστούν στην αλλαγή αυτή. Γενικά, τιμές μικρότερες του 7, παρεμποδίζουν τη διαδικασία από την ολοκλήρωση της, καθώς αυξάνεται η ποσότητα των NO₂, NO. (Henze *et al.*,2002). Βέλτιστο εύρος τιμών, είναι το 7,0 – 7,5. (Gerardi, 2002)

γ) Διαλυτό οξυγόνο (Dissolved Oxygen): Όπως είναι προφανές, πιθανή παρουσία οξυγόνου κατά τη διαδικασία της απονιτροποίησης, δρα ως περιοριστικός παράγοντας. Σύμφωνα με τους Henze *et al.*, 2002, εφόσον ο όρος του διαλυτού οξυγόνου, που υπεισέρχεται στην κινητική Monod, είναι αυτός που βρίσκεται εντός των κροκίδων, τότε αυτός μπορεί να μειωθεί, αν μειωθεί και το μέγεθος των κροκίδων.

δ) Συγκέντρωση Αποδεκτών Ηλεκτρονίων (Electron Acceptors): Αυτοί είναι το διαλυμένο οξυγόνο (DO), το νιτρικό άζωτο (NO₃⁻), το νιτρώδες άζωτο (NO₂⁻) και το θειικό Άλας (SO₄²⁻), οι οποίοι χρησιμοποιούνται κατά προτεραιότητα από τα απονιτροποιητικά βακτήρια. Λόγω της υψηλής παραγωγής ενέργειας, τα βακτήρια αυτά έχουν σαν πρώτη επιλογή το διαλυτό οξυγόνο, γι αυτό το λόγο, η διαδικασία της απονιτροδοποίησης ξεκινά, όταν αυτό έχει μειωθεί δραστικά.

ε) Φύση Μορίου Δότη Ηλεκτρονίων (Electron Doner) : Όπως αναφέρθηκε σε παραπάνω παράγραφο, μπορούν να υπάρξουν, τόσο εσωτερικές, όσο και εξωτερικές πηγές ενέργειας. Οι πιο σημαντικές από τις πρώτες, είναι αυτές των λυμάτων και της ιλύος, ενώ από τις δεύτερες, η μεθανόλη και το οξικό οξύ. Οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται, τόσο ως δότες ηλεκτρονίων, όσο και ως πηγή άνθρακα για τη βιοσύνθεση των κυττάρων. Σε περιπτώσεις έλλειψης αυτών των δοτών, η απονιτροποίηση είναι ημιτελής και θα η ποσότητα του αφαιρούμενου νιτρικού αζώτου, θα υπερβαίνει αυτή του αέριου αζώτου που παράγεται.

<u>Σύνοψη</u>

•

Λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις που απεικονίζουν τις διεργασίες κατά τη νιτροποίηση – απονιτροποίηση, συμπεραίνεται πως απαιτούνται 4,57 κιλά (kg) οξυγόνου ανά κιλό (kg) αμμωνίας που οξειδώνεται και 2,47 κιλά (kg) μεθανόλης για την απομάκρυνση 1 κιλού (kg) νιτρικού αζώτου. Αυτά τα μεγέθη απαιτούν τεράστια χρηματικά ποσά, γι αυτό και η ανάγκη εύρεση νέας χρησιμοποιούμενης μεθόδου είναι αδήριτη.

2,3,2,2. Νιτρωδοποίηση – Απονιτρωδοποίηση (Nitritation - Denitritation)

Πρόκειται για μία σύγχρονη, εναλλακτική μέθοδο, αντί της συμβατικής που αναφέρθηκε παραπάνω. Ενδείκνυται σε περιπτώσεις με υψηλές θερμοκρασίες λυμάτων, με χαμηλούς λόγους COD / N, και μεγάλες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου. Στόχος της είναι να ευνοηθεί η ανάπτυξη των βακτηρίων που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη (όπως οι Nitrosomonas) και να κατασταλεί αυτή των βακτηρίων που μετατρέπουν τα νιτρώδη σε νιτρίδη σε αέριο άζωτο. Η μέθοδος, όντας, όπως είναι προφανές οικονομικότερη, εστιάζει όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής κοινότητας.


ΣχΗΜΑ 2.4: Νιτρωδοποίηση - Απονιτρωδοποίηση. (Schmidt et al., 2003).

Νιτρωδοποίηση (Nitritation)

Νιτρωδοποίηση ή μερική νιτροποίηση είναι η οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδες, αλλά όχι σε νιτρικό. (Schmidt *et al.*,2003) Ο όρος «μερική νιτροποίηση» σχετίζεται με το γεγονός ότι παρακάμπτεται το τελευταίο στάδιο της νιτροποίησης, μέσω της αποφυγής παραγωγής νιτρικού αζώτου.

Προϋπόθεση για την ορθή διεργασία της, αποτελεί, αρχικά η φυσιολογική ανάπτυξη και δράση των Ammonium Oxidizing Bacteria, που μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρώδη και τελικά η αναχαίτιση των Nitrite Oxidizing Bacteria, που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά.

Συγκεκριμένα, οι νιτρωδοποιητές οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη με ενδιάμεσο προϊόν την υδροξυλαμίνη (NH₂OH) και τη βοήθεια δύο ενζύμων, των Ammonia MonoOxygenase (AMO) και HydroxylAmine Oxidoreductase (HAO), όπως περιγράφεται από τις εξισώσεις που ακολουθούν (Ge *et al.*, 2015).

$$NH_3 + O_2 + 2H^+ + 2e^- - - AMO \rightarrow NH_2OH + H_2O - 12OKJmol^{-1}$$

$$NH_2 OH_2 + 0,5O_2 - - - ^{HAO} \rightarrow NH_2 OH + H_2 O$$
 $- 114KJmol^{-1}$

$$NH_2 OH + H_2 O \rightarrow HNO_2 + 4H^+ + 4e^- + 23KJmol^{-1}$$

Η γενική εξίσωση της μετατροπής του αμμωνιακού Αζώτου σε νιτρώδες άζωτο είναι:

$$NH_4^+ + 1,5O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$$

Κατά τη νιτρωδοποίηση παράγονται δύο moles κατιόντων υδρογόνου (H⁺), ενώ τα στραγγίδια περιλαμβάνουν ένα mole αλκαλικότητας για κάθε αμμωνιακό ιόν, έτσι είναι αναγκαία η προσθήκη ενός, τουλάχιστον, επιπλέον mole αλκαλικότητας προκειμένου να μη μειωθεί η τιμή του pH. Όταν το pH κυμαίνεται στην τιμή 6,5, η ανάπτυξη των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων AOB καταστέλλεται, είτε λόγω της μειωμένης διαθεσιμότητας του υποστρώματος (διττανθρακικά και αμμωνιακά ιόντα), είτε λόγω του ίδιου του pH. Η απαιτούμενη αλκαλικότητα μπορεί να εξασφαλιστεί, είτε μέσω της απονιτρωδοποίησης, από τη στιγμή που παράγεται ένα mole αλκαλικότητας για κάθε mole νιτρωδών, είτε μέσω της προσθήκης χημικών.

Αποτελεί, τέλος, μία διεργασία συμφέρουσα ενεργειακά, καθώς έχει μειωμένες απαιτήσεις κατά 25 % σε παροχή οξυγόνου (Pollice *et al.*, 2002), ενώ όπως γίνεται αντιληπτό από τις αντιδράσεις της νιτροποίησης, απαιτείται ~1,5 mol οξυγόνου για τη μετατροπή 1 mol αμμωνίας σε νιτρώδη, έναντι της απαίτησης της πλήρους νιτροποίησης σε ~2 mol οξυγόνου. Ακόμη, γίνεται λόγος για επίτευξη ταχύτερων κινητικών ανάπτυξης. (Gustavsson, 2010)

Απονιτρωδοποίηση (Denitritation)

•

Απονιτρωδοποίηση είναι το δεύτερο στάδιο της μεθόδου νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης και αφορά στην πλήρη απομάκρυνση του φορτίου αζώτου από τα λύματα, μέσω της αναγωγής των νιτρωδών σε αέριο άζωτο, παρουσία οργανικού φορτίου. (Gustavsson, 2010)

Οι απονιτρωδοποιητές αποτελούν ετερότροφα βακτήρια που ανήκουν στην κατηγορία των πρωτεοβακτηρίων και πρόκειται για είδη όπως τα Pseudomonas, Paracoccus, Thiobacillus κ.α. (Ahn, 2006). Τα βακτήρια αυτά ανάγουν το νιτρώδες άζωτο (NO₂-N) σε μοριακό άζωτο υπό ανοξικές συνθήκες. Έχει αναφερθεί πως η ταχύτητα απονιτρωδοποίησης, είναι έως και δύο φορές μεγαλύτερη από την ταχύτητα απονιτρικοποίησης, δηλαδή η απονιτροποίηση, όπου έχει προηγουμένως παρακαμφθεί η παραγωγή νιτρικών. (Abeling & Seyfried, 1992)

Αποτελεί, τέλος, μία συμφέρουσα ενεργειακά διεργασία, καθώς η απαίτηση της σε οργανικό άνθρακα είναι κατά 40 % μειωμένη, σε σχέση με την πλήρη απονιτροποίηση.

<u>Σύνοψη</u>

Ένας μεγάλος αριθμός από έρευνες έχει καταλήξει πως η μέθοδος της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης προσφέρει, αρχικά, μείωση της απαιτούμενης κατανάλωσης σε οξυγόνο, της τάξης του 20 – 30 % και 40 % της κατανάλωσης σε οργανικό άνθρακα. (Ciudad *et al.*, 2005, Jianlong & Ning, 2004, Johansen *et al.*, 2004; Khin & Annachhatre, 2004; Mosquera-Corral *et al.*, 2005). Επίσης, η εν λόγω μέθοδος εξοικονομεί περίπου 30 – 40 % της χωρητικότητας του αντιδραστήρα. (Peng *et al.*, 2004) Τέλος, περαιτέρω πλεονεκτήματα της αποτελούν ή έως και 30 - 35 % μειωμένη παραγωγή βιομάζας κατά τη νιτρωδοποίηση και οι αυξημένες κινητικές των ετεροτροφικών μικροοργανισμών (Beccari *et al.*, 1983, Turk & Mavinic, 1987, Van Kempen *et al.*, 2001)

Δύο συμπεράσματα, εν κατακλείδι, αποτελούν αντίλογο στα παραπάνω οφέλη και αξίζει να αναφερθούν. Πρώτο, είναι αυτό του Gustavsson, 2010, που παραθέτει πως η εφαρμογή μόνο της νιτρωδοποίησης είναι πιο απλή και ευέλικτη, αντί της επιπρόσθετης απονιτρωδοποίησης, παρά τα οφέλη σε προσθήκη αλκαλικότητας στο σύστημα, που προσφέρει η δεύτερη. Δεύτερο και τελευταίο, είναι αυτό των Ahn *et al.*, 2011, που καταλήγουν ότι η νιτρωδοποίηση, έναντι της συμβατικής νιτροποίησης, οδηγεί σε μεγαλύτερες εκροές υποξειδίου του αζώτου Ν₂Ο.



ΣχΗΜΑ 2.5: Νιτρωδοποίηση – Απονιτρωδοποίηση και καταστολή Νιτρικοποίησης – Απονιτρικοποίησης.

2.3.2.3. Νιτρωδοποίηση – Anammox (Partial Nitrification – Anammox)

Η διαφορά της μεθόδου αυτής από την παραπάνω, είναι πως σαν επακόλουθη διεργασία της νιτρωδοποίησης, η λειτουργία της οποίας περιγράφηκε εκτενώς παραπάνω, είναι αυτή της anammox.

Anammox

•

Ορίζεται ως η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (ANaerobic AMmonia OXidation), κατά την οποία χρησιμοποιείται η αμμωνία ως δότης ηλεκτρονίων, με σκοπό την απονιτροποίηση των νιτρωδών σε αέριο άζωτο. Λαμβάνει χώρα υπό ανοξικές είτε συνθήκες περιορισμένης συγκέντρωσης οξυγόνου και δράστες είναι αυτότροφοι μικροοργανισμοί, ονόματι *planctomycete*. Δεν απαιτείται, στην περίπτωση αυτή, προσθήκη πηγής άνθρακα (Strous *et al.*, 1999, Schmidt *et al.*, 2003). Παρ' όλο που και τα νιτρικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν υποδοχείς ηλεκτρονίων, προτιμώνται τελικά τα νιτρώδη, λόγω της μεγαλύτερης παραγωγής ενέργειας. (Bock *et al.*, 1995) Οι αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία αυτή, όταν τα νιτρικά είναι υποδοχείς, φαίνονται παρακάτω: (Strous *et al.*, 1998)

 $NH4^{+} + 1,32 NO_{2}^{-} + 0.066 HCO_{3}^{-} + 0,13 H^{+} \rightarrow$

1,02 N₂ + 0,26 NO₃⁻ + 0.066 CH₂O_{0.5}N_{0.15} + 2,03 H₂O

Το κύριο προϊόν της anammox, με τα νιτρώδη ως υποδοχείς ηλεκτρονίων, είναι το μοριακό άζωτο (N₂), αλλά περίπου το 10 – 11 % της αμμωνίας και των νιτρωδών, ανάγονται σε νιτρικά. (Khin & Annachhatre, 2004, Strous *et al.*, 1998)

Ως κύρια πλεονεκτήματα, έναντι της συμβατικής νιτροποίησης - απονιτροποίησης, προσμετρούνται, οι μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις, η μικρότερη παραγωγή βιομάζας, ενώ παράλληλα δεν απαιτείται η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα (μείωση απαίτησης 100 %). Ειδικότερα, οι έρευνες αναφέρουν ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι μειωμένες κατά 60%, καθώς η απαίτηση οξυγόνου συνίσταται μόνο στη νιτρωδοποίηση ενός τμήματος

του αμμωνιακού αζώτου. Επιπλέον, η μείωση της παραγόμενης ιλύος ανέρχεται στο 90 %. (Mulder, 2003, Sliegrist *et al.*, 2008, Van Loosdrecht & Salem, 2006)

Αντίθετα, το βασικότερο, ίσως, μειονέκτημα της διεργασίας είναι οι πολύ αργοί ρυθμοί ανάπτυξης των συγκεκριμένων βακτηρίων, οι οποίοι σύμφωνα με τους Strous *et al.,* 1998 έχουν εκτιμώμενο χρόνο διπλασιασμού τις 11 ημέρες, σε θερμοκρασίες 32 - 33 °C, και βαθμό απόδοσης 0,13 g VSS / NH₃ – N. Όπως και τα AOB, τα βακτήρια τρέφουν μεγάλη ευαισθησία στη συγκέντρωση οξυγόνου.

2.3.3. Κριτηρία επιλογής βιολογικής μεθοδού απομακρύνσης αζώτου

Μεταξύ των εναλλακτικών μεθόδων απομάκρυνσης, τα χαρακτηριστικά των εισερχόμενων λυμάτων και κυρίως ο λόγος COD / Ν, θα είναι αυτά που θα καθορίσουν την κατάλληλη προς χρήση μέθοδο. Κατά τους Van Loosdrecht *et al.*, 2016, τα εισερχόμενα κλάσματα COD / Ν χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

α) Για υψηλές εισροές COD / N (> 20 g COD g N⁻¹), οι απαιτήσεις σε άζωτο ή αφομοίωση του αζώτου των ετερότροφων βακτηρίων (κοινών ετερότροφα οργανισμών: XOHO) για τη σύνθεση της βιομάζας, κατά τη διάρκεια της αφαίρεσης COD (οργανικής ύλης) είναι συνήθως επαρκείς για να επιτευχθεί η απαιτούμενη συγκέντρωση αζώτου στα εκρέοντα λύματα.

β) Για αναλογίες εισροής COD / Ν που κυμαίνονται μεταξύ 5 και 20 g COD g N^{-1} , ο συνδυασμός της αφομοίωσης αζώτου για μικροβιακή ανάπτυξη και η εφαρμογή των συμβατικής μεθόδου νιτροποίησης - απονιτροποίησης είναι κατάλληλος.

γ) Για COD / Ν αναλογίες κάτω από 5 g COD g N⁻¹, η συμβατική μέθοδος νιτροποίησης απονιτροποίησης δύσκολα μπορεί να οδηγήσει σε ικανοποιητικά επίπεδα αφαίρεσης αζώτου. Συγκεκριμένα, η ετερότροφη διαδικασία της απονιτροποίησης θα περιορίζεται από την έλλειψη οργανικής ύλης, ενώ επιπλέον θα απαιτείται η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα. Έτσι, οι μη-συμβατικές ή εναλλακτικές μέθοδοι απομάκρυνση του αζώτου είναι κατάλληλες, λόγω των χαμηλότερων (ή ακόμη και μηδενικών) απαιτήσεων τους σε COD. Εξαιτίας του χαμηλού ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων ANaerobic AMmonium OXidizing, η τεχνολογία, που τα χρησιμοποιεί, ενδείκνυται για επεξεργασία λυμάτων σε θερμοκρασίες

μεγαλύτερες των 25 °C, όπως το υπερκείμενο υγρό της αναερόβιας χώνευσης των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων.

2.4. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΗ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗ – ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗ

2.4.1. ΛΟΙΠΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΕΡΑΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

•

Πρόκειται για μία πολύ σύνθετη διαδικασία, όπως γίνεται αντιληπτό, αφού η αποτελεσματικότητα της εξαρτάται, τόσο από την ανάπτυξη και δράση των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων, όσο και από την καταστολή των νιτρικοποιητών. Γι αυτό και υπάρχει πλήθος παραμέτρων, που χρήζουν ελέγχου, όπως το διαλυμένο οξυγόνο (DO), το PH, η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) και του νιτρώδους οξέος (FNA), η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, καθώς και η φόρτιση αζώτου του συστήματος. Η θερμοκρασία, αποτελεί μία εξίσου καθοριστική παράμετρο, στην οποία, μιας και αποτελεί το επίκεντρο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, γίνεται ιδιαίτερη μνεία σε παρακάτω υποκεφάλαιο.

α) *pH*: Η μελέτη που διεξήγαγαν οι Zhang *et al.*, 2015 σε αντιδραστήρα SBR, κατέληξε ότι η βέλτιστη τιμή του PH για τα νιτρωδοποιητικά βακτήρια AOB και για τα νιτρικοποιητικά βακτήρια NOB κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 7,0-8,5 και 6,0-7,5, αντίστοιχα. Οι Villaverde *et al.*, 2000, η έρευνα των οποίων είχε φυσικά προηγηθεί, είχαν συμπεράνει ότι η μέγιστη δράση των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων είχε λάβει χώρα για τιμές του PH κοντά στο 8, ενώ οι Groeneweg *et al.*, 1994, νωρίτερα, είχαν πετύχει το μέγιστο ρυθμό οξείδωσης της αμμωνίας με PH ανάμεσα στο 6,7 και 7. Φαίνεται, επομένως, πως τα συμπεράσματα συγκλίνουν. Επιπλέον, επαληθεύτηκε ο ισχυρισμός προηγούμενων ερευνητών (Hellinga *et al.*, 1998; Van Dongen *et al.*, 2001), με βάση των οποίο για τιμές του pH μικρότερες του 6,5, αναστέλλεται πλήρως η διαδικασία της νιτροποίησης, καθώς αναχαιτίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας, ελεύθερου νιτρώδους οξέος και νιτρωδών. Τέλος, οι Hellinga *et al.*, 1997, 1998, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα πως είναι δυνατή η επίτευξη νιτρωδοποίησης, διατηρώντας τη θερμοκρασία σε τιμές μεγαλύτερες των 30 °C και το pH μεγαλύτερο του επτά (pH>7), μιας και τότε τα NOB έχουν μικρότερους ρυθμούς ανάπτυξης από τα AOB.

β) Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO): Η χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι περισσότερο κομβική στα NOB, παρά στα AOB βακτήρια, γεγονός που οδηγεί σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών. Αυτός είναι και ο λόγος που η μέθοδος αυτή επιλέγεται να διενεργείται υπό καθεστώς χαμηλών συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου. (Peng *et al.*, 2004) Επίσης, οι Ruiz *et al.*, 2003, κατέληξαν ότι για συγκεντρώσεις μικρότερες των 0,5 mg L⁻¹, η παραπάνω μέθοδος επηρεάζεται, ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 1,7 mg L⁻¹, τα NOB δεν αναχαιτίζονται και η νιτροποίηση διενεργείται κανονικά. Οι Peng & Zhu.,2006 λαμβάνοντας υπόψη, τόσο το ποσοστό οξείδωσης της αμμωνίας, όσο και τη μεγάλη συγκέντρωση νιτρωδών σε περιπτώσεις που τα NOB περιορίζονται πλήρως, προτείνουν μία τιμή λειτουργίας των αντιδραστήρων, ανάμεσα στο 1 – 1,5 mg L⁻¹. Όπως θα φανεί και στο παρακάτω σχήμα, οι Wang *et al.*, 2004, επισημαίνουν πως η νιτρωδοποίηση θα πρέπει να συγχρονίζεται στα σημεία "Ammonia Valley" και "Ammonia break point", αποφεύγοντας συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου και εκτεταμένου αερισμού.



ΣχΗΜΑ 2.6: Διακυμάνσεις DO και pH κατά τη νιτρωδοποίηση σε αντιδραστήρα SBR. Προέλευση: (Wang, *et.al.*,2004)

γ) Συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) και ελεύθερου νιτρώδους οξέος (HNO₂): Πρώτοι οι Anthonisen et al., 1976, διαπίστωσαν την παρεμπόδιση των νιτρικοποιητικών βακτηρίων από τις συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας 0,1 - 1 mg L^{-1} , ενώ αντίστοιχα παρεμπόδιση της δράσης των νιτρωδοποιητών παρατηρήθηκε για σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις FA της τάξης των 10 - 150 mg L^{-1} .(Στατήρης Ευάγγελος, 2016) Οι ίδιοι ερευνητές επισήμαναν πώς αύξηση του pH, συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης της FA. Η ελεύθερη αμμωνία αποτελεί έναν καθοριστικό περιοριστικό παράγοντα, που εντοπίζεται εντός της μεμβράνης του κυττάρου των NOB. (Yang & Alleman, 1992) Η σχέση υπολογισμού, είναι η εξής: (Aslan et al.,2009)

۰

FA (mg
$$L^{-1}$$
) = 17*($NH_4 - N*10^{PH}$)/(14*exp^{6344/(273+T)}+10^{PH})

Σύμφωνα με τους Zhou *et al.*, 2011 οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρώδους οξέος παρεμποδίζουν πλήρως, τόσο τη μερική, όσο και την πλήρη νιτροποίηση. Σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, όπου εφαρμόζεται η μέθοδος της νιτρωδοποίησης οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις HNO₂ για την έκπλυση των NOB από το σύστημα είναι ιδιαίτερα χαμηλές σε ένα εύρος τιμών από 0,02-0,03 mg L^{-1} . Οι Anthonisen *et al.*,1976 συμπέραναν πώς μείωση του pH, συνεπάγεται αύξηση του HNO₂. Σύμφωνα με τους Aslan *et al.*,2009, η σχέση υπολογισμού του είναι η εξής:

$$HNO_2 (mg L^{-1}) = 47 \times \Sigma HNO_2 (mg L^{-1})/(14 \times exp - ((2300/273) - T) \times 10^{PH})$$



ΣχΗΜΑ 2.7: Σχέση μεταξύ συγκέντρωσης FA, FNA (HNO₂) και παρεμπόδισης των νιτροποιητικών βακτηρίων. Ζώνη 1: παρεμπόδιση νιτρωδοποίησης και νιτρικοποίησης από τη FA, Ζώνη 2: παρεμπόδιση νιτρικοποίησης από τη FA, Ζώνη 3: πλήρης νιτροποίηση, Ζώνη 4: παρεμπόδιση νιτρικοποίησης από το FNA. Προέλευση: (Anthonisen, *et.al.*,1976)

δ) Φόρτιση αζώτου (NLR) και συγκέντρωση αζώτου στο υπόστρωμα: Αποτελέσματα ερευνών έχουν δείξει πως τα βακτήρια ΑΟΒ μπορούν να χωριστούν σε δύο διαφορετικές ομάδες, αυτά της βραδείας και αυτά της ταχείας ανάπτυξης. Τα πρώτα, μπορούν να αναπτύσσονται μόνο σε περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνίας του υποστρώματος, ενώ τα δεύτερα μπορούν να αναπτύσσονται με ταχείς ρυθμούς και σε χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας του υποστρώματος. (Zheng *et al.*, 2004). Από τα παραπάνω, είναι προφανές, ότι είναι εύκολη η διενέργεια μερικής νιτροποίησης σε λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, αλλά δύσκολη σε περιπτώσεις οικιακών λυμάτων, όπου οι συγκεντρώσεις είναι μικρές. (Sliegrist *et al.*, 1998, Van Dongen *et al*. 2001)



ΣχΗΜΑ 2.8: Καμπύλες ανάπτυξης των δύο ομάδων βακτηρίων ΑΟΒ. Προέλευση: (Zheng, et.al., 2004)

ε) Χρόνος παραμονής στερεών (SRT): Οι Pollice et al., 2002 οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα, πως σε περιπτώσεις, όπου το pH και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερά, και ο αντιδραστήρας διοχετεύεται συνεχώς με αέρα, τότε ο SRT μπορεί να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα στη νιτρωδοποίηση, η οποία μπορεί να επιτευχθεί μόνο για μικρές τιμές (συγκεκριμένα επιτεύχθηκε στις 10 μέρες (d)). Αντίθετα, όταν ο αερισμός γινόταν σε κύκλους λειτουργίας και όχι συνεχόμενα, η παράμετρος αυτή έδειξε να μην επηρεάζει την απόδοση της νιτρωδοποίησης. Οι έρευνες που εκπονήθηκαν στο αντικείμενο αυτό, επιβεβαιώνουν τον ισχυρισμό, πως βέλτιστη τιμή της παραμέτρου SRT, για αντιδραστήρες υπό μη συνεχή αερισμό, αποτελεί η τιμή 10 – 20 ημέρες (d).

2.4.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Μεγάλο πλήθος ερευνών έχει διεξαχθεί μέσα στα χρόνια, σε αντιδραστήρες, διαφόρων τεχνολογιών, υποσχόμενες να ξεδιαλύνουν την υπόθεση της πιθανής επίδρασης της θερμοκρασίας στην ανάπτυξη και δράση των Ammonium Oxidizing Bacteria, Nitrite Oxidizing Bacteria και ANaerobic AMmonia OXidizing Bacteria. Λόγω, όμως, της σύγχρονης εφαρμογής, τόσο της μεθόδου νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, όσο και αυτής της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, όσο και αυτής της δεν έχει διερευνηθεί σχεδόν καθόλου.

Απ' ό,τι είναι γνωστό μέχρι αυτό το χρονικό σημείο, υπάρχει διαφορά στην ενέργεια που απαιτείται για να διενεργηθεί η οξείδωση της αμμωνίας και η οξείδωση των νιτρωδών (64

kcal/mol NH4⁺ - N και 19 kcal/mol NH4⁺ - N, αντίστοιχα). Η υψηλή απαιτούμενη ενέργεια για την έναρξη της οξείδωσης της αμμωνίας, οδηγεί στη μεγαλύτερη εξάρτηση της διαδικασίας αυτής από τη θερμοκρασία. (Schmidt *et al.*, 2003). Σε παραπλήσια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Kim *et al.*, 2008, που κατέληξαν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της οξείδωσης της αμμωνίας ήταν 87,1 και 38,6 kJ mol⁻¹ για θερμοκρασίες 10–20°C και 20–30°C, αντίστοιχα. Σε ό,τι αφορά στην αντίστοιχη τιμή για τα νιτρώδη, αυτή είχε μία σταθερή τιμή 34,2 kJ mol⁻¹ σε θερμοκρασίες με εύρος 10–30°C.

•

Μεγάλο ενδιαφέρον εμφανίζει η έρευνα του Hunik, 1993, ο οποίος, λειτούργησε αντιδραστήρες σε διαφορετικές θερμοκρασίες, με σκοπό την παρακολούθηση των ρυθμών ανάπτυξης, τόσο των βακτηρίων Nitrosomonas, όσο και των Nitrobater. Συμπέρανε πως:

α) Στη λειτουργία του αντιδραστήρα στους 7 °C, ο συντελεστής μ_{max} της κινητικής Monod των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων ανήλθε στα 1,9*10⁻⁶ s⁻¹, ενώ αυτός των νιτρικοποιητικών στα 2,3*10⁻⁶ s⁻¹, αντίστοιχα).

β) Στη λειτουργία του αντιδραστήρα στους 30 $^{\circ}$ C, ο συντελεστής μ_{max} της κινητικής Monod των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων ανήλθε στα 1,59*10⁻⁵ s⁻¹, ενώ αυτός των νιτρικοποιητικών στα 1,0*10⁻⁵ s⁻¹, αντίστοιχα).

Τέλος, στην έρευνα του παρατίθενται τα παρακάτω διαγράμματα, όπου γίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων τριών διαφορετικών ερευνητών, ως προς τη σχέση της θερμοκρασίας και του συντελεστή μ_{max} των δύο ομάδων βακτηρίων.



ΣΧΗΜΑ 2.9: Μέγιστες ταχύτητες ανάπτυξης των Nitrosomonas (πάνω) και Nitrobacter (κάτω) σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι τρεις διαφορετικές γραμμές δηλώνουν τα αποτελέσματα τριών διαφορετικών ερευνών. Προέλευση: (Hunik, 1993)

Από τα παραπάνω σχήματα, φαίνεται πως η μέγιστη ταχύτητα ανάπτυξης των Nitrosomonas τείνει να γίνει μεγαλύτερη από αυτή των Nitrobacter για θερμοκρασίες από τους 25 °C και πάνω, ισχυρισμός που συμβαδίζει με όσα αναφερθούν παρακάτω. Τον παραπάνω ισχυρισμό επιβεβαιώνει η έρευνα των Kaelin *et al.*, 2009, που όμως θέτει σαν όριο υπέρβασης του ενός ρυθμού, έναντι του άλλου, τους 20 °C.

Συνεχίζοντας τη μελέτη στη διεθνή βιβλιογραφία, βρέθηκαν αποκλειστικά έρευνες, που αφορούν, είτε στη μέθοδο της νιτρωδοποίησης – anammox (PNA), είτε μόνον της νιτρωδοποίησης. Οι Gilbert *et al.*, 2015, διερευνώντας τη μέθοδο νιτρωδοποίησης – anammox (PNA), κατέληξαν πως η μείωση της θερμοκρασίας στους λειτουργούντες αντιδραστήρες από τους 20°C στους 10 °C, οδήγησε σε, περίπου, 50 % μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης του εισερχόμενου αμμωνιακού αζώτου. Με τη σειρά τους, οι Isanta *et al.*, 2014, διερευνώντας αποκλειστικά τη διαδικασία της νιτρωδοποίησης, συμπέραναν, πως είναι εφικτή η επίτευξη της σε αντιδραστήρες λειτουργούντες σε χαμηλές θερμοκρασίες (12,5 °C), διατηρώντας αποραιτήτως το κλάσμα της ζήτησης οξυγόνου (DO)

προς το συνολικό υπάρχον άζωτο κατά τον αερόβιο κύκλο (TAN), DO/TAN, σε χαμηλά επίπεδα, ώστε να κατασταλεί η λειτουργία των Nitrite Oxidizing Bacteria (NOB). Ένα έτος πριν, οι Gilbert et al., 2014, είχαν καταλήξει σε συμπεράσματα, που μπορούν να θεωρηθούν βάσιμα, αφού είναι όμοια με αυτά πολύ προηγούμενων ερευνών (Knowles et al., 1965, Hellinga et al, 1998), ότι δηλαδή η πτώση της θερμοκρασίας επιδρά καθοριστικότερα στα Ammonia Oxidizing, παρά στα Nitrite Oxidizing Bacteria. Η εργασία τους, πάντως, χαρακτήρισε, εν τέλει, πιο σημαντική την επίδραση της έλλειψης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO), παρά την πτώση της θερμοκρασίας (T), μιας και θεώρησαν πως επαρκής συσσώρευση νιτρωδών μπορεί να επιτευχθεί σε θερμοκρασίες από 20°C, μέχρι 13°C, αν δοθεί έμφαση στις παραπάνω παραμέτρους. Επίσης, οι Hellinga et al., 1997, 1998, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα πως είναι δυνατή η επίτευξη νιτρωδοποίησης, διατηρώντας τη θερμοκρασία σε τιμές μεγαλύτερες των 30 °C και το pH μεγαλύτερο του επτά (pH>7), μιας και τότε τα NOB έχουν μικρότερους ρυθμούς ανάπτυξης από τα AOB. Τέλος, οι Jenicek P. et al., 2004, βρέθηκαν, μόνο, να έχουν ασχοληθεί με τη μέθοδο της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης και την εκτίμηση των παραγόντων που την επηρεάζουν και, αφού εξέτασαν όλους τους πιθανούς παράγοντες που επιδρούν, κατέληξαν στο συμπέρασμα, πως καθοριστικότεροι αυτών, είναι το PH, καθώς και τα κλάσματα NH_4^+/NH_3 και NO_2^-/HNO_2 , αλλά όχι η θερμοκρασία.

•

Είναι εμφανές από τα παραπάνω, πως η θερμοκρασία αποτελεί μία παράμετρο, που, είτε δεν έχει ερευνηθεί ενδελεχώς, είτε κατέχει δευτερεύουσα σημασία στην υπό ερεύνηση μέθοδο. Το γενικό συμπέρασμα, στο οποίο υπάρχει ταύτιση των ερευνών, είναι πως η επίτευξη των διαδικασιών νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, τόσο σε υψηλές, όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι εφικτή (Vazquez *et al.*,2011, Hendrickx. *et al.*,2012, Hu *et al*, 2013). Όμως, την παρούσα χρονική στιγμή, είναι αβέβαιη η συσχέτιση της απόδοσης της με την παράμετρο της θερμοκρασίας, μιας και τα συστήματα που έχουν δοκιμαστεί, χαρακτηρίστηκαν από αστάθεια. Γι αυτό το λόγο, οι ερευνητές επέλεξαν να μην ασχοληθούν με όρους όπως, *ρυθμοί ή ταχύτητες νιτρωδοποίησης*, ούτε, φυσικά, με σύγκριση αυτών σε συστήματα λειτουργούντα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

<u>Σύνοψη</u>

۰

Η επίτευξη νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης είναι δυνατό να συμβεί, τόσο σε υψηλές, όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες, ωστόσο η επιστήμη δεν είναι ακόμη σε θέση να συνδέσει ποσοτικά την επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της μεθόδου. Βάσιμα συμπεράσματα στο σημείο αυτό, μπορούν να θεωρηθούν τα εξής:

α) Η νιτρωδοποίηση – απονιτρωδοποίηση, είναι δυνατόν να συμβεί, τόσο σε υψηλές, όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες, όχι όμως σε θερμοκρασίες μικρότερες των 5 °C, αφού τότε δεν αναπτύσσονται, ούτε τα AOB, ούτε τα NOB. (Vazquez *et al.*,2011, Hendrickx. *et al.*,2012, Hu *et al*, 2013)

β) Ένα βάσιμο συμπέρασμα, είναι, ακόμη, αυτό των Brouwer et al., 1996, σύμφωνα με το οποίο, μόνο στη θερμοκρασία των 25 °C είναι δυνατό τα AOB να καταστείλουν αποτελεσματικά και σταθερά τη λειτουργία των NOB, αφού σε εκείνη τη θερμοκρασία αναπτύσσουν το μέγιστο ποσοστό ανάπτυξης τους. Το αντίθετο συνέβη σε θερμοκρασίες μικρότερες των 15 °C. Γενικότερα, προτείνεται η λειτουργία σε θερμοκρασίες κοντά ή και παραπάνω από τους 30°C.(Hellinga et al., 1998)

γ) Δεν παρατηρείται καμία δραστηριότητα για θερμοκρασίες μικρότερες των 5°C και μεγαλύτερες των 40°C. (Mitchell, 1974; Painter, 1970)

δ) Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 15°C, τα βακτήρια NOB παρουσιάζουν υψηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης, έναντι των AOB. Υψηλότερη θερμοκρασία των 25°C, σηματοδοτεί τη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης και των δύο κατηγοριών βακτηρίων, με μεγαλύτερη μείωση, αυτού των NOB. Το ζήτημα περιπλέκεται περαιτέρω, καθώς αύξηση της θερμοκρασίας, σημαίνει μείωση του χρόνου παραμονής των μικροοργανισμών στο σύστημα, με αποτέλεσμα την έκπλυση των βακτηρίων NOB. Επιλέγονται, επομένως, συστήματα λειτουργούντα σε υψηλές θερμοκρασίες, με χαμηλούς χρόνους παραμονής στερεών.



ΣΧΗΜΑ 2.10: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής μικρ/ών στην ανάπτυξη των ΑΟΒ και NOB. Προέλευση: (Peng & Zhu, 2006)

ε) Σύμφωνα με τον Gerardi, 2002, σε περιπτώσεις χαμηλών θερμοκρασιών, τα Nitrobacter έχουν μικρότερους ρυθμούς ανάπτυξης από τα Nitrosomonas. Σε περιπτώσεις υψηλών θερμοκρασιών, λόγω της συσσώρευσης Nitrosomonas στο σύστημα, η νιτρωδοποίηση επιτυγχάνεται ευκολότερα.

Feature	Nitrosomonas	Nitrobacter
Temperature growth rate	5 - 30 °C	5 - 40 °C
Generation time	8 - 36 hours	12 - 60 hours

Πίνακας 2.4: Nitrosomonas και Nitrobacter: Θερμοκρασίες ανάπτυξης και απαιτούμενο διάστημα αναπαραγωγής. Προέλευση: (Gerardi, 2002)

στ) Η γνώση του πιο ευνοϊκού εύρους λειτουργίας για ορισμένες παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου ή το PH μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα για τον έλεγχο της λειτουργίας μιας εγκατάστασης. Η θερμοκρασία, όμως, αν και επηρεάζει σημαντικά (δεν έχει εκτιμηθεί ποσοτικά) το ρυθμό της νιτρωδοποίησης, είναι μία

παράμετρος που είναι εξαιρετικά δύσκολο να ελεγχθεί κατά τη λειτουργία. Σε περιοχές, επομένως, με χαμηλότερες θερμοκρασίες απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής κατά τους χειμερινούς μήνες (Sharma *et al.*,1977) και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών MLSS, ενώ για την αντιμετώπιση παρομοίων περιπτώσεων οι δυνατές βελτιώσεις μπορεί να περιλαμβάνουν μεταβλητό όγκο των αντιδραστήρων (Metcalf & Eddy, 1991), μεγαλύτερο βάθος δεξαμενών ή την κάλυψή τους (Henze *et al.*,1995), σχεδιασμό με βάση τις χειμερινές συνθήκες ή ακόμα και λειτουργία μόνο τους θερινούς μήνες με υιοθέτηση εναλλακτικών μεθόδων απομάκρυνσης αζώτου κατά τους χειμερινούς μήνες. (Sharma *et al.*,1977)

•

Οι παρακάτω έρευνες καταλήγουν στο συμπέρασμα, ότι δεν είναι πρακτική λύση η αύξηση της θερμοκρασίας για την επεξεργασία αστικών λυμάτων, λόγω του μεγάλου κόστους. (4.183 kJ kg⁻¹ K⁻¹, 20 °C, κατά Peng & Zhu, 2006)

Συμπερασματικά, η μέθοδος της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, δεν έχει διερευνηθεί σε βάθος, ιδιαίτερα αυτή της απονιτρωδοποίησης, μιας και σαν επακόλουθη διεργασία της πρώτης, προτιμάται η anammox. Οι λόγοι αυτής της επιλογής παρατίθενται σε παρακάτω υποκεφάλαιο. Ένα πλήθος παραγόντων είναι αυτό που επιδρά στην αποδοτικότητα της, ενώ για την εφαρμογή της σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας, οφείλει να ληφθεί υπόψην και το οικονομικό σκέλος.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται η προσπάθεια εξαγωγής βάσιμων συμπερασμάτων, αναφορικά με αυτήν την παράμετρο, συνδέοντας την με τους ρυθμούς νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης των λειτουργούντων αντιδραστήρων.

2,5. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΖΩΤΟΥ ΑΠΟ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ ΕΡΓΩΝ ΙΛΥΟΣ

Συνήθως, επιλέγονται μέθοδοι, είτε χρήσης νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, είτε χρήσης νιτρωδοποίησης/anammox (Anaerobic Ammonia Oxidation), λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, με τη δεύτερη να είναι πιο κοινώς χρησιμοποιούμενη. Η εφαρμογή των παραπάνω διαδικασιών, λαμβάνει χώρα σε διάφορες τεχνολογίες αντιδραστήρων, που αναφέρονται παρακάτω.

2.5.1. Τεχνολογίες εφαρμογής μεθοδού Νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης

2.5.1.1. Σύστημα SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite)

Πρόκειται για την πρώτη χρονικά επιτυχημένη τεχνολογία εφαρμογής νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, που λειτούργησε υπό σταθερές συνθήκες.(van Kempen *et al.*,2001) Η τεχνολογία αυτή λειτουργεί, δίχως την απαίτηση κατακράτησης βιομάζας, με αποτέλεσμα, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), να ισούται με αυτόν των στερεών (SRT) και να έχει πολύ μικρές τιμές. Βασίζεται στη διαφορετική κινητική ανάπτυξης των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων (Nitrosomonas) και των νιτρικοποιητικών βακτηρίων (Nitrobacter). (Hellinga *et al.*, 1998, Schmidt *et al.*, 2003). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, ευνοείται η ανάπτυξη μόνο των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων, ενώ οι δεύτεροι αδυνατούν να παραμείνουν στο σύστημα.

Για την επικράτηση, λοιπόν, των Nitrosomonas, έναντι των Nitrobacter, απαιτείται, τόσο η επεξεργασία των εισερχόμενων λυμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες, όσο και αερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής, ίσος με περίπου μία ημέρα (d).(van Dongen *et al.*, 2001)

Η τεχνολογία SHARON μπορεί να πραγματοποιηθεί σε έναν απλό, υπό συνεχή ανάδευση αντιδραστήρα, και είναι ιδανική για την απομάκρυνση του αζώτου από λύματα με υψηλή συγκέντρωση αμμωνίου (> 0,5 g N / L) (Hellinga *et al.*, 1998, Van Dongen *et al.*, 2001). Με αυτή τη διαδικασία, η απομάκρυνση του αζώτου μπορεί να επιτευχθεί με αποδοτικότητα της τάξης του 85 - 90% (Hellinga *et al.*, 1998, Mulder & Hellinga, 2001) και να εξοικονομηθεί 25 % της ενέργειας σε αερισμό και 40 % της προσθήκης πηγής άνθρακα. (Hellinga *et al.*, 1998, Van Kempen *et al.*, 2001)

Για παράδειγμα, το φορτίο αζώτου που μπορεί να απομακρύνει ένα σύστημα SHARON από στραγγίδια με συγκεντρώσεις 500 - 1500 mg NH_4^+ -N* L^{-1} , κυμαίνεται από 0,2 έως 0,8 Kg N/m³*d (Gustavsson, 2010). Η απονιτρωδοποίηση συνήθως πραγματοποιείται στην ίδια δεξαμενή στο σύστημα SHARON και στοχεύει, τόσο στη μετατροπή των νιτρωδών σε αέριο άζωτο, όσο και στην αύξηση του PH (Ahn, 2006).

Η διαδικασία αυτή απαιτεί σχετικά μικρή αρχική επένδυση, διότι μια απλή, πλήρως αναδευόμενη δεξαμενή, μετρίων διαστάσεων, χωρίς συγκράτηση λάσπης, είναι επαρκής

(Hellinga *et al.,* 1998). Η διαδικασία δεν παράγει χημική ιλύ και έχει ένα σχετικά χαμηλό ποσοστό παραγωγής βιολογικής ιλύος. (Khin & Annachhatre, 2004)



Παρακάτω, φαίνεται σχηματικά το διάγραμμα ροής της παραπάνω τεχνολογίας.

ΣχΗΜΑ 2.11: Τεχνολογία SHARON. Προέλευση: (Kang, *et.al.*,2008)

v



ΣχΗΜΑ 2.12: Τεχνολογία SHARON. Έκπλυση βακτηρίων, συναρτήσει της ηλικίας ιλύος και της θερμοκρασίας. Προέλευση: (<u>http://www.grontmij.com/highlights/water-and-energy/Documents/SHARON-Nitrogen-Removal-over-Nitrite.pdf</u>)

2.5.1.2. Σύστημα SBR (Sequencing Batch Reactor)

•

Εγκαταστάσεις με μικρή ή διαλείπουσα ροή, μπορούν να επωφεληθούν από τη χρήση αντιδραστήρων SBR, ειδικότερα αυτές που σκοπεύουν στην περαιτέρω επεξεργασία των στραγγιδίων έργων ιλύος. Συνήθως λειτουργούν σε τέσσερα στάδια. Αρχικά, γέμισμα του αντιδραστήρα με λύματα, ο οποίος ταυτόχρονα αναδεύεται, στη συνέχεια το στάδιο των διεργασιών, με εναλλαγή αερόβιων και ανοξικών κύκλων, έπειτα, το στάδιο της καθίζησης, όπου διακόπτεται η ανάδευση για να ευνοηθεί η καθιζησιμότητα των μικροοργανισμών και τέλος η φάση της εκροής του επεξεργασμένου υγρού.

Το συγκριτικό πλεονέκτημα των αντιδραστήρων SBR, έναντι των υπολοίπων, είναι ότι τα μεγέθη SRT και HRT είναι ανεξάρτητα, με αποτέλεσμα να συνδυάζει μικρούς όγκους αντιδραστήρων, αλλά μεγάλους ογκομετρικούς ρυθμούς φόρτισης. Ακόμη, το κόστος σε ευρώ, απομάκρυνσης του αζώτου από έναν αντιδραστήρα SBR είναι μικρότερο, από έναν αντιδραστήρα SHARON, συγκεκριμένα οι Fux *et al.*, 2003, κατέληξαν στις τιμές 1,4 ευρώ*kg(⁻¹) N (αφαιρούμενο) για τον SBR και 1,63 ευρώ*kg(⁻¹)N (removed) για τον SHARON.

Κατά τους Fux *et al.*,2006, οι αντιδραστήρες αυτοί είναι ικανοί να επεξεργαστούν τα εισερχόμενα λύματα, τόσο με τη μέθοδο της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, όσο και με τη συμβατική νιτροποίηση – απονιτροποίηση. Σε αντίθεση με την τεχνολογία SHARON, η τεχνολογία αυτή δε στοχεύει στην έκπλυση των νιτρικοποιητικών βακτηρίων, αλλά επιτυγχάνει τη μερική νιτροποίηση, λόγω της εναλλαγής των κύκλων λειτουργίας, αλλά και των υψηλών συγκεντρώσεων του pH και της αμμωνίας. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις, όπου δοκιμάστηκαν υψηλές φορτίσεις αζώτου, με μέση τιμή τα 0,8 – 0,9 Kg N/m³*d και επιτεύχθηκαν σημαντικοί ρυθμοί νιτρωδοποίησης, όμως προκειμένου αυτοί να επιτευχθούν, χρειάζεται ενδελεχής έλεγχος σε παραμέτρους, όπως το διαλυμένο οξυγόνο (DO), το pH και της θερμοκρασίας T. (Gustavsson, 2010, Zanetti *et al.*,2012)

Σε ότι αφορά στη διαδικασία της απονιτρωδοποίησης, οι ίδιοι ερευνητές πέτυχαν παραπλήσιες τιμές ρυθμών απονιτρωδοποίησης, όμως τόνισαν ότι ίσως συχνά απαιτηθεί η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα, λόγω της κατανάλωσης της αλκαλικότητας των λυμάτων, που υποδεικνύεται από το χαμηλό pH και είναι απόρροια της συσσώρευσης νιτρωδών.



ΣΧΗΜΑ 2.13: Τεχνολογία SBR. Προέλευση: (Kang, et.al., 2008)

2.5.1.3. Τεχνολογία SND (Simultaneous Nitrification Denitrification)

Όπως υπονοείται και από το όνομα της τεχνολογίας, πρόκειται για την άμεση πραγματοποίηση της μερικής νιτροποίησης – απονιτροποίησης σε έναν αντιδραστήρα, υπό τις ίδιες συνθήκες. (Beun *et al.*, 2001) Με τη χρήση αυτής της τεχνολογίας, αποφεύγεται η αναγκαιότητα μιας δεύτερης ανοξικής δεξαμενής ή έστω μιας μεγάλης τέτοιας. Σημειώθηκαν μειώσεις έως και 40 % στην προσθήκη COD και 63 % μεγαλύτεροι ρυθμοί απονιτρωδοποίησης. (Turk & Mavinic, 1986, 1989)

2.5.2. Τεχνολογίες μεθοδού Νιτρωδοποιήσης/ΑΝΑΜΜΟΧ (PNA)

Η εφαρμογή της μεθόδου αυτού δύναται να πραγματοποιηθεί, τόσο σε μονοβάθμια, όσο και σε δευτεροβάθμια συστήματα. Στα διβάθμια, ο πρώτος αντιδραστήρας αναλαμβάνει την οξείδωση, περίπου του 60 % του εισερχόμενου αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη, ενώ στο δεύτερο αντιδραστήρα, δράση αναλαμβάνουν τα βακτήρια Anammox. (Ahn, 2006) Στα μονοβάθμια, αντίθετα, συνυπάρχουν τα βακτήρια AOB και Anammox. Έρευνες αποκαλύπτουν πως το 50 % των παγκοσμίως εγκατεστημένων τεχνολογιών PNA χρησιμοποιούν αντιδραστήρες SBR, το 88 % λειτουργούν ως μονοβάθμια συστήματα, ενώ τέλος το 75 % χρησιμοποιείται για την επεξεργασία στραγγιδίων. (Lackner *et al.*, 2014)

2.5.2.1. Τεχνολογία SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite)

•

Ο αντιδραστήρας SHARON είναι επιφορτισμένος με τη μετατροπή του μισού, περίπου, αμμωνιακού φορτίου των λυμάτων σε νιτρώδη. (Ahn, 2006). Η λειτουργία του συνήθως περιλαμβάνει υψηλές θερμοκρασίες (~35°C) με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1 ημέρα (d), χωρίς κατακράτηση βιομάζας και ελεγχόμενο PH.

Αφού επιτευχθεί η νιτρωδοποίηση, το ρεύμα των λυμάτων μπορεί να οδηγηθεί αντιδραστήρα Anammox. Η λειτουργία του στηρίζεται στη διατήρηση της βιομάζας εντός του συστήματος λόγω των χαμηλών ρυθμών ανάπτυξης των βακτηρίων Anammox. (Magri *et al.*, 2013)

2.5.2.2. Τεχνολογία CANON (Completely Autotrophic Nitrite removal Over Nitrite)

Εφαρμόζεται σε έναν αεριζόμενο αντιδραστήρα, όπου επιτελείται ο συνδυασμός των νιτρωδοποίησης – anammox, αποκλειστικά και μόνο από αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς. (Strous *et al.*,1997) Αρχικά τα AOB (Nitrosomonas & Nitrosospira) οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη και στη συνέχεια τα Anammox (Planctomycete) ανάγουν αυτά τα νιτρώδη σε μοριακό άζωτο και νιτρικά.

Με αυτόν τον αντιδραστήρα, αποφεύγεται η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα, καθώς επίσης η απομάκρυνση του αζώτου επιτυγχάνεται σε μονό αντιδραστήρα, υπό χαμηλές συνθήκες παροχής οξυγόνου. Συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται μείωση της παροχής οξυγόνου κατά 63 %. (Third *et al.*, 2001).

2.5.2.3. Τεχνολογία DEMON (DEaMmONification)

Στη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιούνται, κυρίως, αντιδραστήρες SBR. Η τροφοδοσία καθορίζεται με βάση το pH και ο χρόνος παραμονής των μικροοργανισμών (SRT), είναι διαφορετικός για τα AOB και τα Anammox βακτήρια. Επίσης, εφαρμόζεται διακοπτόμενος αερισμός. Αυτή η επιλεκτική χρήση του SRT ανάλογα με το είδος του βακτηρίου οδηγεί στην έκπλυση των NOB και στην παράλληλη, αν και αργή, αύξηση της ποσότητας των Anammox. (Lackner *et al.*,2014)

2.5.2.4. Τεχνολογία DeAmmon (DEaMmONification)

•

Πρόκειται για ένα μονοβάθμιο σύστημα αντιδραστήρων MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) μέσα στους οποίους τοποθετούνται βιοφορείς με σκοπό την ανάπτυξη της βιομάζας ως βιοφίλμ. Η ανάπτυξη του βιοφίλμ στοχεύει στην ταυτόχρονη ανάπτυξη AOB και Anammox βακτηρίων, με κριτήριο την επαφή τους με τα μόρια οξυγόνου ή όχι. Στις εξωτερικές επιφάνειες της βιομάζας αναπτύσσονται AOB βακτήρια, καθώς έρχονται σε επαφή με διαλυμένο οξυγόνο, ενώ στα εσωτερικά στρώματα του βιοφίλμ, λόγω απουσίας οξυγόνου, αναπτύσσονται τα Anammox βακτήρια (Lackner *et al.*, 2014).

2.6. Σύγκριση Νιτρωδοποιήσης-Απονιτρωδοποίησης και Νιτρωδοποίησης-Αναμμου

Η επιλογή μεταξύ απονιτρωδοποίησης ή διεργασίας Anammox, εξαρτάται, κυρίως, από το βαθμό ύπαρξης διαθέσιμης πηγής άνθρακα στα λύματα των στραγγιδίων ιλύος. Λόγω, όμως, του χαμηλού ποσοστού COD / Ν, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η διεργασία anammox σαν επακόλουθη της νιτρωδοποίησης προτιμάται.

Συνοπτικά, η χρήση της μεθόδου αυτής επιφέρει μείωση στη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας, δεν απαιτεί προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα και έχει χαμηλές εκροές υποξειδίου του αζώτου N₂O. Τέλος, επισημαίνεται πως τα παραγόμενα νιτρικά κατά τη διεργασία της anammox, μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν, εάν διατίθεται επαρκής ποσότητα άνθρακα. (Gustavsson, 2010)

Όμως, η μέθοδος της anammox χαρακτηρίζεται από ορισμένα μειονεκτήματα, καθώς, αρχικά, η ικανότητα απομάκρυνσης, της παραπάνω μεθόδου, του εισερχόμενου αζώτου είναι μικρότερη από της μεθόδου της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, λόγω της παραγωγής νιτρικών. Η βιβλιογραφία αναφέρει τιμές για την πρώτη, ανάμεσα στο 70 – 86 %, ενώ για τη δεύτερη τιμές ανάμεσα στο 90 και 95 %. Ακόμη, λόγω του μεγάλου χρόνου διπλασιασμού των βακτηρίων anammox, απαιτείται μεγαλύτερο διάστημα προκειμένου να σταθεροποιηθεί ένα τέτοιο σύστημα, μειονεκτώντας, έτσι στην ευελιξία. Λύση στο πρόβλημα αυτό μπορεί να αποτελέσει η προσθήκη βιομάζας από άλλη εγκατάσταση. (Gustavsson, 2010)

、

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΌ ΜΈΡΟΣ – ΥΛΙΚΆ ΚΑΙ ΜΈΘΟΔΟΙ

3.1. Εισαγωγγ

•

Η βιολογική διεργασία που εξετάστηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ήταν αυτή της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης. Πρόκειται για μία εναλλακτική μέθοδο βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου από τα στραγγίδια των έργων σταθεροποίησης της ιλύος, στα πλαίσια της γενικότερης προσπάθειας βελτιστοποίησης των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων.

Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα δύο αντιδραστήρων τύπου SBR, ενός λειτουργούντος σε θερμοκρασία 30 °C και ενός σε θερμοκρασία 15 °C, στην απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου από στραγγίδια, που προέρχονται από τη γραμμή ιλύος, με τη μέθοδο της νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης.

Στραγγίδια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας από την της χρησιμοποιήθηκαν για την εργαστηριακή προσομοίωση των αντιδραστήρων τύπου SBR, ικανών να απομακρύνουν το αμμωνιακό φορτίο των στραγγιδίων, μέσω της εφαρμογής μερικής νιτροποίησης - απονιτροποίησης. Σκοπός της πειραματικής εργασίας ήταν η εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας των συστημάτων στις θεωρητικά επικρατούσες τιμές της θερμοκρασίας για το χειμώνα (15 °C) και το καλοκαίρι (30 °C), η διαπίστωση των δυσκολιών, η κατανόηση των βιοχημικών διεργασιών, που επιτελούνται και η επιλογή, μέσω διαφόρων δοκιμών, των κατάλληλων λειτουργικών παραμέτρων που θα επιφέρουν τη μέγιστη απόδοσή τους. Κύριες τέτοιες παράμετροι αποτελούν η φόρτιση αζώτου, το pH, η θερμοκρασία και ο κύκλος λειτουργίας των αντιδραστήρων.

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, πραγματοποιείται μια λεπτομερής περιγραφή των αντιδραστήρων τύπου SBR, καθώς και των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων, που είτε καθορίσθηκαν, είτε επιλέχθηκαν. Τέλος, παρουσιάζονται όλος ο απαραίτητος εξοπλισμός, που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και οι διαδικασίες των αναλύσεων, που πραγματοποιήθηκαν, για την παρακολούθηση των συστημάτων επεξεργασίας στραγγιδίων.

3.2. Χαρακτηριστικά μονάδων επεξεργασίας στραγγιδιών τύπου SBR

•

Η εργαστηριακή προσομοίωση των συστημάτων τύπου SBR διήρκησε περίπου 3 μήνες, συγκεκριμένα από τις 2/4/2016, μέχρι και τις 8/7/2016. Όλο το παραπάνω διάστημα, τα συστήματα τροφοδοτούνταν, τόσο με στραγγίδια αφυδατωμένης ιλύος, όσο και με στραγγίδια παχυμένης ιλύος, με στόχο την επίτευξη σταθερών ρυθμών νιτρωδοποίησης, αλλά και ικανοποιητικών ρυθμών απονιτρωδοποίσης. Τα μεν πρώτα, εισέρχονταν στα συστήματα κατά την έναρξη του αερόβιου κύκλου, ώστε, μέσω των διαδικασιών της νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, να απομακρυνθεί το Αζωτούχο φορτίο, τα δε κατά την έναρξη του ανοξικού κύκλου, ώστε να επιτευχθεί αύξηση του διαθέσιμου οργανικού άνθρακα, παράμετρος απαραίτητη για τη διεργασία της απονιτρωδοποίησης. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης, του αμμωνιακού φορτίου NH₄-N,in (A) (mg L^{-1}), τόσο των στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος, όσο και των στραγγιδίων παχυμένης ιλύος NH₄-N, in (Π) (mg L⁻¹), πραγματοποιούταν τη στιγμή που αυτά κατέφθαναν στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και οι τιμές τους θεωρούνταν σταθερές, μέχρι το επόμενο δείγμα στραγγιδίων να καταφθάσει στο εργαστήριο. Περίοδος αναμονής, μέχρι να προσέλθει το καινούριο δείγμα, ήταν ακριβώς μία εβδομάδα. Τα δείγματα διατηρούνταν στο ψυγείο και θερμαίνονταν σε ειδική συσκευή, προτού εισέλθουν στο σύστημα, μέχρι να φθάσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας του κάθε συστήματος.

Οι αντιδραστήρες ήταν τύπου SBR. Η μέθοδος SBR (Sequential Batch Reactor) έχει μία διαφοροποίηση, σε σχέση με τη συμβατική σχεδίαση αντιδραστήρα ενεργού ιλύος. Στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ή εναλλασσόμενης λειτουργίας (SBR), οι φάσεις της επεξεργασίας διαχωρίζονται χρονικά και όχι χωρικά, καθώς οι φάσεις της τροφοδοσίας, των βιολογικών διεργασιών, της καθίζησης και της εκκένωσης, διαδέχονται η μία την άλλη. Έτσι, δεν απαιτούνται ξεχωριστές δεξαμενές βιολογικών διεργασιών και καθίζησης, αλλά οι δυο αυτές διεργασίες πραγματοποιούνται σε μια κοινή δεξαμενή. Ο ωφέλιμος όγκος των αντιδραστήρων είχε την τιμή των 4,3 L, ενώ η ημερήσια παροχή των στραγγιδίων αψυδάτωσης και πάχυνσης, είχε την τιμή των 2 L*d⁻¹, με μεγαλύτερο ποσοστό να κατέχουν αυτά της αφυδάτωσης. Οι παραπάνω τιμές διατηρήθηκαν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας των στραγγιδίων. Ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT) καθορίστηκε εξ' αρχής στις 12 d, ενώ ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) ήταν ίσος με 2,15 d. Την

εναλλαγή αερόβιων και ανοξικών φάσεων σηματοδοτούσε η παροχέτευση οξυγόνου, που ρυθμιζόταν μέσω χρονοδιακόπτη.

Ως αντιδραστήρες τύπου SBR χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες κωνικές φιάλες συνολικού όγκου 5 L, οι οποίες βαθμονομήθηκαν και περιελάμβαναν στρόφιγγες εξόδου στα 2,3 L. Η παροχή οξυγόνου πραγματοποιούνταν με τη βοήθεια αεραντλιών, οι οποίες λειτουργούσαν βασισμένες στη ρύθμιση του χρονοδιακόπτη, ενώ η παροχή του οξυγόνου στο ανάμεικτο υγρό διοχετευόταν μέσω πετρών ενυδρείου, οι οποίες συντελούσαν στην ικανοποιητική του διάχυση εντός των SBR. Στους αντιδραστήρες, χρησιμοποιήθηκαν αναδευτήρες τύπου προπέλας, ώστε να βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση το περιεχόμενο σε αυτούς ανάμεικτο υγρό ψυχόταν, μέσω της αντλίας ψύξης, που διατηρούσε τη θερμοκρασία του στους 15 °C, ο δε θερμός, τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενη μπανιέρα (bath), που διατηρούσε τη θερμοκρασία τους στους 30 °C.



ΕΙΚΟΝΑ 3.1.: Από αριστερά προς τα δεξιά: Κωνικές φιάλες χρησιμοποιούμενες ως αντιδραστήρες τύπου SBR και χρονοδιακόπτες συνδεδεμένοι με την παροχή οξυγόνου.

Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα δοχεία αποθήκευσης όγκου 1 L, στα οποία τοποθετούνταν καθημερινά στραγγίδια από την πάχυνση της πρωτοβάθμιας ιλύος, τα οποία, αμέσως μετά τη λήξη του πρώτου κύκλου της αερόβιας φάσης και κατά την έναρξη της ανοξικής φάσης, παροχετεύονταν στους αντιδραστήρες τύπου SBR. Η μεταφορά τους από το δοχείο αποθήκευσης στον αντιδραστήρα διακοπτόμενης λειτουργίας

πραγματοποιούταν διαμέσου πλαστικών σωλήνων, με τη χρήση περισταλτικών αντλιών, οι οποίες λειτουργούσαν για 15 min καθημερινά, σε καθορισμένη από χρονοδιακόπτη χρονική περίοδο.

3.3. Περιγραφή λειτουργίας μονάδων επεξεργασίας τύπου SBR

3.3.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΘΕΡΜΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (**30**°C)

Επιλέχθηκε, αρχικά, κύκλος λειτουργίας αποτελούμενος από 11 ώρες αερόβιας φάσης, 9 ώρες ανοξικής φάσης, 3,5 ώρες εκ νέου αερόβιας φάσης και 0,5 ώρες καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας ιλύος και διαυγασμένου υπερκειμένου υγρού και τροφοδοσίας. Επιλέχθηκε, επίσης, φόρτιση αζώτου σε 0,33 και 0,35 kgN*m⁻³*d⁻¹, δηλαδή 1,2 L στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος και 0,8 L στραγγιδίων παχυμένης ιλύος. Οι μικρές διακυμάνσεις στη φόρτιση αζώτου NLR οφείλονταν στις εποχιακές τιμές των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου των εν λόγω στραγγιδίων.

Μετά το πέρας των πρώτων 40 ημερών, αποφασίστηκε η μείωση κατά μίας ώρας της αερόβιας φάσης και κατά συνέπεια η αύξηση της ανοξικής, ώστε ο κύκλος λειτουργίας να μεταβληθεί σε 10 ώρες αερόβιας λειτουργίας, 10 ώρες ανοξικής λειτουργίας, 3,5 ώρες εκ νέου αερόβιας λειτουργίας, 0,5 ώρες καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας ιλύος και υπερκειμένου διαυγασμένου υγρού και τροφοδοσίας. Σκοπός της αλλαγής ήταν η υποβοήθηση της διαδικασίας απονιτρωδοποίησης, λόγω των υπολογιζόμενων χαμηλών ρυθμών της. Συγκεκριμένα, η χρονική διάρκεια μεταξύ 22/5/2016 και 8/7/16 θεωρήθηκε ως η περίοδος σταθερής λειτουργίας του εν λόγω συστήματος, κατά τη διάρκεια της οποίας διενεργήθηκαν τα 3 batch tests. Η φόρτιση αζώτου αυξανόταν σταδιακά από 0,35 μέχρι και 0,48 kgN*m⁻³*d⁻¹, ενώ για 33 ημέρες, μέχρι και τη λήξη της παρακολούθησης, συγκεκριμένα π όλο το παραπάνω διάστημα διατηρούνταν σταθερή, γύρω από την τιμή των 30 °C.

Τα εισερχόμενα στραγγίδια αφυδατωμένης και παχυμένης ιλύος δεν παρουσίαζαν σημαντικές μεταβολές σε ό,τι αφορά στις συγκεντρώσεις του αζώτου σε μορφή αμμωνιακού αζώτου NH₄-N,in (mg L⁻¹), αλλά και ολικού και διαλυτού COD. Αύξηση στις τιμές τους παρουσιάσθηκε, κυρίως, τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο.

3.3.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΨΥΧΡΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (15°C)

•

Η λειτουργία του ψυχρού αντιδραστήρα ξεκίνησε στις 2/4/2016, με τις πρώτες ημέρες να αναλώνονται στην προσπάθεια σταδιακής μείωσης και σταθεροποίησης της θερμοκρασίας του στους 15 °C, ενώ παράλληλα πραγματοποιούνταν μετρήσεις θερμοκρασίας, pH και ολικών και οργανικών αιωρούμενων στερεών του ανάμεικτου και αφαιρούμενου υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού. Εξίσου κομβική, ήταν η προσπάθεια αύξησης της συγκεντρωμένης βιομάζας. Η στενή παρακολούθηση και επεξεργασία, ωστόσο, ξεκίνησε στις 13/4/2016, όταν επιτεύχθηκε η σταθεροποίηση των παραπάνω παραμέτρων.

Οι πρώτες 34 ημέρες της εργαστηριακής προσομοίωσης αναλώθηκαν στη δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών προς νιτρωδοποίηση, γι αυτό και επιλέχθηκε κύκλος λειτουργίας αποτελούμενος από 23 ώρες αερόβια φάση, 0,5 ώρες ανοξική φάση και 0,5 ώρες καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας ιλύος και υπερκειμένου διαυγασμένου υγρού και τροφοδοσίας. Η φόρτιση αζώτου ανερχόταν, αρχικά στην τιμή 0,33 kgN*m⁻³*d⁻¹, ωστόσο, όταν έγινε αντιληπτή η αδυναμία του συστήματος να εκτελέσει τις απαιτούμενες διεργασίες, αμέσως μειώθηκε η φόρτιση στην ελάχιστη δυνατή τιμή των 0,10 kgN*m⁻³*d⁻¹, δηλαδή προστίθεντο 0,3 L στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος, 0,9 L απιονισμένου νερού και 0,8 L στραγγιδίων παχυμένης ιλύος. Το ποσοστό φόρτισης NLR, καθοριζόταν από τις εποχιακές τιμές των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου των εισερχόμενων στραγγιδίων.

Επίσης, εφόσον ο θερμός αντιδραστήρας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ήταν ήδη σε διαδικασία νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, επιλέχθηκε η προσθήκη στον ψυχρό αντιδραστήρα, της περίσσειας ιλύος του θερμού. Η λογική πίσω από αυτό το εγχείρημα ήταν πως η μίξη των μικροοργανισμών του θερμού αντιδραστήρα, με αυτούς του ψυχρού, θα συνέβαλε στη γρηγορότερη εκκίνηση των διαδικασιών στο δεύτερο.

Η θερμοκρασία Τ στο αφαιρούμενο υπερκείμενο διαυγασμένο υγρό του αντιδραστήρα τύπου SBR, διατηρούνταν όσο το δυνατόν σταθερή, μέσω συστήματος ψύξης.

Μετά το πέρας των πρώτων 34 ημερών παρακολούθησης και επεξεργασίας, οι μετρήσεις του ψυχρού αντιδραστήρα έδειξαν πως η διαδικασία της νιτρωδοποίησης είχε πλέον ξεκινήσει. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην, καταρχάς, αλλαγή του κύκλου λειτουργίας σε 11 ώρες αερόβια φάση, 9 ώρες ανοξική φάση, 3,5 ώρες εκ νέου αερόβια φάση, 0,5 ώρες

καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας ιλύος και υπερκειμένου διαυγασμένου υγρού και τροφοδοσίας. Κατά δεύτερον, αυξήθηκε η φόρτιση αζώτου σε 0,16 kgN*m⁻³*d⁻¹, δηλαδή περίπου 0,7 L στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος, 0,5 L απιονισμένου νερού και 0,8 L στραγγιδίων παχυμένης ιλύος. Οι παραπάνω συνθήκες λειτουργίας και φόρτισης παρέμειναν αμετάβλητες για ένα διάστημα 10 ημερών, όταν, προκειμένου να ευνοηθεί η διαδικασία της απονιτρωδοποίησης, μεταβλήθηκε και πάλι ο κύκλος λειτουργίας.

Για το επόμενο διάστημα, μέχρι και το πέρας της εργαστηριακής προσομοίωσης, ο κύκλος λειτουργίας ανήλθε στις 10 ώρες αερόβιας φάσης, 10 ώρες ανοξικής φάσης, 3,5 ώρες εκ νέου αερόβιας φάσης, 0,5 ώρες καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας και υπερκειμένου υγρού και τροφοδοσίας. Ακόμη, αυξήθηκε η φόρτιση αζώτου σταδιακά σε 0,20, 0,22, 0,29 και τέλος 0,35 kgN*m⁻³*d⁻¹, δηλαδή περίπου 0,9 L στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος, 0,3 απιονισμένου νερού και 0,8 L στραγγιδίων παχυμένης ιλύος. Η θερμοκρασία T όλο το παραπάνω διάστημα διατηρούνταν σταθερή, γύρω από την τιμή των 15 °C.

Τα εισερχόμενα στραγγίδια αφυδατωμένης και παχυμένης ιλύος δεν παρουσίαζαν σημαντικές μεταβολές σε ό,τι αφορά στις συγκεντρώσεις του αζώτου σε μορφή αμμωνιακού αζώτου NH₄-N,in (mg L⁻¹), αλλά και ολικού και διαλυτού COD. Αύξηση στις τιμές τους παρουσιάσθηκε, κυρίως, τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο.



ΕΙΚΟΝΑ 3.2.: Άποψη θερμού και ψυχρού αντιδραστήρα τύπου SBR.

Στο παραπάνω Σχήμα 3,2., απεικονίζονται οι δύο ταυτόχρονα λειτουργούντες αντιδραστήρες τύπου SBR. Στα αριστερά ο θερμός, τοποθετημένος εντός της μπανιέρας (bath), που περιείχε απιονισμένο νερό, το οποίο θερμαινόταν ώστε να διατηρεί θερμοκρασία 30 °C. Στα δεξιά ο ψυχρός, τοποθετημένος εντός της μπανιέρας (bath), που περιείχε απιονισμένο νερό, το οποίο ψυχόταν μέσω αντλίας ψύξης, ώστε να διατηρεί θερμοκρασία 15 °C. Απεικονίζονται επίσης οι αναρτημένοι αναδευτήρες τύπου προπέλας, οι χρονοδιακόπτες, καθώς και, όχι τόσο ευκρινώς, οι αντλίες τροφοδοσίας της βαρυτικής πάχυνσης.



Εικονα 3.3.: Άποψη συνολικά χρησιμοποιούμενου μηχανολογικού εξοπλισμού

Στην παραπάνω Εικόνα 3.3., απεικονίζεται ο συνολικά χρησιμοποιούμενος μηχανολογικός εξοπλισμός για την εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας. Απαιτήθηκαν δύο (2) περισταλτικές αντλίες MASTERFLEX MODULAR CONTROLLER, δύο (2) αναδευτήρες τύπου προπέλας IKA RW 20 digital, καθώς και δύο (2) αντλίες κενού σειράς KN της LABOPORT. Ακόμη, μία ακόμη διάταξη παροχής οξυγόνου JBL Prosilent a200 και τέλος, μία θερμαινόμενη μπανιέρα (bath) VALKA TWM 28 και μία αντλία ψύξης FRYKA KALTETECHNIK D7300 ESSLINGEN. Ως μπανιέρα (bath) του ψυχρού αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ένα γυάλινο δοχείο μεγάλης χωρητικότητας.

3.3. Κύκλοι λειτουργίας μονάδων επεξεργασίας τύπου SBR

Η λειτουργία των αντιδραστήρων τύπου SBR περιελάμβανε εναλλαγή διακριτών φάσεων, όπως η τροφοδοσία, η αερόβια και ανοξική φάση, η καθίζηση. Ειδικότερα οι βασικές διεργασίες που περιλαμβάνει κάθε ημερήσιος κύκλος λειτουργίας των SBR ήταν:

Πλήρωση έως τη στάθμη 3,5 L – Τροφοδοσία

•

Πριν την έναρξη κάθε κύκλου λειτουργίας των αντιδραστήρων τύπου SBR, πραγματοποιούταν η τροφοδοσία του με ανεπεξέργαστα στραγγίδια αφυδάτωσης, πολλές φορές αραιωμένα με απιονισμένο νερό, μέχρι τη στάθμη των 3,5 L, σε ποσότητα και χαρακτηριστικά που διέφεραν ανάλογα με την περίοδο λειτουργίας του συστήματος. Προτού τα στραγγίδια εισέλθουν στους αντιδραστήρες, θερμαίνονταν στη συσκευή της θερμαινόμενης πλάκας, ώστε να μη διαφέρει η θερμοκρασία τους αποτελούσε ανασταλτικό παράγοντα των επιθυμητών διεργασιών.

Διεργασίες νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης

Μετά την πλήρωση των αντιδραστήρων τύπου SBR με στραγγίδια αφυδάτωσης, ακολουθούσε η περίοδος των επιτελούμενων βιολογικών διεργασιών, με στόχο την απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου. Υπό συνεχή ανάδευση και με εναλλαγή αερόβιων και ανοξικών φάσεων, ανάλογα με τις εκάστοτε επιλεγμένες συνθήκες λειτουργίας, το στάδιο των αντιδράσεων διαρκούσε 23,5 hours ημερησίως. Μετά το πέρας της αερόβιας φάσης, αυτόματα μέσω των αντλιών, προστίθεντο τα στραγγίδια της βαρυτικής πάχυνσης. Η τελική στάθμη των αντιδραστήρων, αφού είχαν προστεθεί όλες οι επιθυμητές ποσότητες στραγγιδίων, ήταν τα 4,3 L.

Απομάκρυνση περίσσειας βιομάζας

Μετά το πέρας των βιολογικών διεργασιών, πραγματοποιούταν η απομάκρυνσης της περίσσειας της βιομάζας του ανάμεικτου υγρού, όντας τόσο η παροχή αερισμού, όσο και η ανάδευση, σε λειτουργία. Η ακριβής αφαιρούμενη ποσότητα δίνεται από την παρακάτω σχέση: Υπενθυμίζεται πως η τιμή του θς καθορίστηκε να ισούται με 12 ημέρες (d).

$$\mathcal{O}_{\mathcal{C}} = \frac{V * x}{W * x + (Q - W) * xe} \rightarrow W = \frac{V * x - Q * xe * \Theta c}{\Theta c * (x - xe)} \rightarrow W (mg L^{-1}) = \frac{V * MLSS - Q * TSSout * \Theta c}{\Theta c * (MLSS - TSSout)}$$

όπου:

V :ο τελικός όγκος των αντιδραστήρων, 4,3 L.

MLSS : η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών των αντιδραστήρων (mg L^{-1}).

Q : η παροχή εισόδου των στραγγιδίων στους αντιδραστήρες, 2 L^*d^{-1} .

Θc : ο καθορισμένος χρόνος παραμονής των μ/ών στους αντιδραστήρες, 12 d.

TSSout : η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών του αφαιρούμενου υπερκείμενου υγρού (mg L⁻¹).

Καθίζηση βιομάζας

Μετά το τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας, η ανάδευση σταματούσε έτσι, ώστε να πραγματοποιηθεί καθίζηση της βιομάζας και ο διαχωρισμός της από το επεξεργασμένο υγρό. Η διαδικασία της καθίζησης διαρκούσε περίπου 30 min.

Αφαίρεση υπερκείμενου υγρού

Μετά το πέρας της καθίζησης, το υπερκείμενο υγρό αφαιρούνταν από τους αντιδραστήρες χειροκίνητα. Ο όγκος των επεξεργασμένων λυμάτων που αφαιρούνταν καθημερινά ήταν ίσος με αυτόν των ανεπεξέργαστων στραγγιδίων που τροφοδοτούνταν στην αρχή του κύκλου στα συστήματα. Η απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού πραγματοποιούταν μέσω πλαστικών σωλήνων συνδεδεμένων σε στρόφιγγες σε ύψος 2,3 L στους SBR και η διάρκεια της δεν ξεπερνούσε τα 2 λεπτά (min).

3.4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΥΠΟΥ SBR

3.4.1. Προσδιορισμός Θερμοκρασίας T ($^{\circ}$ C), pH και διαλύτου οξύγονου DO (mg L $^{-1}$)

Η μέτρηση του PH και της θερμοκρασίας T ήταν ιδιαίτερα σημαντική για τον έλεγχο της καθημερινής λειτουργίας των συστημάτων. Οι δύο αυτές παράμετροι προσδιορίζονταν με τη χρήση του φορητού μετρητή PH, τύπου 315i της εταιρείας WTW, το ηλεκτρόδιο του οποίου εισερχόταν εντός των δοχείων, όπου προστίθετο το αφαιρούμενο υπερκείμενο υγρό των αντιδραστήρων. Η ένδειξη του οργάνου μέτρησης του διαλυτού οξυγόνου DO, ήταν εξίσου καθοριστική, μίας και η παράμετρος αυτή αποτελεί όρο της εξίσωσης της κινητικής Monod, κατά τη διαδικασία της νιτρωδοποίησης. Πραγματοποιούταν με τη βοήθεια φορητού οξυγονόμετρου Multi 3410 της εταιρείας WTW.



ΕΙΚΟΝΑ 3.4.: Αριστερά ο μετρητής διαλυτού οξυγόνου DO. Δεξιά ο μετρητής pH και θερμοκρασίας T. (Πηγή: Στατήρης Ευάγγελος, 2016)

3.4.2. Προσδιορισμός σύγκεντρώσης ολικών αιωρούμενων MLSS (mg L^{-1}),TSS (mg L^{-1}) και πτητικών στέρεων MLVSS (mg L^{-1}), VSS (mg L^{-1}), anameiktov και αφαιρούμενου υπερκείμενου μγρού, αντιστοίχα.

Για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS και των πτητικών αιωρούμενων στερεών VSS χρησιμοποιήθηκαν οι βασικές τεχνικές που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία. (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012)

TSS (Total Suspended Solids) είναι το ποσό των ολικών στερεών που συγκρατούνται από φίλτρο με πόρους διαμέτρου 1,20 μm. (Tian Zhang, John Stansbury, Jessica Branigan, 2013) Η διαδικασία της εν λόγω μέτρησης περιλαμβάνει τα στάδια του διαχωρισμού με διήθηση, εξάτμιση, καύση και ζύγιση. Για την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα GF/C της εταιρίας Whatman με μέγεθος πόρων 1,2 μm και διάμετρο 47 mm.



ΕΙΚΟΝΑ 3.5.: Φίλτρα GF/C της εταιρίας Whatman με μέγεθος πόρων 47 mm και μεμβράνες ME 25/21 ST με μέγεθος πόρων 0,45 μm.

Σύμφωνα με τη μέθοδο APHA 2540 D:2012, τα φίλτρα, αφού αρχικά τοποθετούνταν μέσα σε ένα κομμάτι αλουμινόχαρτο, στη συνέχεια τοποθετούνταν με χρήση λαβίδας σε πυριαντήριο θερμοκρασίας 550 °C για 20 min, με σκοπό την απομάκρυνση πιθανής υγρασίας. Στη συνέχεια, αφαιρούνταν και αφού πρώτα παρέμεναν σε αφυγραντή για 15-20 min, ζυγίζονταν, ώστε να καταγραφεί το βάρος των καθαρών ,χωρίς την προσθήκη δείγματος, φίλτρων. Έπειτα, τοποθετούνταν σε αντλία κενού, όπου διηθούνταν μέσω αυτών γνωστοί όγκοι των προς εξέταση δειγμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, μέσω των φίλτρων, διηθούνταν 5 mL ανάμεικτου υγρού, τόσο για τον ψυχρό, όσο και για το θερμό αντιδραστήρα και 10 mL από το αφαιρούμενο υπερκείμενο διαυγασμένο υγρό των δύο αντιδραστήρων. Συνολικά, τέσσερα (4) δείγματα ετοιμάζονταν για κάθε διαδικασία μέτρησης, δύο (2) για τον προσδιορισμό των MLSS (mg L⁻¹) κάθε αντιδραστήρα και δύο (2) για τον προσδιορισμό των TSS (mg L⁻¹) κάθε αντιδραστήρα.

Κατόπιν, τα φίλτρα οδηγούνταν σε πυριαντήριο, που λειτουργούσε στους 103 – 105 °C, όπου παρέμεναν για 60 min τουλάχιστον, ώστε να ξηρανθούν, ενώ στη συνέχεια τοποθετούνταν για 15-20 min σε αφυγραντή και ζυγίζονταν. Ο προσδιορισμός των αιωρούμενων στερεών προέκυπτε μέσω της σχέσης:

MLSS
$$\eta$$
 TSS (mg L⁻¹) = $\frac{(M2 - M1)}{V}$ *1000

όπου:

M1 : μάζα καθαρού φίλτρου (g)

M2 : μάζα φίλτρου μετά τη διήθηση και την ξήρανση στους 103-105 °C (g)

V : όγκος δείγματος που διηθούνταν (mL)

Για τον υπολογισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLVSS και VSS) για τους δύο αντιδραστήρες, σύμφωνα με τη μέθοδο APHA 2540 E:2012 το κάθε φίλτρο μετά τον προσδιορισμό των MLSS και TSS τοποθετούνταν σε πυριαντήριο στους 550 °C για 20 min και στη συνέχεια σε αφυγραντή για 15-20 min και μετέπειτα ζυγιζόταν. Η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών προέκυπτε μέσω της σχέσης:

MLVSS
$$\dot{\eta}$$
 VSS (mg L⁻¹) = $\frac{(M2 - M3)}{V}$ *1000

όπου:

M3 : μάζα του φίλτρου μετά τους 550 °C (g)



ΕΙΚΟΝΑ 3.6.: Από αριστερά προς τα δεξιά: Αφυγραντής και πυριαντήριο που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των TSS και αντλία κενού συνδεόμενη σε κωνική φιάλη για τη διήθηση των φίλτρων.



ΕΙΚΟΝΑ 3.7.: Από αριστερά προς τα δεξιά: Ζυγός και πυριαντήριο 550 °C για τον προσδιορισμό των VSS.

3.4.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ COD,ΤΟΤ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD,DIS ΓΙΑ ΤΑ ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΑ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ.

To *COD (Chemical Oxygen Demand)* ορίζεται ως η μέτρηση του ισοδύναμου οξυγόνου αυτού του τμήματος της οργανικής ύλης, σ' ένα δείγμα, που είναι επιδεκτικό σε οξείδωση από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο (Βλυσίδης, 2000). Το COD διαλυτό, μετράται ύστερα από διήθηση του δείγματος, δια μέσου μεμβράνης, διαμέτρου πόρων 0,45 μm. Ακολουθούμενη μέθοδος, από την ίδια βιβλιογραφία με την παραπάνω μέτρηση. (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012)

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- α) Έτοιμα αντιδραστήρια COD της εταιρίας LANGE, με κωδικό LCK 114, 150-1000 mg L^{-1} O₂.
- β) Συσκευή χώνευσης COD REACTOR της εταιρίας HACH.
- γ) Φορητό φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου DR/2800 της εταιρείας HACH.
- δ) Συσκευή διήθησης μονή (αντλία κενού) για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD.
- ε) Μεμβράνες της εταιρίας Whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD,dis.
Αρχικά, γινόταν μία προκαταρκτική εκτίμηση της συγκέντρωσης COD, που επρόκειτο να προκύψει σε κάθε δείγμα. Σε περιπτώσεις που αυτή εκτιμόταν πως θα ξεπεράσει το εύρος μέτρησης των αντιδραστηρίων, όφειλε να προηγηθεί η απαιτούμενη αραίωση των δειγμάτων. Συνολικά, σε κάθε διαδικασία μέτρησης, μετρούνταν οκτώ (8) δείγματα. Συγκεκριμένα, δύο (2) για το δείγμα των εισερχόμενων στραγγιδίων αφυδάτωσης (COD,tot και COD,dis), δύο (2) για το δείγμα των εισερχόμενων στραγγιδίων πάχυνσης, δύο (2) για το αφαιρούμενο υπερκείμενο υγρό του θερμού αντιδραστήρα και τέλος, δύο (2) για το αφαιρούμενο υπερκείμενο υγρό του ψυχρού αντιδραστήρα.

•

Η διαδικασία, σύμφωνα με τη μέθοδο APHA 5220 D:2012, περιελάμβανε την τοποθέτηση 2 mL δείγματος στα φιαλίδια με τα έτοιμα αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του ολικού COD,tot και 2 mL διηθημένου από μεμβράνη (0,45 μm) δείγματος για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD.dis. Στη συνέχεια, αφού ανακινούνταν τα φιαλίδια, οδηγούνταν σε συσκευή χώνευσης, όπου παρέμεναν για 2 hours στους 150 °C. Μετά το πέρας της χώνευσης και αφού τα φιαλίδια αποκτούσαν θερμοκρασία περιβάλλοντος, τοποθετούνταν σε φασματοφωτόμετρο, το οποίο απέδιδε τις συγκεντρώσεις κάθε δείγματος σε mg L⁻¹. Πιθανή αστοχία της μέτρησης γινόταν αμέσως εμφανής, καθώς το εξερχόμενο από τη συσκευή χώνευσης φιαλίδιο έτεινε προς το μπλε χρώμα, ενώ το χρώμα κίτρινο έως πορτοκαλί, σηματοδοτούσε την επιτυχία της μέτρησης. Σε περιπτώσεις αστοχίας μετρήσεων, η μέτρηση επαναλαμβανόταν, ενώ γινόταν προσπάθεια η μέτρηση να βρίσκεται στο μεσαίο τμήμα της χρησιμοποιούμενης απλοποιητικής καμπύλης. Η τελική τιμή της συγκέντρωσης οριζόταν ως:

COD (mg L^{-1}) = ένδειξη φασματοφωτόμετρου *αραίωση



ΕΙΚΟΝΑ 3.8.: Από αριστερά προς τα δεξιά: Αντιδραστήρια Lange, χωνευτής ΗΑCΗ και φορητό φασματοφωτόμετρο Hach.

3.4.4. Προσδιορισμός Αμμωνιακού αζώτου για τα εισερχόμενα στραγγιδία και για τους δύο αντιδράστηρες.

Όπως ήδη είναι γνωστό, το αμμωνιακό άζωτο είναι μία μορφή αζώτου, που αποτελεί προϊόν της υδρόλυσης του οργανικού αζώτου. (Α.Δ.Ανδρεαδάκης, 1986)

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- α) Φορητό φασματοφωτόμετρο HACH DR2800.
- β) Συσκευή απόσταξης BUCHI.
- γ) Γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης.
- δ) Γυάλινες κωνικές φιάλες 250 mL.
- ε) Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες 50 mL
- στ) Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος, προέκυψε από τη βιβλιογραφία. (Standard Methods for the examination of Waters and Wastewaters 1992: 4500-NH₃ C. Nesslerization Method (Direct and Following Distillation))

Η απόσταξη της αμμωνίας συντελείται με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες, ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα με την κατωτέρω αντίδραση:

•

 $Θερμότητα + NH_4^+$ -----> $NH_3(g) \uparrow + H^+$

Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση, η παραγωγή αέριας αμμωνίας έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή οξέος (ιόντων Υδρογόνου) και συνεπώς τη μείωση του pH και πιθανώς, τον τερματισμό της ανωτέρω αντίδρασης. Για την διατήρηση του pH σε τιμές περίπου 9.5, προστίθεται διάλυμα NaOH κανονικότητας 6N. Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα Boρικού οξέος που αντιδρά με την με την αμμωνία με αποτέλεσμα να παράγεται αμμώνιο, όπως φαίνεται από την κάτωθι αντίδραση:

$$NH_3 + H_3BO_3 - - - > NH_4^+ + H_2BO_3^-$$

Σε αυτή την φάση έχει ολοκληρωθεί η μέθοδος Kjeldahl καθώς όλο το αμμωνιακό άζωτο έχει απομακρυνθεί από το δείγμα και έχει συλλεχθεί σε διάλυμα Bopικού οξέος. Η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου μετριέται σύμφωνα με την μέθοδο Nessler, όπου μείγμα Ιωδιούχου Καλίου και Ιωδιούχου Υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφέ - κίτρινου, σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση:

Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της συγκέντρωσης αμμωνίας με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματογραφικά ο προσδιορισμός του συνολικού αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα. Η ποσότητα αυτή αντιπροσωπεύει το αμμωνιακό άζωτο που περιέχεται στο αρχικό δείγμα και συμβολίζεται ως NH₄-N.

Η ακριβής ακολουθούμενη διαδικασία είχε ως εξής. Χρησιμοποιούνταν τέσσερα (4) δείγματα σε κάθε διαδικασία μέτρησης αμμωνιακού αζώτου. Ένα (1) των εισερχόμενων στραγγιδίων αφυδάτωσης, ένα (1) των εισερχόμενων στραγγιδίων πάχυνσης, ένα (1) του

αφαιρούμενου υπερκείμενου υγρού του θερμού αντιδραστήρα και ένα (1) του αφαιρούμενου υπερκείμενου υγρού του ψυχρού αντιδραστήρα. Αφού αυτά διηθούνταν μέσω των μεμβρανών με μέγεθος πόρων 0,45 μm, τότε γινόταν θεώρηση ενός όγκου μεταξύ 1 - 5 mL, ο οποίος προστίθετο στις κωνικές φιάλες απόσταξης. Η θεώρηση αυτή βασιζόταν στα μετρούμενα όρια που παρείχε η χρησιμοποιούμενη απλοποιητική καμπύλη. Σε κάθε μία εξ'αυτών, προστίθετο 3 σταγόνες διαλύματος NaOH 6N και έπειτα αυτές εισέρχονταν στη μία από τις δύο υποδοχές της συσκευής απόσταξης BUCHI. Στη δεύτερη υποδοχή, για κάθε δείγμα, εισέρχονταν κωνικές φιάλες, στις οποίες είχαν τοποθετηθεί 10 mL Βορικού οξέος. Μετά το πέρας λειτουργίας κάθε κύκλου της συσκευής, στην κωνική φιάλη εισχωρούσε όλος ο αποσταγμένος όγκος του εκάστωτε δείγματος. Έπειτα, γινόταν μία προκαταρκτική εκτίμηση της πιθανής συγκέντρωσης σε αμμωνιακό άζωτο κάθε δείγματος και επιλεγόταν μία αραίωση. Σύμφωνα με αυτή, προστίθετο σε τέσσερις (4) σφαιρικές ογκομετρικές φιάλες, μία (1) για κάθε δείγμα, 50 mL μίγματος αποσταγμένου όγκου και απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, οι κωνικές φιάλες ογκομετρούνταν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους και προέκυπτε ο συνολικός αποσταγμένος όγκος κάθε δείγματος σε mL. Ιδιαίτερη προσοχή έπρεπε να δοθεί, ώστε σε αυτόν να προστεθεί και αυτός που προστέθηκε στις σφαιρικές φιάλες. Τέλος, σε κάθε φιάλη, προστίθετο 2 mL διαλύματος Nessler και ακολουθούσε αναμονή 10 min. Μετά το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος, για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου του κάθε δείγματος, γινόταν χρήση του φασματοφωτόμετρου στο οποίο τοποθετείτο κυψελίδα των 10 mL , που περιείχε το μίγμα κάθε σφαιρικής φιάλης και πραγματοποιούταν μέτρηση στα 425 nm. Σε κάθε περίπτωση παρασκευαζόταν και ένα "τυφλό" (blank) δείγμα, ενώ η τελική συγκέντρωση προέκυπτε από τη σχέση:

 NH_4 - $N_{\alpha\rho\chi\iota\kappa\eta} = (2,6386*(x-blank)-0,0721)$

 NH_4 - $N_{τελική}$ (mg L^{-1}) = NH_4 - $N_{αρχική}$ *αραίωση* $V_{αποστάγματος}/V_{δείγματος}$

όπου:

•

 $NH_4-N_{τελική}$: η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου (mg L⁻¹).

x : η μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος (abs).

Blank : η απορρόφηση του "τυφλού" δείγματος (abs).

V_{αποστάγματος}: ο συνολικός αποσταγμένος όγκος (mL).

V_{δείγματος}: ο όγκος του διηθημένου δείγματος που προστέθηκε στη φιάλη απόσταξης (mL).



ΕΙΚΟΝΑ 3.9.: Συσκευή απόσταξης BUCHI K-314.

3.4.5. Προσδιορισμός Νιτρώδους αζώτου για τους δύο αντιδράστηρες.

Το νιτρώδες άζωτο αποτελεί μια οξειδωμένη διαλυτή μορφή που, μπορεί να παραχθεί μέσω της οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου, κάτω από αερόβιες συνθήκες.

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν:

α) Έτοιμα αντιδραστήρια Nitriver 3 της εταιρίας HACH

β) Φορητό φασματοφωτόμετρο HACH DR2800

γ) Γυάλινες σφαιρικές ογκομετρικές φιάλες

Η μέθοδος προσδιορισμού των NO₂-N περιλαμβάνει την προσθήκη έτοιμου αντιδραστηρίου σε 10 mL δείγματος και το μετέπειτα προσδιορισμό της συγκέντρωσής τους φασματοφωτομετρικά.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνταν δύο δείγματα σε κάθε διαδικασία μέτρησης αμμωνιακού αζώτου. Ένα του αφαιρούμενου υπερκείμενου υγρού του θερμού αντιδραστήρα και ένα του αφαιρούμενου υπερκείμενου υγρού του ψυχρού αντιδραστήρα. Αφού αυτά διηθούνταν μέσω των μεμβρανών με μέγεθος πόρων 0,45 μm, τότε ανάλογα με την εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης νιτρωδών, τα δείγματα αραιώνονταν με απιονισμένο νερό και προστίθεντο στις σφαιρικές φιάλες. Τέλος, σε κυψελίδες των 10 mL, προστίθετο κάθε δείγμα , συνοδευόμενο από ένα αντιδραστήριο Nitriver 3. Μετά το πέρας 20 min, οι κυψελίδες εισέρχονταν στην υποδοχή του φασματοφωτόμετρου και αυτό υπολόγιζε την απορρόφηση. Η τελική συγκέντρωση σε νιτρώδη, προέκυπτε ως εξής:



$NO_2 - N (mg L^{-1}) = ένδειξη φασματοφωτόμετρου *αραίωση$

ΕΙΚΟΝΑ 3.10.: Από αριστερά προς τα δεξιά: Δείγματα για τον προσδιορισμό αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου. (Πηγή: Στατήρης Ευάγγελος, 2016), καθώς και αντιδραστήρια Nitriver 3 της εταιρίας Hach.

3,4,6. Προσδιορισμός δεικτή καθιζησιμοτήτας SVI για τους δύο αντιδράστηρες.

Καθοριστικός παράγοντας που συνδέεται άμεσα με την ορθή λειτουργία ενός συστήματος SBR είναι η επίτευξη ικανοποιητικής καθίζησης, ώστε το αφαιρούμενο υπερκείμενο υγρό, που αντλείται από τον αντιδραστήρα μετά το πέρας της εκάστωτε επεξεργασίας, να μην έχει υψηλές συγκεντρώσεις στερεών. Η διεθνής βιβλιογραφία παραθέτει συσχετίσεις μεταξύ της τιμής του SVI και των χαρακτηριστικών της καθιζήσιμης βιομάζας. Για τον έλεγχο της καθιζησιμότητας του ανάμεικτου υγρού, περίπου 1 φορά την εβδομάδα πραγματοποιούνταν το πείραμα του S.V.I.(Sludge Volume Index).

Η εν λόγω διαδικασία απαιτούσε την τοποθέτηση 1 L ανάμεικτου υγρού από τους αντιδραστήρες SBR σε ογκομετρικούς κυλίνδρους και αναμονή 30 min μέχρι να ολοκληρωθεί η καθίζηση. Απαραιτήτως έπρεπε να έχει προηγηθεί ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των MLSS, τα οποία για τις ανάγκες του συγκεκριμένου πειράματος δε θα έπρεπε να υπερβαίνουν τα 3500 mg L⁻¹. Μετά το πέρας των 30 min, με βάση τον όγκο του ανάμεικτου υγρού που είχε καθιζάνει και είχε διαχωριστεί από το διαυγασμένο υγρό, πραγματοποιούνταν ο υπολογισμός του δείκτη καθιζησιμότητας, μέσω της σχέσης:

SVI (mL*g⁻¹) =
$$\frac{V(mL/L)}{MLSS(\frac{mg}{L})}$$
*1000 (mg/g)

όπου:

•

V : ο όγκος του ανάμεικτου υγρού που καθιζάνει σε 30 min (mL/L).

MLSS : τα αιωρούμενα στερεά του ανάμεικτου υγρού (mg L^{-1}).

Μικρές ταχύτητες καθίζησης και μεγάλες τιμές τιμές SVI χαρακτηρίζουν ανάμεικτα υγρά με δυσμενή χαρακτηριστικά καθίζησης και συνεπώς απαιτούνται μεγάλες επιφάνειες δεξαμενών. (Α.Δ.Ανδρεαδάκης, 1986)

3.5. Πειραματά Βατch μοναδών επεξεργασίας τύπου SBR

Η απόδοση της χρησιμοποιούμενης μεθόδου απομάκρυνσης του αζώτου, εξαρτάται από την κατάλληλη ισορροπία μεταξύ των δραστηριοτήτων των διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών στο σύστημα. Γι αυτό το λόγο, η διενέργεια πειραμάτων batch, αποτελεί απαραίτητο εργαλείο παρακολούθησης και ελέγχου των παραπάνω δραστηριοτήτων.

3.5.1. Υπολογισμός ταχύτητας Νιτρωδοποιήσης AUR.

Κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής προσομοίωσης των συστημάτων επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης, πραγματοποιήθηκε σε διάφορες χρονικές περιόδους ο προσδιορισμός του ρυθμού νιτρωδοποίησης AUR, μέσω της διενέργειας πειραμάτων batch. Στόχος των εν λόγω πειραμάτων batch ήταν η μελέτη της δραστηριότητας των αυτοτροφικών βακτηρίων, τα οποία υπό αερόβιες συνθήκες οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο $(NH_4^+ - N)$ σε νιτρώδη $(NO_2^- - N)$.

۰

Οι εκάστοτε λειτουργικές συνθήκες των αντιδραστήρων ήταν αυτές που καθόριζαν τη έναρξη και λήξη των πειραμάτων, αλλά η δομή που ακολουθήθηκε παρέμεινε σταθερή. Συγκεκριμένα, ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του AUR μέθοδος που περιελάμβανε πειράματα διακοπτόμενης ροής (batch), σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία και είχε για κάθε αντιδραστήρα ως εξής:

Μετά τη λήξη του 24ωρου κύκλου λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα και αφού οι αντιδραστήρας εκκενωνόταν και τροφοδοτούταν εκ νέου, εκκινούσε η διαδικασία του πειράματος. Η καινούρια ποσότητα των στραγγιδίων αφυδάτωσης αναμειγνυόταν με το μη αφαιρεθέν υγρό του αντιδραστήρα. Από εκείνη τη στιγμή και ανά μία ώρα, μέχρι και τη λήξη του αερόβιου κύκλου λειτουργίας λαμβάνονταν δείγματα 30 mL μέσω άντλησης. Τα δείγματα αυτά, στα οποία επί τόπου μετρούνταν το pH, η θερμοκρασία T και η συγκέντρωση διαλυτού οξυγόνου DO, στη συνέχεια φυγοκεντρούνταν και διηθούνταν μέσω μεμβρανών (0,45 μm). Στα διηθημένα δείγματα γινόταν μέτρηση, τόσο του αμμωνιακού αζώτου, όσο και του νιτρώδους αζώτου. Η κλίση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου, αλλά και των νιτρωδών ήταν η παράμετρος που οδηγούσε στον υπολογισμό του ρυθμού νιτρωδοποίησης.

Επιπρόσθετα, στην αρχή κάθε πειράματος πραγματοποιούταν μέτρηση των ολικών αιωρούμενων MLSS και πτητικών MLVSS στερεών του ανάμεικτου υγρού του SBR, έτσι ώστε η ταχύτητα νιτρωδοποίησης να αναχθεί σε ανά γραμμάριο g πτητικών στερεών (mg NO₂-N ή NH₄-N/g VSS*hr).



ΣΧΗΜΑ 3.1: Ενδεικτικό διάγραμμα απεικόνισης συγκέντρωσης νιτρωδών και αμμωνίας, για την εκτίμηση ρυθμού νιτρωδοποίησης AUR σε ανάμεικτο υγρό κατά τη διάρκεια του αερόβιου κύκλου σε πείραμα batch.

3.5.2. Υπολογισμός ταχύτητας απονιτρωδοποιήσης NUR.

Κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής προσομοίωσης των συστημάτων επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης, πραγματοποιήθηκε σε διάφορες χρονικές περιόδους ο προσδιορισμός του ρυθμού απονιτρωδοποίησης NUR, μέσω της διενέργειας πειραμάτων batch.

Στόχος των εν λόγω πειραμάτων batch, ήταν η μελέτη της δραστηριότητας των ετεροτροφικών βακτηρίων, τα οποία υπό ανοξικές συνθήκες και παρουσία ηλεκτρολύτη μετατρέπουν το νιτρώδες άζωτο $(NO_2^- - N)$ σε αέριο άζωτο (N_2) .

Οι εκάστοτε λειτουργικές συνθήκες των αντιδραστήρων ήταν αυτές που καθόριζαν τη έναρξη και λήξη των πειραμάτων, αλλά η δομή που ακολουθήθηκε παρέμεινε σταθερή. Συγκεκριμένα, ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του NUR μέθοδος που περιελάμβανε πειράματα διακοπτόμενης ροής (batch), σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία και είχε για κάθε αντιδραστήρα ως εξής:

Μετά τη λήξη του εκάστοτε αερόβιου κύκλου λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, αυτόματα διακοπτόταν η παροχή οξυγόνου.

Σε εκείνο το σημείο, η καινούρια ποσότητα των στραγγιδίων πάχυνσης που προστίθετο, αναμειγνυόταν με το μη αφαιρεθέν υγρό του αντιδραστήρα. Από εκείνη τη στιγμή και ανά μία ώρα, μέχρι και τη λήξη του ανοξικού κύκλου λειτουργίας λαμβάνονταν δείγματα 30 mL. Τα δείγματα αυτά, στα οποία επί τόπου μετρούνταν το pH, η θερμοκρασία T και η συγκέντρωση διαλυτού οξυγόνου DO, στη συνέχεια φυγοκεντρούνταν και διηθούνταν μέσω μεμβρανών (0,45 μm). Στα διηθημένα δείγματα γινόταν μέτρηση, τόσο του διαλυτού COD,dis, όσο και του νιτρώδους αζώτου. Η κλίση της συγκέντρωσης των νιτρωδών ήταν η παράμετρος που οδηγούσε στον υπολογισμό του ρυθμού απονιτρωδοποίησης.

Επιπρόσθετα, στην αρχή του ανοξικού κύκλου πραγματοποιούνταν μέτρηση των ολικών αιωρούμενων MLSS και πτητικών MLVSS στερεών του ανάμεικτου υγρού του SBR, έτσι ώστε η ταχύτητα απονιτρωδοποίησης να αναχθεί σε ανά γραμμάριο g πτητικών στερεών (mg NO₂-N/g VSS*hr).



ΣΧΗΜΑ 3.2: Ενδεικτικό διάγραμμα απεικόνισης συγκέντρωσης νιτρωδών, για την εκτίμηση ρυθμού απονιτρωδοποίησης NUR σε ανάμεικτο υγρό κατά τη διάρκεια του ανοξικού κύκλου σε πείραμα batch.

3.5.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ **FA** ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ BATCH.

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση των (Aslan *et al.*, 2009), ως εξής:

FA (mg L⁻¹) =
$$17*(NH_4 - N*10^{PH})/(14*e^{6344/(273+T)}+10^{PH})$$

3.5.4. Ynonofismos syrkentposhs earygepoy nitpodoys ofeos FNA h HNO_2 kata th

ΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΒΑΤCΗ.

•

Η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση των (Aslan *et al.*, 2009), ως εξής:

$$HNO_2 (mg L^{-1}) = 47 \times \Sigma HNO_2 (mg L^{-1})/(14 \times exp - ((2300/273) - T) \times 10^{PH})$$

4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1. ΕιΣΑΓΩΓΗ

•

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα δύο αντιδραστήρων τύπου SBR, ενός λειτουργούντος σε θερμοκρασία 30 °C και ενός σε θερμοκρασία 15 °C, στην απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου από στραγγίδια, που προέρχονται από τη γραμμή ιλύος. Χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, εναλλακτικής μεθόδου της συμβατικής νιτροποίησης – απονιτροποίησης.

Στραγγίδια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας από την της χρησιμοποιήθηκαν για την εργαστηριακή προσομοίωση των αντιδραστήρων τύπου SBR, ικανών να απομακρύνουν το αμμωνιακό φορτίο των στραγγιδίων, μέσω της εφαρμογής μερικής νιτροποίησης - απονιτροποίησης. Σκοπός της πειραματικής εργασίας ήταν η εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας των συστημάτων στις θεωρητικά επικρατούσες τιμές της θερμοκρασίας για το χειμώνα (15 °C) και το καλοκαίρι (30 °C), η διαπίστωση των δυσκολιών, η κατανόηση των βιοχημικών διεργασιών, που επιτελούνται και η επιλογή, μέσω διαφόρων δοκιμών, των κατάλληλων λειτουργικών παραμέτρων, που θα επιφέρουν τη μέγιστη απόδοσή τους. Κύριες τέτοιες παράμετροι αποτελούν η φόρτιση αζώτου, το pH, η θερμοκρασία και ο κύκλος λειτουργίας των αντιδραστήρων.

Η εργαστηριακή προσομοίωση των συστημάτων τύπου SBR διήρκησε περίπου 3 μήνες, συγκεκριμένα από τις 2/4/2016, μέχρι και τις 8/7/2016. Όλο το παραπάνω διάστημα, τα συστήματα τροφοδοτούνταν, τόσο με στραγγίδια αφυδατωμένης ιλύος, όσο και με στραγγίδια παχυμένης ιλύος, με στόχο την επίτευξη σταθερών ρυθμών νιτρωδοποίησης, αλλά και ικανοποιητικών ρυθμών απονιτρωδοποίσης. Τα μεν πρώτα, εισέρχονταν στα συστήματα κατά την έναρξη του αερόβιου κύκλου, ώστε, μέσω των διαδικασιών της νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, να απομακρυνθεί το αζωτούχο φορτίο, τα δε κατά την έναρξη του ανοξικού κύκλου, ώστε να επιτευχθεί αύξηση του διαθέσιμου οργανικού άνθρακα, παράμετρος απαραίτητη για τη διεργασία της απονιτρωδοποίησης. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων αμμωνιακού φορτίου NH₄-N, in (A) (mg L⁻¹), των στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος, αλλά και αυτών των στραγγιδίων παχυμένης ιλύος NH₄-N, in (Π) (mg

L⁻¹), γίνονταν τη στιγμή που αυτά κατέφθαναν στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και οι τιμές τους θεωρούνταν σταθερές, μέχρι το επόμενο δείγμα στραγγιδίων να καταφθάσει στο εργαστήριο. Περίοδος αναμονής, μέχρι να προσέλθει το καινούριο δείγμα, ήταν ακριβώς μία εβδομάδα. Τα δείγματα διατηρούνταν στο ψυγείο και θερμαίνονταν σε ειδική συσκευή, προτού εισέλθουν στο σύστημα, μέχρι να φθάσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας του κάθε συστήματος.

•

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα της τρίμηνης παρακολούθησης και λειτουργίας των παραπάνω συστημάτων, καθώς και η συσχέτιση των διαφόρων παραμέτρων, που προσδιορίστηκαν, κατά τη διάρκεια της παρακολούθησης. Αυτή γίνεται μέσω της παράθεσης διαγραμμάτων, κυρίως, ώστε να γίνεται ευκολότερη η κατανόηση της.

4.2. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΗΜΕΡΗΣΙΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (30°C)

Η λειτουργία του θερμού αντιδραστήρα ξεκίνησε στις 2/4/2016, με τις πρώτες ημέρες να αναλώνονται στην προσπάθεια σταδιακής αύξησης και σταθεροποίησης της θερμοκρασίας του στους 30 °C, συγκεκριμένα γίνονταν μετρήσεις θερμοκρασίας, pH και ολικών και οργανικών αιωρούμενων στερεών του ανάμεικτου και αφαιρούμενου υπερκείμενου υγρού. Εξίσου κομβική, ήταν η προσπάθεια αύξησης της συγκεντρωμένης βιομάζας. Η στενή παρακολούθηση και επεξεργασία, ωστόσο, ξεκίνησε στις 13/4/2016, όταν επιτεύχθηκε η σταθεροποίηση των παραπάνω παραμέτρων.

Ο ωφέλιμος όγκος του αντιδραστήρα είχε την τιμή των 4,3 L, ενώ η ημερήσια παροχή των στραγγιδίων αφυδάτωσης και πάχυνσης, είχε την τιμή των 2 L*d⁻¹, με μεγαλύτερο ποσοστό να κατέχουν αυτά της αφυδάτωσης. Οι παραπάνω τιμές διατηρήθηκαν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας του αντιδραστήρα. Ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT) καθορίστηκε εξ' αρχής στις 12 d, ενώ ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) ήταν ίσος με 2,15 d.

Επιλέχθηκε, αρχικά, κύκλος λειτουργίας αποτελούμενος από 11 ώρες αερόβιας φάσης, 9 ώρες ανοξικής φάσης, 3,5 ώρες εκ νέου αερόβιας φάσης και 0,5 ώρες καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας ιλύος και διαυγασμένου υπερκειμένου υγρού και τροφοδοσίας. Οι μετρήσεις του pH κυμαίνονταν από 6,2 μέχρι και 8.6, με τις μικρότερες τιμές από 7 (όξινες) να κυριαρχούν, γι΄ αυτό και απαιτήθηκε επανειλημμένως η προσθήκη, περίπου 8 γραμμαρίων

όξινου ανθρακικού καλίου (KHCO₃) αραιωμένο με απιονισμένο νερό, στην έναρξη της αερόβιας φάσης. Το παραπάνω διάλυμα προστίθετο, προκειμένου να αυξηθεί η τιμή του pH. Επιλέχθηκε, αρχικά, η φόρτιση αζώτου σε 0,33 και 0,35 kgN*m⁻³*d⁻¹, δηλαδή 1,2 L στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος και 0,8 L στραγγιδίων παχυμένης ιλύος, εξαρτώμενες, όπως είναι φυσικό, από τις εποχιακές τιμές των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου των εν λόγω στραγγιδίων. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων της αμμωνίας NH₄-N,out (mg L⁻¹) και των νιτρωδών NO₂-N, out (mg L⁻¹) του αφαιρούμενου διαυγασμένου υπερκείμενου υγρού κυμαίνονταν από 14 μέχρι και 598 (mg L⁻¹) και από 41 μέχρι 160 (mg L⁻¹), αντίστοιχα.

•

Μετά το πέρας των πρώτων 40 ημερών, αποφασίστηκε η μείωση κατά μίας ώρας της αερόβιας φάσης και κατά συνέπεια η αύξηση της ανοξικής, ώστε ο κύκλος λειτουργίας να μεταβληθεί σε 10 ώρες αερόβιας λειτουργίας, 10 ώρες ανοξικής λειτουργίας, 3,5 ώρες εκ νέου αερόβιας λειτουργίας, 0,5 ώρες καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας ιλύος και υπερκειμένου διαυγασμένου υγρού και τροφοδοσίας. Σκοπός της αλλαγής ήταν η υποβοήθηση της διαδικασίας απονιτρωδοποίησης, λόγω των υπολογιζόμενων χαμηλών ρυθμών της. Συγκεκριμένα, η χρονική διάρκεια μεταξύ 22/5/2016 και 8/7/16 θεωρήθηκε ως η περίοδος σταθερής λειτουργίας του εν λόγω συστήματος, κατά τη διάρκεια της οποίας διενεργήθηκαν τα 3 batch tests. Το διάστημα αυτό οι τιμές του pH σταθεροποιήθηκαν γύρω από την τιμή 8.4, χωρίς πλέον την απαίτηση για προσθήκη όξινου ανθρακικού καλίου (KHCO3). Η φόρτιση αζώτου αυξανόταν σταδιακά από 0,35 μέχρι και 0,48, ενώ για 33 ημέρες, μέχρι και τη λήξη της παρακολούθησης, συγκεκριμένα από 6/6/2016 μέχρι και 8/7/2016, σταθεροποιήθηκε στα 0,40 kgN*m⁻³*d⁻¹. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου NH₄-N,out (mg L⁻¹) και των νιτρωδών NO₂-N, out (mg L⁻¹) του αφαιρούμενου διαυγασμένου υπερκείμενου υγρού κυμαίνονταν από 30 μέχρι και 400 (mg L^{-1}) και από 60 μέχρι 440 (mg L^{-1}), αντίστοιχα. Οι ρυθμοί νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης είχαν την τιμή 7,49 \pm 1,79 και 7,16 \pm 2,68 mg N/gr VSS *hr, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία Τ όλο το παραπάνω διάστημα διατηρούνταν σταθερή, γύρω από την τιμή των 30 °C.

Τα εισερχόμενα στραγγίδια αφυδατωμένης και παχυμένης ιλύος δεν παρουσίαζαν σημαντικές μεταβολές σε ό,τι αφορά στις συγκεντρώσεις σε όρους αμμωνιακού αζώτου NH₄-N,in (mg L⁻¹), αλλά και ολικού και διαλυτού COD. Αύξηση στις τιμές τους παρουσιάσθηκε, κυρίως, τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο.

Αναλυτικός πίνακας με τις παραπάνω, αλλά και με περισσότερες παραμέτρους, για το χρονικό διάστημα, όπου η λειτουργία του αντιδραστήρα σταθεροποιήθηκε, παρατίθεται στη συνέχεια:

v

Πίνακας 1: Σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρα τύπου SBR, λειτουργούντος στους 30 °C (Θερμός), κατά την περίοδο σταθερής λειτουργίας από 22/5/2016 μέχρι 8/7/2016.

Παράμετρος	Εύρος Τιμών	Μέση Τιμή
Ωφέλιμος Όγκος V (L)	4,3	4,3
Χρόνος Παραμονής Μικρ/ών SRT (d)	12	12
Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής HRT (d)	2,15	2,15
Παροχή Εισόδου Q (L * d ⁻¹)	2	2
Θερμοκρασία Τ (°C)	27,5 - 31,0	29,8 ± 0,97
Ζήτηση οξυγόνου DO (mg L ⁻¹)	3,12 - 5,84	5,23 ± 1,03
pΗ Υπερκείμενου Υγρού Εξόδου pH,out	6,11 - 11,40	7,93 ± 1,14
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Ανάμεικτου Υγρού MLSS (mg L ⁻¹)	1450 - 5100	3496 ± 934
Αιωρούμενα Οργανικά Στερεά Ανάμεικτου Υγρού MLVSS (mg L ⁻¹)	1010 - 3840	2781 ± 737
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Εξόδου TSS,out (mg L ⁻¹)	135 - 620	383 ± 125
Οργανικά Αιωρούμενα Στερεά Εξόδου VSS,out (mg L⁻¹)	92 - 532	333 ± 109
Ολικό Οργανικό Φορτίο Εισόδου COD,tot,in (mg L ⁻¹)	1105 - 3918	2744 ± 750
Διαλυτό Οργανικό Φορτίο Εισόδου COD,dis,in (mg L ⁻¹)	853 - 2496	1709 ± 478
Ολικό Οργανικό Φορτίο Εξόδου COD,tot,out (mg L ⁻¹)	496 - 1642	1093 ± 347
Διαλυτό Οργανικό Φορτίο Εξόδου COD,dis,out (mg L ⁻¹)	370 - 1379	725 ± 305
Φόρτιση Οργανικού άνθρακα OLR (kg COD m ⁻³ d ⁻¹)	0,51 - 1,82	1,28 ± 0,35
Φόρτιση αζώτου NLR (kg N m ⁻³ d ⁻¹)	0,38 - 0,48	0,41 ± 0,03
Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου Στραγγιδίων Αφυδάτωσης NH4-N,in (A) (mg L ⁻¹)	1136 - 1674	1405 ± 182
Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου Στραγγιδίων Πάχυνσης NH4-N, in (Π) (mg L ⁻¹)	65 - 296	112 ± 69
Συνολικό Φορτίο αζώτου Εισόδου TN,in (mg L ⁻¹)	708 - 1022	840 ± 71
Ρυθμός Νιτρωδοποίησης AUR (mg N/gr VSS hr)	4,88 - 10,29	7,49 ± 1,79
Ρυθμός Απονιτρωδοποίησης NUR (mg N/gr VSS hr)	3,72 - 13,09	7,16 ± 2,68
Ποσοστό Απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου ΝΗ4-N,removal (%)	35 - 98	72 ± 20
Ποσοστό Απομάκρυνσης αζώτου ΤΝ,removal (%)	2 - 98	57

Είναι εμφανές από τον Πίνακα 1, ότι ο ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR ήταν μεγαλύτερος από το ρυθμό απονιτρωδοποίησης NUR, κατά την περίοδο σταθερής λειτουργίας του

συστήματος. Το διάστημα πριν την περίοδο σταθερής λειτουργίας, οι ρυθμοί αυτοί παρουσίαζαν σημαντικές διακυμάνσεις, καθ΄όλη τη διάρκεια σταδιακής αύξησης της φόρτισης αζώτου NLR. Παρουσίασαν απότομη αύξηση, τη στιγμή που η φόρτιση αζώτου αυξήθηκε από τα 0,35 kgN*m⁻³*d⁻¹ σε 0,45 kgN*m⁻³*d⁻¹, διάστημα το οποίο μεγιστοποιήθηκε και το ποσοστό απομάκρυνσης της αμμωνίας. Ωστόσο, σταθεροποιήθηκαν γύρω από την τιμή των 7 mg N/gr VSS *hr , όταν διατηρήθηκε σταθερή η φόρτιση στα 0,40 kgN*m⁻³*d⁻¹.

Ξεκινώντας την παράθεση των μετρήσεων, συγκεντρωμένες σε σχήματα, παρατίθεται, αρχικά, το Σχήμα 4.2.1., που απεικονίζει τη χρονική διακύμανση του pH και της θερμοκρασίας T του αφαιρούμενου διαυγασμένου υπερκείμενου υγρού, μετά την καθίζηση του ανάμεικτου υγρού. Η μαύρη διαχωριστική γραμμή, θα σηματοδοτεί από το σημείο αυτό και στο εξής, την έναρξη της περιόδου σταθεροποίησης του συστήματος.





Το παραπάνω σχήμα επιβεβαιώνει όσα αναφέρθηκαν στην εισαγωγή του κεφαλαίου 4, δηλαδή την προσπάθεια σταθεροποίησης της θερμοκρασίας σε τιμές κοντά στους 30 °C, τις πρώτες 40 ημέρες λειτουργίας. Οι αντίστοιχες τιμές του pH, εμφανίζονταν ιδιαίτερα υψηλές τις πρώτες 10 ημέρες, δείγμα της αδυναμίας του συστήματος να νιτρωδοποιήσει. Κατόπιν, το σύστημα διήλθε μία περίοδο συνεχών πτώσεων των τιμών αυτών, δείγμα της εκκίνησης της επιθυμητής διαδικασίας της νιτρωδοποίησης, αφού καταναλωνόταν μεγάλο μέρος της αλκαλικότητας του συστήματος. Το πρόβλημα αυτό λυνόταν προσωρινά με τη συνεχή προσθήκη όξινου ανθρακικού καλίου (KHCO₃), με δοσολογία, περίπου 2g KHCO₃/L ανάμεικτου υγρού. Η παρέμβαση αυτή σταμάτησε να είναι αναγκαία, λίγο μετά την έναρξη της σταθεροποιημένης περιόδου. Φαίνεται πως η σταθερή προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα, σε συνδυασμό με την παραπάνω παρέμβαση, επανέφεραν τα επίπεδα αλκαλικότητας στο σύστημα και βελτίωσαν τη διαδικασία της απονιτρωδοποίησης. Το διάστημα εκείνο η θερμοκρασία είχε σταθερά τιμές μεταξύ 30.0 – 30,2 °C και το pH τιμές μεταξύ 8 – 8,5.

Το Σχήμα 4.2.2. παρουσιάζει τη διακύμανση της συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών αζώτου, σε συνδυασμό με τη φόρτιση αζώτου. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται η τιμή NH₄-N,in, που αποτελεί τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στα εισερχόμενα στραγγίδια αφυδάτωσης και πάχυνσης, την τιμή NH₄-N,out, που αποτελεί τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο εξερχόμενο υπερκείμενο υγρό, μετά την καθίζηση, την τιμή NO₂-N,out, δηλαδή την τιμή της συγκέντρωσης των νιτρωδών στο εξερχόμενο διαυγασμένο υπερκείμενο υγρό, μετά την καθίζηση και τέλος την τιμή NLR, δηλαδή τη φόρτιση αζώτου.





Όπως απεικονίζεται στο παραπάνω γράφημα, τις πρώτες 40 ημέρες της στενής παρακολούθησης και λειτουργίας παρατηρήθηκε μεν μία μείωση στη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου του αφαιρούμενου διαυγασμένου υπερκείμενου υγρού, αλλά μία

συγκέντρωση νιτρωδών στο αφαιρούμενο διαυγασμένο υπερκείμενο υγρό, που εμφάνιζε και σταθερές τιμές, αλλά και αυξομειώσεις. Η κατανάλωση αλκαλικότητας στο σύστημα ήταν πολύ μεγάλη εκείνη την περίοδο και οι τιμές του pH ταλαντεύονταν γύρω από την τιμή 6,5. Μετά το πέρας των 40 ημερών, δηλαδή στην έναρξη της θεωρούμενης σταθεροποιημένης περιόδου, γίνεται εμφανής η διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης αμμωνίας εισόδου και εξόδου. Στην αρχική φόρτιση αζώτου 0,38 kgN*m⁻³*d⁻¹, οι τιμές της συγκέντρωσης της αμμωνίας εξόδου ήταν μικρότερες από 100 mg L⁻¹ και οι αντίστοιχες των νιτρωδών, σταθερά υψηλές. Όταν η φόρτιση αυξήθηκε απότομα στα 0,45 και 0,48 kgN*m⁻³*d⁻¹, εμφανίστηκε μία απότομη αύξηση του αμμωνιακού αζώτου με ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης των νιτρωδών στην έξοδο του συστήματος. Τέλος, όταν η φόρτιση σταθεροποιήθηκε στα 0,40 kgN*m^{-3*}d⁻¹, οι τιμές των παραπάνω συγκεντρώσεων παρουσίασαν σταθερά διαστήματα.

Το Σχήμα 4.2.3. παρουσιάζει τη διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο, COD,tot,in και την έξοδο, COD,tot,out του αντιδραστήρα τύπου SBR, σε συσχέτιση με την εκάστοτε οργανική φόρτιση OLR.





Την πλειονότητα των ημερών λειτουργίας, ο θερμός αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με 1,2 L στραγγιδίων αφυδάτωσης και 0,8 L πάχυνσης, δηλαδή είχε σταθερή δοσολογία εισόδου. Η μεταβαλλόμενη οργανική φόρτιση, καθώς και μεταβαλλόμενη συγκέντρωση ολικού COD,tot,in, οφείλονταν στα διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά των εισερχόμενων δειγμάτων. Πιθανός λόγος διαφοροποίησης αυτών των χαρακτηριστικών, αποτελούσε η διαφορετική συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών. Η συνολική συγκέντρωση ολικού COD,tot,out, φαίνεται να διατηρούσε ένα σταθερό εύρος τιμών, στο διάστημα 500 – 1500 mg L⁻¹.

Το Σχήμα 4.2.4. παρουσιάζει τη διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο, COD,tot,in και την έξοδο, COD,tot,out του αντιδραστήρα τύπου SBR, σε συσχέτιση με την εκάστοτε ποσοστιαία απομάκρυνση, COD,tot,removal.





Τις πρώτες 30 ημέρες λειτουργίας, όπως γίνεται αντιληπτό από το παραπάνω σχήμα, ο θερμός αντιδραστήρας εμφάνισε πολύ υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του εισερχόμενου ολικού COD, με σταθερά ανοδική οργανική φόρτιση και με σταθερή φόρτιση αζώτου, ίση με 0,33 kgN*m⁻³*d⁻¹. Σε συνδυασμό με τις συνεχείς πτώσεις των τιμών του pH, αυτό σήμαινε πως, ενδεχομένως, η ποσότητα της προσθήκης εξωτερικής πηγής άνθρακα να μην επαρκούσε, προκειμένου να επιτευχθεί η διαδικασία της απονιτρωδοποίησης. Την περίοδο των επόμενων 5 ημερών παρουσιάστηκε μία πτώση του ποσοστού απομάκρυνσης περίπου στο μισό, οφειλόμενη, πιθανώς, στην περιορισμένη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από το σύστημα όσο και στης στις ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις του ολικού COD των εισερχόμενων στραγγιδίων. Συνεχίζοντας, στο Σχήμα 4.2.5. παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στον αντιδραστήρα, MLSS,warm και MLVSS,warm, αντίστοιχα, καθώς και το ποσοστό MLVSS,warm / MLSS,warm.



ΣΧΗΜΑ 4.2.5.: Χρονική διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανάμεικτου υγρού, θερμού.

Όπως είναι εμφανές, τα MLVSS, warm κατά τους 3 μήνες λειτουργίας του συστήματος παρουσίασαν μικρή αύξηση, με τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των MLSS, warm να είναι μεγαλύτερη, λόγω συσσώρευσης αδρανών στερεών. Τις πρώτες ημέρες λειτουργίας εμφανίζονται οι μικρότερες τιμές τους, μιας και δεν είχε ακόμα ολοκληρωθεί η σταδιακή προσθήκη της βιομάζας στο σύστημα. Υπήρξαν περίοδοι που τα πρώτα παρουσίασαν αιχμές, αλλά γινόταν προσπάθεια να διατηρηθεί η συγκέντρωση τους κοντά στα 4000 mg L⁻¹. Σε κάθε περίπτωση, τα πτητικά στερεά MLVSS, warm αποτελούσαν το 70 – 90 % των ολικών στερεών του ανάμεικτου υγρού, γεγονός που υποδεικνύει την καλή ποιότητα της βιομάζας του συστήματος.

Ακόμη, στο Σχήμα 4.2.6. παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στο αφαιρούμενο διαυγασμένο υπερκείμενο υγρό, TSS,warm,out και VSS,warm,out αντίστοιχα, καθώς και το ποσοστό VSS,warm,out / TSS,warm,out.



ΣΧΗΜΑ 4.2.6.: Χρονική διακύμανση ολικών κ πτητικών αιωρούμενων στερεών αφαιρούμενου υγρού, Θερμού

Στο σχήμα που προηγήθηκε, γίνεται εμφανής η μικρή συγκέντρωση στερεών κατά τη μη σταθερή περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ αυτές αυξήθηκαν μετά τη σταθεροποίηση του συστήματος.

Στο Σχήμα 4.2.7. απεικονίζεται ο ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR, καθώς και ο αντίστοιχος ρυθμός απονιτρωδοποίησης NUR, συσχετιζόμενοι με τη φόρτιση αζώτου NLR.





Οι παραπάνω ρυθμοί ή ταχύτητες υπολογίστηκαν συναρτήσει των συγκεντρώσεων των νιτρωδών στην είσοδο και έξοδο του συστήματος, κατά τη διάρκεια των αντίστοιχων αερόβιων και ανοξικών κύκλων. Είναι εμφανές ότι τις πρώτες 40 ημέρες της λειτουργίας του συστήματος, αυτό αδυνατούσε να αποκτήσει σταθερούς ρυθμούς νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, για λόγους που παρατέθηκαν προηγουμένως. Μετά το πέρας αυτής της περιόδου, ανεξάρτητα από τη φόρτιση αζώτου, υπολογίστηκαν σταθερές τιμές ρυθμών. Όπως δείχνει και ο Πίνακας 4.1, οι μέσες τιμές των δύο ρυθμών είναι παραπλήσιες, με ελάχιστα μεγαλύτερη αυτή του ρυθμού νιτρωδοποίησης.

Στο Σχήμα 4.2.8. διαγράφεται η πορεία του κλάσματος οργανικής φόρτισης OLR / φόρτισης αζώτου NLR, συναρτήσει της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης NUR.



ΣΧΗΜΑ 4.2.8.: Συσχέτιση του κλάσματος οργανικής φόρτισης/φόρτισης αζώτου και της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης, θερμού.

Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει ότι τις πρώτες 40 ημέρες η τιμή του κλάσματος είχε τις μεγαλύτερες τιμές που εμφανίστηκαν, χωρίς ωστόσο αυτό να οδηγήσει σε σημαντικούς ρυθμούς απονιτρωδοποίησης. Στη συνέχεια, παρά τη μείωση του λόγου OLR/NLR και κατ' επέκταση του διαθέσιμου οργανικού φορτίου, η ταχύτητα απονιτρωδοποίησης αυξήθηκε σημαντικά, υποδεικνύοντας τη σταθερή λειτουργία του συστήματος τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο.

Στο Σχήμα 4.2.9. παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ ημερησίων ταχυτήτων απονιτρωδοποίησης και διαθέσιμου διαλυτού COD, COD,dis,in.





Όπως είναι εμφανές, στην έναρξη της λειτουργίας του συστήματος, η απουσία του διαθέσιμου οργανικού φορτίου ήταν καταλυτική στην αδυναμία εκκίνησης απονιτρωδοποίησης. Αυτό το γεγονός άλλαξε τις επόμενες ημέρες, με τις δύο τιμές να έχουν αυξητικές τάσεις.

Στο Σχήμα 4.2.10. απεικονίζεται η χρονική διακύμανση της απαίτησης COD ανά γραμμάριο NO₂-N που απομακρύνεται κατά τη διεργασία της απονιτρωδοποίησης.



ΣΧΗΜΑ 4.2.10.: Χρονική διακύμανση της απαίτησης COD ανά γραμμάριο NO₂-N,out που απομακρύνεται κατά τη διεργασία της απονιτρωδοποίησης, θερμού.

Στο παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι δεν υπήρχε καμία απαίτηση COD, την περίοδο που το σύστημα αδυνατούσε να απονιτρωδοποιήσει. Μετά το πέρας των 40 ημερών, η απαίτηση αυτή μεταβαλλόταν, ανάμεσα στις τιμές 5,00 – 10,00 g COD/ g NO₂-N.

Επίσης, στο Σχήμα 4.2.11., παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ποσοστού αυτότροφων μικροοργανισμών στο σύστημα, ΑΟΒ%.





Το ποσοστό της αυτοτροφικής βιομάζας του συστήματος προσδιορίστηκε μέσω της ποσοτικοποίησης των αυτότροφων μικροοργανισμών, σε σχέση με τα MLVSS,warm. Φαίνονται να διατηρούν μία σταθερή τιμή, μόνο κατά την περίοδο της σταθεροποιημένης λειτουργίας.

Τέλος, στο Σχήμα 4.2.12. απεικονίζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας, FA (mg L⁻¹), καθώς και αυτή του ελεύθερου νιτρώδους οξέος FNA ή HNO₂ (mg L⁻¹). Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, πρόκειται για δύο παράγοντες, που επιδρούν καθοριστικά στη διαδικασία της νιτρωδοποίησης.





Απ' ό,τι φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, κατά τη σταθεροποιημένη λειτουργία του αντιδραστήρα, οι τιμές της ελεύθερης αμμωνίας, παρά τις κάποιες αυξομειώσεις, διατηρήθηκαν εντός του εύρους 10 – 150 mg L⁻¹, ενώ αυτές του ελεύθερου νιτρώδους οξέος, στην πλειονότητα τους, ήταν μικρότερες από 0,02 mg L⁻¹.

4.3. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΒΑΤCΗ ΘΕΡΜΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (30°C)

Κατά τη διάρκεια της σταθεροποιημένης λειτουργίας του θερμού συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων, δηλαδή την περίοδο 22/5/2016 – 8/7/2016, πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα batch. Σκοπός τους ήταν ο προσδιορισμός, τόσο της ταχύτητας νιτρωδοποίησης κατά τον αερόβιο κύκλο λειτουργίας, όσο και της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης κατά τον ανοξικό κύκλο λειτουργίας.

4.3.1. ΑποτελεΣΜΑΤΑ 1ΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΒΑΤCH 31/5/2016

Το πρώτο πείραμα batch πραγματοποιήθηκε στις 31/5/2016. Την εβδομάδα που είχε προηγηθεί, η φόρτιση αζώτου καθορίστηκε σε 0,38 kgN*m⁻³*d⁻¹, ενώ την ημέρα του πειράματος, η φόρτιση άλλαξε σε 0,45 kgN*m⁻³*d⁻¹. Παρακάτω, παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τους υπολογισμένους ρυθμούς νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, τις εκτιμώμενες μέσες τιμές τους, καθώς και την συγκέντρωση σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox.,

καθώς και σε αμμωνία NH₄-N,out στα ωριαία αφαιρούμενα δείγματα υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού.

•



ΣχΗΜΑ 4.3.111.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνιακό άζωτο NH₄-N,out, θερμού.



ΣΧΗΜΑ 4.3.1.2.: Ωριαία διακύμανση του ρυθμού απονιτρωδοποίησης κατά τον ανοξικό κύκλο, με βάση τη συγκέντρωση των νιτρωδών, θερμού.

4.3.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 2ΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΒΑΤCH 7/6/2016

Το δεύτερο πείραμα batch πραγματοποιήθηκε στις 7/6/2016. Την εβδομάδα που είχε προηγηθεί, η φόρτιση αζώτου καθορίστηκε σε 0,48 kgN*m⁻³*d⁻¹, ενώ την ημέρα του πειράματος, η φόρτιση παρέμεινε σε 0,48 kgN*m⁻³*d⁻¹. Παρακάτω, παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τους υπολογισμένους ρυθμούς νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, τις εκτιμώμενες μέσες τιμές τους, καθώς και την συγκέντρωση σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνία NH₄-N,out στα ωριαία αφαιρούμενα δείγματα υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού.



ΣχΗΜΑ 4.3.2.1.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνιακό άζωτο NH₄-N,out, θερμού.





4.3.3. **Α**ΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ **3**ΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ BATCH **15/6/2016**

Το τρίτο πείραμα batch πραγματοποιήθηκε στις 15/6/2016. Την εβδομάδα που είχε προηγηθεί, η φόρτιση αζώτου καθορίστηκε σε 0,40 kgN*m⁻³*d⁻¹, ενώ την ημέρα του πειράματος, η φόρτιση παρέμεινε σε 0,40 kgN*m⁻³*d⁻¹. Παρακάτω, παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τους υπολογισμένους ρυθμούς νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, τις εκτιμώμενες μέσες τιμές τους, καθώς και την συγκέντρωση σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνία NH₄-N,out στα ωριαία αφαιρούμενα δείγματα υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού.



ΣχΗΜΑ 4.3.3.1.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνιακό άζωτο NH₄-N,out, θερμού.



ΣΧΗΜΑ 4.3.3.2.: Ωριαία διακύμανση του ρυθμού απονιτρωδοποίησης κατά τον ανοξικό κύκλο, με βάση τη συγκέντρωση των νιτρωδών θερμού.

4.3.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων βάτch θερμού αντιδράστηρα

Batch Test	1	2	3	Average
AUR (mg NH₄-N/g VSS hr)	7,32	6,88	10,70	8,30 ± 2,10
AUR (mg NO ₂ -N/g VSS hr)	7,98	6,23	6,70	6,97 ± 0,91
NUR (mg NO ₂ -N/g VSS hr)	4,37	6,88	9,73	6,99 ± 2,68
ΔCOD/ΔN	5,27	1,10	1,77	2,71 ± 2,24

Πίνακας 2: Αποτελέσματα πειραμάτων batch θερμού αντιδραστήρα

•



ΣΧΗΜΑ 4.3.4.1.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας στα 3 batch tests του Θερμού αντιδραστήρα.





Στον παραπάνω πίνακα παρατίθενται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των ρυθμών νιτρωδοποίησης, απονιτρωδοποίησης, αλλά και της απαίτησης COD, ανά γραμμάριο g απομάκρυνσης νιτρωδών, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απονιτρωδοποίησης. Γίνεται εμφανές, πως ο ρυθμός νιτρωδοποίησης, βάσει της συγκέντρωσης νιτρωδών του πρώτου batch test, είναι σημαντικά μεγαλύτερος από αυτούς των δύο επόμενων. Πιθανολογείται πως η μικρότερη εβδομαδιαία φόρτιση των 0,38 kgN*m⁻³*d⁻¹ που προηγήθηκε της φόρτισης της ημέρας του πρώτου batch test (0,45 kgN*m⁻³*d⁻¹) διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στο γεγονός αυτό, μιας και δεν επιβάρυνε σημαντικά το σύστημα. Σημαντικό ρόλο, ίσως να διαδραμάτισε και η μικρή συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας του πρώτου batch test, έναντι των υπολοίπων δύο, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Βιβλιογραφικά, πάντως, οι τιμές των συγκεντρώσεων της ελεύθερης αμμωνίας που παρουσιάσθηκαν, κρίνονται αρκετά μεγάλες, και αποτελούν καθοριστικό παράγοντα αναστολής της διεργασίας νιτρωδοποίησης, καθώς, σύμφωνα με τους (Anthonisen et al., 1976), οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας που επιδρούν στους μικροοργανισμούς της κατηγορίας Nitrosomonas κυμαίνονται στο εύρος 10 – 150 mg L⁻¹.

4.4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΗΜΕΡΗΣΙΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (15°C)

•

Η λειτουργία του ψυχρού αντιδραστήρα ξεκίνησε στις 2/4/2016, με τις πρώτες ημέρες να περιορίζονται στην προσπάθεια σταδιακής μείωσης και σταθεροποίησης της θερμοκρασίας του στους 15 °C, συγκεκριμένα γίνονταν μετρήσεις θερμοκρασίας, pH και ολικών και οργανικών αιωρούμενων στερεών του ανάμεικτου και αφαιρούμενου υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού. Εξίσου κομβική, ήταν η προσπάθεια αύξησης της συγκεντρωμένης βιομάζας. Η στενή παρακολούθηση και επεξεργασία, ωστόσο, ξεκίνησε στις 13/4/2016, όταν επιτεύχθηκε η σταθεροποίηση των παραπάνω παραμέτρων.

Οι πρώτες 34 ημέρες της εργαστηριακής προσομοίωσης αναλώθηκαν στη δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών προς νιτρωδοποίηση, γι αυτό και επιλέχθηκε κύκλος λειτουργίας αποτελούμενος από 23 ώρες αερόβια φάση, 0,5 ώρες ανοξική φάση και 0,5 ώρες καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας ιλύος και υπερκειμένου διαυγασμένου υγρού και τροφοδοσίας. Η φόρτιση αζώτου ανερχόταν, αρχικά στην τιμή 0,33 kgN*m⁻³*d⁻¹, ωστόσο, όταν έγινε αντιληπτή η αδυναμία του συστήματος να εκτελέσει τις απαιτούμενες διεργασίες, αμέσως μειώθηκε η φόρτιση στην ελάχιστη δυνατή τιμή των 0,10 kgN*m⁻³*d⁻¹, δηλαδή προστίθεντο 0,3 L στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος, 0,9 L απιονισμένου νερού και 0,8 L στραγγιδίων παχυμένης ιλύος, τιμές φυσικά εξαρτώμενες από τις εποχιακές τιμές των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου των εισερχόμενων στραγγιδίων.

Επίσης, εφόσον ο θερμός αντιδραστήρας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ήταν ήδη σε διαδικασία νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, επιλέχθηκε η προσθήκη στον ψυχρό αντιδραστήρα, της περίσσειας ιλύος του θερμού. Η λογική πίσω από αυτό το εγχείρημα ήταν πως η μίξη των μικροοργανισμών του θερμού αντιδραστήρα, με αυτούς του ψυχρού, θα συνέβαλε στη γρηγορότερη εκκίνηση των διαδικασιών στο δεύτερο.

Ο ωφέλιμος όγκος του αντιδραστήρα είχε την τιμή των 4,3 L, ενώ η ημερήσια παροχή των στραγγιδίων αφυδάτωσης, είχε την τιμή των 2 L*d⁻¹. Ο χρόνος παραμονής των στερεών (Θc ή SRT) καθορίστηκε εξ' αρχής στις 12 d, ενώ ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Θ ή HRT) ήταν ίσος με 2,15 d.

Η θερμοκρασία Τ στο αφαιρούμενο υπερκείμενο διαυγασμένο υγρό του αντιδραστήρα τύπου SBR, διατηρούνταν όσο το δυνατόν σταθερή, μέσω συστήματος ψύξης. Κυμάνθηκε

από 13,5 °C μέχρι 14,5 °C, στην προσπάθεια βαθμιαίας μείωσης και σταθεροποίησης της στους 15 °C. Τέλος, οι τιμές του pH κυμαίνονταν από 8.45 μέχρι 9, γεγονός που όξυνε τον ισχυρισμό πως το σύστημα αδυνατούσε να νιτρωδοποιήσει. Ο εν λόγω ισχυρισμός επιβεβαιωνόταν, μέσω των μετρήσεων των συγκεντρώσεων της αμμωνίας NH₄-N,out (mg L⁻¹) και των νιτρωδών NO₂-N, out (mg L⁻¹) του αφαιρούμενου υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού. Οι μεν πρώτες κυμάνθηκαν από 301 – 729 (mg L⁻¹), με τις μικρότερες τιμές να εμφανίζονται στις τελευταίες μετρήσεις του παραπάνω διαστήματος, οι δε δεύτερες κυμάνθηκαν από 0.0 – 60,8 (mg L⁻¹), με τις μεγαλύτερες τιμές, επίσης στις τελευταίες μετρήσεις των πρώτων 34 ημερών.

•

Μετά το πέρας των πρώτων 34 ημερών παρακολούθησης και επεξεργασίας, οι μετρήσεις του ψυχρού αντιδραστήρα έδειξαν πως η διαδικασία της νιτρωδοποίησης είχε πλέον ξεκινήσει. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην, καταρχάς, αλλαγή του κύκλου λειτουργίας σε 11 ώρες αερόβια φάση, 9 ώρες ανοξική φάση, 3,5 ώρες εκ νέου αερόβια φάση, 0,5 ώρες καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας ιλύος και υπερκειμένου διαυγασμένου υγρού και τροφοδοσίας. Κατά δεύτερον, αυξήθηκε η φόρτιση αζώτου σε 0,16 kgN*m⁻³*d⁻¹, δηλαδή περίπου 0,7 L στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος, 0,5 L απιονισμένου νερού και 0,8 L στραγγιδίων παχυμένης ιλύος. Συγκεκριμένα, οι ενδείξεις του μετρητή pH κυμαίνονταν πλέον από 8,05 μέχρι και 8.7, με επικρατούσα τιμή κοντά στο 8.2. Επίσης, οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων της αμμωνίας NH₄-N,out (mg L⁻¹) και των νιτρωδών NO₂-N, out (mg L⁻¹) του αφαιρούμενου υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού κυμαίνονταν από 200 μέχρι και 573 (mg L⁻¹) και από 41 μέχρι 160 (mg L⁻¹), αντίστοιχα.

Οι παραπάνω συνθήκες λειτουργίας και φόρτισης παρέμειναν αμετάβλητες για ένα διάστημα 10 ημερών, όταν, προκειμένου να ευνοηθεί η διαδικασία της απονιτρωδοποίησης, μεταβλήθηκε και πάλι ο κύκλος λειτουργίας.

Για το επόμενο διάστημα, μέχρι και το πέρας της εργαστηριακής προσομοίωσης, ο κύκλος λειτουργίας ανήλθε στις 10 ώρες αερόβιας φάσης, 10 ώρες ανοξικής φάσης, 3,5 ώρες εκ νέου αερόβιας φάσης, 0,5 ώρες καθίζηση, αφαίρεση περίσσειας και υπερκειμένου υγρού και τροφοδοσίας. Ακόμη, αυξήθηκε η φόρτιση αζώτου σταδιακά σε 0,20, 0,22, 0,29 και τέλος 0,35 kgN*m⁻³*d⁻¹, δηλαδή περίπου 0,9 L στραγγιδίων αφυδατωμένης ιλύος, 0,3 απονισμένου νερού και 0,8 L στραγγιδίων παχυμένης ιλύος. Οι μετρήσεις των

συγκεντρώσεων της αμμωνίας NH₄-N,out (mg L⁻¹) και των νιτρωδών NO₂-N, out (mg L⁻¹) του αφαιρούμενου υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού κυμαίνονταν από 89 μέχρι και 729 (mg L⁻¹) και από 53 μέχρι 131 (mg L⁻¹). Οι ρυθμοί νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης είχαν την τιμή 5,03 ± 1,33 και 5,67 ± 1,85 mg N/gr VSS*hr, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία T όλο το παραπάνω διάστημα διατηρούνταν σταθερή, γύρω από την τιμή των 15 °C.

v

Τα εισερχόμενα στραγγίδια αφυδατωμένης και παχυμένης ιλύος δεν παρουσίαζαν σημαντικές μεταβολές σε ό,τι αφορά στις συγκεντρώσεις του αζώτου σε όρους αμμωνιακού αζώτου NH₄-N,in (mg L⁻¹), αλλά και ολικού και διαλυτού COD. Αύξηση στις τιμές τους παρουσιάσθηκε, κυρίως, τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο.

Αναλυτικός πίνακας με τις παραπάνω, αλλά και με περισσότερες παραμέτρους, για ολόκληρο το χρονικό διάστημα των μετρήσεων, παρατίθεται στη συνέχεια:

Πίνακας 3: Σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρα τύπου SBR, λειτουργούντος στους 15 °C (Ψυχρός), κατά την περίοδο σταθερής λειτουργίας, από 31/5/2016 έως 30/6/2016.

v

Παράμετρος	Εύρος Τιμών	Μέση Τιμή
Ωφέλιμος Όγκος V (L)	4,3	4,3
Χρόνος Παραμονής Μικρ/ών SRT (d)	12	12
Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής HRT (d)	2,15	2,15
Παροχή Εισόδου Q (L * d ⁻¹)	2	2
Θερμοκρασία Τ (°C)	12,8 - 16,4	15,1 ± 1,1
Ζήτηση οξυγόνου DO (mg L ⁻¹)	3,14 - 5,84	5,73 ± 1,03
pΗ Υπερκείμενου Υγρού Εξόδου pH,out	7,34 - 8,98	8,52 ± 0,33
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Ανάμεικτου Υγρού MLSS (mg L ⁻¹)	3040 - 5460	3986 ± 632
Αιωρούμενα Οργανικά Στερεά Ανάμεικτου Υγρού MLVSS (mg L ⁻¹)	2100 - 3760	2786 ± 405
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Εξόδου TSS,out (mg L⁻¹)	160 - 710	380 ± 114
Οργανικά Αιωρούμενα Στερεά Εξόδου VSS,out (mg L ⁻¹)	130 - 500	317 ± 88
Ολικό Οργανικό Φορτίο Εισόδου COD,tot,in (mg L ⁻¹)	760 - 3918	2177 ± 984
Διαλυτό Οργανικό Φορτίο Εισόδου COD,dis,in (mg L ⁻¹)	461 - 2496	1341 ± 553
Ολικό Οργανικό Φορτίο Εξόδου COD,tot,out (mg L ⁻¹)	622 - 4015	1523 ± 903
Διαλυτό Οργανικό Φορτίο Εξόδου COD,dis,out (mg L ⁻¹)	376 - 1454	920 ± 389
Φόρτιση Οργανικού άνθρακα OLR (kg COD m ⁻³ d ⁻¹)	0,35 - 1,82	1,01 ± 0,46
Φόρτιση αζώτου NLR (kg N m ⁻³ d ⁻¹)	0,10 - 0,35	0,24 ± 0,09
Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου Στραγγιδίων Αφυδάτωσης ΝΗ4-Ν,in (A) (mg L ⁻¹)	1136 - 1674	1405 ± 182
Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου Στραγγιδίων Πάχυνσης NH4-N, in (Π) (mg L ⁻¹)	65 - 296	112 ± 69
Συνολικό Φορτίο αζώτου Εισόδου ΤΝ,in (mg L ⁻¹)	215 - 814	538 ± 187
Ρυθμός Νιτρωδοποίησης AUR (mg N/gr VSS hr)	1,66 - 6,39	5,03 ± 1,33
Ρυθμός Απονιτρωδοποίησης NUR (mg N/gr VSS hr)	2,18 - 8,39	5,67 ± 1,85
Ποσοστό Απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου NH4-N,removal (%)	17 - 72	60 ± 16
Ποσοστό Απομάκρυνσης αζώτου ΤΝ,removal (%)	17 - 70	50 ± 15

Είναι εμφανές από τον Πίνακα 3, ότι ο ρυθμός απονιτρωδοποίησης NUR ήταν μεγαλύτερος από το ρυθμό νιτρωδοποίησης AUR, κατά την περίοδο σταθερής λειτουργίας του συστήματος. Το διάστημα πριν την περίοδο σταθερής λειτουργίας, οι ρυθμοί αυτοί παρουσίαζαν σημαντικές διακυμάνσεις, καθ΄όλη τη διάρκεια σταδιακής αύξησης της φόρτισης αζώτου NLR. Παρουσίασαν ελάχιστες, έως και μηδενικές τιμές τις πρώτες μέρες των μετρήσεων, ωστόσο στη συνέχεια παρουσίαζαν σταθερή αύξηση. Σταθεροποιήθηκαν γύρω από την τιμή των 5 mg N/gr VSS*hr, όταν διατηρήθηκε σταθερή η φόρτιση στα 0,29 kgN*m⁻³*d⁻¹.

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων, που πραγματοποιήθηκαν για την παρακολούθηση του συστήματος, παρουσιάζονται στη συνέχεια του κεφαλαίου. Παρατίθεται, αρχικά, το Σχήμα 4.4.1., που απεικονίζει τη χρονική διακύμανση του pH και της θερμοκρασίας T του αφαιρούμενου υπερκείμενου υγρού, μετά την καθίζηση του ανάμεικτου υγρού. Οι μαύρες διαχωριστικές γραμμές, θα σηματοδοτούν από το σημείο αυτό και στο εξής, την έναρξη και λήξη της περιόδου σταθεροποίησης του συστήματος.



ΣΧΗΜΑ 4.4.1.: Χρονική διακύμανση του pH και της θερμοκρασίας του αφαιρούμενου υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού, ψυχρού.

Το παραπάνω σχήμα επιβεβαιώνει όσα αναφέρθηκαν στην εισαγωγή του κεφαλαίου 4, δηλαδή την προσπάθεια σταθεροποίησης της θερμοκρασίας σε τιμές κοντά στους 15 °C, τις πρώτες 34 ημέρες λειτουργίας. Οι αντίστοιχες τιμές του pH, εμφανίζονταν ιδιαίτερα υψηλές τις πρώτες 30 ημέρες, δείγμα της αδυναμίας του συστήματος να νιτρωδοποιήσει. Κατόπιν, παρεμβάλλεται μία περίοδος, όπου οι τιμές του pH συνεχώς αυξάνονταν και σταθεροποιήθηκαν γύρω από την τιμή 8.4. Το διάστημα εκείνο η θερμοκρασία είχε σταθερά τιμές μεταξύ 14,5 – 15,2 °C.

Το Σχήμα 4.4.2 παρουσιάζει τη διακύμανση της συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών αζώτου, σε συνδυασμό με τη φόρτιση αζώτου. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται η τιμή NH₄-N,in, που αποτελεί τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στα εισερχόμενα στραγγίδια αφυδάτωσης και πάχυνσης, την τιμή NH₄-N,out, που αποτελεί τη συγκέντρωση του
αμμωνιακού αζώτου στο εξερχόμενο υπερκείμενο υγρό, μετά την καθίζηση, την τιμή NO₂-N,out, δηλαδή την τιμή της συγκέντρωσης των νιτρωδών στο εξερχόμενο υπερκείμενο διαυγασμένο υγρό, μετά την καθίζηση και τέλος την τιμή NLR, δηλαδή τη φόρτιση αζώτου.



ΣΧΗΜΑ 4.4.2.: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των διαφόρων όρων αζώτου στην είσοδο και έξοδο του ψυχρού αντιδραστήρα τύπου SBR, σε αντιστοιχία με την εκάστοτε φόρτιση αζώτου, ψυχρού.

Όπως απεικονίζεται στο παραπάνω γράφημα, τις πρώτες 49 ημέρες της στενής παρακολούθησης και επεξεργασίας παρατηρήθηκε μεν μία μείωση στη συγκέντρωση της αμμωνίας του αφαιρούμενου υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού, αλλά μία συγκέντρωση νιτρωδών στο αφαιρούμενο υπερκείμενο υγρό, που εμφάνιζε μεν κάποιες αιχμές, αλλά στην πλειονότητα της είχε τιμές μηδενικές. Μετά το πέρας των 49 ημερών, δηλαδή στην έναρξη της θεωρούμενης σταθεροποιημένης περιόδου, γίνεται εμφανής η διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης αμμωνίας εισόδου και εξόδου. Στην αρχική φόρτιση αζώτου 0,20 kgN*m⁻³*d⁻¹, οι τιμές της συγκέντρωσης της αμμωνίας εξόδου ήταν μικρότερες από 100 mg L⁻¹ και οι αντίστοιχες των νιτρωδών, σταθερά υψηλές, με περίπου ίδια τιμή. Όταν η φόρτιση αυξήθηκε απότομα στα 0,29 kgN*m⁻³*d⁻¹, εμφανίστηκε μία απότομη αύξηση και μείωση, αντίστοιχα, των παραπάνω τιμών. Τέλος, όταν η φόρτιση ανέβηκε στα 0,35 kgN*m^{-3*}d⁻¹, έγινε φανερό πως το σύστημα αδυνατούσε να απομακρύνει μεγάλο ποσοστό του εισερχόμενου αμμωνιακού φορτίου, αρχικά, ενώ φτάνοντας προς το τέλος, έδειξε να ανακάμπτει.

Το Σχήμα 4.4.3. παρουσιάζει τη διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο, COD,tot,in και την έξοδο, COD,tot,out του SBR, σε συσχέτιση με την εκάστοτε οργανική φόρτιση OLR.

•



ΣΧΗΜΑ 4.4.3.: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα τύπου SBR σε αντιστοιχία με την εκάστοτε οργανική φόρτιση, ψυχρού.

Την πλειονότητα των πρώτων ημερών λειτουργίας, ο ψυχρός αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με περίπου σταθερές δοσολογίες και είχε μία σταθερή απομάκρυνση COD. Η ελάχιστα μεταβαλλόμενη οργανική φόρτιση, καθώς και μεταβαλλόμενη συγκέντρωση ολικού COD,tot,in, οφείλονταν στα διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά των εισερχόμενων δειγμάτων. Πιθανός λόγος διαφοροποίησης αυτών των χαρακτηριστικών, αποτελούσε η διαφορετική συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών. Με την αλλαγή της φόρτισης από 0,33 σε 0,16 kgN*m⁻³*d⁻¹, επήλθε μία απότομη μείωση του εισερχόμενου COD. Κατά την θεωρούμενη σταθεροποιημένη λειτουργία, τέλος, όλες οι απεικονιζόμενες τιμές έδειξαν να σταθεροποιούνται.

Το Σχήμα 4.4.4. παρουσιάζει τη διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο, COD,tot,in και την έξοδο, COD,tot,out του SBR, σε συσχέτιση με την εκάστοτε ποσοστιαία απομάκρυνση, COD,tot,removal.



ΣΧΗΜΑ 4.4.4.: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα τύπου SBR σε αντιστοιχία με την εκάστοτε ποσοστιαία απομάκρυνση, ψυχρού.

Τις πρώτες 30 ημέρες λειτουργίας, όπως γίνεται αντιληπτό από το παραπάνω σχήμα, ο ψυχρός αντιδραστήρας είχε πολύ υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του εισερχόμενου ολικού COD, με σταθερά ανοδική φόρτιση οργανικού φορτίου και με σταθερή φόρτιση αζώτου, ίση με 0,33 kgN*m⁻³*d⁻¹. Την περίοδο της σταθεροποιημένης λειτουργίας, με φόρτιση αζώτου στα 0,29 kgN*m⁻³*d⁻¹, οι τιμές παρουσιάζουν μια κανονικότητα.

Παρακάτω, στο Σχήμα 4.4.5. παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στον αντιδραστήρα, MLSS,cold και MLVSS,cold, αντίστοιχα, καθώς και το ποσοστό MLVSS,cold / MLSS,cold.



ΣΧΗΜΑ 4.4.5.: Χρονική διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανάμεικτου υγρού, ψυχρού.

Όπως είναι εμφανές, τα MLVSS,cold κατά τους 3 μήνες λειτουργίας του συστήματος παρουσίασαν μικρή πτώση, με τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των MLSS,cold να είναι μεγαλύτερη, λόγω συσσώρευσης αδρανών στερεών. Τις πρώτες ημέρες λειτουργίας εμφανίζονται κάποιες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις τους, μιας και δεν είχε ακόμα ολοκληρωθεί η σταθεροποίηση της βιομάζας στο σύστημα. Υπήρξαν περίοδοι που τα πρώτα παρουσίασαν αιχμές, αλλά γινόταν προσπάθεια να διατηρηθεί η συγκέντρωση τους κοντά στα 4000 mg L⁻¹. Σε κάθε περίπτωση τα πτητικά στερεά MLVSS,cold αποτελούσαν το 60 – 80 % των ολικών στερεών του ανάμεικτου υγρού, γεγονός που υποδεικνύει την καλή ποιότητα της βιομάζας του συστήματος.

Παρακάτω, στο Σχήμα 4.4.6 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στον αντιδραστήρα, TSS,cold,out και VSS,cold,out αντίστοιχα, καθώς και το ποσοστό VSS,cold,out / TSS,cold,out.



ΣΧΗΜΑ 4.4.6: Χρονική διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών υπερκείμενου υγρού, ψυχρού.

Στο προηγούμενο σχήμα γίνεται εμφανές, πως κατά τη θεωρούμενη σταθεροποιημένη περίοδο λειτουργίας του ψυχρού αντιδραστήρα τύπου SBR η συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών του υπερκείμενου υγρού κυμαίνεται περίπου στα 300 mg L⁻¹, δίχως να εμφανίζει μεγάλες μεταβολές, σε αντίθεση με τις πρώτες 49 ημέρες λειτουργίας, όπου οι παραπάνω τιμές χαρακτηρίζονταν από μεγαλύτερες διακυμάνσεις.

Στο Σχήμα 4.4.7. απεικονίζεται ο ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR, καθώς και ο αντίστοιχος ρυθμός απονιτρωδοποίησης NUR, συσχετιζόμενοι με τη φόρτιση αζώτου NLR.



ΣΧΗΜΑ 4.4.7.: Χρονική διακύμανση ρυθμών νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, σαν συνάρτηση της φόρτισης αζώτου, ψυχρού.

τ

Στο Σχήμα 4.4.8. διαγράφεται η πορεία του κλάσματος οργανικής φόρτισης OLR / φόρτισης αζώτου NLR, συναρτήσει της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης NUR.

•



ΣχΗΜΑ 4.4.8.: Συσχέτιση του κλάσματος οργανικής φόρτισης/φόρτισης αζώτου και της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης, ψυχρού.

Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει ότι η τιμή του κλάσματος OLR/NLR παρέμεινε σχετικά σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Όσον αφορά στην ταχύτητα νιτρωδοποίησης, φάνηκε να μην επηρεάζεται ιδιαιτέρως από το κλάσμα OLR/NLR, αλλά κυρίως από την περίοδο λειτουργίας του συστήματος.

Στο Σχήμα 4.4.9. παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ ημερησίων ταχυτήτων απονιτρωδοποίησης και διαθέσιμου διαλυτού COD, COD,dis,in.





Όπως είναι εμφανές, στην έναρξη της λειτουργίας του συστήματος, οι σχετικά μικρές τιμές του διαθέσιμου οργανικού φορτίου, σε συνδυασμό με τη μη σταθεροποιημένη βιομάζα, συνέβαλαν στην αδυναμία εκκίνησης απονιτρωδοποίησης. Αυτό το γεγονός άλλαξε τις επόμενες ημέρες, με τις δύο τιμές να έχουν αυξητικές τάσεις και το ρυθμό απονιτρωδοποίησης να φτάνει έως και τα 8,00 mg N/g VSS hr.

•

Στο Σχήμα 4.4.10. απεικονίζεται η χρονική διακύμανση της απαίτησης COD ανά γραμμάριο NO₂-N που απομακρύνεται κατά τη διεργασία της απονιτρωδοποίησης.





Στο παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι δεν υπήρχε καμία απαίτηση COD, την περίοδο που το σύστημα αδυνατούσε να απονιτρωδοποιήσει. Μετά το πέρας των 49 ημερών, η απαίτηση αυτή είχε αυξητικές τάσεις, με τιμές από 2,00 μέχρι και 14,00.

Ακόμη, στο Σχήμα 4.4.11., παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ποσοστού αυτότροφων μικροοργανισμών στο σύστημα, ΑΟΒ%.





Το ποσοστό της αυτοτροφικής βιομάζας του συστήματος προσδιορίστηκε μέσω της ποσοτικοποίησης των αυτότροφων μικροοργανισμών, σε σχέση με τα MLVSS,cold. Φαίνονται να διατηρούν μία σταθερή ποσοστιαία τιμή, μόνο κατά την περίοδο της σταθεροποιημένης λειτουργίας.

Τέλος, στο Σχήμα 4.4.12. απεικονίζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας, FA (mg L⁻¹), καθώς και αυτή του ελεύθερου νιτρώδους οξέος FNA ή HNO₂ (mg L⁻¹). Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, πρόκειται για δύο παράγοντες, που επιδρούν καθοριστικά στη διαδικασία της νιτρωδοποίησης.





Απ' ό,τι φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, κατά τη σταθεροποιημένη λειτουργία του αντιδραστήρα, οι τιμές της ελεύθερης αμμωνίας, παρά τις κάποιες αυξομειώσεις, διατηρήθηκαν εντός του εύρους 10 – 150 mg L⁻¹, ενώ αυτές του ελεύθερου νιτρώδους οξέος, στην πλειονότητα τους, ήταν μικρότερες από 0,02 mg L⁻¹.

4.5. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΒΑΤCΗ ΘΕΡΜΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (15°C)

Κατά τη διάρκεια της σταθεροποιημένης λειτουργίας του θερμού συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων, δηλαδή την περίοδο από 31/5/2016 – 30/6/2016, πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα batch. Σκοπός τους ήταν ο προσδιορισμός, τόσο της ταχύτητας νιτρωδοποίησης κατά τον αερόβιο κύκλο λειτουργίας, όσο και της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης κατά τον ανοξικό κύκλο λειτουργίας.

4.5.1. ΑποτελεΣΜΑΤΑ 1ΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΒΑΤCH 15/6/2016

Το πρώτο πείραμα batch πραγματοποιήθηκε στις 15/6/2016. Την εβδομάδα που είχε προηγηθεί, η φόρτιση αζώτου καθορίστηκε σε 0,29 kgN*m⁻³*d⁻¹ και την ημέρα του πειράματος, η φόρτιση παρέμεινε σταθερή. Παρακάτω, παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τους υπολογισμένους ρυθμούς νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, τις εκτιμώμενες μέσες τιμές τους, καθώς και την συγκέντρωση σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνιακό άζωτο NH₄-N,out στα ωριαία αφαιρούμενα δείγματα υπερκείμενου υγρού.



ΣχΗΜΑ 4.5.1.1.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνιακό άζωτο NH₄-N,out, ψυχρού.





4.5.2. Anotenezmata 20y Reipamatos Batch 20/6/2016

Το δεύτερο πείραμα batch πραγματοποιήθηκε στις 20/6/2016. Την εβδομάδα που είχε προηγηθεί, η φόρτιση αζώτου καθορίστηκε σε 0,29 kgN*m⁻³*d⁻¹ και την ημέρα του πειράματος, η φόρτιση παρέμεινε σταθερή. Παρακάτω, παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τους υπολογισμένους ρυθμούς νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, τις εκτιμώμενες μέσες τιμές τους, καθώς και την συγκέντρωση σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνιακό άζωτο NH₄-N,out στα ωριαία αφαιρούμενα δείγματα υπερκείμενου υγρού.

•



ΣχΗΜΑ 4.5.2.1.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνιακό άζωτο NH₄-N,ou, ψυχρού.





4.5.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ **3**ΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΒΑΤCH **27/6/2016**

Το τρίτο πείραμα batch πραγματοποιήθηκε στις 27/6/2016. Την εβδομάδα που είχε προηγηθεί, η φόρτιση αζώτου καθορίστηκε σε 0,29 kgN*m⁻³*d⁻¹ και την ημέρα του πειράματος, η φόρτιση παρέμεινε σταθερή. Παρακάτω, παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τους υπολογισμένους ρυθμούς νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης, τις εκτιμώμενες μέσες τιμές τους, καθώς και την συγκέντρωση σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνιακό άζωτο NH₄-N,out στα ωριαία αφαιρούμενα δείγματα υπερκείμενου υγρού.



ΣχΗΜΑ 4.5.3.1.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης σε νιτρώδη στον αερόβιο κύκλο NO₂-N,out,A, σε νιτρώδη στον ανοξικό κύκλο NO₂-N,out,Anox., καθώς και σε αμμωνιακό άζωτο NH₄-N,out, ψυχρού.





4.5.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων βάτch ψύχρου αντιδράστηρα

Πίνακας 4:Αποτελέσμα	τα πειραμάτων batch	ψυχρού αντιδραστήρα
----------------------	---------------------	---------------------

•

Batch Test	1	2	3	Average
AUR (mg NH₄-N/g VSS hr)	3,37	5,28	4,48	4,37 ± 0,96
AUR (mg NO ₂ -N/g VSS hr)	3,74	3,41	3,45	3,46 ± 0,26
NUR (mg NO ₂ -N/g VSS hr)	2,48	3,76	3,45	3,23 ± 0,67
ΔCOD/ΔΝ	4,09	3,03	4,57	3,90 ± 0,79

Στον παραπάνω Πίνακα 4 παρατίθενται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των ρυθμών νιτρωδοποίησης, απονιτρωδοποίησης, αλλά και της απαίτησης COD, ανά γραμμάριο απομάκρυνσης νιτρωδών, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απονιτρωδοποίησης.

•



ΣχΗΜΑ 4.5.4.1.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας στα 3 batch tests, ψυχρού.



ΣΧΗΜΑ 4.5.4.2.: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος στα 3 batch tests, ψυχρού.

Όπως έχει ήδη ειπωθεί, τα 3 batch tests διενεργήθηκαν, διατηρώντας τη φόρτιση αζώτου σταθερή. Συνδυάζονταν τα στοιχεία του πίνακα και του διαγράμματος της διακύμανσης της ελεύθερης αμμωνίας, φαίνεται πως ο ρυθμός νιτρωδοποίησης του 1^{ου} batch test, ήταν μεγαλύτερος, έναντι των υπολοίπων, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάσθηκαν οι μικρότερες τιμές συγκεντρώσεων ελεύθερης αμμωνίας. Υπενθυμίζεται, πως το ίδιο γεγονός καταγράφηκε και στις μετρήσεις των batch tests του θερμού αντιδραστήρα. Παρ΄ολ΄αυτά, οι τιμές των συγκεντρώσεων της ελεύθερης αμμωνίας, κρίνονται, βάσει βιβλιογραφίας, υψηλές και αποτελούν καθοριστικό παράγοντα αναστολής της διεργασίας νιτρωδοποίησης, καθώς, σύμφωνα με τους (Anthonisen *et al.*, 1976), οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας που επιδρούν στους μικροοργανισμούς της κατηγορίας Nitrosomonas κυμαίνονται στο εύρος 10 – 150 mg L⁻¹.

•

4.6. Συγκρίση αποτελεσματών πειραμάτων βάτch για λειτουργία αντιδράστηρών SBR σε τρείς διαφορετικές Θερμοκράσιες

Στο παρόν υποκεφάλαιο, επιχειρείται μία σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων batch των αντιδραστήρων τύπου SBR, λειτουργούντες σε τρεις (3) διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 15 °C, 25 °C και 30 °C. Στο σημείο αυτό, είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι τα δεδομένα που αναφέρονται στον αντιδραστήρα με θερμοκρασία λειτουργίας 25°C έχουν ληφθεί από τα πειραματικά αποτελέσματα πρόσφατης διπλωματικής εργασίας που διενεργήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας. (Στατήρης, 2016)

Πρώτα, παρατίθεται ο Πίνακας 5, στον οποίο γίνεται αναφορά των τιμών των παραμέτρων αυτών, που αναφέρθηκαν προηγουμένως και επιδρούν στην απόδοση της μεθόδου της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης.

Η φόρτιση αζώτου *NLR*, αυξανόταν, όσο αυξανόταν και η θερμοκρασία λειτουργίας. Τα συστήματα φάνηκαν να μπορούν να ανταπεξέλθουν στη φόρτιση που δοκιμάστηκαν.

Ο κύκλος λειτουργίας και για τα τρία συστήματα καθορίστηκε, ώστε να χαρακτηρίζεται από εναλλαγές παροχής και διακοπής παροχής οξυγόνου, για λόγους που αναφέρθηκαν σε

παραπάνω υποκεφάλαια. Ήταν παρόμοιος, κυρίως λόγω ευκολίας στη χρήση των αντλιών διοχέτευσης στραγγιδίων πάχυνσης και οξυγόνου. Στον αντιδραστήρα των 25 °C, αφού δοκιμάστηκαν διάφοροι κύκλοι, που παρατίθενται στον Πίνακα 5, η απόδοση του συστήματος φαίνεται να βελτιστοποιήθηκε, όταν οι χρόνοι αερόβιου και ανοξικού κύκλου έχουν τιμή, 10 Αερ. – 10 Ανοξ – 3,5 Αερ – 0,5 Καθίζηση, Αφαίρεση κ Τροφοδοσία. Αυτός ήταν και ο δεύτερος κύριος λόγος που αυτή η διαδοχή χρόνων υιοθετήθηκε και στα συστήματα των 15 °C και 30 °C.

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών *MLSS* διατηρήθηκε κοντά στην τιμή των 4000 mg L⁻¹, τιμή κοινώς χρησιμοποιούμενη στις Ε.Ε.Λ.. Αυτή των πτητικών αιωρούμενων στερεών *MLVSS*, αποτελούσε σταθερά το 75 – 80 % των ολικών και ήταν καθοριστική για τον υπολογισμό των ρυθμών νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης. Ήταν μεγαλύτερη στο σύστημα που λειτούργησε στους 30 °C. Η διεθνής βιβλιογραφία αναφέρει, πως η παράμετρος αυτή δεν επιδρά στην απόδοση των βιολογικών διεργασιών.

Η συγκέντρωση του διαλυτού οξυγόνου *DO* ήταν επαρκής, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ώστε να καθιστά δυνατή την διενέργεια των βιολογικών διεργασιών και όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5, διατηρήθηκε σχεδόν σταθερή στα 3 συστήματα, μέσω κατάλληλης ρύθμισης των αντλιών παροχής οξυγόνου. Ωστόσο, ήταν επαρκώς μεγαλύτερη των 1,0 – 1,5 mg L⁻¹, που προτείνεται από τη διεθνή βιβλιογραφία και σχολιάστηκε εκτενώς προηγουμένως.

Το *pH* είχε σταθερά τιμές μεγαλύτερες του 7, ενώ στο ψυχρό σύστημα είχε την μεγαλύτερη, όλων, τιμή 8,43. Σε κανένα από τα τρία συστήματα δεν παρουσιάσθηκαν διακυμάνσεις της παραμέτρου αυτής κατά τη διενέργεια των πειραμάτων batch, ενώ η μικρή πτώση του, κατά τη διάρκεια του αερόβιου κύκλου ήταν φυσιολογική, λόγω της κατανάλωσης αλκαλικότητας από τα συστήματα.

Ο χρόνος παραμονής των στερεών SRT, είχε την ίδια τιμή και για τα τρία συστήματα και είχε τιμή 12, παραπλήσια σε αυτή που έχει θεωρηθεί ως βέλτιστη και αναφέρθηκε προηγουμένως.

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας *FA* ήταν και για τα τρία συστήματα, εντός του εύρους των τιμών, στα οποία αυτή αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα της ανάπτυξης των Nitrosomonas. Η τιμή της ήταν μεγαλύτερη στο σύστημα των 30 °C και θεωρείται βάσιμο

συμπέρασμα ότι επηρέασε την απόδοση των συστημάτων. Το ελεύθερο νιτρώδες οξύ FNA, ήταν και αυτό εντός του εύρους παρεμβολής της ανάπτυξης των Nitrosomonas.

•

Πίνακας 5: Αποτελέσματα πειραμάτων batch αντιδραστήρων λειτουργούντων σε τρεις διαφορετικές Θερμοκρασίες

Παράμετροι\Αντιδραστήρες	15 °C	25 °C	30 °C
Φόρτιση αζώτου NLR (kgN m ⁻³ d ⁻¹)	0,29 ± 0,00	0,35 ± 0,08	0,44 ± 0,04
Κύκλος λειτουργίας (hr) (Αερ Ανοξ Αερ.)	10,0 ± 0,0 - 10,0 ± 0,0 - 3,5 ± 0,0	10,3 ± 3,0 - 10,1 ± 1,0 - 3 ± 2,8	10,0 ± 0,0 - 10,0 ± 0,0 - 3,5 ± 0,0
Συγκέντρωση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών MLSS (mg L ⁻¹)	3666 ± 424	3360 ± 386	4282 ± 1052
Συγκέντρωση Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών MLVSS (mg L ⁻¹)	2868 ± 298	2632 ± 275	3280 ± 730
Συγκέντρωση Διαλυτού οξυγόνου DO (mg L ⁻¹)	3,49 ± 2,68	3,52 ± 2,10	3,24 ± 2,47
рН	8,43 ± 0,14	7,47 ± 0,68	8,27 ± 0,34
SRT (d)	12	12	12
Συγκέντρωση Ελεύθερης Αμμωνίας FA (mg L ⁻¹)	32,8 ± 13,6	77,2 ± 22,2	144,2 ± 100,0
Συγκέντρωση Ελεύθερου Νιτρώδους Οξέος FNA (mg L ⁻¹)	0,005 ± 0,004	0,046 ± 0,049	0,021 ± 0,019
Ρυθμός Νιτρωδοποίησης AUR (mg NH₄-N/GR VSS hr)	4,37 ± 0,96	6,05 ± 0,91	8,30 ± 2,10
Ρυθμός Νιτρωδοποίησης AUR (mg NO₂-N/GR VSS hr)	3,46 ± 0,26	5,90 ± 0,88	6,97 ± 0,91
Ρυθμός Απονιτρωδοποίησης NUR (mg NO₂-N/GR VSS hr)	3,23 ± 0,67	5,19 ± 1,03	6,99 ± 2,68

Παρατίθεται, στη συνέχεια, ένα συνολικό διάγραμμα, που συσχετίζει τους ρυθμούς νιτρωδοποίησης *AUR*, βάσει συγκέντρωσης νιτρωδών, και απονιτρωδοποίησης *NUR* κατά τη διεργασία πειραμάτων batch, με την εκάστοτε θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος τύπου SBR.



ΣΧΗΜΑ 4.6.1.: Διακύμανση του ρυθμών νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, με βάση τη συγκέντρωση των νιτρωδών, κατά τη διεργασία πειραμάτων batch για αντιδραστήρες λειτουργούντες σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στο παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές, πως οι ρυθμοί νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης των συστημάτων, που λειτούργησαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, αυξάνονταν, όταν αυξανόταν και η θερμοκρασία. Το σύστημα που λειτούργησε σε θερμοκρασία 30 °C, είχε σαφώς ικανοποιητικότερα αποτελέσματα από αυτό των 15 °C.

Κατά τη διενέργεια των πειραμάτων batch λήφθηκαν υπόψη όλες οι παράμετροι που επιδρούν στην απόδοση της διεργασίας της νιτρωδοποίησης – απονιτρωτροποίησης, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Η πλειονότητα τους, εκτός από αυτές των *FA* και *FNA*, βρισκόταν εντός των ευρών των τιμών, που δεν καταστέλλουν την απόδοση των συστημάτων. Με αυτή τη θεώρηση, εξάγεται το συμπέρασμα πως η θερμοκρασία επιδρά καθοριστικά στην απόδοση της μεθόδου νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης.

4.7. ΕΞΑΓΩΓΗ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ARRHENIUS ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΔΕΣΗ ΡΥΘΜΩΝ ΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΝΙΤΡΩΔΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Στοχεύοντας στην ποσοτικοποίηση της επίδρασης της παραμέτρου της θερμοκρασίας στην απόδοση της μεθόδου, επιχειρήθηκε η εξαγωγή εξισώσεων Arrhenius, που συνδέουν τη θερμοκρασία, με το ρυθμό νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης. Στα παρακάτω σχήματα, διακρίνονται τα 3 σημεία, που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες των 15, 25 και 30 °C.



ΣχΗΜΑ 4.7.1.: Μεταβολή ρυθμού νιτρωδοποίησης με τη θερμοκρασία.

Προκύπτει, λοιπόν, η ευθεία $y = 6*10^{-6}*e^{0.0463x}$, οπότε γίνεται η αντιστοίχιση με τους συντελεστές της εξίσωσης Arrhenius, δηλαδή στον όρο του x αντιστοιχεί, πλέον, η θερμοκρασία T (Kelvin) και στον όρο y ο ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR (mg NO₂-N/g VSS hr)

Για να απλοποιηθεί η παραπάνω σε μία πιο εύχρηστη σχέση προσαρμόζονται τα δεδομένα στην απλοποιημένη μορφή:

AUR (T) =
$$k(20 \ ^{\circ}C) \ast \vartheta^{(T-20 \ ^{\circ}C)}$$

Λογαριθμίζοντας τη σχέση προκύπτει γραμμική εξίσωση του Ink ως προς την T-20°C:

$$ln k(T) = ln k(20^{\circ}C) + (T-20^{\circ}C)*ln\vartheta$$

•

Στην παραπάνω σχέση προσαρμόζονται διαγραμματικά τα πειραματικά δεδομένα για την εύρεση του συντελεστή θ:



ΣχΗΜΑ 4.7.2.: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση AUR(T) = k(20°C)*θ(T-20°C).

Από τη γραμμή τάσης του παραπάνω διαγράμματος, της μορφής y = ax+b, αντιστοιχίζονται οι συντελεστές στην εξίσωση (a = ln k(20°C) και b = ln θ):

AUR (20°C) =
$$e^{1,5085}$$
= 4,52 mg NO₂-N / g VSS hr (ρυθμός για τους 20 °C)
 $\vartheta = e^{0,0463} = 1.047$

Αντικαθιστώντας τους συντελεστές στην εξίσωση προκύπτει η τελική σχέση που δίνει πρόβλεψη για την τιμή του ρυθμού νιτρωδοποίησης για την επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας:

AUR (T) =
$$4,52*1,047^{(T-20^{\circ}C)}$$



ΣχΗΜΑ 4.7.3.: Μεταβολή ρυθμού απονιτρωδοποίησης με τη θερμοκρασία.

Προκύπτει, λοιπόν, η ευθεία Προκύπτει λοιπόν η ευθεία $y = 1*10^{-6}*e^{0.0509x}$, οπότε γίνεται η αντιστοίχιση με τους συντελεστές της εξίσωσης Arrhenius, δηλαδή στον όρο του x αντιστοιχεί πλέον η θερμοκρασία T (Kelvin) και στον όρο y ο ρυθμός απονιτρωδοποίησης NUR (mg NO₂-N/g VSS hr)

Για να απλοποιηθεί η παραπάνω σε μία πιο εύχρηστη σχέση προσαρμόζονται τα δεδομένα στην απλοποιημένη μορφή:

$$NUR(T) = k(20 \ ^{\circ}C) \ast \vartheta^{(T-20^{\circ}C)}$$

Λογαριθμίζοντας τη σχέση προκύπτει γραμμική εξίσωση του Ink ως προς την T-20°C:

Στην παραπάνω σχέση προσαρμόζονται διαγραμματικά τα πειραματικά δεδομένα για την εύρεση του συντελεστή θ:



•

ΣχΗΜΑ 4.7.4.: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση NUR(T) = k(20°C)*θ(T-20°C).

Από τη γραμμή τάσης του παραπάνω διαγράμματος, της μορφής y = ax+b, αντιστοιχίζονται οι συντελεστές στην εξίσωση (a = ln k(20°C) και b = ln θ):

Αντικαθιστώντας τους συντελεστές στην εξίσωση προκύπτει η τελική σχέση που δίνει πρόβλεψη για την τιμή του ρυθμού απονιτρωδοποίησης για την επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας:

NUR (T) =
$$4,13*1,052^{(T-20^{\circ}C)}$$

`

5. ΣΥΜΠΕΡΆΣΜΑΤΑ

•

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην απόδοση ενός συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης. Η διερεύνηση πραγματοποιήθηκε μέσω της παρακολούθησης της λειτουργίας δύο, εργαστηριακής κλίμακας, συστημάτων τύπου SBR και τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- Η επίτευξη της μερικής νιτροποίησης (νιτρωδοποίησης), έναντι της συμβατικής νιτροποίησης ήταν αναπόφευκτη στα συστήματα τύπου SBR, που χρησιμοποιήθηκαν. Οι διεργασίες της νιτρωδοποίησης απονιτρωδοποίησης δεν αποτέλεσαν επακόλουθο του ελέγχου της συγκέντρωσης του διαλυτού οξυγόνου ή της προσθήκης χημικών για της αναχαίτιση της ανάπτυξης και δράσης των NOB βακτηρίων, αλλά ήταν προϊόν της αδυναμίας ανάπτυξης των εν λόγω βακτηρίων, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου (και συνεπώς και ελεύθερης αμμωνίας) στα εισερχόμενα στραγγίδια.
- Στον ψυχρό αντιδραστήρα καταγράφηκε ελάχιστη έως μηδενική συσσώρευση νιτρωδών στην έξοδο, μέχρι η λειτουργία του να σταθεροποιηθεί, δείγμα της πιθανής πλήρους οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικά. Η έκπλυση των NOB βακτηρίων πραγματοποιήθηκε λίγο μετά την έναρξη της σταθεροποιημένης του λειτουργίας. Αντίθετα, στο θερμό αντιδραστήρα, από πολύ νωρίς, καταγράφηκαν συγκεντρώσεις νιτρωδών στην έξοδο.
- Κατά τη σταθεροποιημένη λειτουργία του θερμού αντιδραστήρα, οι τιμές της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας FA, παρά τις κάποιες αυξομειώσεις, διατηρήθηκαν εντός του εύρους 10 150 mg L⁻¹, ενώ στον ψυχρό, ήταν μικρότερες των 100 mg L⁻¹. Αυτές του ελεύθερου νιτρώδους οξέος FNA, στην πλειονότητα τους, ήταν μικρότερες από 0,02 mg L⁻¹ και για τα δύο συστήματα. Και οι δύο αυτές παράμετροι συνέβαλαν στην αναχαίτιση των NOB βακτηρίων.
- Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών του ανάμεικτου υγρού MLSS παρουσίασε και για τα δύο συστήματα μια ικανοποιητική σταθερότητα, με ορισμένες αυξητικές τάσεις κατά περιόδους, ενώ δεν καταγράφηκαν προβλήματα καθιζησιμότητας, αφου ο δείκτης SVI κυμάνθηκε μεταξύ 110-165. Τα πτητικά

αιωρούμενα *MLVSS* αποτελούσαν το 75-85 % των ολικών αιωρούμενων MLSS, υποδεικνύοντας χαμηλή συσσώρευση αδρανών στερεών στο σύστημα.

- Ως προς το *pH*, στην αρχή της επεξεργασίας του θερμού αντιδραστήρα, αυτός αδυνατούσε να διατηρήσει την παράμετρο αυτή σε τιμές μεγαλύτερες του 6,5.
 Επιλέχθηκε, επομένως, η χρήση όξινου ανθρακικού καλίου (KHCO₃) για την ανάκτηση της παραμέτρου. Ο λόγος ήταν, πως για τιμές μικρότερες του 6,5 και μεγαλύτερες του 9,0 αναχαιτίζεται η δράση τόσο των βακτηρίων που οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο σε νιτρώδες όσο και αυτών που μετατρέπουν τα νιτρώδη σε νιτρικά.
- Η πραγματοποίηση της απονιτρωδοποίησης είναι απαραίτητη για την ανάκτηση μέρους της αλκαλικότητας, που καταναλώθηκε κατά τη διεργασία της νιτρωδοποίησης.
- Με βάση τα αποτελέσματα και των δύο συστημάτων, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη τω στραγγιδίων της πάχυνσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, λόγω της αξιόλογης περιεκτικότητάς τους σε βιοδιασπάσιμο οργανικό άνθρακα, συνέβαλε στην επίτευξη της απονιτρωδοποίησης και στην γενικότερη σταθερότητα της λειτουργίας των πειραματικών συστημάτων.
- Η απαίτηση οργανικού άνθρακα για την απονιτρωδοποίηση, όπως αυτή εκφράζεται από τον λόγο ΔCOD/ΔNO₂-N κυμάνθηκε μεταξύ 2,5 5,8 g COD / g N₀₂-N για τον ψυχρό αντιδραστήρα και μεταξύ 2,4 7,8 g COD / g N₀₂-N για το θερμό αντιδραστήρα, τιμές, οι οποίες, κατά κανόνα, βρίσκονται εντός του εύρους των τιμών που αναφέρονται για τυπική απονιτροποίηση, κατά την επεξεργασία λυμάτων (4 6 g COD/ g NO₂-N).
- Η χρήση δύο αερόβιων φάσεων λειτουργίας, ανά ημερήσιο κύκλο, με μία ενδιάμεση ανοξική φάση, φαίνεται πως συμβάλλει στην αποτελεσματικότερη λειτουργία των αντιδραστήρων. Αυτό επιβεβαιώνει τα όσα εκτιμήθηκαν από άλλους ερευνητές και αναφέρθηκαν προηγουμένως, ως προς τη διαλείπουσα παροχή οξυγόνου. Η λειτουργία των αντιδραστήρων σε περισσότερους από έναν ημερήσιους κύκλους, πιθανόν να βελτίωνε τα ποσοστά μετατροπής του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη, αυξάνοντας, έτσι, τη συνολική απομάκρυνση του αζώτου από τα στραγγίδια.
- Τα ποσοστά των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων (AOB) στη συνολική βιομάζα παρουσίασαν σημαντικές διακυμάνσεις, κατά την περίοδο ασταθούς λειτουργίας,

ενώ κυμάνθηκαν μεταξύ 4 – 9 % και για τα δύο συστήματα, όταν η λειτουργία τους σταθεροποιήθηκε.

- Η απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου, δηλαδή το ποσοστό οξείδωσης του σε νιτρώδες, κυμάνθηκε, περίπου σε ποσοστό 60 % στον ψυχρό και 72 % στο θερμό αντιδραστήρα. Οι φορτίσεις αζώτου που δοκιμάστηκαν, έδειξαν να επηρεάζουν παροδικά την ικανότητα των συστημάτων να νιτρωδοποιήσουν, ενώ μετά το πέρας κάποιου χρονικού διαστήματος, η ικανότητα τους αυτή επανερχόταν.
- Η απομάκρυνση του ολικού αζώτου κυμάνθηκε σε ποσοστό 50 % στον ψυχρό και 57
 % στο θερμό αντιδραστήρα. Σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του κατέχει η ικανότητα επίτευξης σημαντικού βαθμού απονιτρωδοποίησης σε συνδυασμό με τη μικρή συγκέντρωση νιτρωδών στην έξοδο των αντιδραστήρων.
- Η ταχύτητα νιτρωδοποίησης AUR κυμάνθηκε στον ψυχρό αντιδραστήρα στα 5,0 mg
 N/ g VSS hr, ενώ στο θερμό στα 7,5 mg N/ g VSS hr, ενώ η ταχύτητα απονιτρωδοποίησης NUR κυμάνθηκε στον ψυχρό αντιδραστήρα στα 5,7 mg N/ g VSS hr, ενώ στο θερμό στα 7,2 mg N/ g VSS hr.
- Πλην των παραμέτρων της φόρτισης αζώτου και της θερμοκρασίας, οι υπόλοιπες διατηρήθηκαν σταθερές στα δύο συστήματα. Η πιθανή επίδραση της φόρτισης αζώτου, έγινε εμφανής μόνο παροδικά, μέχρι τα συστήματα να ανταπεξέλθουν στην αλλαγή της φόρτισης, και τελικά να διατηρήσουν την ικανότητα τους να διενεργούν τις διαδικασίες της νιτρωδοποίησης απονιτρωδοποίησης. Το γεγονός ότι το θερμό σύστημα είχε μεγαλύτερες τιμές τόσο απομάκρυνσης αμμωνιακού και ολικού αζώτου όσο και ρυθμών νιτρωδοποίησης απονιτρωδοποίησης, καθιστά την παράμετρο θερμοκρασία σημαντική. Εξάγεται, επομένως, το συμπέρασμα, πως αυτή ήταν ο λόγος που το θερμό σύστημα επεξεργάστηκε τα εισερχόμενα στραγγίδια αποδοτικότερα.
- Η επίδραση της θερμοκρασίας τόσο στην ταχύτητα νιτρωδοποίησης όσο και στην ταχύτητα απονιτρωδοποίησης μπορεί να περιγραφεί μέσω εξισώσεων μορφής Arrhenius.

Με βάση τα παραπάνω, διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την απόδοση συστημάτων επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης. Σε κάθε περίπτωση, βέβαια, προκύπτει ότι η λειτουργία

τέτοιων συστημάτων στις δυσμενείς θερμοκρασιακά χειμερινές συνθήκες μπορεί να είναι εξίσου ικανοποιητική, σε χαμηλότερες, ωστόσο, φορτίσεις αζώτου.

、

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΊΑ

6,1. ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abeling U. and Seyfried C.F., (1992), "Anaerobic–aerobic treatment of high strength ammonium wastewater – nitrogen removal via nitrite", Water Science and Technology, 26, 1007-1015.

Ahn, Y., (2006), "Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review", Process Biochemistry, 41 (8), 1709-1721.

Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S. & Srinath E. G., (1976), "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid", Journal Water Pollution Control Federation, 48, 835-852.

Aslan S., Miller L., & Dahab M., (2009), "Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors", Bioresource Technology, 100 (2), 659-664.

Beccari M, Passino R, Ramadori R, Tandoi V., (1983), "Kinetics of dissimilatory nitrate and nitrite reduction in suspended growth culture", J WPCF 1983, 55 (1), 58–64.

Beun J. J., J. J. Heijnen and M. C. M. van Loosdrecht, (2001), "Nitrogen removal in a granular sludge sequencing batch airlift reactor", Biotechnol., Bioeng., v. 75, p. 82-92.

Bock E., I. Schmidt, R. Stűven and D. Zart, (1995), "Nitrogen loss caused by denitrifying Nitrosomonas cells using ammonia or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor", Arch. Microbiol., v. 163, p. 16-20.

Brouwer M, van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J.J., (1996), "One reactor system for ammonium removal via nitrite", STOWA Report. 96–01. STOWA, Utrecht, The Netherlands.

Ciudad G., O. Rubilar, P. Muno, G. Ruiz, R. Chamy, C. Vergara, and D. Jeison, (2005), "Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process", Process Biochemistry, v. 40, p. 1715-1719.

David Kaelin, Reto Manser, Leiv Rieger, Jack Eugster, Karin Rottermann, Hansruedi Siegrist, (2009), "Extension of ASM3 for two-step nitrification and denitrification and its calibration and validation with batch tests and pilot scale data", Water Research, 43, 1680–1692.

Downing A.L. and Scragg L.J., (1958), "The effect of synthetic detergents on the rate of aeration in diffused air activated sludge plants", Water and Waste Treatment Journal 7, 102.

Fux C., Lange K., Faessler A., Huber P., Grueniger B., Siegrist H., (2003), "Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite—SBR or SHARON?", Water Sci. Technol., 48, 9–18.

Fux C., Velten S., Carozzi V., Solley D. & Keller J., (2006), "Efficient and stable nitritation and denitritation of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading", Water Research, 40(14), 2765-2775.

Ge S., Wang, S., Yang X., Qiu S., Li B. & Peng Y., (2015), "Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review", Chemosphere, 140, 85-98.

Grady C. P. L. and H. C. Lim, (1980), "Performance of Denitrification Systems", Biological Wastewater Treatment, Theory and Applications, New York: Marcel Dekker, Inc., p.895.

Gustavsson D.J.I., (2010), "Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants – a review", VATTEN. 66, 179–192.

Hao X., Doddema H. J., Groenestijn W., (1997), "Conditions and mechanisms affecting simultaneous nitrification and denitrification in a Pasveer oxidation ditch", Bioresource Technology, 59, 207-215.

Hellinga C., Schellen A. A. J. C., Mulder J. W., Van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J., (1998) "The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater", Water Sci. Technol., 37(9), 135–142.

Hellinga C., Van Loosdrecht M. C. M. , Heijnen J. J., (1997), "The SHARON process for nitrogen removal in ammonium rich waste water", Proceedings of the XI Forum for Applied Biotechnology, vol. 25–26, Univ. Gent (Belgium): Fac. of Agricultural and Biological Sciences, 1997. p. 1743–1750.

Hendrickx T., Wang Y., Kampman C., Zeeman G., Temmink H., Buisman C., (2012),. "Autotrophic nitrogen removal from low strength waste water at low temperature", Water Res. 46, 2187–2193.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C. and Marais G.v.R., (1995), IAWQ Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment Processes. Activated Sludge Model No. 2. IAWQ Scientific and Technical Report No. 3, IAWQ, London.

Henze M., P. Harremoes, J. L. C. Jansen, and E. Arvin, (2002), "Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes", Springer - Verlag Berlin Heidelberg, Germany.

http://www.grontmij.com/highlights/water-and-energy/Documents/SHARON-Nitrogen-Removal-over-Nitrite.pdf.

Hunik J. H., (1993), "Engineering aspects of nitrification with immobilized cells", Wageningen Agricultural University, The Netherlands, 258 p.

Jenicek P., (2007), "Wastewater Sludge: A Global Overview of the Current Status and Future Prospects"., Spinosa L. (ed.), IWA Publishing Ltd. London, UK, pp. 9-13.

Jenicek P., Svehla P., Zabranska J., Dohanyos M., (2004), "Factors affecting nitrogen removal by nitritation/denitritation", Water Sci. Technol., 49 (5-6), 73-9.

Jianlong W. and K. Jing, (2005), "The characteristics of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) by granular sludge from an EGSB reactor", Process Biochemistry, v. 40, p. 1973-1978.

Johansen N. H., N. Suksawad, and P. Balslev, (2004), "Energy saving processes for nitrogen removal in organic wastewater from food processing industries in Thailand", Water Science and Technology, v. 50, p. 345-351.

Joon Ho Ahn, Tiffany Kwan and Kartik Chandran, (2011), "Comparison of Partial and Full Nitrification Processes Applied for Treating High-Strength Nitrogen Wastewaters: Microbial Ecology through Nitrous Oxide Production", Environ. Sci. Technol., 45, 2734–2740.

<u>Joost Groeneweg</u>, <u>Beate Sellner</u>, <u>Wolfgang Tappe</u>, (1994), "Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH₃ concentrations near k_m : Effects of pH and temperature", Water Research, Volume 28, Issue 12, pages 2561-2566.

Jung-Hoon Kima, Xuejun Guob, Hung-Suck Park, (2008), "Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation", Process Biochemistry, Volume 43, Issue 2, Pages 154-160.

Khin T. and A. P. Annachhatre, (2004), "Novel microbial nitrogen removal processes", Biotechnology Advances, v. 22, p. 519-532.

Knowles, G., Downing, A. L., Barrett, M. J., (1965), "Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture with the aid of an electronic computer", J. Gen. Microbiol., 38 (2), 263–&.

Kouakou E., (2007), "Étude de la Nitrification Partielle D'eaux Ammoniacales dans un bioréacteur membranaire", Université de Liège, Liège, Belgique, 233 p.

L. M. Queiroz, M. V. Aun, D. M. Morita, P. Alem Sobrinho, (2011), "Biological Nitrogen Removal Over Nitritation/Denitritation Using Phenol As Carbon Source", Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 28, No. 02, pp. 197–207.

Le V. C., (2006).

Magrí A., Béline F., & Dabert P., (2013), "Feasibility and interest of the anammox process as treatment alternative for anaerobic digester supernatants in manure processing – an overview", Journal of Environmental Management, 131, 170-184.

Mark C. M. Van Loosdrecht, Per Halkjær Nielsen, Carlos M. Lopez-Vazquez, Damir Brdjanovic, (2016), "Experimental Methods in Wastewater Treatment", IWA Publishing, London, UK.

Metcalf & Eddy, (1991), "Wastewater Engineering: treatment and reuse", Third Edition revised by Tchobanoglou G., Burton F. McGraw-Hill, Singapore.

Michael H. Gerardi, (2002), "Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process", Wastewater microbiology, TD758.3.N58 G47 2002, Canada.

Mitchell R., (1974), "Introduction to environmental microbiology". Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Mogens Henze, Mark Van Loosdrecht, George Ekama, Damir Brdjanovic, (2008), "Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design", IWA Publishing, London, UK.

Mosquera-Corral A., F. Gonzalez J. L. Campos and R. Mendez, (2005), "Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds", Process Biochemistry, v. 40, p. 3109-3118.

Mulder A., (2003), "The quest for sustainable nitrogen removal technologies. Water Science and Technology", 48 (1), 67-75.

Mulder J. W. and M. C. M. Hellinga, (2001), "Full scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering", Water Science and Technology, v. 43, p. 127-134.

Norlander H., (2008), "Hydrolysis of primary and mixed sludge for production of a carbon source suitable for denitrification", Lund University.

OWP, (2008), "Operation of wastewater treatment plants, Volume 1", 7th Edition.

Painter H.A., (1970), "A Review of Literature on Inorganic Nitrogen Metabolism in Microorganisms", Water Research, 4, 393-450.

Peng Y. Z., Y. Chen, C. Y. Peng, M. Liu, S. Y. Wang, X. Q. Song and Y. W. Cui, (2004), "Nitrite accumulation by aeration controlled in sequencing batch reactors treating domestic wastewater", Water Science and Technology, v. 50, p. 35-43.

Pollice Alfieri., Tandoi Valter, Lestingi Carmela, (2002), "Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate", Water Research, 36 (10), 2541-2546.

Randall W. Clifford, Barnard L. James, Stensel David H., (1998), "Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal".

Ruiz G., Jeison D., Chamy R., (2003), "Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration", Water Res., 37 (6), 1371–1377.

Sam Jeyanayagam, (2005), "True Confessions of the Biological Nutrient Removal Process", Florida Water Resources Journal, Florida.

Schmidt I., Sliekers O., Schmid M., Bock E., Fuerst J., Kuenen J. G., Strous M., (2003), "New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater", FEMS Microbiology Reviews, 27 (4), 481-492.

Sharma B. and Ahlert R.C., (1977), "Nitrification and nitrogen removal", Wat.Res., 11, 897.

Shin Joh Kang, Kevin Olmstead, Krista Takacs, James Collins, (2008), Municipal Nutrient Removal Technologies Reference Document. Volume 1-Technical Report. EPA 832-R-08-006.

Skinner F. A., Walker N., (1961), "Growth of Nitrosomonas europaea in batch and continuous culture", Archives Of Mikrobiology, Volume 38, Issue 4, pp 339 – 349.

Sliegrist H, Reithaar S, Lais P (1998), "Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium rich leachate without organic carbon", Water Sci. Technol., 37(4–5), 589–591.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, (2012).

Strous M., J. A. Fuerst, E. H. M. Kramer, S. Logemann, G. Muyzer, K. T. Van de Pas-Schoonen, R. Webb, J. G. Kuenen and M. S. M. Jetten, (1999), "Missing lithotroph identified as new planctomycete", Nature, v. 400, p. 446-449.

Strous M., J. J. Heijnen, J. G. Kuenen and M. S. M. Jetten, (1998), "The Sequencing Batch Reactor as a Powerful Tool for the Study of Slowly Growing Anaerobic Ammonium - Oxidizing Microorganisms", Appl. Microbiol. Biotechnol., v. 50, p. 589-596.

Susanne Lackner, Eva M. Gilbert, Siegfried E. Vlaeminck, Adriano Joss, Harald Horn, Mark C.M. van Loosdrecht, (2014), "Full-scale partial nitritation/anammox experiences An application survey", WaterResearch, 55, 292-303.

Suzuki I., Dular U. & Kwok S.C., (1974), "Ammonia or ammonium ion as substrate for oxidation by Nitrosomonas europaea cells and extracts", J. Bacteriol., 120, 556-558.

Tang H. L. & Chen H., (2015), "Nitrification at full-scale municipal wastewater treatment plants: Evaluation of inhibition and bioaugmentation of nitrifiers", Bioresource Technology, 190, 76-81.

Third K. A., A. O. Sliekers, J. G. Kuenen and M. S. M. Jetten, (2001), "The CANON System (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under Ammonium Limitation: Interaction and Competition between Three Groups of Bacteria", Systematic and Applied Microbiology, v. 24, p. 588-596.

Tian Zhang, John Stansbury, Jessica Branigan, (2013), "Development of a Field Test Method for Total Suspended Solids Analysis", Lincoln, Nebrasca.

Turk O. and D. S. Mavinic, (1986), "Preliminary assessement of a shortcut of wastewater", Journal of Water Pollution Control Fed., v. 47, p. 122.

Turk O. and D. S. Mavinic, (1989), "Maintaining nitrite build up in a system acclimated to free ammonia", Water Research, v. 23, p. 1383-1388.

Turk O., Mavinic D. S., (1987), "Benefits of using selective inhibition to remove nitrogen from highly nitrogenous wastes", Environ. Technol. Lett., 8, 419–26.

Ucisik A. S., Henze M., (2008), "Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids", Water Research, 42, 3729-3738.

Van Dongen I.G.J.M., Jetten M.S.M. and van Loosdrecht M.C.M., (2001), "The combined SHARON/Anammox process: A sustainable method for N-removal from sludge water", STOWA, Utrecht.

Van Kempen R., Mulder J.W., Uijterlinde C.A., Van Loosdrecht M.C.M., (2001), "Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering", Water Sci. Technol., 44, 145-152.

Van Loosdrecht M.C.M., Salem S., (2006), "Biological treatment of sludge digester liquids", Water Sci. Technol., 53, 11.

Vazquez-Padin JR, Fernandez I, Morales N, Campos JL, Mosquera- Corral A, Mendez R., (2011) "Autotrophic nitrogen removal at low temperature", Water Sci. Technol., 63, 1282–1288.

Villaverde S., Fdz-Polanco F., Garcia P.A., (2000), "Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters. Start-up influence", Water Res. 34 (2), 602–610.

Wang S. Y., Gao D. W., Peng Y. Z., Wang P., Yang Q., (2004), "Nitrification - denitrification via nitrite for nitrogen removal from high nitrogen soybean wastewater with on-line fuzzy control", Water Sci. Technol. 49 (5–6), 121–127.

WEF (Water Environment Federation) and ASCE (American Society of Civil Engineers) Environmental and Water Resources Institute, (2006), "Biological Nutrient Removal (BNR) Operation in Wastewater Treatment Plants", WEF Manual of Practice No. 29, WEF Press, Alexandria, VA.

WEF, (1998), "Biological and chemical systems for nutrient removal", Alexandria, VA 22314-1994 USA.

Yang L., Alleman J. E., (1992), "Investigation of batchwise nitrite build-up by an enriched nitrification culture", Water Sci. Technol., 26 (5–6), 997–1005.

Yongzhen Peng, Guibing Zhu, (2006), "Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway", Appl. Microbiol. Biotechnol., 73, 15–26.

Zanetti L., Frison N., Nota E., Tomizioli M., Bolzonella D., & Fatone F., (2012), "Progress in real-time control applied to biological nitrogen removal from wastewater. A short review", Desalination, 286, 1-7.

Zhang C., Zhang S., Zhang L., Rong H., Zhan K., (2015), "Effects of constant pH and unsteady pH at different free ammonia concentrations on shortcut nitrification for landfill leachate treatment", Appl. Microbiol. Biotechnol., 99, 3707–3713.

Zheng P, Xu XL, Hu BL, (2004), "Novel theories and technologies of biological nitrogen removal", Science, Beijing.

Zhou Y., Oehmen A., Lim M., Vadivelu V., & Ng W. J., (2011), "The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants", Water Research, 45 (15), 4672-4682.

Ziye Hu, Tommaso Lotti, Merle de Kreuk, Robbert Kleerebezem, Mark Van Loosdrecht, Jans Kruit, Mike S. M. Jetten., (2013), "Nitrogen Removal by a Nitritation-Anammox Bioreactor at Low Temperature".

6,2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

•

Αϊβαζίδης Α., (2000), "Τεχνολογία και Διαχείριση υγρών αποβλήτων ΙΙ", ΔΠΘ.

Ανδρεαδάκης Α., (2008), Σημειώσεις μαθήματος "Περιβαλλοντική Τεχνολογία", Αθήνα, ΕΜΠ.

Ανδρεαδάκης Δ. Α., (1986), Σημειώσεις μαθήματος "Εγκαταστάσεις επεξεργασίας και διάθεσης αστικών αποβλήτων", Αθήνα, ΕΜΠ.

Βλυσίδης Απόστολος, (2000), Εργαστηριακές Ασκήσεις – "Σχεδιασμός Καθαρών Βιομηχανιών", Αθήνα, ΕΜΠ.

Γρηγόρης Μαρκαντωνάτος, (1986), "Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων", Αθήνα.

Λυμπεράτος Γ., (2001), "Μηχανική υγρών αποβλήτων", Πάτρα.

Στάμου Α., (1995), "Βιολογικός καθαρισμός αστικών αποβλήτων. Με παρατεταμένο αερισμό και βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών", Αθήνα.

Στατήρης Ε., (2016), "Εργαστηριακή προσομοίωση συστημάτων επεξεργασίας στραγγιδίων από τη γραμμή ιλύος μέσω νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης", Αθήνα.