

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ



Διπλωματική εργασία

**Νιτροποίηση-Απονιτροποίηση προεπεξεργασμένων αποβλήτων
βιομηχανίας πατάτας σε μονάδα αερόβιου βιολογικού καθαρισμού
τύπου SBR**



Καραγιάννη Ελένη
Επιβλέπων καθηγητής: Α. Βλυσίδης
Αθήνα, Ιούλιος 2017

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	ii
Περιεχόμενα Πινάκων	iv
Περιεχόμενα Σχημάτων	iv
Περιεχόμενα Εικόνων	v
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων	v
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	2
1. Εισαγωγή	3
1.1 Σκοπός	3
1.2 Υγρά απόβλητα	4
1.2.1 Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	4
1.2.2 Χαρακτηριστικά βιομηχανικών αποβλήτων	4
1.2.3 Βιομηχανικά απόβλητα πατάτας	5
1.2.4 Νομοθεσία για τα υγρά απόβλητα	6
1.3 Το άζωτο	9
1.3.1 Ο κύκλος του αζώτου	9
1.3.2 Το άζωτο ως πηγή ρύπανσης	12
1.3.3 Η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου	13
1.3.4 Μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου	14
1.4. Νιτροποίηση	17
1.4.1 Στοιχειομετρία της νιτροποίησης	18
1.4.2 Κινητική της νιτροποίησης	18
1.4.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την νιτροποίηση	20
1.5 Απονιτροποίηση	22
1.5.1 Στοιχειομετρία της απονιτροποίησης	24
1.5.2 Κινητική της απονιτροποίησης	24
1.5.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την απονιτροποίηση	25
1.6. Συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου	26
1.6.1 Συστήματα ενεργού ιλύος	27
1.6.2 Συστήματα ενεργού ιλύος χωριστών αντιδραστήρων (separate – sludge systems)	28
1.6.3 Συστήματα συνδυασμένης οξειδωσης οργανικού άνθρακα με νιτροποίηση /απονιτροποίηση (single sludge systems)	29
2. Μεθοδολογία	39
2.1 Πειραματική διαδικασία	39
2.1.1 Περιγραφή της μονάδας	39

2.1.2 Περιγραφή του αντιδραστήρα SBR.....	41
2.1.3 Πειραματική διαδικασία.....	42
2.1.4 Κύκλοι πειραμάτων.....	43
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	52
3.1 Κύκλοι Πειραμάτων.....	53
3.2 Χρονική μεταβολή των παραμέτρων.....	57
3.2.1 Χρονική μεταβολή των TS, VS και % VS.....	57
3.2.2 Χρονική μεταβολή της απομάκρυνσης του COD.....	59
3.2.3 Χρονική μεταβολή του διαλυμένου οξυγόνου και του pH.....	60
3.2.4 Χρονική μεταβολή οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP).....	62
3.2.5 Χρονική μεταβολή των αμμωνιακών(NH ₃ -N) και νιτρικών ιόντων(NO ₃ ⁻).....	63
4. Συμπεράσματα-Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	65
Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	67
5. Βιβλιογραφία.....	68
5.1 Ξένη Βιβλιογραφία.....	68
5.2 Ελληνική Βιβλιογραφία.....	71
5.3 Ιστοσελίδες.....	71

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Όρια εκπομπών των βιομηχανικών απορροών στους υπονόμους και τα ρεύματα.	6
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά αποβλήτου στον SBR.....	42
Πίνακας 3: Αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο απόβλητο.....	42
Πίνακας 4: Τιμές παραμέτρων παρακολούθησης του συστήματος SBR για τις διάφορες φάσεις λειτουργίας.	54

Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 1: Ο κύκλος του αζώτου. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν σε αυτές (www.algebralab.org).	11
Σχήμα 2: Επισκόπηση του υδάτινου κύκλου του αζώτου και των πηγών νιτρικής ρύπανσης (www.ypethe.gr).....	12
Σχήμα 3: Τα στάδια της απονιτροποίησης (www.emaze.com).	23
Σχήμα 4: Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος.....	28
Σχήμα 5: Διαδικασία μετά-απονιτροποίησης.....	30
Σχήμα 6: Διαδικασία πρό-απονιτροποίησης (μέθοδος Ludzack-Ettinger).....	31
Σχήμα 7: Τροποποιημένη διαδικασία προ-απονιτροποίησης Τροποποιημένη μέθοδος Ludzack-Ettinger	32
Σχήμα 8: Διάταξη Bardenpho.....	33
Σχήμα 9: Σύστημα carousel πολλαπλών διαδοχικών A/O σε κυκλική εναλλαγή	34
Σχήμα 10: Αντιδραστήρας SHARON	35
Σχήμα 11: Συνδυασμός τεχνικών SHARON - ANAMMOX	36
Σχήμα 12: Οι φάσεις λειτουργίας του SBR (www.researchgate.net).	38
Σχήμα 13: Διάγραμμα ροής της μονάδας	39
Σχήμα 14: Οι διαδρομές αφομοίωσης του TOC και TKN στον αντιδραστήρα SBR	66

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Nitrosomonas Europaea (blog.coralwonders.com).	15
Εικόνα 2: Βακτήριο Nitrosomonas (microbewiki.kenyon.edu).	15
Εικόνα 3: Βακτήρια Nitrobacters (www.alchetron.com).	16
Εικόνα 4: Απονιτροποιητικά βακτήρια του γένους Arthrobacter (microbewiki.kenyon.edu).	17
Εικόνα 5: Αντιδραστήρας SBR της μονάδας βιολογικής επεξεργασίας στην TASTYFOODS	40
Εικόνα 6: Μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της TASTYFOODS	40
Εικόνα 7: Καταγραφικό όργανο εγκατεστημένο στη μονάδα ORP METER RX255	43
Εικόνα 8: Πεχάμετρο τύπου pH/ORP Meter HI 2211	44
Εικόνα 9: Heating block NANOCOLOR VARIO 4	45
Εικόνα 10: Φωτόμετρο NANOCOLOR D500	46
Εικόνα 11: Συσκευή Kjeldahl στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας	52

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Καμπύλη αναφοράς για τα αμμωνιακά $\text{NH}_3\text{-N}$	48
Διάγραμμα 2: Καμπύλη αναφοράς για τα νιτρικά NO_3^-	48
Διάγραμμα 3: Μεταβολή TS, VS και %VS στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο.	57
Διάγραμμα 4: Μεταβολή % απομάκρυνσης COD στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο.	59
Διάγραμμα 5: Μεταβολή Διαλυμένου Οξυγόνου και pH στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο.	60
Διάγραμμα 6: Μεταβολή Οξειδοαναγωγικού δυναμικού στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο	62
Διάγραμμα 7: Μεταβολή συγκέντρωσης $\text{NH}_3\text{-N-NO}_3^-$ στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο.	63
Διάγραμμα 8: Κατανάλωση του COD και του TKN για 8A) $\text{DO}=0,1 \text{ mg/L}$, 8B) $\text{DO}=0,5$ mg/L	64
Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση $\text{NH}_3\text{-N}$ και NO_3^- για 9A) $\text{DO}=0,1 \text{ mg/L}$, 9B) $\text{DO}=0,5 \text{ mg/L}$	64

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο εργαστήριο της Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Απόστολου Βλυσίδη, τον οποίο και θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την ανάθεση του θέματος, καθώς και για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του με τις οποίες κατάφερα να ολοκληρώσω την παρούσα διπλωματική.

Επίσης ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Γιώργο Σεϊντή για την υπομονή, τη συνεργασία και τη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων αλλά και αργότερα στη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας μου.

Ευχαριστίες οφείλω και στους υποψήφιους διδάκτορες Λάμπρου Γιώργο και Τσιόδρα Χριστίνα, καθώς επίσης και στον Βλυσίδη Ανέστη για τη σημαντική συνεισφορά τους στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλα τα παιδιά του εργαστηρίου για τη φιλική τους διάθεση.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και προς την εταιρεία TASTY FOODS. Ιδιαίτερα προς τον κ. Κωτσόπουλο Περικλή, υπεύθυνο της μονάδας βιολογικού καθαρισμού, καθώς έδωσε τις απαραίτητες οδηγίες και παραχώρησε το εργαστήριο για την πραγματοποίηση κάποιων εκ των επί τόπου μετρήσεων.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στην οικογένειά μου για τη στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα απόβλητα που προέρχονται από τις βιομηχανίες πατάτας έχουν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου. Μία τυπική τεχνολογία επεξεργασίας αυτών των αποβλήτων περιλαμβάνει την βιολογική τους οξείδωση με αναερόβια χώνευση και στη συνέχεια με αερόβια επεξεργασία. Η αναερόβια χώνευση αφομοιώνει μόνο τον εισερχόμενο άνθρακα και ως εκ τούτου, η έξοδος από τον αναερόβιο αντιδραστήρα περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου και χαμηλές άνθρακα, γεγονός που δυσκολεύει τη διαδικασία της νιτροποίησης - απονιτροποίησης που ακολουθεί. Η απομάκρυνση του αζώτου επιτυγχάνεται σε δυο στάδια. Το πρώτο στάδιο απαιτεί έντονα οξειδωτικές συνθήκες, ώστε το οργανικό άζωτο να βιομετατραπεί σε νιτρικά (νιτροποίηση), και το δεύτερο στάδιο απαιτεί ανοξικές συνθήκες, ώστε τα νιτρικά να βιομετατραπούν σε αέριο άζωτο (απονιτροποίηση). Η διαδικασία των δύο σταδίων απαιτεί μία αναλογία άνθρακα προς άζωτο τουλάχιστον 3:1, το οποίο δεν ισχύει στη συγκεκριμένη περίπτωση.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μία νέα τεχνική νιτροποίησης - απονιτροποίησης σε ένα στάδιο χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα SBR (Sequencing Batch Reactor) στον οποίο επικρατούν συνθήκες μεταξύ ανοξικών και οξικών καταστάσεων, κατά τις οποίες το οξυγόνο μεταβάλλεται από 0 μέχρι 2,1. Ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα είναι περίπου 950 m³ και ο κάθε κύκλος στον SBR διαρκούσε 8 ώρες, ενώ η τροφοδοσία του αποβλήτου ήταν περίπου 9-12 m³/h. Το εισερχόμενο προεπεξεργασμένο απόβλητο είχε COD ίσο περίπου με 700 mg/L και άζωτο 140 mg/L. Μετά το τέλος της οκτάωρης διαδικασίας το COD ήταν ίσο με 40 mg/L και το άζωτο ίσο με 17 mg/L. Διαπιστώθηκε ότι η αφομοίωση του άνθρακα επιτυγχάνεται περισσότερο στο στάδιο της αναγωγής παρά της οξείδωσης. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί η απομάκρυνση του αζώτου σε μικρότερες αναλογίες C/N από την τυπική αναλογία 3:1. Η τεχνική αυτή θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε οργανικά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου. Οι δε αντιδραστήρες που θα ευνοούσαν μία τέτοια τεχνική είναι αντιδραστήρες τύπου SBR παρά συνεχούς λειτουργίας.

Λέξεις κλειδιά: *νιτροποίηση, απονιτροποίηση, αερόβια διεργασία, SBR, απόβλητο βιομηχανίας πατάτας*

ABSTRACT

The liquid wastes from potato industries have high nitrogen concentrations (50-500 mg/L). A typical biotreatment technology for such type of wastes is anaerobic digestion followed by aerobic treatment. Anaerobic digestion consumes only the incoming carbon leaving at the outlet high nitrogen amounts which are removed in two stages during the aerobic treatment. The first step requires strong oxidized conditions, so that the organic nitrogen converts to nitrate (nitrification) and the second stage requires anoxic conditions in order the nitrate to be reduced to nitrogen gas (denitrification). This two-stage procedure, typically, requires a carbon to nitrogen ratio of at least 3:1.

This study presents the results of a new nitrification-denitrification method in one stage using a Sequencing Batch Reactor in which the diluted oxygen is varied between 0 (anoxic conditions) to 2.1 (aerobic conditions). The reactor's volume is about 950 m³ and each cycle in the SBR lasted 8 hours while the waste feeding was about 9-12 m³ / h. The COD inlet was 700 mg/L and the inlet nitrogen was 140 mg/L while the COD outlet was 40 mg/L and the nitrogen 17 mg/L. It has been found that carbon sequestration is attained at the reduction stage rather than oxidation. Thus, nitrogen removal can be achieved at lower C/N ratios than the standard 3:1 ratio. This technique could be applied to organic wastes with high concentrations of nitrogen. Reactors which would favor such a technique are SBR type reactors rather than continuous operation.

Keywords: *nitrification, denitrification, aerobic treatment, SBR, potato industry wastewater*

1. Εισαγωγή

1.1 Σκοπός

Τον τελευταίο αιώνα η ανθρωπότητα καλείται όλο και πιο έντονα να έρθει αντιμέτωπη με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκλήθηκαν από τη βίαιη επέμβαση του ανθρώπου στο φυσικό περιβάλλον. Η μείωση της βιοποικιλότητας, η κλιματική αλλαγή, καθώς και η συνεχής υποβάθμιση και ρύπανση του εδάφους, του νερού και του αέρα είναι τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν εξαιτίας των ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα συνοδεύεται από την παραγωγή αποβλήτων. Η έκθεση σε πολλά από αυτά μπορεί να είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η επεξεργασία τους πριν τη διάθεσή τους σε κάποιον αποδέκτη. Η επεξεργασία των λυμάτων γίνεται με στόχο την απομάκρυνση μη επιθυμητών σωματιδίων, βαρέων μετάλλων και θρεπτικών ουσιών. Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται διαφέρουν ανάλογα με την ποσότητα και το είδος του αποβλήτου που προορίζεται προς διαχείριση.

Οι αρχικοί στόχοι της επεξεργασίας των αποβλήτων αφορούσαν κυρίως περιβαλλοντικούς αλλά και αισθητικούς λόγους. Με την πάροδο των χρόνων, και καθώς η έρευνα στα χαρακτηριστικά των αποβλήτων έχει γίνει περισσότερο εκτεταμένη, νέες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για την ανάλυση συγκεκριμένων συστατικών και των πιθανών επιδράσεων τους στην υγεία και το περιβάλλον. Σημαντικά ερωτήματα παραμένουν σχετικά με τον έλεγχο και τα απαραίτητα επίπεδα επεξεργασίας, προκειμένου να προστατευθεί η δημόσια υγεία σε περιπτώσεις όπου απόβλητα επεξεργασμένα σε υψηλό βαθμό και πηγές πόσιμου νερού καταλήγουν σε έμμεση επαναχρησιμοποίηση για πόση (Crook, Macdonald & Trussel, 1999).

Τα απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες τροφίμων και ειδικότερα από βιομηχανίες πατάτας έχουν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου. Το άζωτο αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά χημικά στοιχεία, καθώς είναι το τέταρτο σε αφθονία στοιχείο της κυτταρικής βιομάζας και το στοιχείο που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην γήινη ατμόσφαιρα (Lisa et al., 2016). Σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος και στους υδάτινους αποδέκτες μπορεί να αποτελέσει ρύπο και να προκαλέσει προβλήματα στην υγεία και στο περιβάλλον. Επομένως είναι απαραίτητη η επεξεργασία των αποβλήτων αυτών προτού διατεθούν στο περιβάλλον.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας προεπεξεργασμένων αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανία πατάτας με τη χρήση αντιδραστήρα SBR (Sequencing Batch Reactor). Στην εργασία αυτή εξετάζεται επίσης μια νέα τεχνική, όπου η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση πραγματοποιούνται σε ένα στάδιο καθώς στον αντιδραστήρα SBR που χρησιμοποιήθηκε επικρατούν αναγωγικές συνθήκες.

1.2 Υγρά απόβλητα

1.2.1 Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα ορίζονται ως το σύνολο των υγρών απορροών και των ρύπων που μεταφέρονται με αυτές. Τα υγρά απόβλητα μπορεί να προέρχονται από συνδυασμό οικιακών, εμπορικών, γεωργικών και βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Μπορεί επίσης να περιέχουν και υπόγεια, επιφανειακά ή όμβρια ύδατα (Tilley et al., 2008). Πριν από το 1940, τα περισσότερα αστικά λύματα προέρχονταν από οικιακές πηγές. Μετά το 1940, καθώς αυξήθηκαν σημαντικά οι βιομηχανικές δραστηριότητες, όλο και περισσότερα βιομηχανικά απόβλητα διοχετεύονταν και συνεχίζουν να διοχετεύονται στα συστήματα συλλογής των αστικών λυμάτων. Η ποσότητα των βαρέων μετάλλων και των σύνθετων οργανικών ενώσεων που παράγονται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες αυξήθηκε και περίπου 10.000 οργανικές ενώσεις προστίθενται κάθε χρόνο (Metcalf & Eddy, 2003).

1.2.2 Χαρακτηριστικά βιομηχανικών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα τα οποία απορρίπτονται από χώρους βιομηχανικής δραστηριότητας ονομάζονται βιομηχανικά απόβλητα. Τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν μια από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος, κυρίως στις ανεπτυγμένες χώρες. Αποτελούνται κυρίως από οργανικές ουσίες, όπως υδατάνθρακες, λίπη και πρωτεΐνες, ανόργανες ουσίες, διάφορα στερεά σε κολλοειδή μορφή, μικροοργανισμούς, ιχνοστοιχεία μετάλλων και άλλα συστατικά. Καθώς στη βιομηχανία λαμβάνουν χώρα τεχνολογικές αλλαγές, ανάλογες μετατροπές συμβαίνουν και στις παραγόμενες ενώσεις και στα τελικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Πολυάριθμες ενώσεις που παράγονται από βιομηχανικές διεργασίες είναι δύσκολο και δαπανηρό να υποστούν επεξεργασία με συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων. Η αποτελεσματική προεπεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων αποτελεί σημαντικό τμήμα ενός ολοκληρωμένου προγράμματος για τη διαχείριση της ποιότητας των υδάτων. Εξαιτίας των αλλαγών στα χαρακτηριστικά

των αποβλήτων και της επιβολής αυστηρότερων ορίων για τις εκροές των υγρών αποβλήτων και των αξιοποιήσιμων βιοστερεών, έχει δοθεί μεγαλύτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό των υγρών αποβλήτων. Επειδή η προσομοίωση των διεργασιών χρησιμοποιείται εκτεταμένα για το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των βιολογικών διεργασιών επεξεργασίας, είναι σημαντικός ο λεπτομερής χαρακτηρισμός των υγρών αποβλήτων, ιδιαίτερα εκείνων που περιέχουν βιομηχανικές εκροές. Για παράδειγμα η κλασματοποίηση του οργανικού αζώτου (N_{org}), της χημικής απαίτησης σε οξυγόνο (COD) και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) σε διαλυτά και αιωρούμενα συστατικά χρησιμοποιείται σήμερα προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία των υφιστάμενων όπως επίσης και των νέων προτεινόμενων μονάδων βιολογικής επεξεργασίας, που έχουν σχεδιασθεί για την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών.

1.2.3 Βιομηχανικά απόβλητα πατάτας

Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες τροφίμων δεν περιέχουν τοξικές και επικίνδυνες ουσίες. Ωστόσο δεν μπορούν να διατεθούν στους υδάτινους αποδέκτες χωρίς να υποστούν κάποια επεξεργασία. Και αυτό γιατί η σύστασή τους αποτελεί ένα ικανοποιητικό υπόστρωμα και συγχρόνως ένα ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Στις βιομηχανίες πατάτας τα λύματα προέρχονται κυρίως από την αποφλοίωση και το πλύσιμο της πρώτης ύλης αλλά και των φετών πατάτας πριν τηγανιστούν. Υγρά απόβλητα παράγονται επίσης από το πλύσιμο του εργοστασίου και του εξοπλισμού με νερό. Τα υγρά αυτά περιέχουν λάδια, γράσα και διάφορα απορρυπαντικά που χρησιμοποιούνται. Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τον εξωτερικό καθαρισμό της πρώτης ύλης περιέχουν κυρίως συστατικά του εδάφους και, σε μικρότερες ποσότητες, κάποια ζιζανιοκτόνα, και για το λόγο αυτό θα μπορούσαν να απορριφθούν ακίνδυνα αν υπήρχε η δυνατότητα επιλεκτικής συλλογής τους. Αντιθέτως, υγρά απόβλητα που χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα είναι αυτά που προκύπτουν από το πλύσιμο και την αποφλοίωση της πατάτας καθώς και από τις κατεργασίες έκπλυσης του αμύλου. Το κομμάτι αυτό, των αποβλήτων, περιέχει κυρίως άμυλο, στερεά απόβλητα, που προέρχονται από την αποφλοίωση, και διάφορα συστατικά που υπάρχουν διαλυμένα. Τα υλικά που βρίσκονται διαλυμένα σε αυτά τα απόβλητα είναι κυρίως πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, αζωτούχες ενώσεις, συνδετικοί ιστοί, οργανικά οξέα, λίπη και ανόργανα συστατικά.

1.2.4 Νομοθεσία για τα υγρά απόβλητα

Από το 1900 περίπου μέχρι και τις αρχές του 1970, οι στόχοι της επεξεργασίας αφορούσαν κυρίως: (1) την απομάκρυνση των κολλοειδών, των αιωρούμενων και επιπλεόντων υλικών, (2) την επεξεργασία των βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών και (3) την εξάλειψη των παθογόνων οργανισμών. Στις ΗΠΑ, η εφαρμογή των τροποποιήσεων του Ομοσπονδιακού Νόμου για τον έλεγχο της Ρύπανσης του νερού το 1972 (Federal Water Control Act, Νόμος 92-500), γνωστού επίσης ως Νόμου για το Καθαρό Νερό (Clean Water Act. CWA) προκάλεσε ουσιώδεις αλλαγές στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Από τις αρχές του 1970 έως και το 1980 οι στόχοι της επεξεργασίας των αποβλήτων αφορούσαν κυρίως την αισθητική και περιβαλλοντική προστασία. Οι αρχικοί αυτοί στόχοι περιελάμβαναν τη μείωση της βιοχημικής απαίτησης σε οξυγόνο (BOD), των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και των παθογόνων μικροοργανισμών. Με την πάροδο των χρόνων, και καθώς οι βιομηχανικές εκροές περιέχουν υπολείμματα ουσιών που είναι τοξικές για την υδρόβια ζωή, θεσμοθετήθηκαν όλο και περισσότερες διατάξεις για τον περιορισμό τους.

Σύμφωνα λοιπόν με την ΥΠΟΥΡΓΙΚΗ ΑΠΟΦΑΣΗ: ΥΓ.179182/656/79 περί διαθέσεως υγρών αποβλήτων, από τις παραγωγικές, διαδικασίες των βιομηχανιών περιοχής Μείζονος Πρωτευούσης, δια του δικτύου υπονόμων και των ρευμάτων που εκτρέπονται στον Κ.Α.Α. και που εποπτεύονται από τον Ο.ΑΠ., με αποδέκτη τη θαλάσσια περιοχή Κερατσινίου Πειραιώς. (ΦΕΚ 582/Β/2-07-79) καθορίστηκαν τα όρια εκπομπών ρυπαντών στις βιομηχανικές απορροές Περιοχής Μείζονος Πρωτευούσης, με στόχο τη χρήση της ευρύτερης θαλάσσιας περιοχής Κερατσινίου, ως ακολούθως (Πίνακας 1):

Πίνακας 1: Όρια εκπομπών των βιομηχανικών απορροών στους υπονόμους και τα ρεύματα

Παράμετρος (1)	Υπόνομοι (2)	Ρεύματα (3)
pH	6,0-9,0	6,0-9,0
Θερμοκρασία	35°C	28°C
Διαλυμένο οξυγόνο	-	3 mg/L
B.O.D ₅	500 mg/L	40 mg/L
C.O.D	1000 mg/L	120 mg/L

Αιωρούμενα στερεά	500 mg/L	50 mg/L
Χονδρά στερεά	< 1,5 cm	άνευ
Ολικά διαλυτά στερεά	3.000 mg/L	1000 mg/L
Αμμωνία- N.	25 mg/L	10 mg/L
Νιτρώδη - N.	4 mg/L	1 mg/L
Νιτρικά- N	20 mg/L	4mg/L
Φωσφορικά - P	10mg/L	0,2mg/L
Θειώδη 803	1 mg/L	0,2 mg/L
Θειικά 804	1500mg/L	1000 mg/L
Υδρόθειο	1 mg/L	0,1 mg/L
Χρώμιο 3	2mg/L	1 mg/L
Χρώμιο 6	0,5 mg/L	0,2 mg/L
Ολικά κολόβακτηριδοειδή	-	1000/100 mL
Κολόβακτηρίδια	-	200/100 mL
Ελεύθερο Χλώριο	5 mg/l	0,4 mg/L
Καθιζάνοντα δύο ωρών σε κώνο IM-HOFF	10 ml/l	άνευ
Οσμή	-	Χωρίς ενοχλητικές οσμές
Χρώμα	-	Να μην προσδιορίζεται χρωματικά σε αραιώση 6:1

Επίσης:

α. Δεν επιτρέπεται η διάθεση στερεών ή κολλοειδών ουσιών αδιάλυτων στο νερό και σε ποσότητες και μεγέθη που να μπορούν να φράξουν τους υπονόμους ή να παρεμποδίσουν την κανονική λειτουργία των κεντρικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας που προγραμματίζονται, όπως: τέφρας, ανθράκων, ξεσμάτων, μετάλλων, υάλου, πίσσας, κόπρου, κυτταρίνης, ινών, κ.λπ.

β. Δεν επιτρέπεται η διάθεση δια του δικτύου υπονόμων και των υδατορευμάτων που εκτρέπονται στον Κ.Α.Α., διθειούχου άνθρακος, τριχλωροαιθυλενίου, διοξειδίου του θείου, φορμαλδεΰδης, πάσης φύσεως ραδιενεργών καταλοίπων και ουσιών.

γ. Δεν επιτρέπεται η απόρριψη εντός του δικτύου υπονόμων, βενζίνης, βενζολίου, νάφθας, πετρελαίου ή οιασδήποτε άλλης εύφλεκτου, εκρηκτικής στερεάς ή υγρής ύλης.

δ. Δεν επιτρέπεται η διοχέτευση ιλύος, από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων των βιομηχανιών, στο δίκτυο υπονόμων, στα υδατορεύματα και στα κέντρα εκκενώσεως βυτιοφόρων.

ε. Οι εργαστηριακές εξετάσεις υγρών βιομηχανικών αποβλήτων και η έκφραση των αντιστοιχών αποτελεσμάτων, θα εκτελούνται βάσει των προτύπων μεθόδων εξέτασεως (εκάστοτε τελευταία έκδοση) της Αμερικάνικης Ενώσεως Δημόσιας Υγείας.

στ. Σε κάθε βιομηχανία που έχει υγρά απόβλητα πρέπει να κατασκευαστεί κατάλληλο φρεάτιο δειγματοληψίας αποβλήτων, σύμφωνα με εγκεκριμένο σχέδιο και να εγκατασταθεί μετρητής παροχής τούτων. Το φρεάτιο δειγματοληψίας και ο μετρητής παροχής τοποθετούνται μετά τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων, κατά προτίμηση εκτός και παρά τη ρυμοτομική γραμμή του ακινήτου, οπωσδήποτε όμως σε θέση εύκολα επισκέψιμη.

ζ. Οι διαθέτοντες υγρά απόβλητα πρέπει να τηρούν βιβλία παρακολούθησεως της ποιότητας τούτων και στο τέλος κάθε μηνός να υποβάλουν, στην οικεία Δ/ση Υγιεινής, αντίγραφα των αναλύσεων που πραγματοποιούν.

Ο τρόπος δειγματοληψίας, το είδος των δειγμάτων, ο αριθμός των αναλύσεων και οι παράμετροι που θα μετρούνται, θα ορίζονται κατά περίπτωση από τις αρμόδιες Υπηρεσίες Υγιεινής της Νομαρχίας.

η. Πέραν των ορίων που προσδιορίζονται δια της παρούσης, οι Δ/νσεις Υγιεινής των Διαμερισμάτων της Νομαρχίας Αττικής δύνανται, για λόγους προστασίας της Δημοσίας Υγείας και του Περιβάλλοντος γενικότερα, να επιβάλλουν κατά περίπτωση τη λήψη συμπληρωματικά παντός απαιτούμενου μέτρου, σύμφωνα με την ΕΙβ/221/22.1.65 Υγειον. Διάταξη, όπως τροποποιήθηκε, λαμβάνοντας υπόψη και τους όρους της παρούσης.

θ. Οι διαθέτοντες υγρά απόβλητα στους υπονόμους και τα υδατορεύματα που εκτρέπονται στον Κ.Α.Α. και εποπτεύονται από το Ο.Α.Π. οφείλουν προκειμένου να τύχουν αδείας διαθέσεως των αποβλήτων των, κατά το άρθρο 14 της ΕΙβ/211/65 Υγ, Διατάξεως, όπως τροποποιήθηκε, να προσκομίζουν στις Υπηρεσίες Υγιεινής των διαμερισμάτων της Νομαρχίας, μεταξύ των άλλων δικαιολογητικών και επίσημα στοιχεία, από τα οποία να προκύπτει το νόμιμο της συνδέσεώς τους με το δίκτυο υπονόμων του Ο.Α.Π. και των ανωτέρω ρευμάτων.

1.3 Το άζωτο

Για μακρύ χρονικό διάστημα οι πηγές των αζωτούχων ενώσεων ήταν περιορισμένες. Ως τέτοιες, χρησιμοποιούνταν διάφορες αζωτούχες ενώσεις βιολογικής προέλευσης, τα φυσικά αποθέματα νιτρικών αλάτων, καθώς και ενώσεις που παράγονταν με ατμοσφαιρικές αντιδράσεις.

Το διάζωτο είναι το πιο άφθονο συστατικό της ατμόσφαιρας της Γης (78,082% κατ' όγκο και 75,3% κατά βάρος ξηρού αέρα). Σχηματίστηκε με πυρηνική σύντηξη στα άστρα και εκτιμάται ότι είναι το 5^ο χημικό στοιχείο σε αφθονία στο σύμπαν. Το διάζωτο και οι αζωτούχες ενώσεις ανιχνεύθηκαν στο διαστρικό διάστημα χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία υπεριώδους (Daved, Cardelli & Ulysses, 1997). Το μόριο του αζώτου έχει μηδενική διπολική ροπή και έτσι είναι διάφανο στην υπέρυθη και στην ορατή ακτινοβολία. Αντίθετα, παρουσιάζει σημαντική απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε μήκος κύματος περίπου 100 nm (Hamilton, 2007).

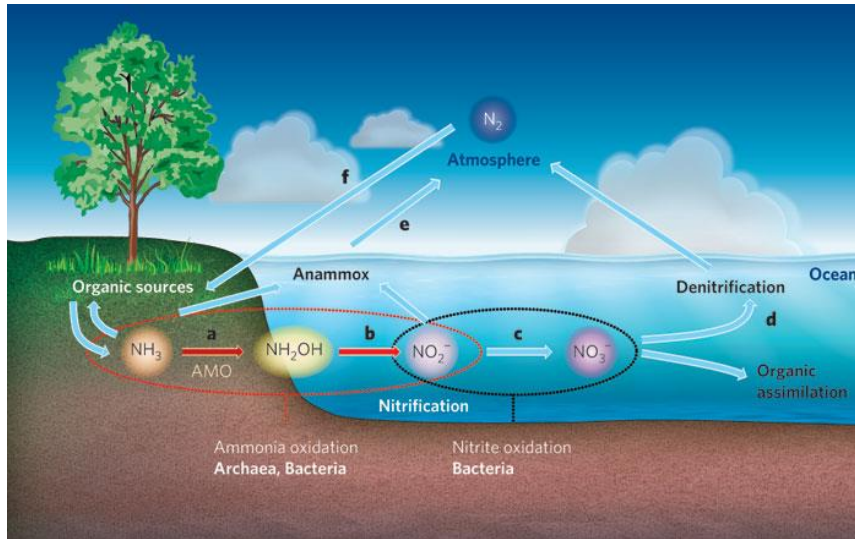
Το άζωτο βρίσκεται σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς στη Γη, αφού αποτελεί συστατικό των πρωτεϊνών, των νουκλεϊκών οξέων και μερικών άλλων σημαντικών βιοχημικών ουσιών. Υπολογίζεται ότι αποτελεί περίπου το 4% του ξηρού βάρους της φυτικής μάζας και το 3% κατά βάρος του ανθρώπινου σώματος. Αποτελεί ακόμη μεγάλο ποσοστό των ζωικών αποβλήτων, συνήθως με τη μορφή της ουρίας, του ουρικού οξέος και διαφόρων άλλων αμμωνιούχων παραγώγων. Αυτά αξιοποιούνται ως λίπασμα από τα φυτά που δε διαθέτουν μηχανισμό για την άμεση δέσμευση του ατμοσφαιρικού διαζώτου.

Ο τριπλός δεσμός στο μόριο του διαζώτου N₂ είναι από τους ισχυρότερους χημικούς δεσμούς που υπάρχουν. Η σχετικά μεγάλη ισχύς του δεσμού του διαζώτου έχει ως αποτέλεσμα το στοιχειακό άζωτο να σχηματίζει σχετικά δύσκολα ενώσεις, καθώς και αντίστροφα να διευκολύνει τον επανασηματισμό του, με διάσπαση αζωτούχων ενώσεων και έκλυση ενέργειας. Αυτό έχει συνέπειες για το ρόλο του αζώτου τόσο στη φύση, όσο και στις ανθρωπογενείς οικονομικές δραστηριότητες.

1.3.1 Ο κύκλος του αζώτου

Το άζωτο, όπως έχει προαναφερθεί, αποτελεί βασική θρεπτική ουσία για όλους τους οργανισμούς και αποτελεί θεμελιώδες συστατικό για τις δομές και τις βιοχημικές εργασίες που ορίζουν τη ζωή. Ο ρόλος του είναι τόσο σημαντικός που έχει προταθεί να είναι ίσως η καλύτερη βιολογική υπογραφή για τη ζωή σε άλλους πλανήτες (Carone, 2006).

Το μεγαλύτερο μέρος του αζώτου βρίσκεται στην ατμόσφαιρα ως αέριο N₂, ενώ άλλες αποθήκες αζώτου είναι η οργανική ύλη που περιέχεται στο έδαφος και στους ωκεανούς. Ο κύκλος του αζώτου θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους θρεπτικούς κύκλους που συναντώνται στα οικοσυστήματα. Μέχρι πρόσφατα ο κύκλος του αζώτου θεωρούταν «γραμμικός» από την ατμόσφαιρα στη γη και πίσω στην ατμόσφαιρα ξανά (Francis et al, 2007). Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 1** η πορεία που ακολουθεί το άζωτο έχει ως εξής: το ατμοσφαιρικό αέριο άζωτο δεσμεύεται, αμμωνικοποιείται και στη συνέχεια το άζωτο που βρίσκεται σε μορφή αμμωνιακών ιόντων μετατρέπεται σε νιτρώδη άλατα από τα νιτροδοβακτήρια και σε νιτρικά άλατα από τα νιτροβακτήρια. Η οξείδωση της αμμωνίας θεωρείται ως μια υποχρεωτικά αερόβια χημειοαυτοτροφική διαδικασία που πραγματοποιείται από λίγες ομάδες βακτηρίων (Kowalchuk & Stephen, 2001). Στη συνέχεια ένα μέρος των νιτρώδων και νιτρικών ιόντων διεισδύει στο έδαφος, ενώ το υπόλοιπο απονιτρικοποιείται μέσω των ετερότροφων απονιτρικοποιητικών βακτηρίων και ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα ως αέριο άζωτο. Η απονιτροποίηση, σε αντίθεση με τη νιτροποίηση, είναι μια διεργασία που απαιτεί συνθήκες χαμηλού οξυγόνου και πραγματοποιείται από περισσότερα από 50 διαφορετικά γένη βακτηρίων (Zymft, 1997). Τέλος, οι κεραυνοί μετατρέπουν το άζωτο της ατμόσφαιρας σε διοξείδιο του αζώτου, το οποίο είναι διαλυτό στο νερό και η βροχή το μεταφέρει στο έδαφος ως ασθενές νιτρικό οξύ.



Σχήμα 1: Ο κύκλος του αζώτου. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν σε αυτές (www.algebrallab.org).

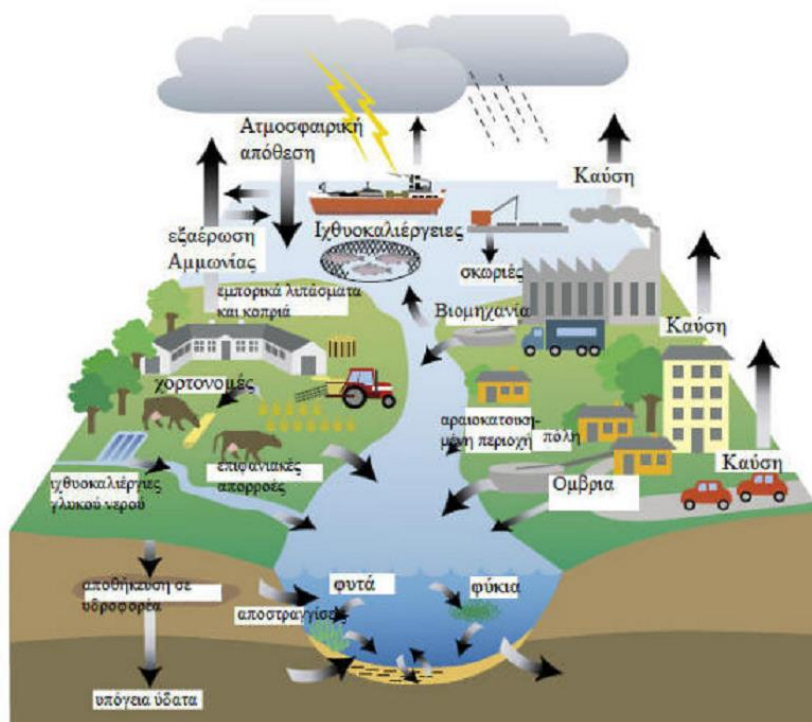
Το άζωτο είναι η δομική μονάδα πολλών σύνθετων μορίων που διαμορφώνονται από τα φυτά και τα ζώα, όπως για παράδειγμα είναι τα αμινοξέα, οι πρωτεΐνες, και τα νουκλεϊνικά οξέα που χρησιμοποιούνται στο DNA. Ωστόσο, τα φυτά δεν μπορούν να μεταβολίσουν το ατμοσφαιρικό άζωτο ως έχει αλλά μπορούν να το καταναλώσουν σε στερεά μορφή ως κατιόν αμμωνίου (NH_4^+) και ανιόν νιτρικών αλάτων (NO_3^-). Η διαδικασία κατά την οποία το άζωτο μετατρέπεται σε μορφές αξιοποιήσιμες από τους οργανισμούς του οικοσυστήματος, και συνεπώς εισάγεται στην τροφική αλυσίδα, ονομάζεται αζωτοδέσμευση. Η αζωτοδέσμευση διακρίνεται σε ατμοσφαιρική και βιολογική. Κατά την ατμοσφαιρική αζωτοδέσμευση, το άζωτο της ατμόσφαιρας αντιδρά είτε με τους υδρατμούς, σχηματίζοντας αμμωνία είτε με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, σχηματίζοντας νιτρικά ιόντα. Στη συνέχεια, η αμμωνία και τα νιτρικά ιόντα μεταφέρονται με τη βροχή στο έδαφος. Η ατμοσφαιρική αζωτοδέσμευση κατέχει το 10% της συνολικής αζωτοδέσμευσης, σε αντίθεση με τη βιολογική που κατέχει το 90%. Βιολογική αζωτοδέσμευση είναι η διαδικασία κατά την οποία ένας οργανισμός, συχνά ένα βακτήριο, μετασχηματίζει το ατμοσφαιρικό άζωτο σε νιτρικά ιόντα, τα οποία αφομοιώνονται από τα φυτά. Το μόριο του αζώτου είναι αδρανές και, επίσης, είναι σταθερό λόγω της δύναμης του τριπλού δεσμού που έχει. Για τη θραύση του δεσμού αυτού απαιτείται ένα σημαντικό ποσό ενέργειας. Στο μεγαλύτερο ποσοστό, η αζωτοδέσμευση, βιομηχανικά, επιτυγχάνεται με την επιβολή μεγάλης πίεσης, σε θερμοκρασίες 600 °C, και με τη χρήση καταλύτη. Υπό αυτές τις συνθήκες, το ατμοσφαιρικό άζωτο και το υδρογόνο μπορούν να συνδυαστούν για να σχηματίσουν

την αμμωνία. Αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως λίπασμα, αλλά συχνά υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία ώστε να προκύψουν πιο χρήσιμες μορφές αυτής, όπως η ουρία και το νιτρικό αμμώνιο (Ζανής, 2014).

1.3.2 Το άζωτο ως πηγή ρύπανσης

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες μπορούν να διαταράξουν τον κύκλο του αζώτου με ποικίλους τρόπους. Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 2**, η διατάραξη του κύκλου προκαλείται: α) με την εκπομπή ενώσεων αζώτου στην ατμόσφαιρα διαμέσου της χρήση καυσίμων στην βιομηχανία και τα αυτοκίνητα, β) με την καύση βιομάζας ελευθερώνοντας ενώσεις αζώτου στην ατμόσφαιρα, γ) με τη χρήση αζωτούχων λιπασμάτων στη γεωργία διαμέσου των οποίων εισάγεται το άζωτο στο έδαφος και στο νερό, δ) με τα απόβλητα των ζώων τα οποία απελευθερώνουν αμμωνία στο έδαφος και το νερό, ε) με τα λύματα και τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα όπου εισάγεται άζωτο στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα.

Επισκόπηση του υδάτινου κύκλου του αζώτου και των πηγών νιτρικής ρύπανσης



Σχήμα 2: Επισκόπηση του υδάτινου κύκλου του αζώτου και των πηγών νιτρικής ρύπανσης (www.ypethe.gr).

Ο άνθρωπος επεμβαίνει στον κύκλο του αζώτου κυρίως με την εισαγωγή αζωτούχων λιπασμάτων στα αγροτικά οικοσυστήματα, προκειμένου να αυξήσει την παραγωγικότητά τους. Τα αζωτούχα λιπάσματα προστίθενται σε μεγάλες ποσότητες, ενώ λιγότερο από το ένα τρίτο της εκάστοτε προστιθέμενης ποσότητας

προσλαμβάνεται από τα φυτά. Το υπόλοιπο παρασύρεται από τη βροχή και καταλήγει στους υδάτινους αποδέκτες. Η αυξανόμενη εισχώρηση αζώτου στους υδατικούς αποδέκτες μπορεί να προκαλέσει αύξηση του φυτοπλαγκτού, η οποία μπορεί να βλάψει τα ψάρια, τα οστρακόδερμα και τον άνθρωπο, διαμέσου του φαινομένου του ευτροφισμού. Ένα ακόμη φαινόμενο για το οποίο είναι υπεύθυνα τα οξείδια του αζώτου είναι αυτό της όξινης βροχής. Τα οξείδια του αζώτου αντιδρούν με το νερό, υπό τη μορφή νιτρικού οξέος, το οποίο μαζί με το διοξείδιο του θείου είναι σημαντικά συστατικά της όξινης βροχής. Η όξινη βροχή μπορεί να βλάψει την υδρόβια ζωή και τη βλάστηση, όπως και να διαβρώσει κτίρια και άλλες δομικές κατασκευές. Επιπλέον, οι υψηλές συγκεντρώσεις των οξειδίων αζώτου στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας βλάπτουν τους χερσαίους ζωικούς οργανισμούς και τον άνθρωπο και μειώνουν την παραγωγή των φυτών.

1.3.3 Η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου

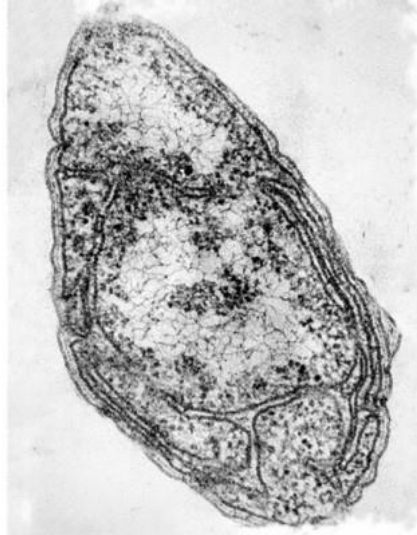
Το άζωτο συναντάται στα υγρά απόβλητα σε τέσσερις μορφές: ως οργανικό άζωτο, ως αμμωνία και ως νιτρώδη και νιτρικά. Οι δύο πρώτες μορφές είναι οι κυριότερες. Το 40% του συνολικού αζώτου στα υγρά απόβλητα είναι οργανικό, ενώ το 60% είναι με τη μορφή της αμμωνίας.

Όπως έχει αναφερθεί, η απομάκρυνση του αζώτου επιβάλλεται με σκοπό κυρίως την αποφυγή του φαινομένου του ευτροφισμού στους φυσικούς αποδέκτες. Πιο συγκεκριμένα, αυξημένες συγκεντρώσεις αζώτου είναι δυνατό να προκαλέσουν την ανεξέλεγκτη ανάπτυξη φυκών και υδρόβιων φυτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι με το θάνατο των φυτών αυτών, οι οργανικές ουσίες που περιέχουν, δεσμεύουν το διαλυμένο οξυγόνο κατά την βιολογική τους αποδόμηση. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται το θάνατο των ψαριών και όλων των ζωικών οργανισμών οι οποίοι ζουν στους υδάτινους αποδέκτες. Επίσης, η ύπαρξη νιτρικών στο πόσιμο νερό αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Τα νιτρικά αντιδρούν με άλλες ενώσεις και σχηματίζουν καρκινογόνες ουσίες ή ενώσεις που προκαλούν μεταλλάξεις στα ανθρώπινα κύτταρα. Ακόμη, τα νιτρικά ανάγονται σε νιτρώδη στο στομάχι των βρεφών και σχηματίζουν στο αίμα την μεθαιμοσφαιρίνη προκαλώντας έτσι τη νόσο μεθαιμοσφαιρινεμία. Τέλος τα νιτρώδη είναι πάρα πολύ τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό σε οποιαδήποτε ηλικία γιατί προκαλούν μεταλλάξεις στα ανθρώπινα κύτταρα και σχετίζονται με την ανάπτυξη πολλών μορφών καρκίνου (Rodriguez, Pino, Penuela, 2011). Η απομάκρυνση του αζώτου μπορεί να είναι ένα ολοκληρωμένο κομμάτι του συστήματος βιολογικής επεξεργασίας ή να αποτελεί μια

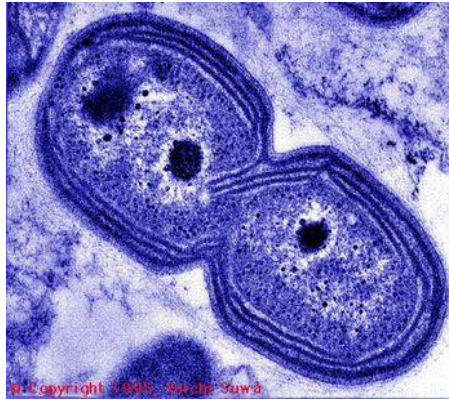
επιπλέον διεργασία σε μια ήδη υπάρχουσα μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Κάθε διεργασία βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου περιλαμβάνει ένα αερόβιο στάδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η νιτροποίηση και ένα ανοξικό στο οποίο πραγματοποιείται η απονιτροποίηση.

1.3.4 Μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου

Nitrosomonas: Τα Nitrosomonas είναι ένα γένος χημειοαυτότροφων βακτηρίων σε μορφή ράβδου (**Εικόνα 1**). Ενώ δεν αναπτύσσονται με φωτοσύνθεση, η ασυνήθιστη μεταβολική τους συμπεριφορά συνεπάγεται καύση αμμωνίας με οξυγόνο. Μεγάλες, λεπτές μεμβράνες που βρίσκονται στο κύτταρο των βακτηρίων χρησιμοποιούν τα ηλεκτρόνια από το άτομο αζώτου της αμμωνίας για να παράγουν ενέργεια. Για να ολοκληρωθεί η κυτταρική διαίρεση, τα Nitrosomonas πρέπει να καταναλώνουν τεράστιες ποσότητες αμμωνίας, κάνοντας τη διαδικασία διαίρεσης να διαρκεί για αρκετές ημέρες. Τα κύτταρα αναπτύσσονται είτε σε ζεύγη είτε σε μικρές αλυσίδες. Τα νιτροποιητικά βακτήρια όπως τα Nitrosomonas διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον κύκλο του αζώτου καθώς παρέχουν άζωτο στα φυτά. Βρίσκονται ευρέως κατανεμημένα στο έδαφος ή στο νερό, όπου υπάρχουν μεγάλες ποσότητες αμμωνίας, όπως είναι οι λίμνες ή τα ρέματα στα οποία αντλούνται επεξεργασμένα και ακατέργαστα λύματα. Τα Nitrosomonas κάνουν ό,τι μπορούν για να αποφύγουν το φως, και έτσι μπορεί να εμφανιστούν σαν συστάδες λάσπης για να προστατευθούν. Τα Nitrosomonas προτιμούν περιοχές με pH 6-9 και εύρος θερμοκρασίας από 20 έως 30 °C. Τα Nitrosomonas europaea (**Εικόνα 2**) είναι τα βακτήρια που συμβάλλουν στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων και λυμάτων καθώς στο πρώτο στάδιο της οξειδωσης της αμμωνίας οξειδώνουν τα αμμωνιακά ιόντα σε νιτρώδη.



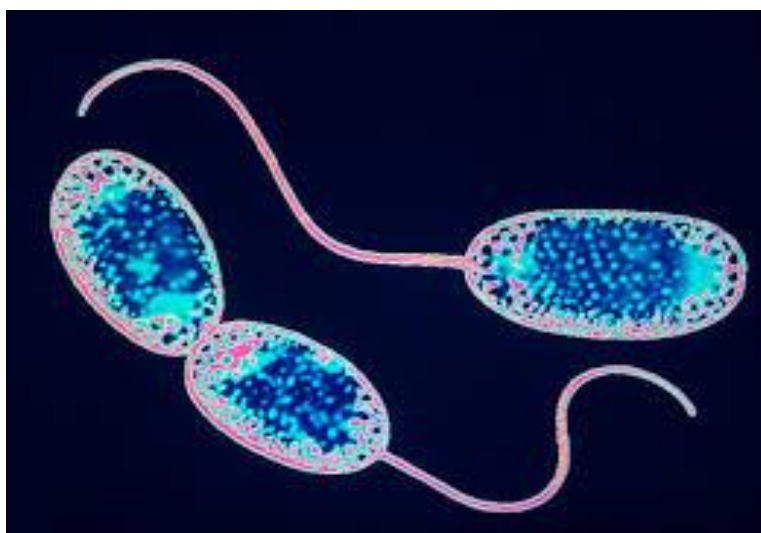
Εικόνα 1: Nitrosomonas Europaea (blog.coralwonders.com).



Εικόνα 2: Βακτήριο Nitrosomonas (microbewiki.kenyon.edu).

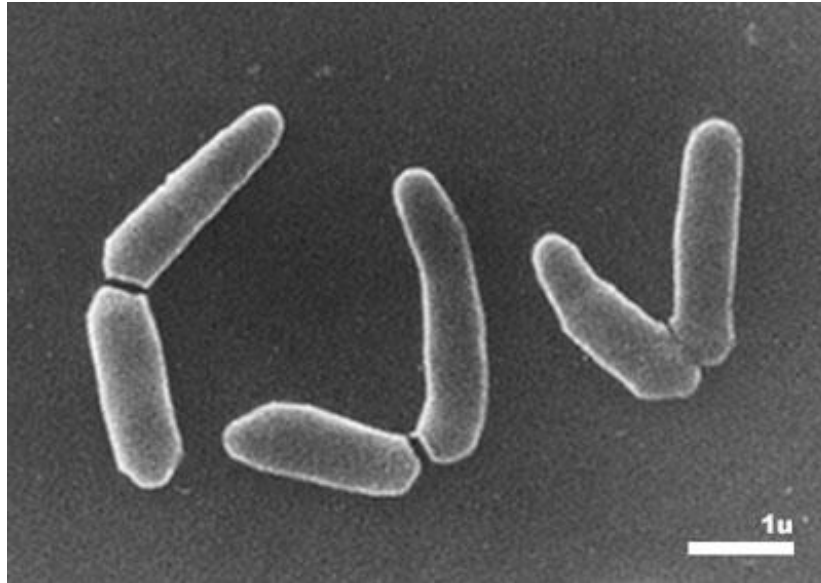
Nitrobacters: Τα Nitrobacters αποτελούν επίσης ένα γένος χημειοαυτότροφων βακτηρίων σε σχήμα ράβδου (**Εικόνα 3**). Οι μικροοργανισμοί αυτοί παίζουν σημαντικό ρόλο στον κύκλο του αζώτου καθώς οξειδώνουν τα νιτρώδη, που έχουν παραχθεί από τα Nitrosomonas, σε νιτρικά. Χρησιμοποιούν ως πηγή άνθρακα το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Πριν από το 2004, η οξείδωση των νιτρωδών πιστεύεται ότι εμφανίζεται μόνο στα Proteobacteria (Zehr, Jonathan & Kudela, 2011). Ωστόσο το 2015 ανακαλύφθηκε ότι το γένος Nitrospira διαθέτει όλα τα ένζυμα που απαιτούνται για τη διεξαγωγή πλήρους νιτροποίησης σε ένα στάδιο, υποδηλώνοντας ότι αυτή η αντίδραση συμβαίνει (Daims et al., 2015, Kessel et al., 2015). Το γένος Nitrobacter διανέμεται ευρέως τόσο στα υδρόβια όσο και στα χερσαία περιβάλλοντα (Spreck et al, 2004). Τα νιτρικά βακτήρια έχουν βέλτιστη ανάπτυξη μεταξύ 25 και 30°C και δεν μπορούν να επιβιώσουν πέρα από το ανώτατο όριο των 49°C ή το κατώτατο όριο των 0°C. Η ανάπτυξη των κυττάρων του γένους Nitrobacter ευνοείται

σε περιοχές με pH μεταξύ 7,3 και 7,5 και πεθαίνουν σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 49°C ή κάτω από τους 0°C. Σύμφωνα με τον Grundmann, τα Nitrobacters φαίνεται να αναπτύσσονται βέλτιστα στους 38°C και σε ένα pH 7,9, αλλά ο Holt δηλώνει ότι τα Nitrobacters αναπτύσσονται βέλτιστα στους 28°C και σε μια περιοχή pH από 5,8 έως 8,5, αν και έχουν ένα βέλτιστο pH μεταξύ 7,6 και 7,8. (Holt, Hendricks & Pavid, 1993, Grundmann, Neyra & Normand, 2000)



Εικόνα 3: Βακτήρια Nitrobacters (www.alchetron.com).

Απονιτροποιητικά βακτήρια: Τα απονιτροποιητικά βακτήρια είναι μικροοργανισμοί, οι οποίοι συμβάλλουν στην διεργασία της απονιτροποίησης, δηλαδή ανάγουν τις νιτρικές και νιτρώδεις μορφές του αζώτου σε αέριο άζωτο. Πρόκειται για ετερότροφους μικροοργανισμούς, άλλοι αερόβιοι και άλλοι αναερόβιοι οι οποίοι υδρολύουν επίσης τον οργανικό άνθρακα (TOC) σε CO₂ προκειμένου να χρησιμοποιηθεί μετέπειτα από τα νιτροποιητικά βακτήρια. Ορισμένα είδη απονιτροποιητικών βακτηρίων είναι τα: Bacillus, Pseudomonas, Achromobacter, Acinetobacter, Agrobacterium, Alcaligenes, Arthrobacter (**Εικόνα 4**), Chromobacterium, Corynebacterium, Flavobacterium, Hyphomicrodium, Moraxella, Neisseria, Paracoccus, Propionibacterium, Rhizobium, Rhodopseudomonas, Spirillum, και Vibrio (Payne, 1981).



Εικόνα 4: Απονιτροποιητικά βακτήρια του γένους *Arthrobacter* (microbewiki.kenyon.edu).

1.4. Νιτροποίηση

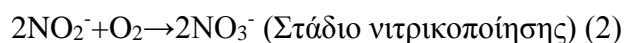
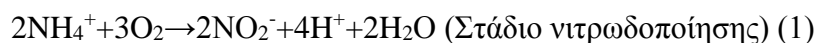
Νιτροποίηση είναι ο όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγραφεί η δύο σταδίων βιολογική διεργασία, κατά την οποία η αμμωνία οξειδώνεται σε πρώτη φάση σε νιτρώδη ($\text{NO}_2\text{-N}$), και στη συνέχεια τα νιτρώδη οξειδώνονται περαιτέρω προς νιτρικά ($\text{NO}_3\text{-N}$) (Rodríguez, Pino & Penuela, 2011). Η νιτροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε ομοιογενή, όσο και σε ετερογενή συστήματα. Στα ομοιογενή συστήματα, η νιτροποίηση επιτυγχάνεται στην πλειονότητα των διαφόρων διεργασιών, ταυτόχρονα με την απομάκρυνση του BOD. Οι διεργασίες αυτές είναι συνήθως διεργασίες ενεργούς ιλύος ή αλλιώς δραστικής λάσπης, και στις οποίες θα γίνει αναλυτική περιγραφή σε επόμενο κεφάλαιο.

Αυτότροφα βακτήρια τα οποία αναπτύσσονται κάτω από αερόβιες συνθήκες είναι υπεύθυνα για την νιτροποίηση στις διεργασίες δραστικής λάσπης. Η νιτροποίηση, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, αποτελείται από δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο μια ομάδα αυτότροφων βακτηρίων οξειδώνει την αμμωνία προς νιτρώδη. Η διεργασία αυτή ονομάζεται νιτρωδοποίηση. Στο δεύτερο στάδιο, τα νιτρώδη οξειδώνονται προς νιτρικά από μια άλλη ομάδα αυτότροφων βακτηρίων. Η διεργασία αυτή ονομάζεται νιτρικοποίηση. Οι δύο αυτές ομάδες μικροοργανισμών είναι εντελώς διαφορετικές μεταξύ τους. Καθώς είναι αυτότροφοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ανόργανο άνθρακα (CO_2) που βρίσκεται διαλυμένος στα απόβλητα για τη λήψη του απαραίτητου άνθρακα για την ανάπτυξή τους. Επίσης λαμβάνουν ενέργεια από την

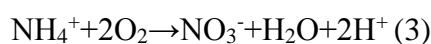
οξειδωση του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου σύμφωνα με τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Πειραματικά έχει βρεθεί ότι για τη νιτροποίηση στα υγρά απόβλητα είναι υπεύθυνα τα αυτότροφα βακτήρια του γένους *Nitrosomonas* αλλά και άλλοι οξειδωτές της αμμωνίας (ammonia oxidizers), καθώς και τα βακτήρια του γένους *Nitrobacter* και άλλοι οξειδωτές των νιτρωδών (nitrite oxidizers), τα οποία οξειδώνουν την αμμωνία προς νιτρώδη και στη συνέχεια προς νιτρικά, αντίστοιχα (Metcalf & Eddy, 2003). Πολλά άλλα είδη αυτότροφων βακτηρίων έχουν βρεθεί ότι μπορούν να πραγματοποιήσουν αυτή τη μετατροπή, ωστόσο στις διεργασίες δραστικής λάσπης τα προαναφερθέντα βακτήρια είναι τα πιο συχνά συναντώμενα. Είναι δυνατό να επιτευχθεί νιτροποίηση και με τη χρήση ετερότροφων βακτηρίων. Πιο συγκεκριμένα είναι δυνατόν να υπάρξει ετεροτροφική νιτροποίηση από διάφορα είδη βακτηρίων, μυκήτων, και ακτινομυκήτων. Ωστόσο οι ρυθμοί της αυτοτροφικής νιτροποίησης είναι 10 φορές περίπου μεγαλύτεροι από ότι οι ρυθμοί της ετεροτροφικής νιτροποίησης (Focht & Chang, 1975).

1.4.1 Στοιχειομετρία της νιτροποίησης

Τα στάδια της βιολογικής οξειδωσης της αμμωνίας έχουν ως εξής:



Η συνολική αντίδραση οξειδωσης της αμμωνίας (υπό τη μορφή NH_4^+) είναι (Metcalf & Eddy, 2003):



Όπως αναφέρθηκε και τα δύο είδη των νιτροποιητικών βακτηρίων είναι αυτότροφα και χρησιμοποιούν CO_2 για την ανάπτυξή τους. Ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα και παραγωγή ενέργειας που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη κυτταρικής μάζας. Έτσι η συνολική αντίδραση νιτροποίησης που λαμβάνει υπ' όψιν τη χρήση CO_2 για ανάπτυξη των κυττάρων είναι (Λυμπεράτος, 2001):



1.4.2 Κινητική της νιτροποίησης

Για συστήματα νιτροποίησης τα οποία λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω από 28°C η κινητική της ανάπτυξης καθορίζεται από το στάδιο της οξειδωσης της αμμωνίας. Το στάδιο αυτό είναι το λεγόμενο περιοριστικό. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την αυτή την τιμή θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και η κινητική της οξειδωσης των νιτρωδών. Πάντως σε κάθε περίπτωση τα νιτροποιητικά βακτήρια χαρακτηρίζονται από βραδεία κινητική. Πιο συγκεκριμένα ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των

νιτροποιητικών βακτηρίων είναι πολύ μικρότερος, συγκρινόμενος με τον αντίστοιχο ρυθμό ετερότροφων βακτηρίων, απαιτώντας έτσι πολύ μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στερεών (SRT) για την ανάπτυξή τους, σε συστήματα δραστικής λάσπης. Δηλαδή, μικρές ηλικίες λάσπης μπορούν να οδηγήσουν τελικά σε έκπλυση των νιτροποιητικών βακτηρίων.

Έχει βρεθεί ότι η ανάπτυξη των δύο κύριων ειδών νιτροποιητικών μικροοργανισμών, *Nitrosomonas* και *Nitrobacter* ακολουθεί κινητική τύπου Monod και ο ειδικός ρυθμός της ανάπτυξης τους περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση (Metcalf & Eddy, 2003):

$$\mu_n = \frac{K}{K_n + N}$$

όπου:

μ_n = ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων (d^{-1})

μ_{nm} = μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης νιτροποιητικών βακτηρίων (d^{-1})

N = συγκέντρωση περιοριστικού υποστρώματος (g/m^3)

K_n = σταθερά ημικορεσμού, συγκέντρωση υποστρώματος στο μισό του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης (g/m^3)

Ο ρυθμός της νιτροποίησης επηρεάζεται και από το διαλυμένο οξυγόνο σε συστήματα ενεργού ιλύος. Οι ρυθμοί της νιτροποίησης αυξάνονται ακόμα και για συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (DO) 3-4 mg/L. Ωστόσο έχει βρεθεί ότι η ταχύτητα της νιτροποίησης δεν επηρεάζεται για συγκεντρώσεις 4-7 mg/L. Η ταχύτητα νιτροποίησης όμως για διαλυμένο οξυγόνο 1 mg/L είναι ίση με το 90% της ταχύτητας που παρατηρήθηκε σε αυτές τις μεγάλες συγκεντρώσεις (Στάμου, 1995). Επίσης έχει βρεθεί ότι απαιτείται συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου τουλάχιστον 0,3 mg/L ώστε να πραγματοποιηθεί νιτροποίηση (Κατσογιάννης, 2001). Ωστόσο για να εξασφαλίζεται ικανοποιητικός ρυθμός νιτροποίησης στη δεξαμενή αερισμού πρέπει να έχουμε τουλάχιστον συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου της τάξης 1-2 mg/L. Με βάση όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις ο ρυθμός ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων μπορεί να περιγραφεί από την εξής έκφραση (Λυμπεράτος, 2001)

$$r_A = \mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OA}} \right) X_{BA} - b_{AX} X_{AB}$$

όπου:

X_{BA} : συγκέντρωση αυτότροφων νιτροποιητικών οργανισμών

μ_A : μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης αυτότροφων οργανισμών

S_O : συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

θ_A : ειδικός ρυθμός ενδογενούς αναπνοής αυτότροφων οργανισμών

S_{NH} : συγκέντρωση αμμωνίου

K_{NH} , K_{OA} : συντελεστές κορεσμού αμμωνίας και οξυγόνου αντίστοιχα

1.4.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την νιτροποίηση

Θερμοκρασία: Ο ρυθμός της νιτροποίησης επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Έχει παρατηρηθεί ότι 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). Βέλτιστη θερμοκρασία νιτροποίησης έχει βρεθεί ότι είναι αυτή των 30°C . Αντίστοιχα δεν παρατηρείται καμία δραστηριότητα σε θερμοκρασίες κάτω από 5°C και πάνω από 40°C . Ο ρυθμός νιτροποίησης ελαττώνεται κατά 50% για κάθε μείωση της θερμοκρασίας κατά $10\text{-}12^{\circ}\text{C}$, ενώ η ελάττωση αυτή είναι μεγαλύτερη για θερμοκρασίες κάτω από 10°C (Μαρκαντωνάτος, 1990). Οι Ilies και Mavinic (2001) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην νιτροποίηση και στην απονιτροποίηση σε μια διεργασία Bardenpho όπου το απόβλητο που επεξεργαζόταν ήταν υψηλής συγκέντρωσης σε αμμωνία. Η θερμοκρασία μειώθηκε σταδιακά από τους 20°C στους 10°C . Αρχικά παρατηρήθηκε παρεμπόδιση στην απονιτροποίηση στους 17°C ενώ αντίθετα στην νιτροποίηση παρατηρήθηκε σημαντική παρεμπόδιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κοντά στους 10°C . Συγκεκριμένα η απόδοση της νιτροποίησης έπεσε κατά 10-30%. Οι Hao et al. (1997) επίσης βρήκαν ότι ικανοποιητικός ρυθμός νιτροποίησης παρατηρείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 4°C . Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε οξειδωτική τάφρο. Όταν η θερμοκρασία ήταν μικρότερη από 4°C τότε η νιτροποίηση σταματούσε στο πρώτο στάδιο και παρατηρήθηκε προσωρινή συσσώρευση των νιτρικών. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στα βιολογικά χαρακτηριστικά των ammonia oxidizers και των nitrite oxidizers. Τα τελευταία ήταν πιο ευαίσθητα στις χαμηλές θερμοκρασίες από ότι τα ammonia oxidizers.

pH: Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει το ρυθμό της νιτροποίησης είναι το pH. Η επίδραση του είναι ευνόητη καθώς με την νιτροποίηση παράγονται ιόντα υδρογόνου με αποτέλεσμα την πτώση του pH. Ο ρυθμός της νιτροποίησης μειώνεται σημαντικά για μικρές τιμές και ειδικότερα, για τιμές του pH μικρότερες του 6,8. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει η αρχική αλκαλικότητα στα απόβλητα να είναι αρκετή και να λειτουργεί ρυθμιστικά ώστε να κρατά τα επίπεδα του pH σταθερά. Η νιτροποίηση μπορεί να σταματήσει σε μεγάλες τιμές του pH, στις οποίες το εισερχόμενο άζωτο βρίσκεται σε μορφή αμμωνίας και όχι ιόντων αμμωνίου, λόγω του γεγονότος ότι η αμμωνία είναι τοξική για τα αυτοτροφικά νιτροποιητικά βακτήρια. Βέλτιστη νιτροποίηση συμβαίνει για pH ~7,5 (Pumbrun et al, 2007).

Διαλυμένο οξυγόνο (DO): Από πειράματα έχει αποδειχθεί ότι η επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου στο ρυθμό της νιτροποίησης επηρεάζεται από το μέγεθος των βιολογικών κροκίδων που σχηματίζονται στα συστήματα δραστικής λάσπης, από την πυκνότητά τους και από τη συνολική απαίτηση σε οξυγόνο του ανάμικτου υγρού. Τα νιτροποιητικά βακτήρια κατανέμονται μέσα στη βιολογική κροκίδα η οποία περιέχει ετερότροφα βακτήρια και άλλα στερεά. Το οξυγόνο διαχέεται από το κυρίως υγρό στις κροκίδες και τα βακτήρια που βρίσκονται στο εσωτερικό του σωματιδίου εκτίθενται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις οξυγόνου. Σε υψηλά οργανικά φορτία υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος, η οποία προκαλεί μεγαλύτερο ρυθμό κατανάλωσης οξυγόνου στο εσωτερικό της κροκίδας. Σε αυτή την περίπτωση χρειάζεται μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στο κυρίως υγρό ώστε να διατηρείται η ίδια συγκέντρωση οξυγόνου και στο εσωτερικό της βιολογικής κροκίδας με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται και ο ρυθμός νιτροποίησης του συστήματος (Metcalf & Eddy, 2003). Σε χαμηλά επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου (<0,5 mg/L) όπου ο ρυθμός νιτροποίησης είναι πολύ περιορισμένος, υπάρχει επίδραση και στα δύο είδη των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για τη διεργασία της νιτροποίησης. Τα nitrite oxidizers επηρεάζονται πολύ περισσότερο από τα ammonia oxidizers με αποτέλεσμα να μην ολοκληρώνεται η νιτροποίηση και να παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις νιτρωδών στην εκροή της μονάδας (Metcalf & Eddy, 2003). Τέλος οι Hao et al. (1997) με πειράματα που πραγματοποίησαν σε οξειδωτική τάφρο, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι όταν η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι μεγαλύτερη από 1mg/L συμβαίνει σχεδόν πλήρης νιτροποίηση σε ποσοστό 95%.

Τοξικότητα: Ενώσεις που βρίσκονται στα απόβλητα όπως οργανικοί διαλύτες, αμίνες, πρωτεΐνες, φαινολικές ενώσεις, αλκοόλες, αιθέρες, κυανίδια κ.ά. μπορεί να

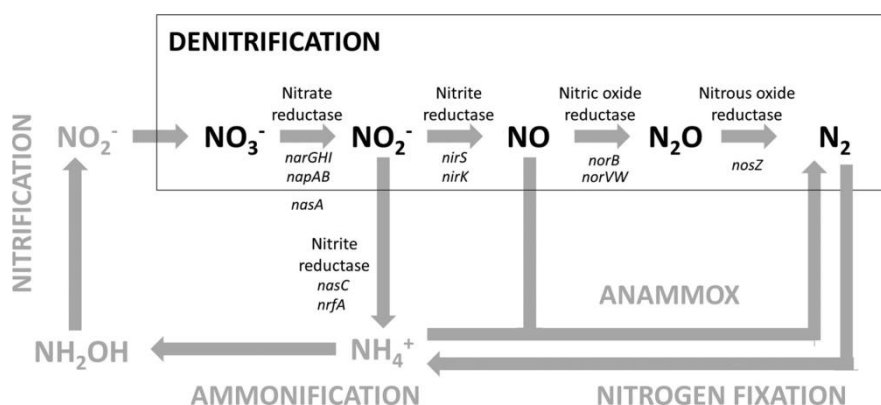
είναι τοξικές. Οι νιτροποιητικοί μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι σε ένα μεγάλο εύρος από οργανικές και ανόργανες ενώσεις και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να προκληθεί και θάνατος των αυτότροφων μικροοργανισμών.

Βαρέα μέταλλα: Έχει αποδειχθεί ότι συγκεντρώσεις Ni, Cr, Cu, μπορούν να δράσουν απαγορευτικά για το ρυθμό νιτροποίησης. Οι νιτροποιητικοί μικροοργανισμοί και η δράση τους παρεμποδίζεται από την ύπαρξη βαρέων μετάλλων στο απόβλητο (Metcalf & Eddy, 2003). Οι νιτροποιητικοί μικροοργανισμοί είναι πιο ευάλωτοι σε παρεμπόδιση από τα βαρέα μέταλλα σε σχέση με τους ετερότροφους (Stoveland et al., 1979). Οι Anderson et al. (1988) έχουν αναφερθεί εκτενώς στην επίδραση των βαρέων μετάλλων στην διεργασία της ενεργού ιλύος. Οι Juliastuti et al. (2003) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο χαλκός και ο ψευδάργυρος επηρεάζουν σημαντικά την νιτροποίηση, με σταθερές παρεμπόδισης για 50% μείωση στο ρυθμό κατανάλωσης υποστρώματος (IC50, “Inhibition Constant 50”, μία παράμετρος η οποία είναι σημαντική για την τοξικότητα μίας ουσίας καθώς όσο μικρότερη είναι τόσο πιο τοξική είναι η ουσία) 0,08 mg/L για τον χαλκό και 0,35 mg/L για τον ψευδάργυρο.

1.5 Απονιτροποίηση

Η νιτροποίηση, η μετατροπή δηλαδή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικά δεν επαρκεί για την βιολογική απομάκρυνση του αζώτου. Η απευθείας διάθεση των αποβλήτων σε αυτό το στάδιο δεν είναι δυνατή διότι τα νιτρικά έχουν μεγάλη τοξικότητα και είναι επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία όταν βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες στους υδάτινους αποδέκτες. Η απομάκρυνση των νιτρικών που παράγονται σε αυτό το στάδιο γίνεται με τη διεργασία της απονιτροποίησης. Με τον όρο αυτό περιγράφεται η βιολογική αναγωγή των νιτρικών και των νιτρωδών προς αέριο άζωτο, με ενδιάμεσα προϊόντα το μονοξείδιο και το υποξείδιο του αζώτου. Το άζωτο απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητάς του στις συνθήκες που επικρατούν. Η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου είναι τελικά ένας συνδυασμός νιτροποίησης και απονιτροποίησης (Metcalf & Eddy, 2003). Υπάρχουν δύο μηχανισμοί για την απομάκρυνση των νιτρικών μέσω αναγωγής τους. Ο πρώτος μηχανισμός είναι αυτός της αφομοίωσης των νιτρικών (nitrate assimilation) (**Σχήμα 3**). Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει την αναγωγή των νιτρικών σε αμμωνιακό άζωτο, το οποίο χρησιμοποιείται για την σύνθεση νέων κυττάρων. Η αφομοίωση των νιτρικών πραγματοποιείται όταν δεν υπάρχει διαθέσιμη αμμωνία στα υγρά απόβλητα

και είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Αν το αμμωνιακό άζωτο προϋπάρχει στα λύματα τότε οι απαιτήσεις των κυττάρων καλύπτονται από αυτό και κατά συνέπεια δεν πραγματοποιείται η διεργασία αφομοίωσης του νιτρικού αζώτου. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι ο καταβολισμός των νιτρικών (nitrate dissimilation), ο οποίος πραγματοποιείται όταν στα υγρά απόβλητα υπάρχουν σημαντικές ποσότητες αμμωνιακού αζώτου. Στο μηχανισμό αυτό τα νιτρικά χρησιμοποιούνται ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων στη διεργασία αναπνοής των μικροοργανισμών. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι η απουσία οξυγόνου (ανοξικές συνθήκες), γιατί σε περίπτωση συνύπαρξης οξυγόνου, νιτρικών και νιτρωδών, θα προτιμηθεί το οξυγόνο σαν τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων. Τα τελευταία χρόνια, πάντως, έχει διαπιστωθεί πως είναι δυνατόν να συμβεί απονιτροποίηση και κάτω από αερόβιες συνθήκες (Robertson & Kuenen, 1984a, b, Lloyd, Boddy & Davies, 1987.)



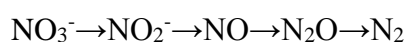
Σχήμα 3: Τα στάδια της απονιτροποίησης (www.emaze.com).

Η απονιτροποίηση μπορεί να συνδυαστεί με τη διεργασία της νιτροποίησης για τη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου. Η απονιτροποίηση μπορεί να είναι προανοξική ή μετανοξική. Στην πρώτη περίπτωση μία ανοξική δεξαμενή ακολουθείται από μια αερόβια δεξαμενή. Στην ανοξική δεξαμενή πραγματοποιείται η απονιτροποίηση ενώ στην αερόβια η νιτροποίηση. Τα νιτρικά που παράγονται στην αερόβια δεξαμενή ανακυκλώνονται στην ανοξική προκειμένου να λειτουργήσουν σαν τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων. Ο απαραίτητος για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών άνθρακας παρέχεται από το COD εισερχόμενων αποβλήτων. Στη μετανοξική απονιτροποίηση η διάταξη των δεξαμενών είναι αντίστροφη. Πρώτα βρίσκεται η αερόβια δεξαμενή και μετά η ανοξική. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να γίνει και η προσθήκη μιας εξωτερικής πηγής άνθρακα. Η διεργασία της απονιτροποίησης πραγματοποιείται από ετερότροφους μικροοργανισμούς. Στους ετερότροφους οργανισμούς περιλαμβάνονται

τα εξής γένη: *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Chromobacterium*, *Flavobacterium*, *Moraxella*, κ.ά. Όλα τα παραπάνω βακτήρια είναι προαιρετικά αερόβιοι οργανισμοί με την ικανότητα να χρησιμοποιούν οξυγόνο καθώς και νιτρώδη και νιτρικά (Metcalf & Eddy, 2003). Χρησιμοποιούν μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων ως υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους, όπως μεθανόλη, υδατάνθρακες, οργανικά οξέα, αλκοόλες και διάφορες αρωματικές ενώσεις (Metcalf & Eddy, 2003).

1.5.1 Στοιχειομετρία της απονιτροποίησης

Η αντίδραση για την απονιτροποίηση φαίνεται παρακάτω:



Η διεργασία της απονιτροποίησης πραγματοποιείται από ετερότροφα, προαιρετικά αερόβια βακτήρια κάτω από ανοξικές συνθήκες. Τα βακτήρια αυτά χρησιμοποιούν διάφορες οργανικές ενώσεις ως πηγή άνθρακα και είναι ικανά να χρησιμοποιούν τόσο μοριακό οξυγόνο όσο και οξυγόνο προερχόμενο από τα νιτρικά ως αποδέκτη ηλεκτρονίων για να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις.

Η απονιτροποίηση θεωρείται ως μια αυστηρά ανοξική διεργασία, επειδή τα απονιτροποιητικά βακτήρια, ως προαιρετικά αερόβιοι μικροοργανισμοί, προτιμούν τη χρήση του οξυγόνου ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, έναντι της χρήσης νιτρικών και νιτρωδών ως τελικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων (Βλυσίδης, Γρηγοροπούλου & Λυμπεράτος, 2014).

Σαν υπόστρωμα για τον απαραίτητο άνθρακα για την ανάπτυξη των κυττάρων χρησιμοποιούνται, όπως αναφέρθηκε, ανάλογα με την τεχνολογία που εφαρμόζεται α) το διαλυτό COD των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων (προαπονιτροποίηση), β) το διαλυτό COD το οποίο παράγεται κατά τη διεργασία της ενδογενούς αναπνοής και γ) μια εξωγενή πηγή άνθρακα όπως για παράδειγμα, μεθανόλη.

1.5.2 Κινητική της απονιτροποίησης

Για την κινητική μελέτη της διεργασίας γίνεται η παραδοχή ότι η αναγωγή των νιτρικών πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο, προς αέριο άζωτο. Όπως και στην περίπτωση της νιτροποίησης η ανάπτυξη των απονιτροποιητικών βακτηρίων ακολουθεί κινητική τύπου Monod. Ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των απονιτροποιητικών βακτηρίων δίνεται από την παρακάτω σχέση (Λυμπεράτος 2001):

$$\mu_d = \mu_{dm} \frac{S_{NO}}{K_{NO+S_{NO}}} \frac{S}{K_S+S}$$

όπου:

μ_d = ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των απονιτροποιητικών μικροοργανισμών (d^{-1})

μ_{dm} = μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μικροοργανισμών (d^{-1})

S_{NO} = συγκέντρωση νιτρικού αζώτου (mg/L)

K_{NO} = σταθερά ημικορεσμού για το νιτρικό άζωτο (mg NO_3^- -N/L)

S = συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος (μεθανόλη, COD αποβλήτων) (mg/L)

K_s = σταθερά ημικορεσμού για το οργανικό υπόστρωμα.

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα της απονιτροποίησης είναι και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Το διαλυμένο οξυγόνο παρεμποδίζει την αναγωγή των νιτρικών, καταπιέζοντας το ένζυμο που είναι υπεύθυνο για την αναγωγή. Σε συστήματα ενεργού ιλύος, η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου αποκτά περίπλοκο χαρακτήρα από το γεγονός ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο κυρίως υγρό δεν αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση του οξυγόνου στο εσωτερικό των κροκίδων της βιολογικής λάσπης. Στις βιολογικές κροκίδες, και πιο συγκεκριμένα στο εσωτερικό τους είναι δυνατό να πραγματοποιείται απονιτροποίηση όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο κυρίως υγρό είναι σχετικά μικρή. Επίσης ταυτόχρονα στο κυρίως υγρό μπορεί να λαμβάνει χώρα απονιτροποίηση. Πρέπει να αναφερθεί ότι ανάλογα με τις συνθήκες ανάμιξης και την απόσταση από το σημείο αερισμού είναι δυνατόν στην ίδια δεξαμενή να λαμβάνει χώρα νιτροποίηση ταυτόχρονα με την απονιτροποίηση. Αυτό οφείλεται σε αερόβιες και ανοξικές ζώνες που σχηματίζονται εξαιτίας αυτών των συνθηκών στην ίδια δεξαμενή.

1.5.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την απονιτροποίηση

Θερμοκρασία: Γενικά η θερμοκρασία των αποβλήτων επηρεάζει έντονα την ανάπτυξη των απονιτροποιητικών βακτηρίων και όταν αυξάνεται, αυξάνεται και η ταχύτητα της απονιτροποίησης. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο σημείο της εργασίας, οι Piles και Mavinic (2001) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην νιτροποίηση και στην απονιτροποίηση σε μια διεργασία Bardenpho κατά την επεξεργασία αποβλήτου υψηλής συγκέντρωσης σε αμμωνία. Η θερμοκρασία μειώθηκε σταδιακά από τους 20°C στους 10°C. Παρατηρήθηκε μείωση στο ρυθμό απονιτροποίησης από τους 17°C και παρακάτω. Μάλιστα η απόδοση της απονιτροποίησης μειώθηκε στο 5% της θεωρητικής σε θερμοκρασίες κοντά στους 10°C.

pH: Η επίδραση του pH είναι ευνόητη καθώς με την απονιτροποίηση παράγεται αλκαλικότητα με αποτέλεσμα την αύξηση του pH. Ωστόσο η αλκαλικότητα που παράγεται, αντισταθμίζει περίπου κατά το μισό από αυτή που χάνεται κατά την νιτροποίηση. Ωστόσο δεν έχει παρατηρηθεί έντονη επίδραση του pH στην ταχύτητα της απονιτροποίησης όπως στη νιτροποίηση. Ιδανική περιοχή του pH θεωρείται η 7,5-7,8 (Wu et al., 2007). Δεν υπάρχει σημαντική επίδραση στο ρυθμό της απονιτροποίησης για pH μεταξύ 7 και 8. Ωστόσο οι Dawson και Murphy (1972) έδειξαν σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε καλλιέργειες χωρίς περίοδο εγκλιματισμού, ότι υπάρχει μια μείωση του ρυθμού απονιτροποίησης όταν το pH μειώθηκε από 7 σε 6. Γενικά έχει βρεθεί ότι η απονιτροποίηση παρεμποδίζεται σε όξινες συνθήκες.

Διαλυμένο οξυγόνο (DO): Η απονιτροποίηση είναι μια αυστηρά ανοξική διεργασία (Payne, 1973, Knowles, 1982), αφού τα απονιτροποιητικά βακτήρια, ως προαιρετικά αερόβιοι μικροοργανισμοί, προτιμούν τη χρήση του διαλυμένου οξυγόνου, ακόμα και σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις, παρεμποδίζοντας έτσι τη χρήση των νιτρικών και των νιτρωδών σαν τελικών αποδεκτών ηλεκτρονίων. Το οξυγόνο αναχαιτίζει την διεργασία της απονιτροποίησης, καθώς καταστέλλει την σύνθεση των ενζύμων που είναι απαραίτητα για την αναγωγή των νιτρικών και παρεμποδίζει την δράση των ήδη σχηματισμένων ενζύμων. Ειδικότερα για τις διεργασίες δραστικής λάσπης, όπως έχει αναφερθεί, η επίδραση της συγκέντρωσης DO στην απονιτροποίηση περιπλέκεται από το γεγονός, ότι η μετρούμενη συγκέντρωση DO του κυρίως υγρού δεν αντιπροσωπεύει την πραγματική συγκέντρωση DO στην κροκίδα δραστικής λάσπης. Το ποσοστό της βιομάζας στην κροκίδα, που εκτίθεται σε μηδενικό DO ή ανοξικές συνθήκες, θα εξαρτάται από τη συγκέντρωση DO στο περιβάλλον υγρό, το μέγεθος της κροκίδας και τις φορτίσεις οργανικών και αμμωνιακού αζώτου που επηρεάζουν τους ρυθμούς αναπνοής οξυγόνου. Έτσι ερμηνεύεται και η εμφάνιση απονιτροποίησης κάτω από φαινομενικά αερόβιες συνθήκες.

1.6. Συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου

Η απομάκρυνση του αζώτου μπορεί να είναι ένα ολοκληρωμένο κομμάτι του συστήματος βιολογικής επεξεργασίας ή να αποτελεί μια επιπλέον διεργασία σε μια ήδη υπάρχουσα μονάδα επεξεργασίας. Όλες οι διεργασίες βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου περιλαμβάνουν ένα αερόβιο στάδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η νιτροποίηση. Για την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης του αζώτου πρέπει να υπάρχει

και ένα ανοξικό στάδιο στο οποίο πραγματοποιείται η απονιτροποίηση. Τα συστήματα απομάκρυνσης του αζώτου μπορούν να χωριστούν σε συστήματα ανάπτυξης σε αιώρημα και σε συστήματα προσκολλημένης βιομάζας. Τα τελευταία είναι ετερογενή συστήματα στα οποία χρησιμοποιείται πληρωτικό υλικό πάνω στο οποίο αναπτύσσεται η βιομάζα και περιλαμβάνουν αντιδραστήρες σταθερής και ρευστοστερεάς κλίνης, καθώς επίσης και περιστρεφόμενους βιοδίσκους. Οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αζώτου είναι αυτές της ανάπτυξης της βιομάζας σε αιώρημα. Πιο συγκεκριμένα η διεργασία της ενεργού ιλύος είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη. Ανάλογα με την δομή των συγκεκριμένων διεργασιών τα συστήματα απομάκρυνσης του αζώτου σε αιώρημα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: α) σε συστήματα χωριστών αντιδραστήρων (separate-sludge systems) και β) σε συστήματα συνδυασμένης οξείδωσης οργανικού άνθρακα με νιτροποίηση/απονιτροποίηση (single-sludge systems) (Κατσογιάννης, 2001).

1.6.1 Συστήματα ενεργού ιλύος

Η διεργασία της ενεργού ιλύος είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος επεξεργασίας λυμάτων. Αρχικά αναπτύχθηκε από τους Arden και Lockett στο Μάντσεστερ της Αγγλίας στις αρχές του προηγούμενου αιώνα, αλλά η ευρεία εφαρμογή της ξεκίνησε μετά το 1940. Η διεργασία αυτή ονομάστηκε έτσι λόγω της παραγόμενης ενεργού λάσπης από μικροοργανισμούς, που έχουν την ικανότητα της αερόβιας σταθεροποίησης των αποβλήτων (Ανδρεαδάκης, 1986).

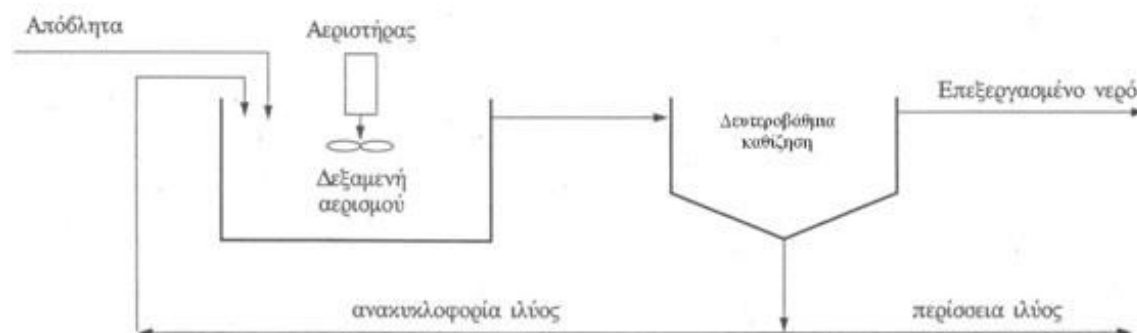
Η διεργασία την ενεργού ιλύος περιλαμβάνει δύο φάσεις, τον αερισμό και την καθίζηση της λάσπης. Στην πρώτη φάση τα απόβλητα οδηγούνται στη δεξαμενή αερισμού, η οποία περιέχει το μικροβιακό πληθυσμό και προστίθεται αέρας είτε με επιφανειακή ανάδευση είτε μέσω διαχυτών πεπιεσμένου αέρα. Κατά τη διάρκεια του αερισμού οι αερόβιοι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στον αντιδραστήρα προμηθεύονται με οξυγόνο. Καθώς τα λύματα εισέρχονται στη δεξαμενή αερισμού εκτοπίζουν το ανάμεικτο υγρό στη δεξαμενή καθίζησης. Αυτή είναι η δεύτερη φάση, όπου η κροκιδωμένη βιομάζα καθιζάνει προκειμένου να δημιουργήσει την ιλύ και το υπερκείμενο υγρό που στη συνέχεια υπερχειλίζει στη δεξαμενή καθίζησης.

Στα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος παράγονται περίπου 0,5-0,8 kg ξηρής λάσπης για κάθε 1 kg βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD₅) που απομακρύνεται. Η ιλύς είναι μια αρκετά υδαρής λάσπη γεγονός που καθιστά δυνατή την άντλησή της. Ένα μεγάλο ποσοστό της ενεργού ιλύος επιστρέφει στην δεξαμενή αερισμού, όπου λειτουργεί ως υλικό εμβολιασμού μικροοργανισμών, διασφαλίζοντας

ότι υπάρχει αρκετός μικροβιακός πληθυσμός για να οξειδώσει πλήρως τα απόβλητα κατά την παραμονή τους στον αντιδραστήρα.

Οι δεξαμενές καθίζησης πρέπει να είναι σχεδιασμένες με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορούν να δεχθούν μια μεγάλη ημερήσια και εποχιακή διακύμανση στην παροχή και το ρυπαντικό φορτίο, να μπορούν να αντεπεξέλθουν σε περιπτώσεις όπου παράλληλες γραμμές είναι εκτός για συντήρηση, όπως επίσης και να προσαρμόζονται σε περιπτώσεις όπου η λάσπη εμφανίζει προβλήματα καθιζησιμότητας (Gray, 1990).

Ο μηχανισμός απομάκρυνσης ή αφομοίωσης μπορεί να επιλεγεί χρησιμοποιώντας συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες με συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Για παράδειγμα η πιο γρήγορη απομάκρυνση του υποστρώματος επιτυγχάνεται με την αφαίρεση της οργανικής ύλης και μόνο με αφομοίωση της βιομάζας που στη συνέχεια καθιζάνει. Τέτοια συστήματα παράγουν συνήθως περισσότερη ιλύ, γεγονός που συνεπάγεται αντίστοιχα μεγαλύτερο κόστος επεξεργασίας και διάθεσης. Αντιθέτως η πλήρης οξείδωση των αποβλήτων είναι πολύ αργή διαδικασία και απαιτεί μεγάλους χρόνους αερισμού. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται λιγότερη ιλύς, άρα το κόστος επεξεργασίας και διάθεσής της μικραίνει, ωστόσο το κόστος αερισμού είναι κατά πολύ μεγαλύτερο.



Σχήμα 4: Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος

Η επιλογή μιας συγκεκριμένης παραλλαγής της μεθόδου της ενεργού ιλύος εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες. Οι παραλλαγές αυτές παρουσιάζονται σε επόμενο κεφάλαιο.

1.6.2 Συστήματα ενεργού ιλύος χωριστών αντιδραστήρων (separate – sludge systems)

Στα συστήματα αυτά οι διεργασίες της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης λαμβάνουν χώρα σε ξεχωριστούς αντιδραστήρες, ανεξάρτητους μεταξύ τους. Ο κάθε αντιδραστήρας έχει τη δική του δεξαμενή καθίζησης για την απομάκρυνση της λάσπης που δημιουργείται. Επειδή στον αερόβιο αντιδραστήρα ταυτόχρονα με την

νιτροποίηση πραγματοποιείται και απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των εισερχόμενων αποβλήτων, απαιτείται η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα που θα λειτουργήσει ως υπόστρωμα για τη διεργασία της απονιτροποίησης. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται πολύ συχνά για το σκοπό αυτό γιατί έχει καλύτερη απόδοση, σε σχέση με άλλες οργανικές ενώσεις, στην απονιτροποίηση. Η χρήση της ως εξωτερική πηγή άνθρακα απαιτεί ειδική μέριμνα για την αποθήκευσή της και κατάλληλες προφυλάξεις, εξ' αιτίας του γεγονότος ότι είναι πολύ εύφλεκτη. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται και άλλες ουσίες ως εξωτερική πηγή άνθρακα. Τα συστήματα αυτά έχουν το πλεονέκτημα της σταθερής λειτουργίας, της υψηλής απομάκρυνσης αζώτου και τη δυνατότητα για επιμέρους βελτιστοποίηση για κάθε κομμάτι του συστήματος. Αντιθέτως έχουν το βασικό μειονέκτημα του υψηλού πάγιου κόστους λόγω του μεγαλύτερου αριθμού των δεξαμενών που χρησιμοποιούνται σε σχέση με άλλα συστήματα. Επίσης έχουν αυξημένο λειτουργικό κόστος λόγω της χρήσης εξωτερικής πηγής άνθρακα. Τέλος η περίσσεια του άνθρακα μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση στην ποιότητα του ρεύματος της εκροής επειδή δεν είναι εύκολο να απομακρυνθεί.

1.6.3 Συστήματα συνδυασμένης οξειδωσης οργανικού άνθρακα με νιτροποίηση /απονιτροποίηση (single sludge systems)

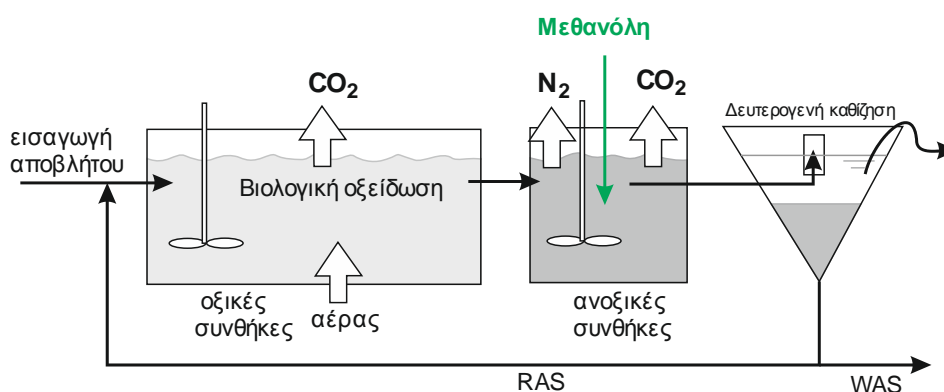
Τα συστήματα της κατηγορίας αυτής ταξινομούνται ανάλογα με το αν η ανοξική ζώνη βρίσκεται πριν ή μετά από την αερόβια ζώνη νιτροποίησης. Έτσι συναντώνται διατάξεις προαπονιτροποίησης, όπου η ανοξική ζώνη προηγείται της αερόβιας, και διατάξεις μετααπονιτροποίησης, όπου η ανοξική ζώνη έπεται της αερόβιας ζώνης νιτροποίησης. Η τελευταία περίπτωση δεν αποτελεί τίποτα άλλο παρά μια βελτίωση των συστημάτων ενεργού ιλύος χωριστών αντιδραστήρων στα οποία έχει αφαιρεθεί η δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης της αερόβιας δεξαμενής όπου λαμβάνει χώρα νιτροποίηση. Γενικά στα συστήματα αυτά υπάρχει μόνο μία δεξαμενή καθίζησης για όλο το σύστημα από την οποία γίνεται η ανακυκλοφορία της λάσπης στην είσοδο της διάταξης. Επίσης γίνεται ανακυκλοφορία του ανάμικτου υγρού από την αερόβια στην ανοξική ζώνη με σκοπό την ενίσχυση της απονιτροποίησης, αφού το ανάμικτο υγρό της αερόβιας ζώνης είναι πλούσιο σε νιτρικά.

Επίσης γίνεται χρήση του οργανικού άνθρακα των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων καθώς και της οργανικής ύλης που απελευθερώνεται στο υγρό μετά το θάνατο των μικροοργανισμών. Το γεγονός αυτό μειώνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος των διατάξεων της κατηγορίας αυτής. Παράλληλα παρουσιάζουν και άλλα πλεονεκτήματα λόγω του μικρότερου όγκου και αριθμού των δεξαμενών που

χρησιμοποιούνται, όπως βελτιωμένες ιδιότητες καθίζησης και μειωμένες απαιτήσεις αλκαλικότητας και αερισμού. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στις κυριότερες τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αζώτου της κατηγορίας αυτής.

Διαδικασία μετά-απονιτροποίησης

Κατά την διαδικασία αυτή η νιτροποίηση και η αφομοίωση του BOD συντελούνται ταυτόχρονα στον ίδιο αντιδραστήρα και έτσι τα νιτροβακτήρια αξιοποιούν το CO₂ που παράγεται από τα ετερότροφα βακτήρια. Η απονιτροποίηση πραγματοποιείται σε χωριστό αντιδραστήρα μετά την νιτροποίηση. Στον αντιδραστήρα αυτόν προστίθεται μεθανόλη σαν πηγή άνθρακα διότι το εναπομένον «σκληρό» BOD από την νιτροποίηση δεν επαρκεί για τις ανάγκες της απονιτροποίησης. Η ελεγχόμενη έλλειψη οξυγόνου δημιουργεί τις απαραίτητες ανοξικές συνθήκες. Η διαδικασία αυτή μπορεί να πετύχει σχεδόν μηδενική συγκέντρωση αζώτου στην έξοδο της μονάδας αλλά έχει αυξημένο έως απαγορευτικό κόστος εξαιτίας της χρήσης της μεθανόλης (Σχήμα 5).

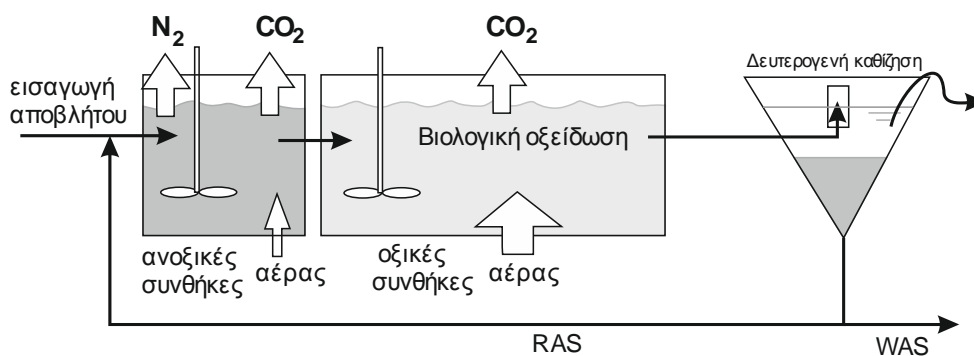


Σχήμα 5: Διαδικασία μετά-απονιτροποίησης

Διαδικασία προ-απονιτροποίησης

Η πρώτη προσπάθεια για την βιολογική απομάκρυνση με τη χρήση διάταξης προαπονιτροποίησης έγινε από τους Ludzack – Ettinger. Τα εισερχόμενα απόβλητα τροφοδοτούνταν σε μια ανοξική ζώνη η οποία ακολουθούνταν από μια αερόβια ζώνη (Σχήμα 6). Οι δύο ζώνες δεν ήταν πλήρως διαχωρισμένες και υπήρχε αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο ζωνών. Υπήρχε ανακυκλοφορία της λάσπης από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης στην είσοδο του συστήματος. Επειδή το μόνο νιτρικό άζωτο που τροφοδοτούνταν στην ανοξική ζώνη προέρχονταν από την ανακυκλοφορία της λάσπης, η απονιτροποίηση περιοριζόταν σημαντικά. Έτσι ο Barnard (1973) πρότεινε μια βελτίωση της παραπάνω διάταξης με τον πλήρη διαχωρισμό της ανοξικής και της αερόβιας ζώνης σε δύο χωριστούς αντιδραστήρες, να λαμβάνει χώρα (modified Ludzack – Ettinger, MLE). Παράλληλα με την ανακύκλωση της λάσπης πραγματοποιείται και ανακυκλοφορία ανάμικτου υγρού από τον αερόβιο στον ανοξικό αντιδραστήρα για την ενίσχυση της απονιτροποίησης και γενικότερα της απομάκρυνσης του αζώτου.

Μεγάλη σημασία στην απομάκρυνση του αζώτου στη διάταξη αυτή παίζουν: α) ο χρόνος παραμονής στην ανοξική δεξαμενή, β) οι λόγοι ανακύκλωσης της λάσπης και του ανάμικτου υγρού, γ) η συγκέντρωση σε COD των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και δ) η θερμοκρασία. Η διάταξη αυτή για επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων είναι δυνατόν να επιτύχει συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στην έξοδο που κυμαίνεται από 4-7 mg/L και συνολικού αζώτου <10 mg/L (Metcalf & Eddy, 2003).



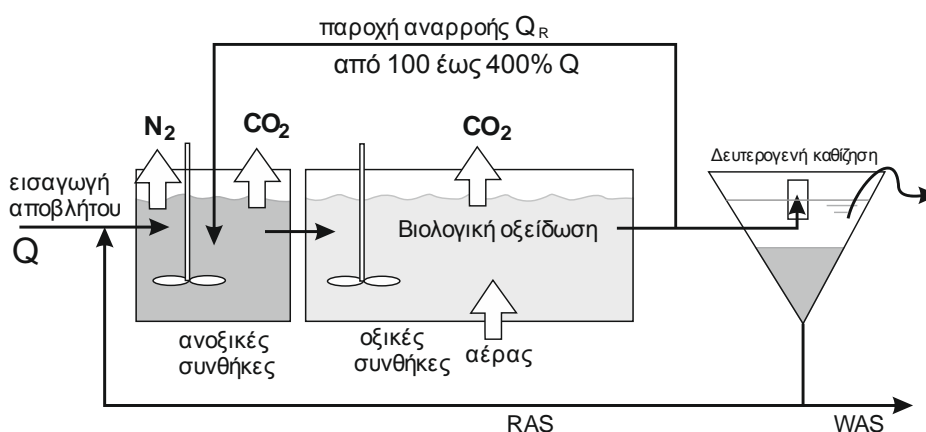
Σχήμα 6: Διαδικασία πρό-απονιτροποίησης (μέθοδος Ludzack-Ettinger)

Τροποποιημένη προ-απονιτροποίηση:

Όλα τα μειονεκτήματα της προαπονιτροποίησης διορθώνονται με μία παροχή αναρροής από την έξοδο της δεξαμενής αερισμού προς την δεξαμενή απονιτροποίησης (Σχήμα 7). Έτσι ανεξαρτητοποιείται η ρύθμιση της ηλικίας της λάσπης και επιπλέον μπορούν να ρυθμιστούν ανεξάρτητα οι απαιτούμενες ανοξικές

συνθήκες χωρίς πρόσθετη παροχή αέρα. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως μέθοδος A/O (Anoxic/Oxic method).

Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η αδυναμία ελέγχου των ποιοτικών και ποσοτικών μεταβολών της τροφοδοσίας. Η ρύθμιση των ανοξικών συνθηκών επιτυγχάνεται με αυξομείωση της παροχής αναρροής, η οποία είναι πλούσια σε περιεκτικότητα οξυγόνου και νιτρικών ανάλογα είτε των ενδείξεων του διαλυμένου οξυγόνου (πρέπει $DO \approx 0,2-0,5 \text{ mg/l}$) είτε, καλύτερα, των ενδείξεων του οξειδοαναγωγικού δυναμικού ($Redox \approx 280-290 \text{ mV}$). Οι ρυθμίσεις αυτές όμως έχουν αργή ανταπόκριση και επομένως είναι περιορισμένη η δυνατότητα εξομάλυνσης των διακυμάνσεων της τροφοδοσίας. Για την καλύτερη ανταπόκριση των αναδραστικών συστημάτων ελέγχου αναπτύχθηκαν δύο νέα συστήματα: (α) αντιδραστήρες διαλείποντος έργου SBR (Sequential Batch Reactor) και (β) αντιδραστήρες πολλαπλών A/O συστημάτων κυκλικής ροής (συστήματα carousel).

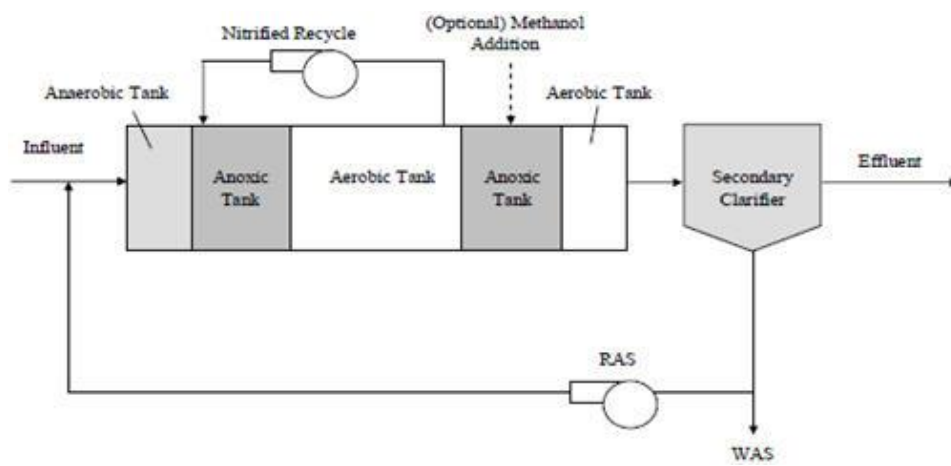


Σχήμα 7: Τροποποιημένη διαδικασία προ-απονιτροποίησης Τροποποιημένη μέθοδος Ludzack-Ettinger

Διάταξη Bardenpho τεσσάρων σταδίων

Τόσο η προαπονιτροποίηση, όσο και η μεταπониτροποίηση συναντώνται στη συγκεκριμένη διάταξη, η οποία αναπτύχθηκε σε μεγάλη κλίμακα στη Νότια Αφρική στα μέσα του 1970 (Σχήμα 8). Πιο συγκεκριμένα έγινε η προσθήκη ενός δεύτερου ανοξικού αντιδραστήρα μετά τον αερόβιο αντιδραστήρα, ώστε να ενισχυθεί περαιτέρω η απονιτροποίηση και να απομακρύνεται το νιτρικό άζωτο που προέρχεται από την πρώτη αερόβια δεξαμενή. Έτσι πετυχαίνεται και μικρότερη συγκέντρωση του ολικού αζώτου στην έξοδο του συστήματος. Ο δεύτερος αερόβιος αντιδραστήρας πριν την δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης βοηθά στην απομάκρυνση των φυσαλίδων του αερίου αζώτου που παράγονται κατά την απονιτροποίηση και

παγιδεύονται στις βιολογικές κροκίδες της ενεργού ύλης. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται καλύτερη απόδοση στην δεξαμενή καθίζησης στον διαχωρισμό της λάσπης και αποφεύγεται η επίπλευσή της. Στην έξοδο του συστήματος η συγκέντρωση του ολικού αζώτου και των νιτρικών είναι δυνατό να είναι μικρότερη από 3 mg/L.

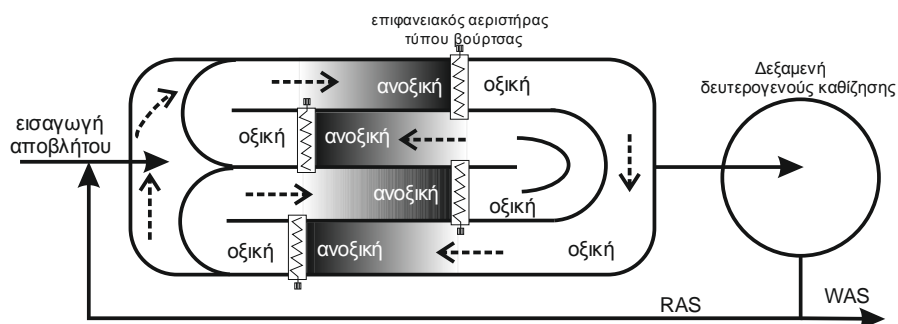


Σχήμα 8: Διάταξη Bardenpho

Αντιδραστήρες πολλαπλών Α/Ο (συστήματα carousel)

Στη διάταξη αυτή τα απόβλητα περιφέρονται κυκλικά σε μία τάφρο όπου κατά τακτά διαστήματα είναι εγκατεστημένα συστήματα μεταφοράς οξυγόνου από την ατμόσφαιρα στην υγρή φάση (Σχήμα 9). Τα συστήματα αυτά συνήθως είναι αργόστροφοι επιφανειακοί αεριστήρες οι οποίοι, εκτός από την οξυγόνωση, επιτυγχάνουν και την οριζόντια κίνηση του υγρού εντός της τάφρου με μία ταχύτητα 2,3-2,6 m/s ώστε η βιολογική λάσπη (MLVSS) να βρίσκεται σε καλή ανάμιξη με το απόβλητο, ενώ ταυτόχρονα τα αιωρούμενα στερεά (MLSS) να μην καθιζάνουν. Τα απόβλητα, περνώντας από κάθε επιφανειακό αεριστήρα, εμπλουτίζονται με οξυγόνο του οποίου η συγκέντρωση συνεχώς ελαττώνεται μέχρι τα απόβλητα να προσεγγίσουν τον επόμενο αεριστήρα. Η ταχύτητα του υγρού ρυθμίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε η εξάντληση του οξυγόνου να αναγκάζει το υγρό απόβλητο να περνά διαδοχικά από την οξική περιοχή στην ανοξική, μέχρι να προσεγγίσει τον επόμενο αεριστήρα. Έτσι επιτυγχάνεται μία διαδοχική πολλαπλή νιτροποίηση-απονιτρικοποίηση σε σύστημα που διαθέτει μεγάλες δυνατότητες ρύθμισης των λειτουργικών παραμέτρων. Συγκεκριμένα, με αυξομείωση της ταχύτητας κίνησης του υγρού εντός της τάφρου, αυξομειώνονται ανάλογα και οι χρόνοι παραμονής του υγρού στις διαδοχικές φάσεις. Με αυξομείωση της βύθισης καθώς και της ταχύτητας περιστροφής των επιφανειακών αεριστήρων επιτυγχάνεται και αυξομείωση της

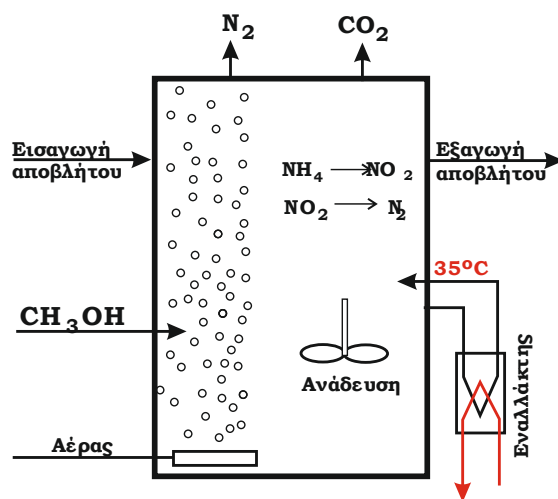
συγκέντρωσης του οξυγόνου στην οξική περιοχή. Επομένως τα συστήματα των οξειδωτικών τάφρων μπορούν να αντιμετωπίσουν μεγάλο εύρος διακυμάνσεων της τροφοδοσίας και για το λόγο αυτό προτιμώνται σε μικρού ή μεσαίου μεγέθους εγκαταστάσεις αερόβιων βιολογικών καθαρισμών.



Σχήμα 9: Σύστημα carousel πολλαπλών διαδοχικών A/O σε κυκλική εναλλαγή
Τεχνολογία SHARON (Single reactor system for High activity Ammonia Removal Over Nitrite)

Αν η αναλογία BOD/N στο ακατέργαστο απόβλητο είναι μεγαλύτερη από έξι τότε η εφαρμογή της νιτρικοποίησης-απονιτροποίησης είναι ενεργειακά συμφέρουσα διότι το οξυγόνο που δεσμεύεται στην νιτρικοποίηση αξιοποιείται πλήρως για την οξείδωση του BOD κατόπιν στην διαδικασία της απονιτροποίησης. Όταν όμως η συγκέντρωση του αζώτου στο ακατέργαστο απόβλητο είναι υψηλή ($BOD/N < 6$) τότε η διαδικασία νιτρικοποίησης-απονιτροποίησης δεν μπορεί να ολοκληρωθεί και απαιτείται επί πλέον οργανικός άνθρακας με πρόσθεση μεθανόλης. Στην περίπτωση αυτή, για οικονομικούς λόγους, συμφέρει περισσότερο να εφαρμοστεί η διαδικασία της νιτρωδοποίησης-απονιτροποίησης και όχι της νιτρικοποίησης-απονιτροποίησης. Η διεργασία βασίζεται στην αλλαγή του δρόμου της απονιτροποίησης. Πιο συγκεκριμένα γίνεται η διακοπή του δρόμου της νιτροποίησης στο πρώτο στάδιο όπου παράγεται νιτρώδες άζωτο. Μέχρι πρόσφατα, προσπάθειες για διακοπή της νιτροποίησης σε αυτό το στάδιο ήταν ανεπιτυχείς. Στη SHARON όμως γίνεται εκμετάλλευση του γεγονότος ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, τα βακτήρια Nitrobacter έχουν πολύ χαμηλότερο ρυθμό ανάπτυξης από ότι τα Nitrosomonas. Χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης με μικρό χρόνο παραμονής σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών είναι δυνατόν να επιτευχθεί έκπλυση των Nitrobacter. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται 25% ελάττωση του απαιτούμενου οξυγόνου και 40% ελάττωση της απαιτούμενης μεθανόλης. Η παρεμπόδιση της νιτρικοποίησης επιτυγχάνεται με τρεις ταυτόχρονα τρόπους: (α) τη διατήρηση της

θερμοκρασίας στους 30°C, (β) την επιβολή χρόνου παραμονής των αιωρούμενων στερεών σε μία ημέρα ($\Theta_c=1d$) και (γ) ρύθμιση του pH από 6 έως 6,5. Η επιβολή $\Theta_c=1d$ επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα χωρίς επιστροφή λάσπης και έτσι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής του αποβλήτου (Θ) εξισώνεται με την ηλικία της λάσπης ($\Theta=\Theta_c$), γεγονός πλέον που καθιστά εύκολη την ρύθμισή του. Μάλιστα στον ίδιο αντιδραστήρα εφαρμόζονται χωριστά οξικές και ανοξικές συνθήκες, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 10**, έτσι ώστε μέσα στον ίδιο αντιδραστήρα να επιτυγχάνονται ταυτόχρονα η οξείδωση και η αναγωγή των αμμωνιακών σε άζωτο. Αυτό επιτυγχάνεται εύκολα διότι οι ανάγκες σε οξυγόνωση, τόσο για την οξείδωση του TOC όσο και των αμμωνιακών, είναι ελαττωμένες σε σχέση με αυτές που απαιτούνται για την απονιτροποίηση. Η μέθοδος SHARON εφαρμόζεται σε απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση οργανικού αζώτου και χαμηλή συγκέντρωση οργανικού άνθρακα καθώς επίσης και σαν 1^ο στάδιο για την αναερόβια οξείδωση των αμμωνιακών με τη μέθοδο ANAMMOX. Ωστόσο επειδή παρατηρείται συσσώρευση νιτρώδους αζώτου, πρέπει να υπάρχει κατάλληλος έλεγχος και πρόληψη εξαιτίας του γεγονότος ότι τα νιτρώδη είναι δυνατό να λάβουν μέρος σε παράπλευρες αντιδράσεις, σχηματίζοντας νιτροανιλίνες παρουσία ανιλίνης και άλλες χημικές ενώσεις, γεγονός που είναι ανεπιθύμητο (Verstraete & Philips, 1998).

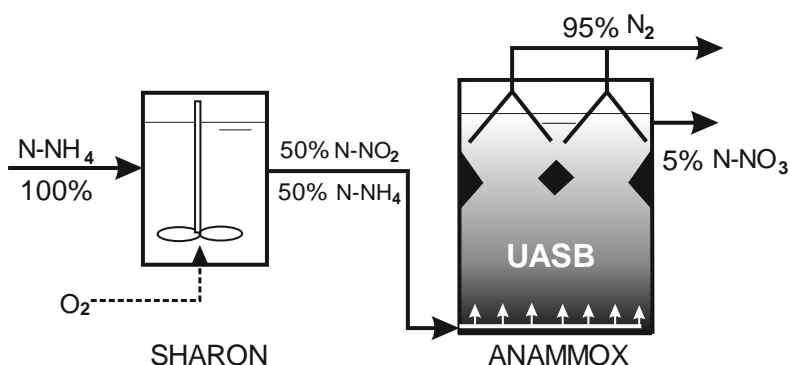


Σχήμα 10: Αντιδραστήρας SHARON

Τεχνολογία ANAMMOX (ANAerobic AMMonium OXidation)

Η τεχνολογία αυτή αναπτύχθηκε το 1990. Σε αυτήν παρατηρείται μετατροπή της αμμωνίας σε αέριο άζωτο, με το νιτρώδες άζωτο να παίζει το ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων, κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Ονομάζεται ANNAMOX από τα

αρχικά ANaerobic AMMonium OXidation. Η διεργασία στηρίζεται σε αυτότροφους αυστηρά αναερόβιους μικροοργανισμούς και γι' αυτό δεν υπάρχει ανάγκη για προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα (COD). Η ANNAMOX μπορεί να συνδυαστεί με μία διεργασία νιτροποίησης, η οποία σταματά στο στάδιο της παραγωγής νιτρώδων. Έτσι μόνο ένα μέρος της αμμωνίας είναι απαραίτητο να οξειδωθεί προς νιτρώδη, αφού η ANNAMOX συνδυάζει την υπόλοιπη αμμωνία με τα νιτρώδη για την παραγωγή αερίου αζώτου. Το γεγονός αυτό επιτρέπει τη μείωση του κόστους, τόσο του οξυγόνου της νιτροποίησης, όσο και της απαίτησης για COD στο στάδιο της απονιτροποίησης. Το λειτουργικό κόστος επίσης μειώνεται εξαιτίας της μικρής παραγωγής λάσπης που παρατηρείται στην ANNAMOX (Strous et al., 1997). Η ANNAMOX εφαρμόζεται κυρίως σε αντιδραστήρες ρευστοστερεάς ή σταθερής κλίνης (Sliemers et al., 2002, Verstraete et al., 1998). Παρόλα αυτά, βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα αλλά και οργανικού αζώτου δύσκολα μπορούν να επεξεργαστούν σε αναερόβια χώνευση, αν και εκ των προτέρων μπορεί να φαίνονταν «ελκυστικό», καθότι αφενός η υψηλή παραγόμενη συγκέντρωση αμμωνίας θα παρεμπόδιζε την αποτελεσματική παραγωγή μεθανίου και αφετέρου θα ελαττώνονταν η αναλογία BOD/N σε βαθμό που δεν θα μπορούσε να εφαρμοστεί αποδοτικά, μετά την αναερόβια χώνευση, μία τεχνολογία νιτροποίησης-απονιτροποίησης. Μία ικανοποιητική λύση αποτελεί ο συνδυασμός των τεχνικών SHARON – ANAMMOX (**Σχήμα 11**). Ένας αντιδραστήρας SHARON με ήπια οξείδωση σαν 1^ο στάδιο μιας αναερόβιας χώνευσης θα μπορούσε να μετατρέψει μερικώς (κατά 50%) τα αμμωνιακά σε νιτρώδη έτσι ώστε κατόπιν εντός του αναερόβιου χωνευτήρα η ισομοριακή αναλογία $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$ να μετατραπεί σε μοριακό άζωτο. Με τον συνδυασμό αυτόν επιτυγχάνεται μία εξοικονόμηση ενέργειας κατά 63% και μία πηγή άνθρακα κατά 100%.



Σχήμα 11: Συνδυασμός τεχνικών SHARON - ANAMMOX

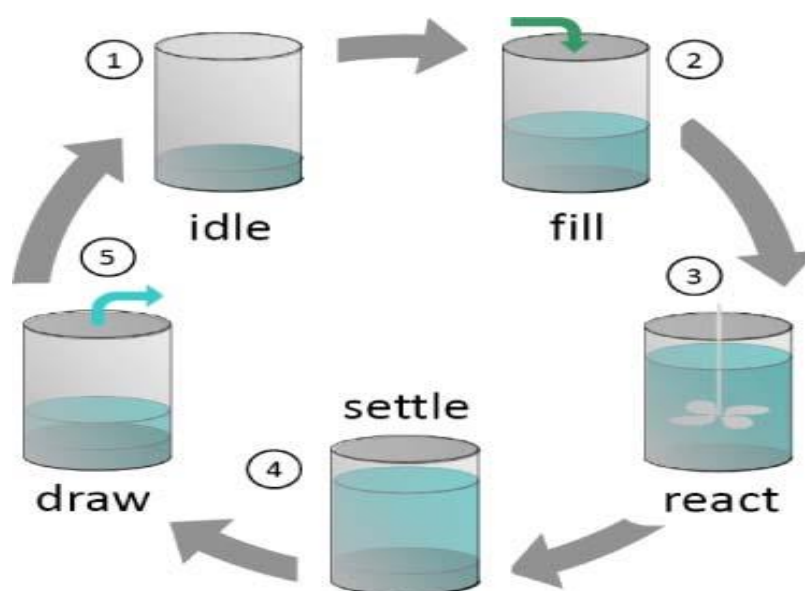
Αερόβιοι Αντιδραστήρες SBR

Τα συστήματα SBR (Sequencing Batch Reactor) βασίζονται στη μέθοδο της ενεργού ιλύος με κύριο χαρακτηριστικό τη διακοπτόμενη (ημισυνεχή) τροφοδοσία της δεξαμενής και την εφαρμογή χρονικά διακριτών φάσεων λειτουργίας, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή επεξεργασία. Οι αντιδραστήρες αυτοί επεξεργάζονται συνήθως λύματα που εξέρχονται από αναερόβιο χωνευτήρα. Οι μονάδες που απαρτίζουν το σύστημα SBR είναι πανομοιότυπες με εκείνες που σχεδιάζονται για τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος. Η διαφοροποίηση είναι ότι στον αντιδραστήρα SBR οι φάσεις της επεξεργασίας διαχωρίζονται χρονικά και όχι χωρικά. Στον SBR τα διαδοχικά βήματα της βιολογικής οξειδωσης και καθίζησης πραγματοποιούνται στην ίδια δεξαμενή (Kang et al, 2003).

Τα βήματα που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια ενός κύκλου είναι (**Σχήμα 12**):

- (1) Η πλήρωσή του με απόβλητο, το οποίο συνήθως είναι είτε προεπεξεργασμένο σε αναερόβιο αντιδραστήρα είτε ακατέργαστο.
- (2) Η φάση του αερισμού κατά την οποία πραγματοποιείται η διεργασία της νιτροποίησης. Η προσθήκη του οξυγόνου ευνοεί την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό των αερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι συμμετέχουν στη διαδικασία της νιτροποίησης και μετατρέπουν τα αμμωνιακά ιόντα στις οξειδωμένες νιτρώδεις και νιτρικές μορφές. Επίσης κατά τη διάρκεια του αερισμού συντελείται και η μετατροπή του ολικού οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και σε κυτταρική μάζα. Οι χρόνοι αερισμού ποικίλουν ανάλογα με τον όγκο του αποβλήτου που είναι προς διαχείριση.
- (3) Η ανάδευση. Στο τέλος του αερισμού και για μικρό χρονικό διάστημα ακολουθεί η φάση της ανάδευσης, προκειμένου να καταναλωθεί η περίσσεια του οξυγόνου που υπάρχει στον αντιδραστήρα και δεν έχει απορροφηθεί από τους μικροοργανισμούς.
- (4) Η φάση της καθίζησης, κατά την οποία γίνεται διαχωρισμός της ενεργού ιλύος από το υπερκείμενο υγρό. Κατά τη διάρκεια της καθίζησης πραγματοποιείται η διεργασία της απονιτροποίησης. Οι ανοξικές πια συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα ευνοούν την αναγωγή των νιτρικών στις λιγότερο οξειδωμένες μορφές τους, δηλαδή το μονοξείδιο και υποξείδιο του αζώτου έως ότου παραχθεί τελικά στοιχειακό άζωτο, το οποίο ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.
- (5) Η φάση της απόχυσης. Τελευταίο στάδιο του κύκλου στον αντιδραστήρα αποτελεί η απόχυση του πλέον επεξεργασμένου αποβλήτου. Το υπερκείμενο υγρό

απολυμαίνεται και στη συνέχεια ακολουθεί η διάθεσή του στον υδάτινο αποδέκτη. Ο όγκος του αποβλήτου που εξέρχεται από τον SBR είναι συνήθως ίσος με τον όγκο αποβλήτου με το οποίο είχε τροφοδοτηθεί αρχικά ο αντιδραστήρας. Τέλος ένα μέρος της παραγόμενης λάσπης απομακρύνεται προκειμένου να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία.



Σχήμα 12: Οι φάσεις λειτουργίας του SBR (www.researchgate.net).

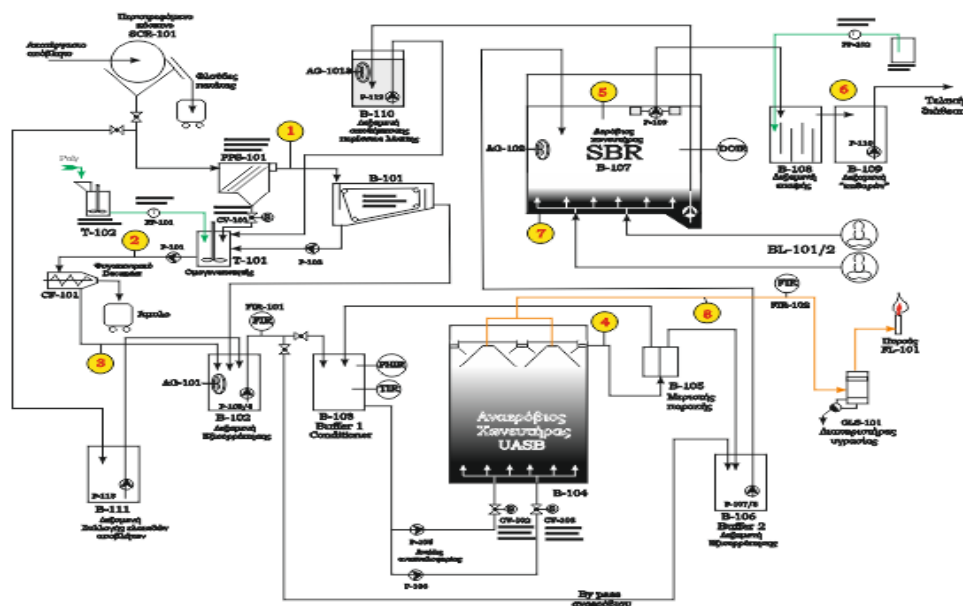
Η εφαρμογή της τεχνολογίας SBR παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων συμβατικών μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας. Η κυκλική εναλλαγή των λειτουργικών φάσεων παρέχει ευελιξία και προσαρμοστικότητα, καθώς μπορεί να τροποποιηθεί η χρονική διάρκεια κάθε φάσης. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να αντισταθμιστούν τυχόν μεταβολές στις συνθήκες επεξεργασίας, στα χαρακτηριστικά της εισροής ή στις απαιτήσεις ποιότητας της εκροής. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της τεχνολογίας των συστημάτων SBR είναι η απομάκρυνση τόσο του COD, όσο και του ολικού αζώτου σε πολύ μεγάλα ποσοστά. (Kang et al, 2003). Ακόμη λόγω του ότι δεν χρησιμοποιείται διαφορετική δεξαμενή για την καθίζηση και για το διαχωρισμό της λάσπης, ούτε υπάρχει ανακυκλοφορία τόσο της λάσπης όσο και ανάμικτου υγρού, το πάγιο κόστος όσο και το λειτουργικό κόστος είναι αρκετά χαμηλότερα σε σχέση με άλλες τεχνολογίες. Επιπλέον με τους SBR μπορούν να επιτευχθούν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων στα επεξεργασμένα απόβλητα. Τα συστήματα SBR χρησιμοποιούνται ιδανικά για απόβλητα τα οποία είναι προεπεξεργασμένα ή έχουν χαμηλή αναλογία άνθρακα-αζώτου (C/N) (Pambrun, Paul & Sperandio, 2008, Dobbeleers et al, 2017).

2. Μεθοδολογία

2.1 Πειραματική διαδικασία

2.1.1 Περιγραφή της μονάδας

Στην εργασία αυτή εξετάστηκε η αερόβια βιολογική επεξεργασία σε αντιδραστήρα SBR ως μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων. Αυτό επιτεύχθηκε μέσω της παρακολούθησης του συστήματος επεξεργασίας των αποβλήτων στη βιομηχανική μονάδα της TASTYFOODS.SA στον Άγιο Στέφανο Αττικής. Το σύστημα αυτό στηρίζεται στο συνδυασμό ενός αναερόβιου αντιδραστήρα UASB και ενός αερόβιου αντιδραστήρα SBR. Όπως φαίνεται και παρακάτω στο διάγραμμα ροής της μονάδας (Σχήμα 13), το απόβλητο, το οποίο προέρχεται κυρίως από την αποφλοίωση και το πλύσιμο της πρώτης ύλης, αρχικά μεταφέρεται σε μια δεξαμενή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας προκειμένου να απομακρυνθούν τα λάδια και τα υπολείμματα πατάτας. Στη συνέχεια το απόβλητο περνάει σε μια μικρή δεξαμενή (Buffer 1) και η εκροή της δεξαμενής αυτής τροφοδοτεί τον UASB αντιδραστήρα. Εκεί το λύμα υπόκειται σε αναερόβια χώνευση, κατά την οποία ένα μεγάλο ποσοστό του οργανικού άνθρακα που υπάρχει στο λύμα υδρολύεται και αφομοιώνεται από ετερότροφους μικροοργανισμούς. Μετά το τέλος της αναερόβιας επεξεργασίας το απόβλητο περνάει και πάλι σε μια δεύτερη μικρή δεξαμενή (Buffer 2). Η εκροή της δεξαμενής αυτής αποτελεί την τροφοδοσία του αερόβιου αντιδραστήρα SBR.



Σχήμα 13: Διάγραμμα ροής της μονάδας



Εικόνα 5: Αντιδραστήρας SBR της μονάδας βιολογικής επεξεργασίας στην TASTYFOODS

Στην **Εικόνα 5** απεικονίζεται ο αερόβιος αντιδραστήρας SBR της μονάδας. Πρόκειται για τετράγωνη δεξαμενή (14,5m x 14,5m x 5,8m) στην οποία πραγματοποιείται το τελευταίο στάδιο επεξεργασίας του αποβλήτου. Κατά μήκος και των τεσσάρων πλευρών και σε συγκεκριμένα διαστήματα μηκών είναι τοποθετημένες σωληνώσεις που φτάνουν έως τον πυθμένα του αντιδραστήρα και συμβάλλουν στην παροχή οξυγόνου κατά τη διάρκεια του αερισμού. Στη μια γωνία της δεξαμενής έχει τοποθετηθεί ένας πλωτήρας, ο ρόλος του οποίου είναι καθοριστικός στη διάρκεια της απόχυσης. Χρησιμοποιείται προκειμένου η ενεργός ιλύς να μην υπερχειλίζει μαζί με το υπερκείμενο υγρό.



Εικόνα 6: Μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της TASTYFOODS

Στην **Εικόνα 6** φαίνεται τμήμα της μονάδας, στο οποίο σε υπόγειο χώρο βρίσκεται ο αντιδραστήρας αναερόβιας χώνευσης τύπου UASB, καθώς επίσης και η δεξαμενή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας του αποβλήτου.

2.1.2 Περιγραφή του αντιδραστήρα SBR

Η βιομηχανία λειτουργεί 24 ώρες επομένως η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR χωρίζεται σε τρεις κύκλους. Κάθε κύκλος διαρκεί 8 ώρες. Η έναρξη του κύκλου γίνεται με την πλήρωση του αντιδραστήρα με απόβλητο η οποία διαρκεί περίπου 30 min. Στη συνέχεια ακολουθεί η φάση του αερισμού διάρκειας περίπου 240 min, η ανάδευση του λύματος για 30 min, η καθίζηση για 120 min και τέλος η διαδικασία της απόχυσης για περίπου μια ώρα. Ωστόσο καθημερινά η μονάδα καλείται να αντιμετωπίσει τα πιθανά προβλήματα που προκύπτουν κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ένα από τα πιο βασικά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπίσει η μονάδα είναι ο μεγάλος όγκος αποβλήτου που πρέπει να διαχειριστεί τις μέρες με αυξημένη παραγωγή. Ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα είναι 950 m³ και η παροχή του αποβλήτου είναι συνήθως 9-12 m³/h. Επομένως αύξηση του όγκου του αποβλήτου μπορεί να προκαλέσει προβλήματα από την πρωτοβάθμια κιάλας επεξεργασία του. Επίσης ο αυξημένος όγκος λύματος δεν μπορεί να επεξεργαστεί εξ' ολοκλήρου στον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB, επομένως ένα τμήμα του αποβλήτου εισέρχεται στον SBR, παρακάμπτοντας τον UASB. Ένα ακόμη πρόβλημα το οποίο αντιμετωπίζει συχνά η μονάδα κυρίως τους καλοκαιρινούς μήνες, κατά τους οποίους διεξήχθησαν και τα πειράματα, αφορά τη φάση του αερισμού. Λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας οι ειδικοί φυσητήρες που βρίσκονται τοποθετημένοι στον αντιδραστήρα υπερθερμαίνονται και αυτό οδηγεί στη διακοπή λειτουργίας τους αρκετές φορές κατά τη διάρκεια του αερισμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορεί να αναπτυχθεί στον αντιδραστήρα η επιθυμητή ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου. Σε άλλες περιπτώσεις, και προκειμένου να ολοκληρωθεί η φάση αυτή, επεκτείνεται η χρονική διάρκεια της με αποτέλεσμα να μην υπάρχει αρκετός χρόνος για ανάδευση του αποβλήτου. Όλα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα η χρονική διάρκεια της κάθε φάσης να μην είναι απόλυτη και πολλές φορές να τροποποιούνται οι χρόνοι κάθε φάσης, καθώς ορισμένες φάσεις του κύκλου όπως η πλήρωση και η απόχυση εξαρτώνται άμεσα από τη δυναμικότητα της μονάδας, ενώ η βασική παράμετρος ελέγχου για το χρόνο αερισμού είναι η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου. Ο αερισμός σταματά όταν το DO φτάσει τα 2,5 mg/L. Επομένως οι παραπάνω φάσεις καθορίζουν και τις χρονικές διάρκειες της ανάδευσης και της καθίζησης.

2.1.3 Πειραματική διαδικασία

Τα πειράματα που παρουσιάζονται παρακάτω ξεκίνησαν το Μάιο του 2016 και διήρκεσαν περίπου 5 μήνες. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να μελετηθούν οι διεργασίες με τις οποίες αφομοιώνεται τόσο ο οργανικός άνθρακας όσο και το ολικό άζωτο που υπάρχουν στο απόβλητο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου που μελετήθηκαν καθώς και οι μέσες τιμές των παραμέτρων στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα. (Πίνακας 2)

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά αποβλήτου στον SBR

	pH	TS (mg/L)	VS (mg/L)	sCOD (mg/L)	TKN (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)
Τροφοδοσία	7,58	2550	1060	685	140	11,8	4,4
Εκροή	7,59			48	16,7	3,1	5,4
% Απομάκρυνση				93	88,1		

Με βάση αυτά τα χαρακτηριστικά αποφασίστηκαν οι παράμετροι που θα μελετηθούν και σχεδιάστηκαν τα πειράματα που ακολουθούν. Στο χρονικό διάστημα των 5 μηνών πραγματοποιήθηκαν 14 κύκλοι πειραμάτων, 2 εκ των οποίων μέσα στην ίδια ημέρα προκειμένου να διαπιστωθούν τυχόν μεταβολές των παραμέτρων μέσα στην ίδια ημέρα. Για το λόγο αυτό, αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου καθώς και στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα για να παρακολουθείται η χρονική μεταβολή των παραμέτρων που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3).

Πίνακας 3: Αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο απόβλητο

Αναλύσεις	Είσοδος - Έξοδος
DO	pH
ORP	TS
pH	VS
sCOD	TKN
NH ₃ -N	NH ₃ -N
NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
TS	
VS	
% VS	

2.1.4 Κύκλοι πειραμάτων

Αρχικά κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου πειραμάτων η δειγματοληψία γινόταν κάθε 10 λεπτά. Από τις αναλύσεις όμως που ακολούθησαν δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στις παραμέτρους. Επίσης όπως προαναφέρθηκε η ελάχιστη μεταβολή χρονικής διάρκειας είναι τα 30 λεπτά. Επομένως ως χρόνος δειγματοληψίας ορίστηκε η μισή ώρα. Επειδή δεν υπήρχε η δυνατότητα να πραγματοποιηθούν όλες οι αναλύσεις στο εργαστήριο της μονάδας, τα δείγματα συλλέγονταν σε δοχεία και συντηρούνταν σε ψυγείο. Οι αναλύσεις που δεν μπορούσαν να γίνουν in situ, έλαβαν χώρα στο εργαστήριο της Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Παράλληλα με τη δειγματοληψία καταγραφόταν η τιμή του διαλυμένου οξυγόνου (DO) και η τιμή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP) από βιομηχανικό όργανο που είναι εγκατεστημένο στη μονάδα, ORP METER RX255 (**Εικόνα 7**), έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η μελέτη του τρόπου με τον οποίο το διαλυμένο οξυγόνο αλλά και το Redox επιδρούν στις διεργασίες της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης.



Εικόνα 7: Καταγραφικό όργανο εγκατεστημένο στη μονάδα ORP METER RX255. Αμέσως μετά τη δειγματοληψία, τα δείγματα ψύχονται σε θερμοκρασία ~4-7 °C και για τουλάχιστον 30-40 λεπτά, προκειμένου να καθιζάνουν τα στερεά και να διαχωριστούν ικανοποιητικά οι δύο φάσεις, του υγρού και της λάσπης. Με το πέρας των 40 λεπτών τα δείγματα εξέρχονται από το ψυγείο για να γίνει δειγματοληψία του υπερκείμενου υγρού με τη μέθοδο της απόχυσης. Τουλάχιστον 100 mL από το υγρό

μεταφέρονται με απόχυση σε διαφορετικό δοχείο από το αρχικό δείγμα. Τα δύο δοχεία τοποθετούνται και πάλι στο ψυγείο.

Προσδιορισμός του pH

Ο προσδιορισμός της τιμής του pH γινόταν αμέσως μετά τη δειγματοληψία του υπερκείμενου υγρού και πριν το δείγμα τοποθετηθεί και πάλι στο ψυγείο. Για τον προσδιορισμό έγινε χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου που διαθέτει η μονάδα. Το μοντέλο του πεχάμετρου είναι HI 2211 pH/ORP Meter της εταιρείας HANNA (**Εικόνα 8**). Αφότου πραγματοποιηθεί η λήψη 10mL δείγματος από το υπερκείμενο υγρό σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL, τοποθετείται το ηλεκτρόδιο του πεχάμετρου. Στη συνέχεια λαμβάνεται η ένδειξη του pH, ενώ το δείγμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση, με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα, για καλύτερη ομογενοποίηση.



Εικόνα 8: Πεχάμετρο τύπου pH/ORP Meter HI 2211

Προσδιορισμός του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ ή COD) είναι η ποσότητα του οξυγόνου η οποία απαιτείται για την ολική χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών μιας ουσίας. Αποτελεί δείκτη της ποσότητας του οργανικού φορτίου που υπάρχει μέσα στο απόβλητο. Συχνά εκφράζεται σε μάζα οξυγόνου που καταναλώνεται σε ορισμένο όγκο διαλύματος, το οποίο σε μονάδες SI είναι χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο (mg/L). Στο συγκεκριμένο απόβλητο που μελετάται, το γεγονός ότι αποτελεί εκροή αναερόβιου χωνευτήρα, οδηγεί στο να έχει εξ αρχής σχετικά χαμηλό COD. Ο υπολογισμός αυτής της παραμέτρου γίνεται επίσης σε όλη τη διάρκεια του κύκλου

του SBR καθώς γίνεται προσπάθεια να διαπιστωθεί ο τρόπος αποικοδόμησης του οργανικού άνθρακα και να υπολογιστεί το ποσοστό απομάκρυνσής του.

Ο προσδιορισμός του COD γίνεται με τα αντιδραστήρια Test 0-26 08.14 NANOCOLOR COD 160 Chemical Oxygen Demand, MACHEREY-NAGEL σύμφωνα με τη μέθοδο Photometric Water Analysis NANOCOLOR. Από το δοχείο με το υπερκείμενο υγρό διηθούνται υπό κενό 10 mL. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διήθηση ήταν “filter papers MN GF6” με διάμετρο 70 mm. Στη συνέχεια από το διήθημα, με σιφώνι, λαμβάνονται 2 mL και προστίθενται στα ειδικά αντιδραστήρια. Τα αντιδραστήρια τοποθετούνται σε ειδικό φούρνο χώνευσης (Heating blocks), NANOCOLOR VARIO 4 (**Εικόνα 9**), ο οποίος είναι ρυθμισμένος στους 148 °C και παραμένουν εκεί για δύο ώρες. Με το πέρας των δύο ωρών τα δείγματα απομακρύνονται από το φούρνο και αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά τη διάρκεια αυτή, και περίπου μετά από 15 λεπτά, τα δείγματα ανακινούνται έτσι ώστε να μην παρατηρείται το ίζημα του καταλύτη (HgSO_4) στον πυθμένα του φιαλιδίου. Μετά από περίπου 20-30 λεπτά τα δείγματα φωτομετρούνται σε φωτόμετρο NANOCOLOR 500D της εταιρείας MACHEREY-NAGEL με μέθοδο που είναι εγκατεστημένη στο όργανο (**Εικόνα 10**).



Εικόνα 9: Heating block NANOCOLOR VARIO 4



Εικόνα 10: Φωτόμετρο NANOCOLOR D500

Οι αναλύσεις και τα πειράματα που περιγράφονται παρακάτω έγιναν στο εργαστήριο της σχολής αμέσως μετά την ολοκλήρωση του κύκλου του αντιδραστήρα στη μονάδα επεξεργασίας του αποβλήτου. Τα δείγματα μεταφέρονταν μέσα σε ψυγείο, θερμοκρασίας περίπου 4-7 °C, ώστε να παρεμποδιστούν οι αντιδράσεις νιτροποίησης-απονιτροποίησης.

Προσδιορισμός ολικών στερεών (TS) και πτητικών στερεών (VS)

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά είναι αποτέλεσμα της διαφοράς των ολικών στερεών και των ολικών διαλυτών στερεών. Μετρούνται σε mg/L και αποτελούν δείκτη διαύγειας του νερού και γενικότερα του αποβλήτου.

Για τον προσδιορισμό τους, 10 mL από το δείγμα τοποθετούνται με σιφόνι σε προζυγισμένη κάψα. Στη συνέχεια μεταφέρονται σε φούρνο των 105°C, όπου και παραμένουν τουλάχιστον 8 ώρες. Μετά το φούρνο ακολουθεί ζύγισμα της κάψας και η συγκέντρωση των TS υπολογίζεται με βάση τον παρακάτω τύπο:

$$C_{TS} = \frac{ΑΡΧΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΚΑΨΑΣ - ΒΑΡΟΣ ΚΑΨΑΣ 105^{\circ}C}{ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ} * 10^5$$

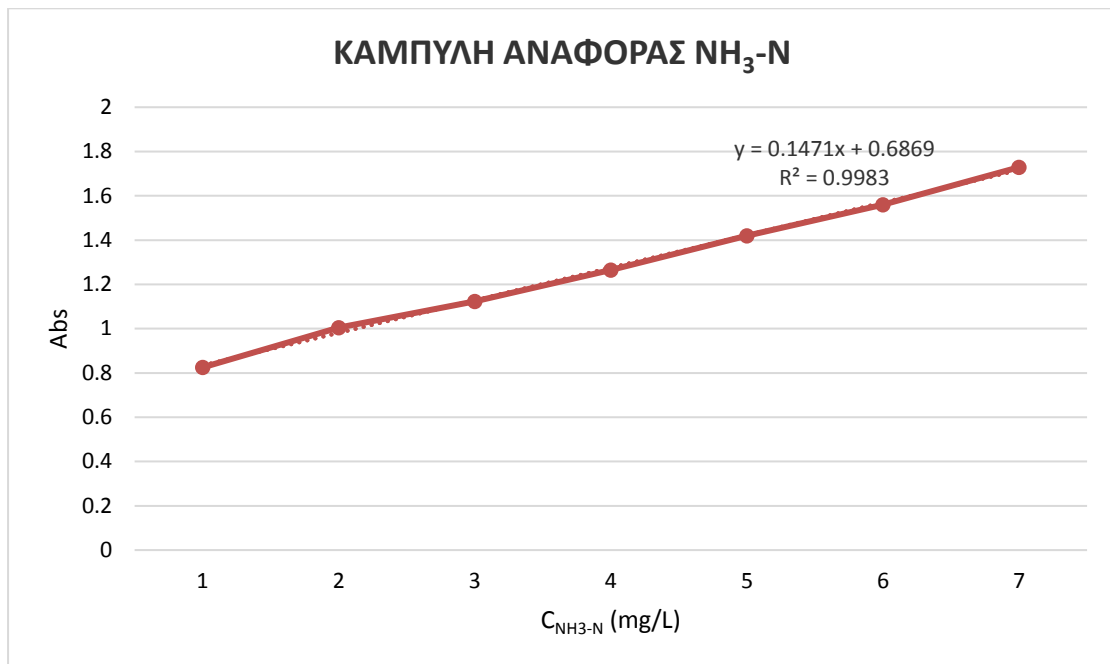
Στη συνέχεια οι κάψες τοποθετούνται και πάλι σε φούρνο των 550 °C ώστε να γίνει υπολογισμός των ολικών πτητικών στερεών. Τα πτητικά στερεά αντιπροσωπεύουν την ποσότητα των οργανικών στερεών στα λύματα. Τα πτητικά στερεά απομακρύνονται κατά την ανάφλεξη των ολικών στερεών στους 550 °C. Οι κάψες

παραμένουν στον φούρνο για 120 λεπτά και στη συνέχεια εξέρχονται και τοποθετούνται σε ξηραντήρα. Μετά από 10 λεπτά οι κάψες ζυγίζονται και η συγκέντρωση των VS υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

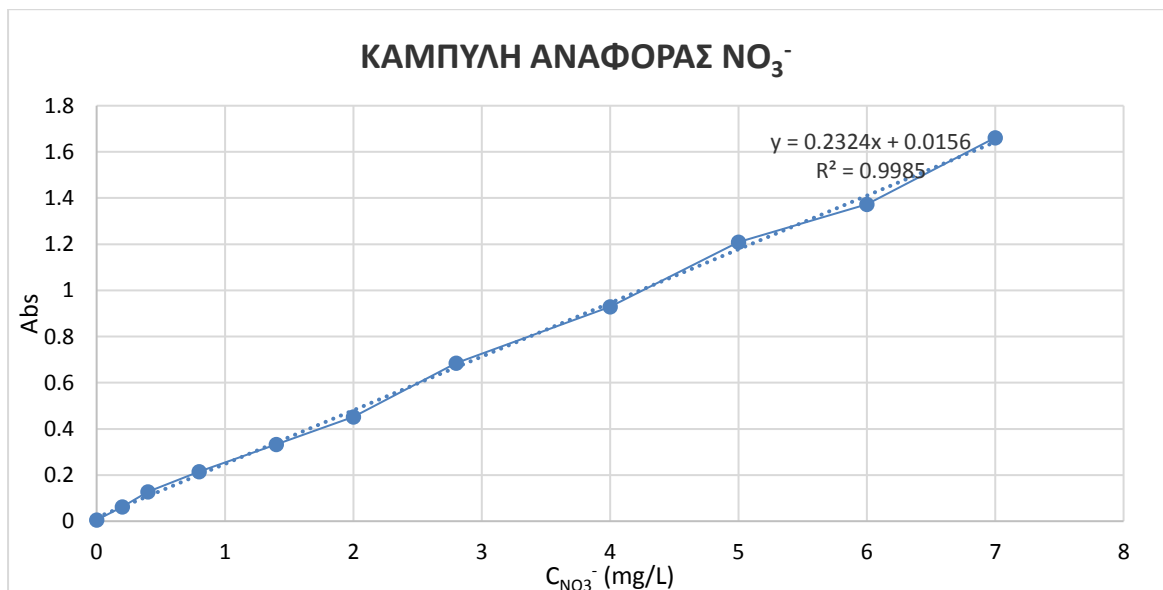
$$C_{VS} = \frac{\text{ΒΑΡΟΣ ΚΑΨΑΣ } 105^{\circ}\text{C} - \text{ΒΑΡΟΣ ΚΑΨΑΣ } 550^{\circ}\text{C}}{\text{ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}} * 10^5$$

Οι επόμενες παράμετροι πάνω στις οποίες έγιναν αναλύσεις αφορούν τη χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων. Η μελέτη αυτών των παραμέτρων θεωρείται πολύ σημαντική καθώς ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλονται τα νιτρικά και τα αμμωνιακά ιόντα σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι κριτήριο για το μηχανισμό με τον οποίο εξελίσσονται οι διεργασίες νιτροποίησης-απονιτροποίησης μέσα στον αντιδραστήρα.

Αρχικά για να είναι εφικτός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της κάθε παραμέτρου στα δείγματα κατασκευάστηκαν οι σχετικές καμπύλες αναφοράς. Για να καταστεί εφικτό αυτό, έγινε κατασκευή των αντίστοιχων πρότυπων διαλυμάτων. Στα παρακάτω διαγράμματα (**Διάγραμμα 1** και **Διάγραμμα 2**) παρουσιάζονται οι καμπύλες αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των νιτρικών και των αμμωνιακών.



Διάγραμμα 1: Καμπύλη αναφοράς για τα αμμωνιακά NH₃-N



Διάγραμμα 2: Καμπύλη αναφοράς για τα νιτρικά NO₃⁻

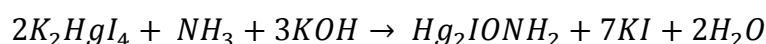
Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς των νιτρικών προετοιμάζονται πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης στην περιοχή 0 έως 7 mg NO₃⁻N/L με αραιώση έως 50ml των ακόλουθων όγκων διαλύματος νιτρικών: 0, 1, 2, 4, 7...35 ml

Συνολικά σε κάθε κύκλο πειραμάτων συλλέγονταν 16 δείγματα, ένα στην είσοδο του αντιδραστήρα, ένα στην έξοδό του και 14 σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας του. Από το κάθε δοχείο με το απόβλητο, ποσότητα δείγματος διηθείται σε διάταξη υπό κενό. Επειδή το απόβλητο προέρχεται από βιομηχανία πατάτας τα επίπεδα των

αμμωνιακών ιόντων αναμένονταν υψηλά, κυρίως στις πρώτες φάσεις λειτουργίας του κύκλου. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούνταν αραίωση των δειγμάτων σε αναλογία αρχικού προς τελικού διαλύματος 1:5 για να μην αποκλίνει το αποτέλεσμα από τα όρια της καμπύλης αναφοράς.

Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων (NH₃-N)

Η μέθοδος που ακολουθείται για τον υπολογισμό των επιπέδων του αζώτου που βρίσκεται σε μορφή αμμωνιακών είναι η φωτομέτρηση με τη μέθοδο Nessler. Η μέτρηση των επιπέδων αμμωνίας με τη μέθοδο Nessler βασίζεται στην ακόλουθη αντίδραση:



Το ιωδιούχο κάλιο (KI) προσδίδει καφέ-κίτρινο χρώμα στο διάλυμα και είναι το χαρακτηριστικό στο οποίο βασίζεται η μέθοδος Nessler, κατά την οποία το τελικό διάλυμα αποκτά χρώμα κίτρινο έως πορτοκαλί. Το συγκεκριμένο χρώμα προκαλεί απορρόφηση ακτινοβολίας σε μια περιοχή από 400 έως 500 nm. Η μέθοδος βασίζεται στο νόμο Lambert-Beer, κατά τον οποίο η απορρόφηση ακτινοβολίας όταν αυτή διαπερνά ένα διάλυμα, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του διαλύματος. Η εξίσωση Lambert-Beer είναι:

$$A = a * b * C$$

Όπου:

C: η συγκέντρωση της ουσίας σε mg/L

b: το μήκος διανυθείσας διαδρομής μέσα στο διάλυμα (στην πράξη αντιστοιχεί στο πάχος της κυψελίδας που είναι συνήθως 1 cm)

a: σταθερά αναλογίας η οποία ονομάζεται απορροφητικότητα.

Τα μεγέθη b και a σε κάθε μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο είναι σταθερά με αποτέλεσμα η απορρόφηση A να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης C

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μέθοδο Nessler αναφέρονται παρακάτω:

Αντιδραστήριο Nessler: Σε ποσότητα νερού, διαλύονται 100 g HgI₂ και 70 g KI υπό αργή ανάδευση. Στη συνέχεια προστίθεται σε διάλυμα απιονισμένου νερού, όγκου 500 mL στο οποίο έχουν διαλυθεί 160 g NaOH. Ακολουθεί αραίωση μέχρι τελικού όγκου 1L.

Διάλυμα Rochelle: Χρησιμοποιείται ώστε να εμποδίσει την κατακρήμνιση ασβεστίου ή μαγνησίου μετά την προσθήκη του αλκαλικού αντιδραστηρίου Nessler.

Διάλυμα ZnSO₄: Διάλυση 100 g ZnSO₄·7H₂O σε 1L νερού.

Αμμωνιακό διάλυμα 819 g άνυδρου NH_4Cl αποξηραμένου στους $100^\circ C$ διαλύεται σε 1L απιονισμένου νερού.

Πρότυπο αμμωνιακό διάλυμα: 10 mL του αμμωνιακού διαλύματος αραιώνονται μέχρι τελικού όγκου 1L.

Αρχικά από το διηθημένο υγρό λαμβάνεται δείγμα όγκου 100 mL στο οποίο προστίθεται 1 mL $ZnSO_4$ και αναμιγνύεται πλήρως. Στη συνέχεια προστίθεται διάλυμα $NaOH$ 6N με τιτλοδότηση μέχρι τελικού pH 10,5.

Το δείγμα αφήνεται για μερικά λεπτά (περίπου 10 λεπτά) ώστε να καταβυθιστεί το σχηματιζόμενο ίζημα και να προκύψει ένα άχρωμο υπερκείμενο υγρό. Ακολουθεί διήθηση εκ νέου. Μετά τη διήθηση λαμβάνονται 10 mL δείγματος και εξετάζεται ώστε να μην παρουσιάζει θολερότητα και στη συνέχεια προστίθενται 0,05 mL διαλύματος Rochelle και ακολουθεί ανάδευση. Εφόσον προστεθούν 0,2 mL αντιδραστηρίου Nessler και το δείγμα υποστεί ανάδευση, το διάλυμα αφήνεται να αναπτύξει το χρώμα του για ακριβώς 12 λεπτά. Μετά το πέρας του χρόνου, προσδιορίζεται με φωτομέτρηση η απορρόφηση της ακτινοβολίας που διαπερνά το διάλυμα σε μήκος κύματος 415 nm.

Από την τιμή της απορρόφησης εκτιμάται η συγκέντρωση της αμμωνίας στο διάλυμα.

Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων (NO_3^-)

Η ανάλυση αυτή έχει ως στόχο τον υπολογισμό των επιπέδων των νιτρικών ιόντων στο απόβλητο τα οποία έχουν παραχθεί κατά τη διάρκεια του αερισμού και ενώ συμβαίνει η βιολογική οξείδωση των αμμωνιακών, (νιτροποίηση). Από τους πρώτους κύκλους κύκλους πειραμάτων, αυτό που παρατηρήθηκε, όπως θα αναφερθεί και παρακάτω στα αποτελέσματα, είναι πως ενώ υπήρχε σημαντική μείωση των αμμωνιακών καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου δεν παρατηρήθηκε έντονη αύξηση των νιτρικών ιόντων. Το γεγονός αυτό οδήγησε σε περαιτέρω έρευνα και αναλύσεις προκειμένου να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα για το τι συμβαίνει στον αντιδραστήρα.

Για τον προσδιορισμό των νιτρικών χρησιμοποιείται η μέθοδος Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method (APHA, 1998). Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των νιτρικών αρχικά γίνεται φωτομέτρηση στα 220nm. Ωστόσο επειδή η διαλυμένη οργανική ύλη που τυχόν υπάρχει στο δείγμα απορροφά επίσης στα 220nm αλλά όχι στα 275nm πραγματοποιείται και μια δεύτερη φωτομέτρηση του δείγματος στα 275nm προκειμένου να γίνει διόρθωση στην τιμή των νιτρικών. Η έκταση αυτής της εμπειρικής διόρθωσης σχετίζεται με τη φύση και τη συγκέντρωση

της οργανικής ύλης και μπορεί να διαφέρει από το ένα υγρό στο άλλο. Η διήθηση των δειγμάτων είναι απαραίτητη και αποσκοπεί στην απομάκρυνση πιθανών παρεμβολών από αιωρούμενα σωματίδια. Η προσθήκη 1N HCl έχει σχεδιαστεί για να αποτρέπει την παρεμβολή από συγκεντρώσεις υδροξειδίου ή ανθρακικού άλατος έως 1000 mg CaCO₃/L, ενώ το χλωρίδιο δεν επηρεάζει τον προσδιορισμό.

Για τη φωτομέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο για φωτομέτρηση στα 220nm και 275nm με τη χρήση κυψελίδων χαλαζία με πάχος 1 cm. Διαδικασία: Σε 50 mL διαυγές δείγμα, το οποίο έχει υποστεί διήθηση, προστίθεται 1 mL διαλύματος HCl και ακολουθεί ανάδευση

Στη συνέχεια ακολουθεί η φασματοφωτομετρική μέτρηση. Το δείγμα φωτομετρείται αρχικά στα 220nm και στη συνέχεια ακολουθεί μια δεύτερη μέτρηση στα 275nm για να προσδιοριστεί η παρεμβολή λόγω διαλυμένης οργανικής ύλης. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται δύο φορές για κάθε δείγμα και στη συνέχεια αφαιρείται η τιμή της απορρόφησης στα 275nm από την τιμή απορρόφησης στα 220nm. Η διαφορά τους τοποθετείται στην εξίσωση της χαρακτηριστικής καμπύλης (**Διάγραμμα 2**) προκειμένου να υπολογιστεί η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο δείγμα.

Προσδιορισμός Ολικού Αζώτου κατά Kjeldahl (TKN)

Στην πορεία των πειραμάτων κρίθηκε απαραίτητος ο υπολογισμός του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN). Η παράμετρος αυτή θα μπορέσει να συμβάλει στη μελέτη του τρόπου με τον οποίο αφομοιώνεται το ολικό άζωτο σε όλη τη διάρκεια της αερόβιας χώνευσης. Ο όρος άζωτο κατά Kjeldahl χρησιμοποιείται για να περιγράψει το οργανικό άζωτο και το άζωτο που βρίσκεται σε μορφή αμμωνίας. Για τον προσδιορισμό του TKN χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη συσκευή της Hach (**Εικόνα 11**). Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε αφορά σε υγρό δείγμα.

Αρχικά 10 mL υγρού δείγματος μεταφέρονται σε φιάλη χώνευσης και αναμιγνύονται με 3 mL πυκνού θειικού οξέος καθαρότητας 97%. Η θερμοκρασία της συσκευής ρυθμίζεται στους 440 °C και όταν η θερμοκρασία επιτευχθεί, ενεργοποιείται η αντλία αναρρόφησης. Η φιάλη χώνευσης τοποθετείται πάνω στη συσκευή, αφού πρώτα τοποθετηθεί στο επάνω μέρος της το βαρίδιο, η διαχωριστική στήλη και η χοάνη. Το δείγμα αφήνεται να θερμανθεί και μόλις παρατηρηθεί λευκός ατμός στο εσωτερικό της φιάλης χρονομετρείται η διάρκεια του βρασμού για τέσσερα λεπτά. Μετά το πέρας των τεσσάρων λεπτών, προστίθενται 10 mL υπεροξείδιο του υδρογόνου (35%). Το δείγμα θερμαίνεται ξανά μέχρι τη στιγμή που δεν παρατηρούνται ατμοί στο εσωτερικό της φιάλης ενώ το χρώμα του θα πρέπει να είναι άχρωμο και διαυγές. Η

φιάλη απομακρύνεται από τη συσκευή και αφήνεται να κρυώσει. Ακολουθεί αραιώση του δείγματος έως τελικού όγκου 100 mL.

Για την ανάλυση αζώτου, λαμβάνεται δείγμα 20 mL και τιτλοδοτείται με NaOH 0,1N μέχρι η τιμή του pH να ρυθμιστεί μεταξύ των τιμών 7-8. Ο όγκος του υδροξειδίου σημειώνεται προκειμένου να χρησιμοποιηθεί αργότερα στον υπολογισμό της συγκέντρωσης του αζώτου κατά Kjeldahl. Η μέτρηση που ακολουθεί γίνεται και πάλι με τη μέθοδο Nessler. Ο υπολογισμός της τελικής συγκέντρωσης του TKN γίνεται μέσω του παρακάτω τύπου:

$$C_{TKN} = (V_{\text{δείγματος}} + V_{\text{NaOH}}) * C_{\text{φωτόμετρου}} * 5$$



Εικόνα 11: Συσκευή Kjeldahl στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τους 14 κύκλους πειραμάτων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης απορρέουν από τη μελέτη πραγματικής μονάδας διαχείρισης αποβλήτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στο χρονικό αυτό διάστημα των 5 μηνών να υπάρχουν μέρες όπου στη μονάδα υπήρχαν τεχνικές δυσκολίες. Επίσης στις αρχικές μέρες τις εβδομάδας και λόγω του γεγονότος ότι η βιομηχανία δεν λειτουργεί το Σαββατοκύριακο η μονάδα δεν είχε να διαχειριστεί τον ίδιο όγκο αποβλήτου με αυτόν των ημερών προς το τέλος της εβδομάδας. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις τεχνικές δυσκολίες που συναντά η μονάδα επηρεάζει κάποιες φορές τις τιμές ορισμένων παραμέτρων.

3.1 Κύκλοι Πειραμάτων

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων για κάθε φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα και για κάθε χρονική στιγμή.

Πίνακας 4: Τιμές παραμέτρων παρακολούθησης του συστήματος SBR για τις διάφορες φάσεις λειτουργίας.

Φάση διεργασίας	Χρόνος t (min)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	% VS	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	pH	DO (mg/L)	ORP	% Απομάκρυνση sCOD (mg/L)
Έναρξη αερισμού - Τροφοδοσία Αερισμός	0	12823 (±1103)	8204 (±783)	64,17 (±5)	2,72 (±1,26)	13,97 (±2,86)	7,7 (±0,08)	0,9 (±0,29)	-91,2 (±82,5)	88,6 (±1,6)
	30	13948 (±889)	8819 (±547)	63,31 (±1)	2,56 (±1,2)	15,15 (±4,59)	7,77 (±0,07)	1,2 (±0,31)	-85,3 (±83)	89,4 (±1,1)
	60	13179 (±1290)	8260 (±989)	58,60 (±3)	2,16 (±0,77)	16,50 (±3,99)	7,79 (±0,07)	1,2 (±0,27)	-104,1 (±78,6)	90,0 (±1)
	90	13490 (±709)	8720 (±395)	64,93 (±1)	2,51 (±0,82)	14,45 (±2,64)	7,79 (±0,07)	0,9 (±0,24)	-130,7 (±91,8)	91,6 (±0,8)
	120	13975 (±666)	8698 (±598)	61,06 (±2)	2,57 (±1)	12,30 (±2,41)	7,81 (±0,07)	1,1 (±0,26)	-120,4 (±92,6)	90,9 (±0,8)
	150	14309 (±600)	9720 (±858)	65,64 (±3)	2,30 (±0,56)	8,54 (±1,26)	7,82 (±0,09)	1,2 (±0,22)	-79,0 (±102,2)	91,9 (±0,7)
	180	12245 (±1274)	7455 (±789)	63,59 (±5)	3,64 (±1,72)	9,19 (±1,59)	7,8 (±0,09)	1,6 (±0,35)	-57,1 (±103,4)	91,9 (±0,5)
	210	12714 (±493)	8216 (±894)	64,30 (±6)	2,18 (±0,39)	6,77 (±1,03)	7,78 (±0,08)	1,6 (±0,3)	-39,8 (±106,8)	91,0 (±0,6)
	Έναρξη Mixer	240	11950 (±888)	7614 (±685)	63,76 (±5)	2,30 (±0,39)	6,88 (±0,84)	7,79 (±0,09)	1,6 (±0,33)	-33,3 (±108,9)

Φάση διεργασίας	Χρόνος t (min)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	% VS	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	pH	DO (mg/L)	ORP	% Απομάκρυνση sCOD (mg/L)
Καθίζηση	270	10560 (±1485)	7973 (±454)	63,21 (±1)	1,97 (±0,25)	8,15 (±1,67)	7,82 (±0,09)	2,1 (±0,29)	-22,1 (±90,2)	90,9 (±0,7)
	300	9403 (±1782)	5906 (±1132)	54,79 (±5)	3,45 (±1,09)	5,53 (±0,88)	7,76 (±0,08)	1,8 (±0,47)	-39,4 (±88,9)	91,1 (±0,9)
	330	6489 (±1469)	4242 (±1148)	65,15 (±10)	3,96 (±0,96)	6,28 (±0,86)	7,75 (±0,08)	0,7 (±0,26)	-43,2 (±88,5)	89,9 (±1)
	360	9750 (±3082)	6011 (±2437)	61,51 (±1)	4,05 (±0,82)	6,69 (±0,95)	7,73 (±0,12)	0,1 (±0,05)	-46,8 (±96,5)	91,9 (±0,7)
	390				4,82 (±0,99)	6,10 (±0,72)	7,7 (±0,14)	0 (±0)	-100,5 (±80,6)	90,6 (±1,3)
Απόχυση	420				3,24 (±1,07)	5,36 (±1,56)	7,7 (±0,21)	0 (±0)	-282,3 (±33,9)	91,1 (±1,7)

Όπως παρατηρήθηκε και στον πίνακα που παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου (**Πίνακας 2**) η τιμή του pH στην είσοδο του αντιδραστήρα υποδεικνύει το γεγονός ότι η τροφοδοσία του SBR αποτελεί συγχρόνως την εκροή από τον αναερόβιο χωνευτήρα UASB. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο αναερόβιος αντιδραστήρας λειτουργεί στην μονάδα για πολλά χρόνια. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα μέρος της αναερόβιας λάσπης να υπερχειλίζει στον SBR αντιδραστήρα. Αυτό σε συνδυασμό και με τη δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων κρατά το pH σταθερό στο 7,7-7,8 καθ' όλη τη διάρκεια των υπολοίπων φάσεων. Η σταθερότητα στην τιμή του pH φαίνεται και στο **Διάγραμμα 5** που ακολουθεί.

Η ραγδαία αύξηση των TS αμέσως μετά την έναρξη του αερισμού είναι αποτέλεσμα της ομογενοποίησης της τροφοδοσίας με την αερόβια λάσπη που προϋπάρχει στον αντιδραστήρα, ενώ παρατηρείται ότι στη φάση της καθίζησης μειώνονται σε μηδενικά επίπεδα.

Όσον αφορά την αφομοίωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), φαίνεται ότι το COD της τροφοδοσίας βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό ως διαλυτό και για αυτό είναι εύκολα αποικοδομήσιμο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η επί τοις εκατό απομάκρυνσή του να διατηρείται σε υψηλά επίπεδα καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου (93%). Φαίνεται λοιπόν πως οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στην ενεργό ιλύ αποικοδομούν τον οργανικό άνθρακα σχηματίζοντας διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο και εκμεταλλεύονται τα αυτότροφα βακτήρια για κυτταρική ανάπτυξη.

Το ίδιο παρατηρείται και στην αφομοίωση του αζώτου (N), αφού η επί τοις εκατό απομάκρυνση του TKN έφτασε το 88% (**Πίνακας 2**). Σε αντίστοιχη μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων με χρήση αντιδραστήρα SBR, όπου το απόβλητο προς διαχείριση είχε χαμηλή αναλογία άνθρακα προς άζωτο επίσης έχουν παρατηρηθεί αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού αζώτου (TKN), (Scaglione et al, 2013).

Τα επίπεδα των νιτρικών ιόντων παραμένουν χαμηλά σε όλες τις φάσεις του κύκλου, παρότι αναμενόταν σημαντική αύξησή τους κυρίως στη φάση του αερισμού. Το ίδιο συμβαίνει και με τα επίπεδα του διαλυμένου οξυγόνου το οποίο δείχνει να μην ξεπερνά τα 2 -2,1 mg/L.

Τέλος όσον αφορά τις τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, παρατηρήθηκε ότι διατηρούνται σε αρνητικά επίπεδα γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως ο αντιδραστήρας λειτουργεί κυρίως σε αναγωγικές συνθήκες.

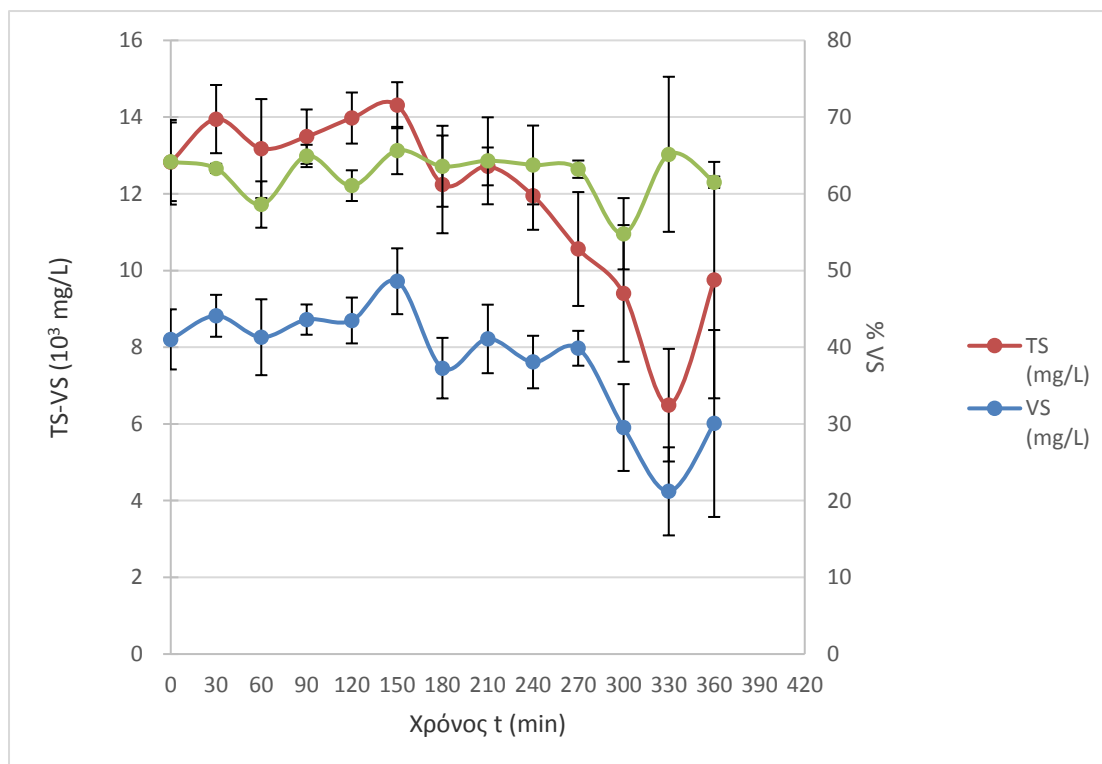
3.2 Χρονική μεταβολή των παραμέτρων

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 3 χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή διαγραμμάτων χρονικής μεταβολής των διαφορετικών παραμέτρων παρακολούθησης. Τα διαγράμματα που ακολουθούν αφορούν τις μέσες τιμές των παραμέτρων.

3.2.1 Χρονική μεταβολή των TS, VS και % VS

Στους αρχικούς κύκλους πειραμάτων η ανάλυση για τα TS, VS και %VS γινόταν και στα 16 δείγματα αποβλήτου. Στους επόμενους κύκλους και έχοντας παρατηρήσει πως οι τιμές των ολικών στερεών καθώς και των πτητικών στερεών κυμαίνονται σε μηδενικά επίπεδα κυρίως στη φάση της καθίζησης, οι αναλύσεις συνέχισαν να πραγματοποιούνται στα δείγματα έως και τη φάση του αερισμού.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί αποτυπώνεται η χρονική μεταβολή των ολικών στερεών, των πτητικών στερεών και των % VS.



Διάγραμμα 3: Μεταβολή TS, VS και %VS στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3, αρχικά συμβαίνει μια απότομη αύξηση των TS και αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στη φάση της τροφοδοσίας, αλλά και στα πρώτα λεπτά του αερισμού, το απόβλητο που εισέρχεται στον αντιδραστήρα ομογενοποιείται με την ήδη υπάρχουσα λάσπη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα πρώτα δείγματα να έχουν

μεγάλες συγκεντρώσεις ολικών στερεών. Ωστόσο καθώς ο κύκλος λειτουργίας εξελίσσεται, μετά το τέλος του αερισμού και κυρίως στη φάση της καθίζησης παρατηρείται σημαντική μείωση των ολικών στερεών. Η μεγάλη καθιζησιμότητα που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της καθίζησης φανερώνει την καλή κροκίδωση της ενεργού ιλύος. Οι μεγάλες διακυμάνσεις που παρατηρούνται κυρίως κατά τη διάρκεια της καθίζησης οφείλονται στον διαχωρισμό της λάσπης από το υπερκείμενο υγρό.

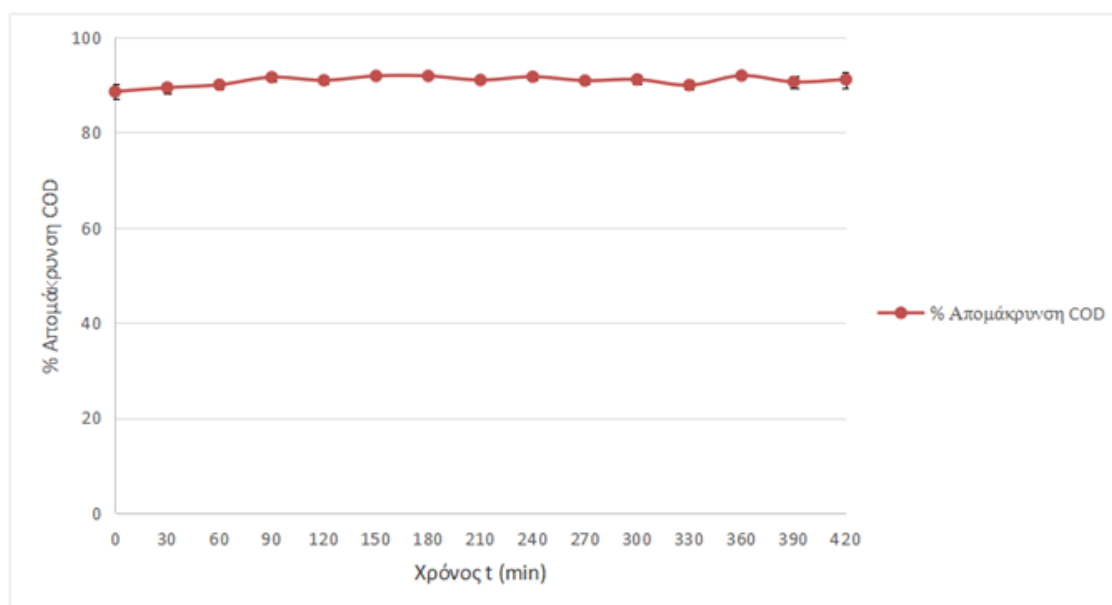
Την ίδια συμπεριφορά φαίνεται να εμφανίζουν και τα πτητικά στερεά τα οποία μειώνονται σε όλη τη διάρκεια των φάσεων με πιο αργούς ρυθμούς.

Τέλος όσον αφορά την τιμή των % VS διατηρείται σε σταθερά επίπεδα σε όλες τις φάσεις λειτουργίας (> 60%). Το γεγονός αυτό, και σε συνδυασμό με την σταθερή αφομοίωση του COD που παρατηρείται και σε επόμενο διάγραμμα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός παραγωγής της βιομάζας μέσα στον SBR παραμένει σταθερός, λόγω διαθεσιμότητας τροφής και των σταθερών τιμών του pH.

3.2.2 Χρονική μεταβολή της απομάκρυνσης του COD

Όπως έχει αναφερθεί και στο πειραματικό μέρος, ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου αποτελεί σημαντικό κριτήριο για τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται η βιολογική οξείδωση της αμμωνίας.

Το **Διάγραμμα 4** έχει κατασκευαστεί με τις τιμές της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του εισερχόμενου COD σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 4: Μεταβολή % απομάκρυνσης COD στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο.

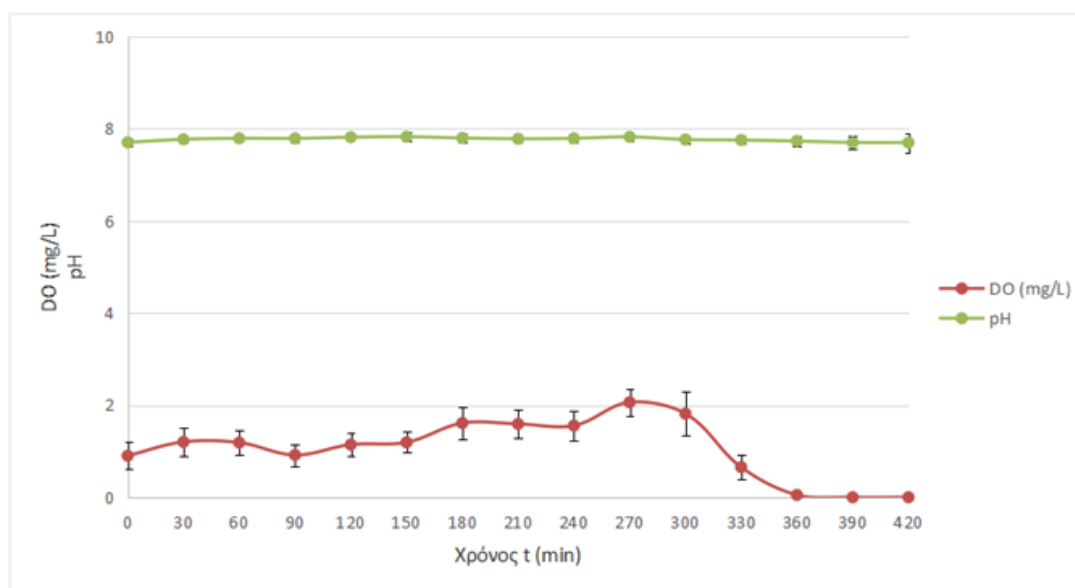
Το απόβλητο που προορίζεται για διαχείριση εισέρχεται στον αντιδραστήρα SBR εφόσον έχει προηγηθεί αναερόβια χώνευση. Αυτό σημαίνει πως το εισερχόμενο COD βρίσκεται ήδη σε χαμηλά επίπεδα (~685 mg/L). Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 4** διαπιστώνεται ότι ο οργανικός άνθρακας αποικοδομείται από την έναρξη λειτουργίας του κύκλου σε πολύ μεγάλα ποσοστά. Αυτό συμβαίνει επειδή, όπως προαναφέρθηκε, μέρος της αναερόβιας λάσπης υπερχειλίζει και εισέρχεται στον SBR. Επομένως οι υψηλές τιμές απομάκρυνσης στην αρχή οφείλονται στο γεγονός ότι η βιομάζα που βρίσκεται στην αναερόβια λάσπη συνεχίζει να αποικοδομεί το εισερχόμενο COD. Τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD διατηρούνται σταθερά υψηλά (~90%) σε όλες τις φάσεις λειτουργίας. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μέσα στον αντιδραστήρα υπάρχει ικανοποιητική ποσότητα μικροοργανισμών, αερόβιων και αναερόβιων οι οποίοι υδρολύουν τον οργανικό άνθρακα καθ' όλη τη διάρκεια των διεργασιών.

Σε αντίστοιχες εργασίες που έχουν μελετηθεί μονάδες οι οποίες για τη διαχείριση αποβλήτων χρησιμοποιούν συστήματα τύπου SBR έχουν σημειωθεί ποσοστά

απομάκρυνσης του COD, της τάξης του 72% και 90%. (Jyotsnarani et al, 2016, Scaglione et al, 2013). Η διαφορά με το σύστημα SBR το οποίο μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική και στο οποίο το απόβλητο που είναι προς διαχείριση έχει λόγο C/N<3 είναι ότι στην πρώτη περίπτωση το λύμα που ήταν προς διαχείριση είχε αναλογία άνθρακα προς άζωτο μεγαλύτερη του 4.

3.2.3 Χρονική μεταβολή του διαλυμένου οξυγόνου και του pH

Το **Διάγραμμα 5** αφορά στις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου και του pH και παρουσιάζει τον τρόπο με τον οποίο αυτές μεταβάλλονται σε σχέση με το χρόνο.



Διάγραμμα 5: Μεταβολή Διαλυμένου Οξυγόνου και pH στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο.

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι τα επίπεδα του διαλυμένου οξυγόνου διατηρούνται σταθερά σε χαμηλά επίπεδα. Προς το τέλος του αερισμού φαίνεται μια μικρή αύξηση ως περίπου τα 2 mg/L. Η μελέτη αυτής της παραμέτρου είναι καθοριστική καθώς οι τιμές του DO είναι η βασική παράμετρος ελέγχου για το χρόνο του αερισμού. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η φάση του αερισμού σταματά μόλις το διαλυμένο οξυγόνο υπερβεί τα 2,5 mg/L. Στο διάγραμμα ωστόσο δεν φαίνεται το οξυγόνο να καταφέρνει να φτάσει σε αυτήν την τιμή. Το γεγονός αυτό δε σημαίνει πως κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν σημειώθηκαν στη μονάδα τιμές διαλυμένου οξυγόνου μεγαλύτερες των 2 και 2,5 mg/L.

Η μονάδα καθημερινά διαχειρίζεται διαφορετικό όγκο αποβλήτου. Επίσης κατά τη διάρκεια του κύκλου παρουσιάστηκαν αρκετές τεχνικές δυσκολίες και κυρίως τους καλοκαιρινούς μήνες, όπου λόγω αυξημένης θερμοκρασίας τα συστήματα (blowers)

που χρησιμοποιούνται για τον αερισμό του αποβλήτου δεν λειτουργούσαν σωστά. Τα παραπάνω προβλήματα που έχει να αντιμετωπίσει καθημερινά η μονάδα οδηγούν στο να μην καταφέρει πάντα το οξυγόνο να πιάσει την επιθυμητή τιμή, ή στο να πρέπει να γίνει παρέμβαση στον κύκλο λειτουργίας προκειμένου να πραγματοποιείται επέκταση στη χρονική διάρκεια του αερισμού ώστε το DO να καταφέρει να φτάσει τα 2,5 mg/L.

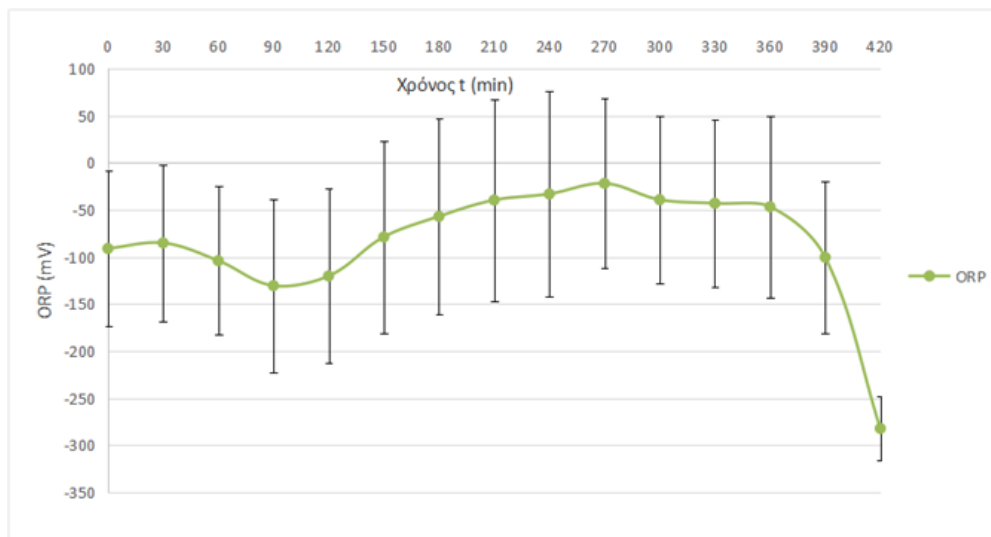
Ωστόσο η διατήρηση του διαλυμένου οξυγόνου στα 1-2 mg/L εξασφαλίζει αερόβιες συνθήκες και την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου προς νιτρώδη (Dobbelaers et al, 2016).

Όσον αφορά τις τιμές του pH είναι αξιοσημείωτη η σταθερότητα που παρουσιάζουν. Το απόβλητο σύμφωνα και με τον **Πίνακα 1** εισέρχεται με μια τιμή pH περίπου στο 7,59 και εξέρχεται με pH περίπου 7,58, ενώ σε όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας του αποβλήτου παραμένει σχεδόν σταθερό (~7,7-7,8). Οι τιμές στην είσοδο του αντιδραστήρα είναι απόρροια του γεγονότος ότι η τροφοδοσία του αερόβιου αντιδραστήρα είναι συγχρόνως και εκροή του αναερόβιου αντιδραστήρα, ενώ η τιμή στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η τελευταία διεργασία που λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα είναι αυτή της απονιτροποίησης. Οι τιμές του pH που έχουν προκύψει από τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται να συμφωνούν και με τη βιβλιογραφία. (Pumbrun et al, 2007, Wu et al, 2007).

Από τα παραπάνω φαίνεται λοιπόν πως ο αντιδραστήρας SBR παρουσιάζει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα.

3.2.4 Χρονική μεταβολή οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP)

Το **Διάγραμμα 6** έχει κατασκευαστεί με βάση τους μέσους όρους των τιμών του οξειδοαναγωγικού δυναμικού που καταγραφόταν σε όλες τις φάσεις του κύκλου του SBR και γινόταν παράλληλα με τη δειγματοληψία

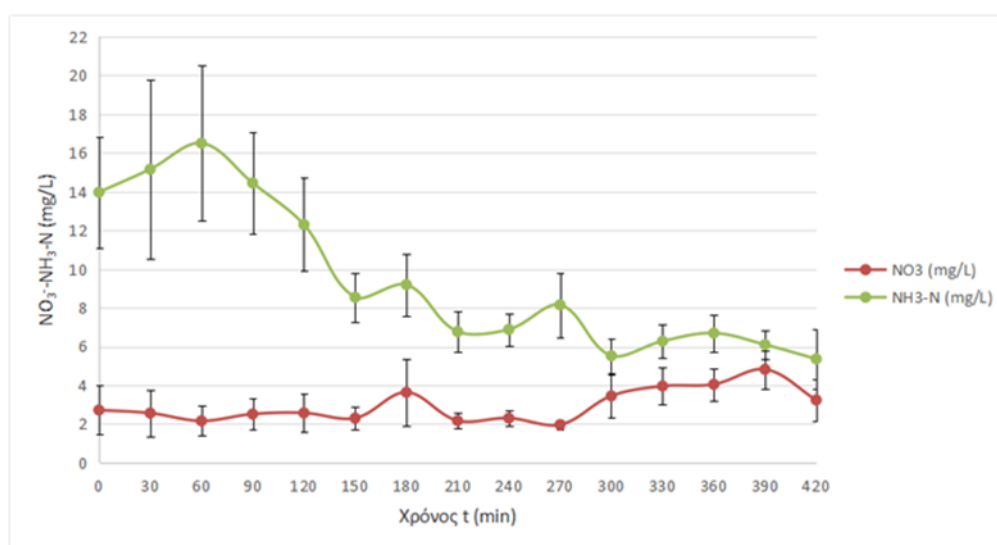


Διάγραμμα 6: Μεταβολή Οξειδοαναγωγικού δυναμικού στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο

Σε όλη τη διάρκεια του κύκλου οι τιμές του ORP παραμένουν αρνητικές σε κάθε φάση λειτουργίας. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ -200 και -20 mV. Κατά τη διάρκεια του αερισμού παρατηρείται μια προσπάθεια αύξησης των τιμών του οξειδοαναγωγικού δυναμικού προς το θετικό ημιάξονα. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως ο αντιδραστήρας λειτουργεί συνεχώς κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι τιμές του ORP αυξάνονται κατά τη διάρκεια του αερισμού και κυρίως για τιμές $DO > 2,5$ mg/L, ενώ μειώνονται όταν επικρατούν ανοξικές συνθήκες. Στην περίπτωση που επικρατούν αναγωγικές συνθήκες στον SBR ευνοείται η διεργασία της απονιτροποίησης (Baikun Li et al, 2007).

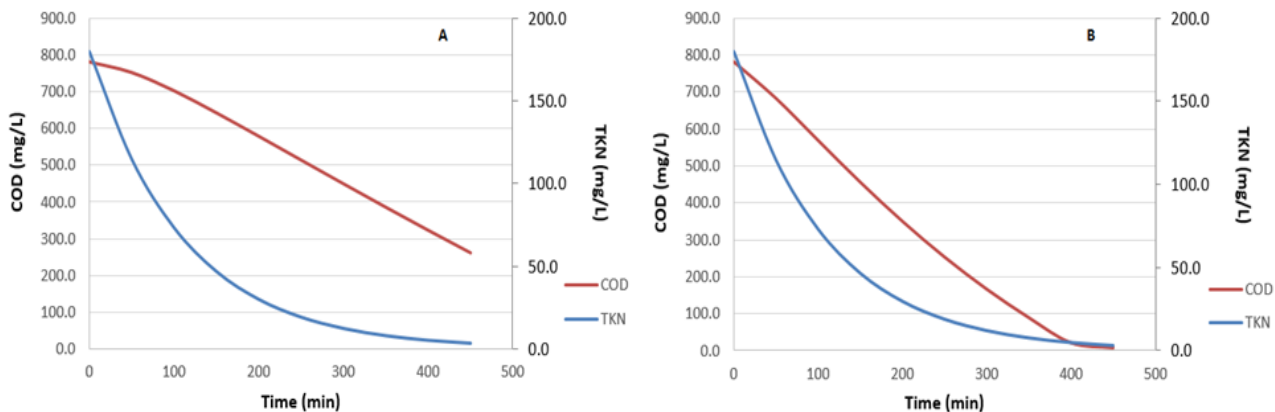
3.2.5 Χρονική μεταβολή των αμμωνιακών(NH₃-N) και νιτρικών ιόντων(NO₃⁻)

Το διάγραμμα αφορά στις παραμέτρους του αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου και στον τρόπο με τον οποίο αυτές μεταβάλλονται σε κάθε φάση λειτουργίας του κύκλου. Αυτό που ήταν αναμενόμενο από τα αποτελέσματα των αναλύσεων είναι η σταθερή απομάκρυνση των αμμωνιακών και κυρίως από την έναρξη του αερισμού και μετά, καθώς τα αμμωνιακά ιόντα θα οξειδώνονται από τους αυτότροφους μικροοργανισμούς που υπάρχουν μέσα στο σύστημα, ενώ παράλληλα με τη μείωση των αμμωνιακών θα έπρεπε να παρατηρείται αρχικά αύξηση των νιτρικών ιόντων και στη συνέχεια μείωσή τους καθώς αυτά θα ανάγονται σε στοιχειακό άζωτο.



Διάγραμμα 7: Μεταβολή συγκέντρωσης NH₃-N-NO₃⁻ στον αντιδραστήρα SBR σε σχέση με το χρόνο.

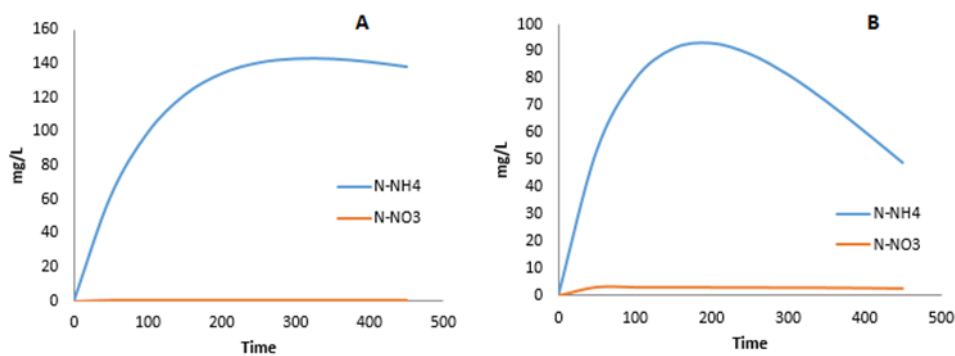
Η αύξηση των αμμωνιακών που παρατηρείται αρχικά οφείλεται στην ύπαρξη των μικροοργανισμών που βρίσκονται ήδη στην ενεργό ιλύ του αντιδραστήρα και υδρολύουν το εισερχόμενο οργανικό άζωτο προς αμμωνία. Μετά την έναρξη του αερισμού σημειώνεται ικανοποιητική μείωση των αμμωνιακού αζώτου, που όμως δεν οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση των νιτρικών. Σε όλη τη χρονική διάρκεια η συγκέντρωση των νιτρικών παραμένει σε χαμηλά επίπεδα ακόμη και στη φάση του αερισμού. Μια μικρή αύξηση τους παρατηρείται στο ανοξικό στάδιο, όπου τα νιτροποιητικά βακτήρια καταναλώνουν το διαθέσιμο οξυγόνο και μετατρέπουν τα νιτρώδη, που έχουν παραχθεί από την οξείδωση της αμμωνίας, σε νιτρικά. Οι μεγάλες διακυμάνσεις στην τιμή της αμμωνίας κατά την τροφοδοσία του SBR εξηγούνται από τη μεγάλη ανομοιομορφία στη συγκέντρωση του οργανικού αζώτου του εισερχόμενου αποβλήτου.



Διάγραμμα 8: Κατανάλωση του COD και του TKN για 8A) DO=0,1 mg/L, 8B) DO=0,5 mg/L

Τα Διαγράμματα 8A και 8B παρουσιάζουν τον τρόπο με τον οποίο αφομοιώνεται το COD και TKN σε όλη τη χρονική διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα, όταν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα υπάρχουν διαφορετικές τιμές διαλυμένου οξυγόνου. Παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο μειώνεται σε μηδενικά επίπεδα.

Δε συμβαίνει όμως το ίδιο και στην περίπτωση του ολικού κατά Kjeldahl αζώτου, το οποίο φαίνεται να έχει μεγαλύτερη αφομοίωση στην δεύτερη περίπτωση όπου το διαλυμένο οξυγόνο είναι 0,5 mg/L.



Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση $\text{NH}_3\text{-N}$ και NO_3^- για 9A) DO=0,1 mg/L, 9B) DO=0,5 mg/L

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων και των νιτρικών ιόντων όταν οι τιμές του διαλυμένου οξυγόνου είναι διαφορετικές.

Από τα διαγράμματα αυτά συμπεραίνεται ότι όταν οι τιμές του διαλυμένου οξυγόνου κυμαίνονται από 0,1 έως 0,5 mg/L οι διεργασίες της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης συντελούνται ταυτόχρονα.

4. Συμπεράσματα-Προτάσεις για μελλοντική εργασία

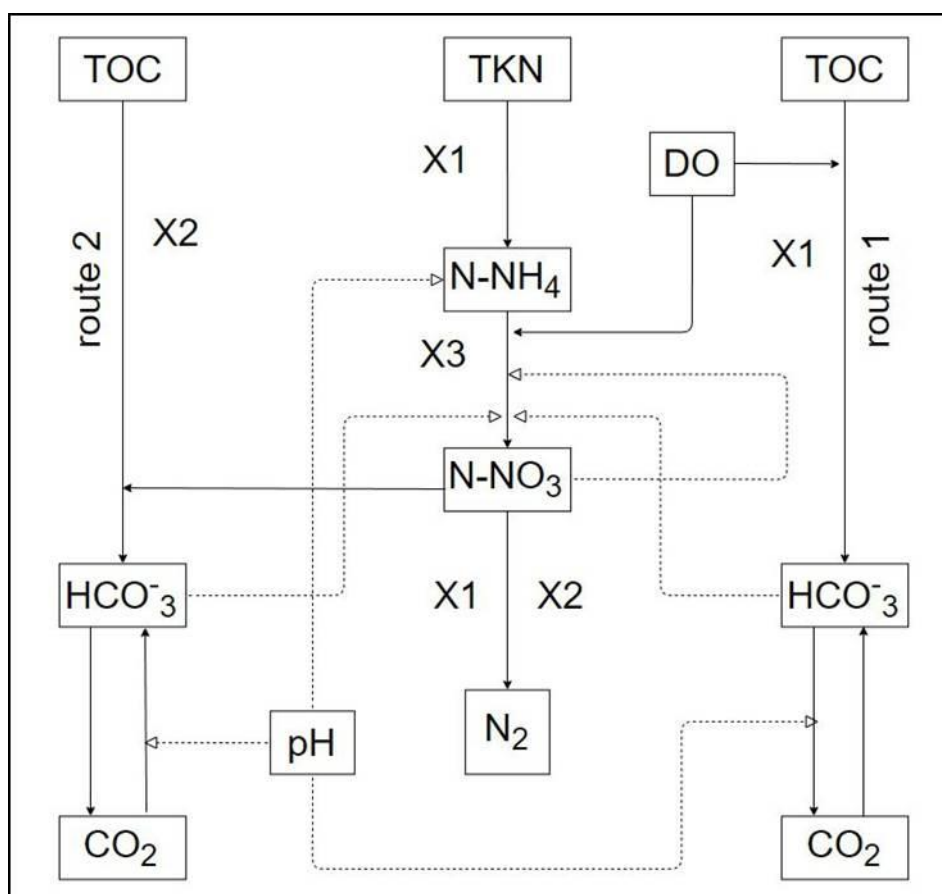
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα των κύκλων προκύπτουν ορισμένα συμπεράσματα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το απόβλητο που επεξεργάζεται ο αερόβιος αντιδραστήρας SBR έχει χαμηλή αναλογία άνθρακα προς άζωτο (C/N), καθώς είναι λύμα που προέρχεται από βιομηχανία πατάτας. Επομένως έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί και εκροή αναερόβιας χώνευσης, με αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό του οργανικού άνθρακα να έχει αφομοιωθεί εξ αρχής. Τα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης τόσο του COD (~93%) όσο και του TKN (~88%) οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι αντιδραστήρες SBR, λόγω της ευελιξίας που εμφανίζουν ως προς τη ρύθμιση των συνθηκών νιτροποίησης απονιτροποίησης, αποτελούν ιδανικά συστήματα για απόβλητα που αποτελούν εκροή αναερόβιας χώνευσης.

Επίσης συμπεραίνεται ότι μέσα στον αντιδραστήρα εξελίσσονται ταυτόχρονα δύο διαφορετικές διαδρομές αφομοίωσης του άνθρακα και του αζώτου (route 1 και route 2) από τις διάφορες ομάδες μικροοργανισμών, όπως φαίνονται και στο **Σχήμα 14**. Η διαδρομή 1 πραγματοποιείται κάτω από έντονα αερόβιες συνθήκες, ενώ η διαδρομή 2 είναι αναερόβια. Κατά τη διάρκεια και των δύο διαδρομών συμβαίνει υδρόλυση του ολικού οργανικού άνθρακα από τους ετερότροφους αερόβιους μικροοργανισμούς X1 και τους αναερόβιους ετερότροφους μικροοργανισμούς X2, προς διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη της κυτταρικής μάζας των αυτότροφων μικροοργανισμών X3. Παράλληλα με τις δύο αυτές διαδρομές αφομοίωσης του οργανικού άνθρακα συμβαίνει και υδρόλυση του κατά Kjeldahl αζώτου από τους αερόβιους ετερότροφους μικροοργανισμούς X1. Στη συνέχεια το άζωτο που βρίσκεται σε μορφή αμμωνίας οξειδώνεται περαιτέρω σε νιτρώδη και νιτρικά ιόντα μέσω των αυτότροφων μικροοργανισμών X3. Οι μικροοργανισμοί αυτοί χρησιμοποιούν τον ανόργανο άνθρακα που βρίσκεται διαλυμένος στα απόβλητα για κυτταρική ανάπτυξη και εξασφαλίζουν την απαραίτητη ενέργεια από την οξείδωση του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου. Τέλος τα νιτρικά που παράγονται ανάγονται στις λιγότερο οξειδωμένες μορφές του αζώτου έως ότου παραχθεί τελικά στοιχειακό άζωτο. Για την αναγωγή των νιτρικών είναι υπεύθυνοι και πάλι οι μικροοργανισμοί X1 και X2.

Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι όταν ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε οριακά οξικές συνθήκες αλλά και σε ανοξικές, η αναγωγή των νιτρικών σε αέριο

άζωτο πραγματοποιείται με το μηχανισμό του καταβολισμού (nitrate dissimilation), ο οποίος πραγματοποιείται όταν στα υγρά απόβλητα υπάρχουν σημαντικές ποσότητες αμμωνιακού αζώτου. Στο μηχανισμό αυτό τα νιτρικά χρησιμοποιούνται ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων στη διεργασία αναπνοής των μικροοργανισμών. Επίσης γίνεται αντιληπτό ότι κάτω από τις προαναφερθείσες συνθήκες είναι εφικτό μέσα στον αντιδραστήρα να συντελείται ταυτόχρονα η διαδικασία της νιτροποίησης-απονιτροποίησης σε ένα στάδιο, παρουσιάζοντας μια φαινομενική παράκαμψη των νιτρικών, τα οποία παράγονται μεν στο στάδιο της νιτροποίησης αλλά ανάγονται απευθείας σε αέριο άζωτο. Επίσης υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις πως κατά τη διάρκεια λειτουργίας του κύκλου στον αντιδραστήρα η αφομοίωση του άνθρακα πραγματοποιείται κυρίως στο στάδιο της απονιτροποίησης (route 2), το οποίο έχει και χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις.

Τέλος οι αναγωγικές συνθήκες στις οποίες λειτουργεί συνεχώς ο αντιδραστήρας SBR συντελούν σε σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους της μονάδας, εφόσον οι ενεργειακές απαιτήσεις σε αερισμό είναι χαμηλές.



Σχήμα 14: Οι διαδρομές αφομοίωσης του TOC και TKN στον αντιδραστήρα SBR

Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Για τους παραπάνω λόγους αξίζει και θεωρείται αναγκαία η διεξαγωγή περαιτέρω πειραμάτων έτσι ώστε να αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα που θα προκύψουν και να μπορέσει να μελετηθεί η κινητική των δύο αυτών διεργασιών, της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης, που λαμβάνουν χώρα μέσα στον SBR.

Στο πλαίσιο αυτό, διεξάγεται ήδη μελέτη που στοχεύει στην κατασκευή ενός κινητικού μοντέλου, μέσω του οποίου θα εξαχθούν οι κατάλληλες εξισώσεις και θα μπορέσουν να προσδιοριστούν οι σταθερές των αντιδράσεων.

Μεγάλο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε και η διεξαγωγή μιας οικονομοτεχνικής μελέτης προκειμένου να διαπιστωθεί ο τρόπος με τον οποίο θα μπορούσε να επιτευχθεί μείωση του λειτουργικού κόστους της μονάδας, με βάση τον βέλτιστο τρόπο λειτουργίας της κάθε φάσης του κύκλου. Η μελέτη αυτή σε συνδυασμό και με την κατασκευή του κινητικού μοντέλου θα οδηγήσει πιθανόν σε αισθητή βελτιστοποίηση των συνθηκών της αερόβιας μονάδας

Τέλος, μέσω της εκτεταμένης έρευνας, θα μπορέσει να γίνει ταυτοποίηση κάποιων εκ των μικροοργανισμών που υπάρχουν μέσα στο σύστημα της αερόβιας διεργασίας. Επίσης η κατασκευή του κινητικού μοντέλου μπορεί να οδηγήσει στον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών ανάπτυξης αυτών των μικροοργανισμών.

5. Βιβλιογραφία

5.1 Ξένη Βιβλιογραφία

- Anderson I.C. και Levine J.S. (1986). *Relative rates of nitric oxide and nitrous oxide production by nitrifiers, denitrifiers, denitrifiers, and nitrate respirers*. Appl. Environ. Microbiol, 51, 938-945.
- APHA, WEF, AWWA. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC.
- Christopher A Francis, J., Beman, M. Marcel MM Kuypers (2007) *New processes and players in the nitrogen cycle: the microbial ecology of anaerobic and archaeal ammonia oxidation*, The ISME Journal, 1, 19–27
- Ciudad G., Rubilar O., Munoz P, Ruiz G., Chamy R., Vergara C., Jeison D. (2004) *Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process*, Process Biochemistry
- Crook J., J. A. MacDonald, and R. R. Trussel, (1999) *Potable Use of Reclaimed Water*, Journal American Water Works Association, vol 91, no 8.
- Daims, Holger; Lebedeva, Elena V.; Pjevac, Petra; Han, Ping; Herbold, Craig; Albertsen, Mads; Jehmlich, Nico; Palatinszky, Marton; Vierheilig, Julia (2015). *Complete nitrification by Nitrospira bacteria*. Nature. 528 (7583), 504–509.
- Daved M. M., Cardelli, A.J. and Ulysses J.S. (1997) *Abundance of Interstellar Nitrogen*
- Dawson R. N., Murphy K. L. (1972) *Factors Affecting Biological Denitrification of Wastewater*, Advances in Water Pollution Research, 671-683
- Dobleleers, T., Daeus, D., Miele, S. D'aes, J. Calume, M. Genes, L. Dries, J. (2017) *Performance of aerobic nitrite granules treating an anaerobic pre-treated wastewater originating from the potato industry*, Bioresource Technology, 226, 211-219.
- Eva E. Stueken, M A. Kipp, M. C. Koehler, R. B., (2016) “The evolution of Earth’s biogeochemical nitrogen cycle”, Earth Science Review, 160, 220-239
- Focht, D. D., Chang A. C. (1975), *Nitrification and denitrification processes related to wastewater treatment*, Adv. Appl. Microbiol., 20, 631
- Gray, N. F. (1990) *Activated Sludge-Theory and Practice*, Oxford Science Publications, New York

- Grundmann, GL.; Neyra, M.; Normand, P. (2000). *High-resolution phylogenetic analysis of NO₂--oxidizing Nitrobacter species using the rrs-rrl IGS sequence and rrl genes*. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology.
- Hamilton J. C. (2007) *Titan*
- 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.
- Holt, John G.; Hendricks B., David (1993). *R.S. Breed, ed. Bergey's Manual of Determinative Bacteriology* (9th ed.). USA
- Jyotsnarani, J., Ravindra, K. Saifuddin, Md., Anshuman, D., Trupti, D.(2016) *Anoxic-aerobic SBR system for nitrate, phosphate and COD removal from high-strength wastewater and diversity study of microbial communities*. Biochemical Engineering Journal, 105, 80-89
- Ilies P., Mavinic D. S. (2001) *The effect of decreased ambient temperature on the biological nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate*, Water Research, 35 (8), 2065-2072.
- Kang IJ, Lee CH, Kim KJ. (2003). *Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system*. Water Research, 37, 1192-1197
- Kessel, V., Maartje A. H. J., Speth, Daan R, Albertsen, Mads, Nielsen, Per H, Op den Camp, Huub J. M, Kartal, Boran, J., Mike S. M., Sebastian, L. (2015). *Complete nitrification by a single microorganism*, Nature, 528, 7583
- Lisa Y., Stein, Martin G, Klotz. (2016). *The nitrogen cycle*, Current Biology, 3, R94-R98
- Lloyd D., Boddy L., Davies K. (1987). *Persistence of bacterial denitrification capacity under aerobic conditions: The rule rather than the exception*, FEMS Microbiol. Ecol., 45, 185–190
- Metcalf & Eddy (2003) *Wastewater Engineering: treatment and reuse*, Fourth Edition revised by Tchobanoglou G., Burton F., Stensel D., McGraw-Hill
- Muniraj IK., Xiao L., Hu Z., Zhan X., Shi J. (2013). *Microbial lipid production from potato processing wastewater using oleaginous filamentous fungi Aspergillus oryzae*, Water Research, 47, 3477-3483
- Pambrun, V., Paul, E., Sperandio, M. (2008) *Control and modeling of partial nitrification of effluents with high ammonia concentration in sequencing Batch Reactor*, Chemical Engineering and Processing, 47, 323-329

- Payne W.J. (1981). *Denitrification*. John Wiley and Sons, New. York.
- Robertson L.A. και Kuenen J.G. (1984b). *Aerobic denitrification--old wine in new bottles* Antonie Van Leeuwenhoek., 50(5-6), 525–544.
- Robertson L.A. και Kuenen J.G. (1984a). *Aerobic denitrification: a controversy revived.*, Arch. Microbiol., 139, 351–35
- Rodriguez, D.G., Pino, N., Penuela, G. (2011) *Monitoring the removal of nitrogen by applying a nitrification-denitrification process in a sequencing Batch Reactor*, Bioresource Technology, 102, 2316-2321
- Sliekers A.O., Derwort N., Campos Gomez J. L., Strous M., Kuenen J. G., Jetten M. S. M. (2002) *Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor*, Water research, 36, 2475-2482
- Scaglione, D., Tornotti, G., Te;I, A., Lorenzoni, L., Ficara, E., Canziani, R., Malpei, F.(2013) *Nitrification-Denitrification in a pilot-scale SBR treating the liquid fraction of co-digested piggery/poultry manure and agro-wastes*. Chemical Engineering Journal, 228, 935-943
- Spleck E.; Bock E. (2004). *Bergey's Manual ® of Systematic Bacteriology* Volume Two, The Proteobacteria, Part A Introductory Essays. Springer. pp. 149–153
- Strous M., Van Gerven E., Zheng P., Kuenen J. G., Jetten M. S. M. (1997) *Ammonium removal from concentrated waste streams with anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations*, Water Research, 31 (8), 1955-1962.
- Tilley, E., Ulrich, L., Lüthi, C., Reymond, Ph., Zurbrügg, C. *Compendium of Sanitation Systems and Technologies – (2nd Revised Edition)*. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag), Duebendorf, Switzerland. p. 175.
- Verstraete W., Philips, S. (1998) *Nitrification – denitrification processes and technologies in new contexts*”, *Environmental Pollution*, 102 (S1), 717-726.
- Wu C, Chen Z, Liu X, Peng Y. (2007). *Nitrification–denitrification via nitrite in SBR using real-time control strategy when treating domestic wastewater*. Biochemical Engineering Journal, 36, 87–92
- Xia S., Liu J. (2004) *An innovative integrated oxidation ditch with vertical circle for domestic wastewater treatment*”, *Process Biochemistry*, 39, 1111-1117.
- Zehr, Jonathan, P.; Kudela, R. M. (2011). *Nitrogen cycle of the open ocean: from genes to ecosystems* Annual Review of Marine Science, 3, 197–225.

5.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

Ανδρεαδάκης, Α. Δ. (1986) *Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας και Διάθεσης Αστικών Αποβλήτων*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Βλυσίδης Α., Γρηγοροπούλου Ε., Λυμπεράτος Γ. (2014) *Περιβαλλοντική μηχανική*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Γρηγοροπούλου Ε., Λυμπεράτος Γ. (2011) *Περιβαλλοντική μηχανική, Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Ζανής Π. (2014) *Ρύπανση και Χημεία της ατμόσφαιρας*, Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος 2014, σελ: 12-14

Κατσογιάννης Α. (2001) *Βιολογική απομάκρυνση αζώτου και προσαρμοσμένη βελτιστοποίηση της νιτροποίησης σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία*, Διδακτορική διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

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

Μαρκαντωνάτος Γ. (1990) *Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων*, Αθήνα

Στάμου, Α. Ι., (1995) *Βιολογικός καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων με παρατεταμένο αερισμό και βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών*, Παπασωτηρίου, Αθήνα

5.3 Ιστοσελίδες

<http://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Nitrosomonas>

http://genome.jgi-psf.org/finished_microbes/niteu/niteu.home.html

http://www.algebralab.org/practice/practice.aspx?file=Reading_WaterCycle.xml

<http://www.ypethe.gr/archive/rypansi-ydaton>

<http://blog.coralwonders.com/bacterias-en-el-acuario-marino/nitrosomonas-europaea/>

<https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Nitrosomonas>

<https://alchetron.com/Nitrobacter-3926397-W>

<https://www.emaze.com/@AQIQTRF/The-Nitrogen-Cycle>

https://www.researchgate.net/figure/230550381_fig9_Figure-1-Sequencing-batch-reactor-SBR-cycle