



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ  
SBR ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΖΩΤΟΥ  
ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΑΠΟ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ  
ΜΕΣΩ ΝΙΤΡΩΔΩΝ**

**Γιαννάτου Δ. Χαραλαμπία**

**Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Κ. Νουτσόπουλος**

Αθήνα, Οκτώβριος 2017



# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΙΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

## **«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ SBR ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΑΠΟ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ ΜΕΣΩ ΝΙΤΡΩΔΩΝ»**

**Γιαννάτου Δ. Χαραλαμπία**

**Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Κ. Νουτσόπουλος**

**Αθήνα, Οκτώβριος 2017**

## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα, Επίκουρο Καθηγητή της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και της καθοδήγησης που μου πρόσφερε κατά την εκτέλεση της.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Καθηγητή κ. Δανιήλ Μαμάη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Συμεών Μαλαμή για τις συμβουλές και την καθοδήγηση που προσέφεραν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας και ιδιαίτερος τον κ. Νίκο Κουρή για την βοήθεια του κατά την πειραματική διαδικασία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον διδακτορικό φοιτητή κ. Βαγγέλη Στατήρη για την πολύτιμη βοήθεια του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας ενός αντιδραστήρα SBR να απομακρύνει το αζωτούχο φορτίο με τη μέθοδο της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης και να πραγματοποιεί βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, σε στραγγίδια προερχόμενα από την γραμμή υλούς.

Σκοπός της πειραματικής εργασίας ήταν η εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας ενός τέτοιου συστήματος, η διαπίστωση των δυσκολιών αλλά και η κατανόηση των βιοχημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, η τροφοδοσία του SBR έγινε με στραγγίδια από την μονάδα αφυδάτωσης (σε συνέχεια της μονάδας ανερόβιας χώνευσης) της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας. Χαρακτηριστικό των στραγγιδίων αυτών είναι η υψηλή τους περιεκτικότητα σε άζωτο και λιγότερο σε φωσφόρο, γεγονός το οποίο σε πολλές περιπτώσεις, λόγω της ανακυκλοφορίας τους στην γραμμή επεξεργασίας λυμάτων, δημιουργεί αρκετά προβλήματα.

Η εργαστηριακή προσομοίωση του συστήματος πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ και διήρκησε από τις 27/09/2016 έως τις 16/03/2017. Για την λειτουργία του συστήματος επεξεργασίας, χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας διακοπτόμενης λειτουργίας (SBR), στον οποίο πραγματοποιούνταν μέσω εφαρμογής κατάλληλα ρυθμισμένων χρονοδιακοπών η εναλλαγή αναερόβιων, αερόβιων και ανοξικών συνθηκών.

Η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR χωρίζεται σε δύο φάσεις. Κατά την πρώτη φάση η οποία διήρκησε από τις 27/09/2016 έως τις 15/01/2017, στον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε η σταθεροποίηση του συστήματος και η επίτευξη ικανοποιητικής νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης του αζωτούχου φορτίου που εισερχόταν στον αντιδραστήρα. Αντίθετα κατά την πρώτη φάση λειτουργίας δεν κατάφερε το σύστημα να πραγματοποιήσει βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, εξαιτίας της αδυναμίας ελέγχου της μεταβολής του pH κατά την εναλλαγή των ημερήσιων φάσεων λειτουργίας. Κατά τη φάση αυτή διαπιστώθηκε και εξετάστηκε, πως εξαιτίας την έντονης εναλλαγής του pH πραγματοποιείται διαλυτοποίηση και χημική κατακρήμνιση κρυσταλλικών συμπλόκων που δημιουργεί ο φωσφόρος με στοιχεία όπως το ασβέστιο και το μαγνήσιο.

Κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας η οποία διήρκησε από τις 16/01/2017 έως τις 16/03/2017, σκοπός ήταν η βελτιστοποίηση της νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης αλλά και η προσπάθεια ελέγχου της μεταβολής του pH ώστε να εξεταστεί η ικανότητα επίτευξης της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου. Για τον έλεγχο του pH, το σύστημα χωρίστηκε κατά την ημερήσια λειτουργία του σε τρεις κύκλους, οι οποίοι περιλάμβαναν εναλλαγή αναερόβιων, αερόβιων και ανοξικών συνθηκών. Κατά την περίοδο αυτή πραγματοποιήθηκε καλύτερη απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου και περιορισμένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

## Abstract

The purpose of this postgraduate study is to investigate the effectiveness of a SBR reactor to remove the nitrogenous load by reject water from the sludge line through the nitrification-denitrification process and the enhanced biological phosphorous removal.

The purpose of the experimental work was to verify the achievement and effectiveness of such a system, identifying difficulties and understanding the biochemical processes carried out through the applied operating parameters to maximize the performance of both methods.

For the experimental process, the SBR was fed with reject water from Psyttalia wastewater treatment plant, which contain a high nitrogen and phosphorus load, charging the wastewater treatment plant during recirculation in the biological reactor.

Treatment of reject water was carried out at lab scale, in the Laboratory of Sanitary Technology of NTUA, which worked from 27/09/2016 to 16/03/2017. For the treatment system, an intermittent reactor (SBR) was used in which the alternation of anaerobic, aerobic and anoxic conditions was carried out by timers application.

The operation of the SBR reactor is divided into two phases. During the first phase, which worked from 27/09/2016 to 15/01/2017, was carried out the stabilization of the system and the achievement of a very satisfactory nitrification and denitrification of the nitrogenous load. In contrast, during the first phase, the system failed to carry out enhanced biological phosphorus removal due to the inability to control the change in pH during switching of the daily operating phases. During this phase it was ascertained and tested that due to the intense pH rotation, solubilization and chemical precipitation of crystalline complexes created by phosphorus with elements such as calcium and magnesium are carried out.

During the second phase, which worked from 16/01/2017 to 16/03/2017, the aim was on the one hand to optimize nitrification and denitrification of the nitrogen load, on the other hand to control the change in pH to examine the ability to achieve enhanced biological phosphorus removal. To control pH, the system was divided into three daily cycles, including alternating anaerobic, aerobic and anoxic conditions. During this phase a better removal of the nitrogen load was carried out and in terms of biological removal of phosphorus was carried out on a very small scale.

## Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Βιολογική απομάκρυνση αζώτου από στραγγίδια έργων ύψους</b> .....	<b>10</b>
2.1	Φορτίο αζώτου στα λύματα .....	10
2.2	Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου .....	11
2.2.1	Νιτροποίηση - Απονιτροποίηση .....	11
2.2.2	Νιτροδωποίηση – Απονιτροδωποίηση .....	13
2.2.3	Αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (ANAMMOX) .....	15
2.3	Στραγγίδια έργων επεξεργασίας ύψους .....	17
2.4	Επεξεργασία στραγγιδίων για την απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου .....	19
2.4.1	Επιλογή της μεθόδου μερικής Νιτροποίησης (Νιτρωδοποίηση-Απονιτροδωποίηση) .....	19
2.4.2	Παράμετροι που επηρεάζουν την Νιτρωδοποίηση- Απονιτρωδοποίηση .....	21
2.5	Φωσφόρος στα λύματα .....	25
2.5.1	Μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου .....	25
<b>3</b>	<b>Πειραματικό μέρος και μέθοδοι επεξεργασίας</b> .....	<b>37</b>
3.1	Εισαγωγή .....	37
3.2	Χαρακτηριστικά εργαστηριακού συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων .....	37
3.2.1	Περιγραφή της λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR .....	39
3.2.2	Χαρακτηριστικά κύκλων λειτουργίας του SBR .....	41
3.3	Αναλυτικές μέθοδοι εργαστηριακών μετρήσεων .....	43
3.3.1	2.4.1 Μέτρηση των TSS και VSS .....	43
3.3.2	Μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD .....	45
3.3.3	Μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου .....	47
3.3.4	Μέτρηση νιτρώδους αζώτου .....	49
3.3.5	Μέτρηση ολικού φωσφόρου και ορθοφωσφορικών .....	49
3.3.6	Μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) .....	51
3.3.7	Μέτρηση της αγωγιμότητας .....	51
3.3.8	Μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας .....	52
3.3.9	Μέτρηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού .....	52
3.4	Πειράματα batch .....	53
3.4.1	Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτρωδοποίησης (AUR) .....	53

3.4.2	Προσδιορισμός της ταχύτητας απονιτροδοποίησης (NUR).....	53
3.4.3	Προσδιορισμός της απομάκρυνσης του φωσφόρου .....	54
3.4.4	Πειράματα ανενεργής βιομάζας.....	54
<b>4</b>	<b>Παρουσίαση αποτελεσμάτων .....</b>	<b>56</b>
4.1	Εισαγωγή.....	56
4.2	1 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος SBR .....	57
4.3	2η φάση λειτουργίας του συστήματος SBR.....	74
4.4	Παρουσίαση συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων και συσχέτιση λειτουργικών παραμέτρων.....	87
<b>5</b>	<b>Συμπεράσματα .....</b>	<b>95</b>
	<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>98</b>



## Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 2.1: Οι κύριες διεργασίες μετατροπής του αζώτου (πηγή Gustavsson et al., (2010)) .....	10
Σχήμα 2.2: Διεργασία νιτροποίησης – απονιτροποίησης (πηγή Y.H.Ahn et al., (2006)).....	11
Σχήμα 2.3: Διεργασία νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης (πηγή Y.H. Ahn et al., (2006)) .....	14
Σχήμα 2.4: Αναερόβια οξείδωση αμμωνίας (πηγή Y.H Ahn et al.,(2006)) .....	16
Σχήμα 2.5: Συγκριτικά διαγράμματα μεταξύ των διεργασιών νιτροποίησης-απονιτροποίησης, νιτρωδοποίησης-ανηπαξ και μερική απονιτροποίηση-ανηπαξ (πηγή B. Ma et al., (2016)) .....	17
Σχήμα 2.6: Επίδραση του pH στο ποσοστό της αμμωνίας που οξειδώνεται και στη συσσώρευση νιτρωδών. (X) ποσοστό της αμμωνίας που καταναλώνεται, (●) ποσοστό συσσώρευσης νιτρωδών (πηγή Ruiz et al., (2003)) .....	22
Σχήμα 2.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό ανάπτυξης των AOB και NOB βακτηρίων (πηγή Zhu et al., (2008)).....	23
Σχήμα 2.8: Μεταβολή διαλυτότητας για φωσφορικά στερεά του Ca σε συνάρτηση με το pH (πηγή Sedlak et al., (1991)) .....	26
Σχήμα 2.9: Μεταβολή διαλυτότητας για φωσφορικά στερεά του Ca σε συνάρτηση με το pH (πηγή Sedlak et al., (1991)) .....	27
Σχήμα 2.10: Τυπική μορφή δόσης Fe προς την υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (πηγή Sedlak et al., (1991)).....	28
Σχήμα 2.11: Συσχέτιση της μεταβολής του λόγου <<Δόσης Fe/P <sub>απομακρυνόμενο</sub> >> με τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (πηγή Sedlak et al., (1991)) .....	29
Σχήμα 2.12: Συσχέτιση της μεταβολής του λόγου <<Δόσης Fe/P <sub>απομακρυνόμενο</sub> >> με τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (πηγή Sedlak et al., (1991)) .....	29
Σχήμα 2.13: Μεταβολή ορθοφωσφορικών ριζών και διαλυτού COD κατά την εναλλαγή αναερόβιων, αερόβιων, ανοξικών συνθηκών (Mamais et al., (1992)) .....	32
Σχήμα 2.14: Σχηματικά διαγράμματα του αναερόβιου και αερόβιου μεταβολισμού των PAOs στη διαδικασία EBPR (πηγή Hongjian Lin et al., (2015)) .....	32
Σχήμα 3.1: Ο πιλοτικός αντιδραστήρας SBR της διπλωματικής εργασίας για την επεξεργασία των στραγγιδίων έργων λύσης .....	38
Σχήμα 3.2: Δοχείο αποθήκευσης στραγγιδίων πρωτοβάθμιας βαρυτικής πάχυνσης .....	39
Σχήμα 3.3: Περίοδος Λειτουργίας: 18/10/2016 έως 03/11/2016 .....	42
Σχήμα 3.4: Περίοδος Λειτουργίας: 04/11/2017 έως 15/01/2017 .....	42
Σχήμα 3.5: Περίοδος Λειτουργίας: 16/01/2017 έως 16/03/2017 .....	43

Σχήμα 3.6: Αναλυτικός ζυγός μετρήσεων.....	43
Σχήμα 3.7: Φίλτρα GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1,2 μm (αριστερά) και μεμβράνες Whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm (δεξιά).....	43
Σχήμα 3.8: Ξηραντήρας τοποθέτησης των φίλτρων για την μέτρηση των στερεών.....	44
Σχήμα 3.9: Φούρνος 105 °C (αριστερά) και φούρνος 550 °C για τον προσδιορισμό των TSS και VSS .....	45
Σχήμα 3.10: Συσκευή χώνευσης .....	46
Σχήμα 3.11: Αντιδραστήρια COD της εταιρείας HACH.....	46
Σχήμα 3.12: Συσκευή απόσταξης BUCHI K-314 .....	48
Σχήμα 3.13: Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου .....	48
Σχήμα 3.14: Φασματοφωτόμετρο μέτρησης δειγμάτων.....	48
Σχήμα 3.15: Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του νιτρώδους αζώτου.....	49
Σχήμα 3.16: Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό των ορθοφωσφορικών.....	50
Σχήμα 3.17: Συσκευή μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου .....	51
Σχήμα 3.18: Συσκευή μέτρησης της αγωγιμότητας.....	51
Σχήμα 3.19: Συσκευή μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού .....	52
Σχήμα 3.20: Συσκευή μέτρησης του pH και της θερμοκρασίας .....	52
Σχήμα 4.1: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με την φόρτιση αζώτου .....	60
Σχήμα 4.2: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου στη είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με το ποσοστό απομάκρυνσης του αζωτούχου φορτίου .....	61
Σχήμα 4.3: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με την εκάστοτε οργανική φόρτιση.....	62
Σχήμα 4.4: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού φωσφόρου .....	63
Σχήμα 4.5: Χρονική διακύμανση της συσχέτισης της ταχύτητας νιτρωδοποίησης με το pH σε πειράματα batch κατά την διάρκεια της 1 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR.....	64
Σχήμα 4.6: Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτρωδοποίησης σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 1 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR .....	65
Σχήμα 4.7: Χρονική διακύμανση της συσχέτισης της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης σε πείραμα batch κατά τη διάρκεια της 1 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR .....	66
Σχήμα 4.8: Προσδιορισμός της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 1 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR .....	67
Σχήμα 4.9: Χρονική διακύμανση της συσχέτισης των συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου με το pH σε πείραμα batch κατά τη 1 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας του SBR.....	68

Σχήμα 4.10: Σύγκριση της συσχέτισης της χρονικής διακύμανσης του διαλυτού φωσφόρου και του pH μεταξύ των πειραμάτων batch της ανενεργής βιομάζας και του SBR.....	69
Σχήμα 4.11: Διακύμανση των συγκεντρώσεων φωσφόρου, μαγνησίου και ασβεστίου σε πείραμα batch ανενεργής βιομάζας κατά τη 1 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας του SBR.....	70
Σχήμα 4.12: Χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων φωσφόρου, μαγνησίου και ασβεστίου σε πείραμα batch ανενεργής βιομάζας σταθερού pH=7,2 κατά τη 1 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας του SBR .....	71
Σχήμα 4.13: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυτού φωσφόρου σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 1 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR.....	72
Σχήμα 4.14: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με την φόρτιση αζώτου .....	77
Σχήμα 4.15: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου στη είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με το ποσοστό απομάκρυνσης του αζωτούχου φορτίου .....	78
Σχήμα 4.16: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με την εκάστοτε οργανική φόρτιση.....	79
Σχήμα 4.17: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού φωσφόρου .....	80
Σχήμα 4.18: Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτρωδοποίησης σε πειράματα batch κατά την διάρκεια της 2 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR .....	81
Σχήμα 4.19: Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτρωδοποίησης σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 2 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR .....	82
Σχήμα 4.20: Προσδιορισμός της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης σε πείραμα batch κατά τη διάρκεια της 2 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR .....	83
Σχήμα 4.21: Προσδιορισμός της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 2 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR .....	84
Σχήμα 4.22: Χρονική διακύμανση της συσχέτισης των συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου με το pH σε πείραμα batch κατά τη 2 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας του SBR.....	85
Σχήμα 4.23: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυτού φωσφόρου σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 2 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR.....	86
Σχήμα 4.24: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH.....	87
Σχήμα 4.25: Χρονική διακύμανση των ολικών αιωρούμενων και πτητικών στερεών .....	88
Σχήμα 4.26: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών αζώτου στην είσοδο και την έξοδο του SBR σε αντιστοιχία με την εκάστοτε απομάκρυνση αζώτου .....	89
Σχήμα 4.27: Χρονική διακύμανση των ημερήσιων ταχυτήτων νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης .....	90
Σχήμα 4.28: Χρονική διακύμανση των υπολογισμένων συγκεντρώσεων FA και FNA του SBR .....	91

Σχήμα 4.29: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων ταχυτήτων απονιτροδοποίησης και διαθέσιμου διαλυτού COD .....	92
Σχήμα 4.30: Συσχέτιση του κλάσματος οργανικής φόρτισης/ φόρτισης αζώτου και της ταχύτητας απονιτροδοποίησης .....	93
Σχήμα 4.31: Απαίτηση COD/NO <sub>2</sub> -N που απομακρύνεται κατά την απονιτροδοποίηση .....	94

## Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 4-1: Σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων του αντιδραστήρα SBR κατά την 1 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας.....	57
Πίνακας 4-2: Διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού φωσφόρου στα πειράματα batch ανενεργής βιομάζας και SBR .....	70
Πίνακας 4-3: Βαθμός αναχαίτισης αερόβιας έκλυσης φωσφόρου για διάφορες συγκεντρώσεις NO <sub>2</sub> -N για τιμές pH ίσες με 8 και 7 (πηγή Φραγκισκάτος «Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδών», (2017).....	73
Πίνακας 4-4: Σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων του αντιδραστήρα SBR κατά την 2 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας.....	75
Πίνακας 4-5: Ταχύτητες νιτρωδοποίησης των batch πειραμάτων κατά την διάρκεια της 2 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR .....	82
Πίνακας 4-6: Ταχύτητες απονιτρωδοποίησης των batch πειραμάτων κατά την διάρκεια της 2 <sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR .....	83

## 1 Εισαγωγή

Ως αποτέλεσμα της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων παράγεται βιολογική ιλύς, η οποία χρίζει επεξεργασίας πριν την απομάκρυνση της από την εγκατάσταση. Μια τυπική γραμμή επεξεργασίας της ιλύος περιλαμβάνει την πάχυνση, την σταθεροποίηση μέσω της αναερόβιας χώνευσης και την αφυδάτωση. Στην περίπτωση κατά την οποία η βιολογική ιλύς υποστεί αναερόβια σταθεροποίηση πριν την αφυδάτωση της, τότε προκύπτει ένα ρεύμα στραγγιδίων με ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις αζώτου και λιγότερο φωσφόρου.

Η επανακυκλοφορία του ρεύματος των στραγγιδίων στην είσοδο της γραμμής επεξεργασίας των λυμάτων είναι μια εφαρμοζόμενη και αναπόφευκτη πρακτική η οποία αυξάνει αρκετά το φορτίο θρεπτικών της εγκατάστασης, σε σημείο που να δημιουργούνται, σε ορισμένες περιπτώσεις, προβληματικές συνθήκες κατά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων. Για τον λόγο αυτό η χωριστή βιολογική επεξεργασία των στραγγιδίων είναι μια επιλογή που χρίζει διερεύνησης.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου σε συνδυασμό με το χαμηλό βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο που χαρακτηρίζει το ρεύμα των στραγγιδίων, έχουν οδηγήσει στην εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων όπως είναι η μερική νιτροποίηση (νιτροδοποίηση - απονιτροδοποίηση) για την απομάκρυνση του αζώτου και η βιολογική επεξεργασία για την απομάκρυνση του φωσφόρου.

Η μερική νιτροποίηση αποτελεί ελκυστική μέθοδο επεξεργασίας καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις λόγω αερισμού και οι απαιτήσεις προσθήκης εξωτερικής πηγής άνθρακα είναι μειωμένες κατά 25% και 40% αντίστοιχα (Peng & Zhu, 2006). Αντίστοιχα η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε ένα τέτοιο σύστημα έχει σημαντικό πλεονέκτημα έναντι της χημικής αφού δεν απαιτείται η επιπλέον προσθήκη χημικών κροκιδωτικών που αυξάνουν σημαντικά το κόστος λειτουργίας αλλά και την ποιότητα της παραγόμενης ιλύος.

Διάφορα συστήματα πραγματικής κλίμακας έχουν σχεδιαστεί και λειτουργούν για την επεξεργασία στραγγιδίων ιλύος. Οι τεχνολογίες που έχουν σχεδιαστεί περιλαμβάνουν τη χρήση διαφόρων τύπων αντιδραστήρων με συνηθέστερη την επιλογή αντιδραστήρων SBR.

Για την πραγματοποίηση της μερικής νιτροποίησης θα πρέπει να εξασφαλιστούν οι συνθήκες για την ανάπτυξη μόνο των βακτηρίων που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη (AOB) και την αναχαίτιση των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB). Η παρουσία όμως των νιτροδών μπορεί να επηρεάσει την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η αποτελεσματικότητα ενός αντιδραστήρα SBR στην απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου από στραγγίδια έργων ιλύος με τη μέθοδο της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης καθώς και η πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει πέντε κεφάλαια και η διάρθρωση της είναι η εξής:

- Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την παρούσα εισαγωγή, όπου καθορίζεται εκτός των άλλων, ο σκοπός της εργασίας
- Το δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση, η οποία παρουσιάζει βασικά στοιχεία, όπως την παρουσίαση του αζωτούχου φορτίου των λυμάτων και ειδικότερα των στραγγιδίων που προέρχονται από έργα ύδους και την αναφορά στις βιολογικές μεθόδους. Στην συνέχεια γίνεται η ίδια βιβλιογραφική ανασκόπηση για τις πηγές φωσφόρου των λυμάτων και η αναφορά στις μεθόδους επεξεργασίας και ιδιαίτερα στην βιολογική.
- Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη του συστήματος, που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του αντιδραστήρα επεξεργασίας στραγγιδίων καθώς και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την παρακολούθηση του.
- Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται μια αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της πειραματικής εργασίας.
- Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα συμπεράσματα από την εργαστηριακή προσομοίωση του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων.

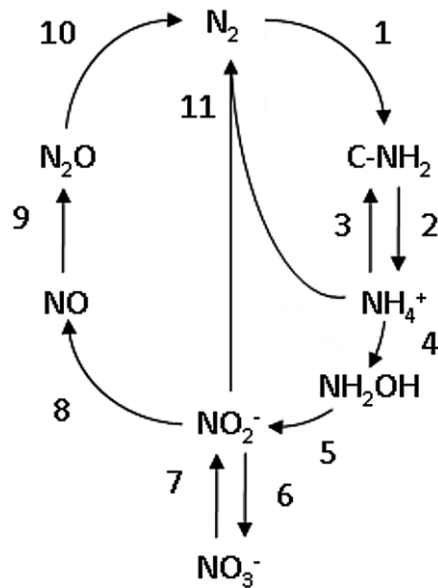
## 2 Βιολογική απομάκρυνση αζώτου από στραγγίδια έργων λύσης

### 2.1 Φορτίο αζώτου στα λύματα

Δεδομένου του γεγονότος ότι η εκροή των λυμάτων που περιέχουν άζωτο μπορεί να είναι τοξική για την υδρόβια ζωή ενός αποδέκτη, εξαιτίας της αποξυγόνωσης και του ευτροφισμού που προκαλεί, κρίνεται απαραίτητη η μείωση των επιπέδων αζώτου στις εκροές. (Guo et al., 2010; Tchobanoglous et al., 2003; Pitman, 1998). Το άζωτο στα αστικά λύματα συναντάται με την μορφή του οργανικού αζώτου, της αμμωνίας και σε αμελητέες ποσότητες των νιτρικών και των νιτρωδών.

Το οργανικό άζωτο, το οποίο εμφανίζεται κυρίως υπό μορφή ουρίας και πρωτεϊνών υδρολύεται σε μεγάλο βαθμό άμεσα σε αμμωνία, η οποία ανάλογα με το pH των λυμάτων μπορεί να μετασχηματιστεί. Ειδικότερα σε όξινες ή ουδέτερες συνθήκες παρατηρείται η παρουσία του αμμωνιακού ιόντος ( $\text{NH}_4^+$ ), ενώ αντίθετα, καθώς το pH ξεπερνάει το 8 παρατηρείται συσσώρευση αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) (Ανδρεαδάκης, 1986).

Ο προσδιορισμός του αζώτου πραγματοποιείται με τον υπολογισμό του ολικού αζώτου (TN) και του ολικού κατά Kjeldahl αζώτου (TKN). Στο TN περιλαμβάνονται όλες οι μορφές του αζώτου, ενώ στο TKN περιλαμβάνονται το οργανικό και το αμμωνιακό άζωτο ( $\text{NH}_4$ ). Το αμμωνιακό άζωτο των λυμάτων στην συνέχεια, υπό αερόβιες συνθήκες μετατρέπεται σε νιτρώδη ( $\text{NO}_2$ ) και νιτρικά ( $\text{NH}_3$ ).



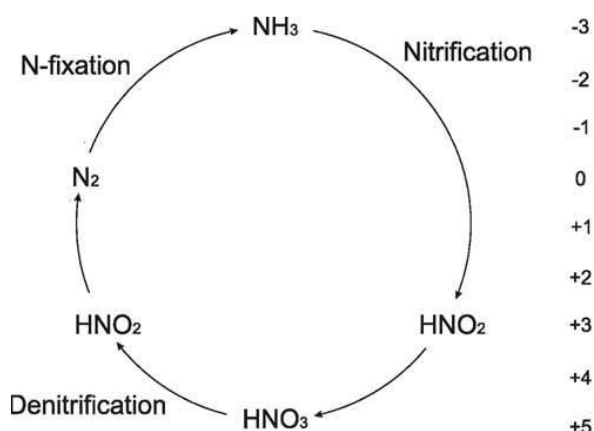
Σχήμα 2.1: Οι κύριες διεργασίες μετατροπής του αζώτου (πηγή Gustavsson et al., (2010))



## 2.2 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου

### 2.2.1 Νιτροποίηση - Απονιτροποίηση

Η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση αποτελούν δύο διαδοχικές διαδικασίες βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου από τα αστικά λύματα, οι οποίες είναι οι πλέον διαδεδομένες και συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι. Στόχος των δύο διαδοχικών διαδικασιών είναι η οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρικό άλας και στην συνέχεια η αναγωγή του σε μοριακό άζωτο.



Σχήμα 2.2: Διεργασία νιτροποίησης – απονιτροποίησης (πηγή Y.H.Ahn et al., (2006))

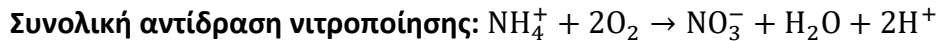
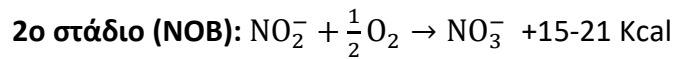
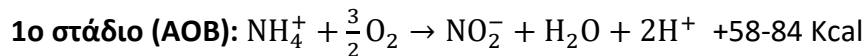
#### 2.2.1.1 Νιτροποίηση

Η διεργασία της νιτροποίησης του αμμωνιακού αζώτου περιλαμβάνει 2 στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη και το δεύτερο στάδιο είναι η οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά. Το κάθε στάδιο πραγματοποιείται από διαφορετικά αυτότροφα βακτήρια, τα οποία χρησιμοποιούν την αμμωνία ή τα νιτρώδη ως πηγή ενέργειας, το οξυγόνο που παρέχεται από τον αερισμό ως δέκτη ηλεκτρονίων και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ως πηγή άνθρακα. (Ahn et al., 2006)

Κατά το πρώτο στάδιο, ο πιο αντιπροσωπευτικός εκπρόσωπος των βακτηρίων που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη (AOB) είναι το γένος *Nitrosomonas*. Άλλα είδη που είναι σε θέση να πραγματοποιήσουν την ίδια διεργασία είναι *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosovibrio*, *Nitrosolobus* κ.α (Ge et al., 2015).

Κατά το δεύτερο στάδιο, ο πιο αντιπροσωπευτικός εκπρόσωπος των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB) είναι το γένος *Nitrobacter*. Άλλα είδη που είναι σε θέση να πραγματοποιήσουν την ίδια διεργασία είναι *Nitrospira*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*, *Nitrocystis* κ.α (Ge et al., 2015).

Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τα δύο παραπάνω στάδια, καθώς και η συνολική αντίδραση της νιτροποίησης είναι οι εξής:



Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει ότι για την οξείδωση ενός γραμμαρίου αμμωνίας, απαιτούνται συνολικά 4,57 gr O<sub>2</sub>, από τα οποία, τα 3,43 gr O<sub>2</sub> απαιτούνται για την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη και τα 1,14 gr O<sub>2</sub> απαιτούνται για την οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά (Λυμπεράτος, 2001, Metcalf & Eddy, 2003). Λαμβάνοντας υπόψη την σύνθεση των μικροοργανισμών της νιτροποίησης, η πραγματική συνολική απαίτηση σε O<sub>2</sub> είναι ελάχιστα μικρότερη. Συγκεκριμένα είναι συνολικά 4,33 gr O<sub>2</sub>, από τα οποία τα 3,22 gr O<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται για την οξείδωση της αμμωνίας και 1,11 gr O<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται για την οξείδωση των νιτρωδών (Metcalf & Eddy, 2003).

Επιπλέον, το πλήθος των αυτότροφων βακτηρίων που παίρνουν μέρος στην διαδικασία της νιτροποίησης χαρακτηρίζονται από χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης σε σχέση με τους ετερότροφους μικροοργανισμούς, απαιτώντας συνεπώς μεγαλύτερους χρόνους παραμονής (SRT) για την ανάπτυξη τους.

Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι μικροοργανισμοί της νιτροποίησης επηρεάζονται από ένα πλήθος περιβαλλοντικών παραμέτρων, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι: πλήθος οργανικών και ανόργανων ενώσεων, βαρέα μέταλλα, η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας και του ελεύθερου αμμωνιακού αζώτου (Metcalf & Eddy, 2003) καθώς και λειτουργικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο, το pH.

Τέλος κατά την διεργασία της νιτροποίησης πραγματοποιείται κατανάλωση 7,07 gr αλκαλικότητας ως CaCO<sub>3</sub>, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση του pH κατά την διεργασία.

### 2.2.1.2 Απονιτροποίηση

Η απονιτροποίηση είναι η διεργασία που έπεται της νιτροποίησης και στόχο έχει την αναγωγή των νιτρικών που παράγονται κατά την νιτροποίηση, σε αέριο άζωτο με πιθανά ενδιάμεσα προϊόντα το νιτρικό οξύ (NO) και το υποοξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O). Η απομάκρυνση των νιτρικών πραγματοποιείται κατά την διεργασία της ανοξικής αναπνοής των μικροοργανισμών, όπου ως πηγή ενέργειας και άνθρακα χρησιμοποιείται το διαθέσιμο οργανικό φορτίο των λυμάτων και ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων τα νιτρικά, τα οποία τελικά ανάγονται σε μοριακό άζωτο (Ανδρεαδάκης, 1986 ; Ahn, 2006).

Για την πραγματοποίηση της απονιτροποίησης και την αναγωγή των NO<sub>3</sub><sup>-</sup> σε μοριακό άζωτο, απαραίτητη είναι η παρουσία μη αφομοιωτικών ενζύμων (Ανδρεαδάκης, 1986). Επίσης όταν τα υγρά απόβλητα δεν περιέχουν αρκετό οργανικό υλικό, κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη

κατάλληλης ευκολοδιασπάσιμης εξωτερικής πηγής άνθρακα καθώς ο ρυθμός απονιτροποίησης θα είναι αρκετά χαμηλός.

Σύμφωνα με του Metcalf & Eddy (2003) η διεργασία της απονιτροποίησης πραγματοποιείται από ετερότροφους μικροοργανισμούς, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι οι *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Chromobacterium*, *Flavobacterium*, *Moraxella*, κ.α. Οι παραπάνω μικροοργανισμοί είναι προαιρετικά αερόβιοι, συγκεκριμένα έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιούν οξυγόνο καθώς και νιτρώδη και νιτρικά.

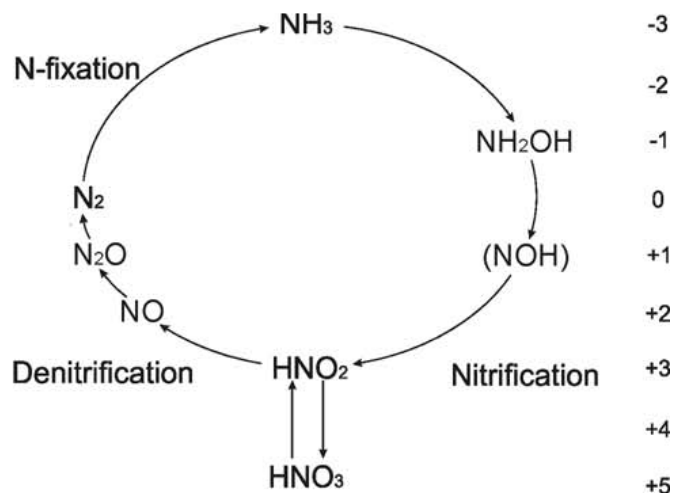
Τέλος κατά την διεργασία της απονιτροποίησης παράγονται 3,57 gr αλκαλικότητας ως  $\text{CaCO}_3$  ανά gr νιτρικού αζώτου που ανάγεται. Συνεπώς κατά την απονιτροποίηση ανακτάται μέρος της αλκαλικότητας που καταναλώθηκε κατά την νιτροποίηση και το pH αυξάνεται.

### **2.2.2 Νιτροδωποίηση – Απονιτροδωποίηση**

Οι σημαντικές ενεργειακές και οικονομικές απαιτήσεις των διεργασιών της νιτροποίησης – απονιτροποίησης σε συνδυασμό με τις αυστηρές απαιτήσεις της περιβαλλοντικής νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας, οδήγησαν στην ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων για την απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα. Μια τέτοια εναλλακτική μέθοδος είναι η μερική νιτροποίηση ή αλλιώς νιτροδωποίηση – απονιτροδωποίηση.

Συγκρίνοντας την νιτροδωποίηση – απονιτροδωποίηση με την νιτροποίηση – απονιτροποίηση, παρουσιάζονται τα εξής πλεονεκτήματα (Beccari et al. 1983; Turk and Mavinic 1989; Peng and Zhu 2006):

1. 25% χαμηλότερη κατανάλωση οξυγόνου στην αερόβια φάση, που έχει σαν αποτέλεσμα 60% εξοικονόμηση ενέργειας σε ολόκληρη την διαδικασία
2. Στην ανοξική φάση η απαίτηση για οργανική ύλη (δότη ηλεκτρονίων) είναι μειωμένη κατά 40%
3. Ο ρυθμός απονιτροδωποίησης είναι 1,5 ως 2 φορές υψηλότερος από τον βαθμό απονιτροποίησης
4. Με την απονιτροδωποίηση οι εκπομπές  $\text{CO}_2$  είναι μειωμένες ως και 20%



Σχήμα 2.3: Διεργασία νιτροδωποίησης – απονιτροδωποίησης (πηγή Y.H. Ahn et al., (2006))

### 2.2.2.1 Νιτροδωποίηση

Η νιτροδωποίηση σε σύγκριση με την νιτροποίηση περιλαμβάνει μόνο το πρώτο στάδιο της οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη και την παρεμπόδιση της περαιτέρω οξείδωσης των νιτρωδών σε νιτρικά. Για την πραγματοποίηση συνεπώς της νιτροδωποίησης θα πρέπει οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο σε νιτρώδη (AOB) να αναπτυχθούν και να δράσουν κανονικά, ενώ οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB) θα πρέπει να αναχαιτηθούν (Blackburne et al., 2008).

Για την αναχαίτιση των NOB βακτηρίων, έχει βρεθεί ότι αρκετοί παράμετροι όπως το διαλυμένο οξυγόνο (DO), η θερμοκρασία (T), ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT), η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου των λυμάτων, η συσσώρευση νιτρωδών (Blackburne et al., 2008; Aslan και Dahab, 2008), ο τρόπος αερισμού και διάφοροι χημικοί καταστολείς (Zhu et al., 2008) αποτελούν τρόπους παρεμπόδισης της ανάπτυξης των NOB βακτηρίων.

Η μερική νιτροποίηση είναι τεχνικά και οικονομικά ευνοϊκότερη όταν χρησιμοποιείται για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας ή χαμηλή αναλογία C:N (Turk and Mavinic 1989; Villaverde et al. 1997).

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου, είναι η χαμηλότερη ζήτηση σε οξυγόνο, εξοικονομώντας με αυτό τον τρόπο ως και 25% ενέργεια κατά τον αερισμό σε σχέση με την νιτροποίηση, οι μικρότεροι όγκοι παραγόμενης βιομάζας, οι ταχύτερες κινητικές ανάπτυξης (Pollice et al., 2002; Gustavsson, 2010).

Από την άλλη πλευρά έχουν αναφερθεί τοξικές επιδράσεις στην βιομάζα από συσσώρευση νιτρωδών (Pollice et al., 2002).

### 2.2.2.2 Απονιτροδωποίηση

Κατά τον ίδιο τρόπο που έπεται η διεργασία της απονιτροποίησης, την νιτροποίηση, έτσι και μετά την διεργασία της νιτροδωποίησης απαιτείται η απομάκρυνση των νιτρικών ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) που έχουν παραχθεί και η αναγωγή τους σε μοριακό άζωτο ( $\text{N}_2$ ).

Το βασικό πλεονέκτημα της απονιτροδωποίησης έναντι της απονιτροποίησης είναι πως πραγματοποιείται με παρουσία οργανικής ύλης μειωμένης κατά 40% (Gustavsson, 2010).

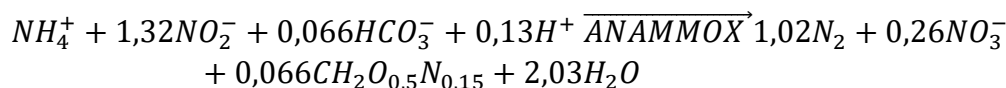
### 2.2.3 Αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (ANAMMOX)

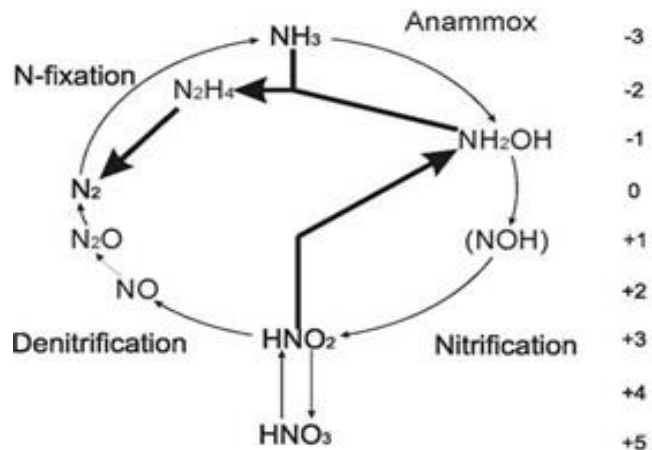
Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας είναι μια διεργασία απομάκρυνσης αζώτου, η οποία παρουσιάζει οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα έναντι διεργασιών σαν την νιτροποίηση – απονιτροποίηση.

Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας πραγματοποιείται από λιθοαυτοτροφικά βακτήρια της κατηγορίας Planctomycete (Ahn, 2006; Ye και Thomas, 2001). Τα πέντε πιο χαρακτηριστικά βακτήρια που έχουν εξεταστεί είναι τα *Candidatus Brocadia*, *Candidatus Kuenenia*, *Candidatus Jettenia*, *Candidatus Scalindua* and *Candidatus Anammoxoglobus* (Kuenen, 2008), με τα δύο πρώτα να επικρατούν.

Τα βακτήρια αυτά έχουν την ικανότητα να καταναλώνουν αμμωνία απουσία οξυγόνου χρησιμοποιώντας ως αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρώδη (Strous et al., 1998), που έχουν παραχθεί είτε μέσω μερικής νιτροποίησης είτε μερικής απονιτροποίησης, τα οποία και μετατρέπουν σε μοριακό άζωτο (Ahn, 2006; Gustavsson, 2010; Lotti et al., 2015). Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιούν το διαθέσιμο  $\text{CO}_2$  των λυμάτων.

Με την αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας μπορεί να επιτευχθεί ως και 89% απομάκρυνση του τροφοδοτούμενου αζώτου, ενώ το 11% μετατρέπεται σε νιτρικό άζωτο (Gustavsson et al., 2010; Ahn et al., 2006). Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει τη διεργασία της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας είναι η εξής:





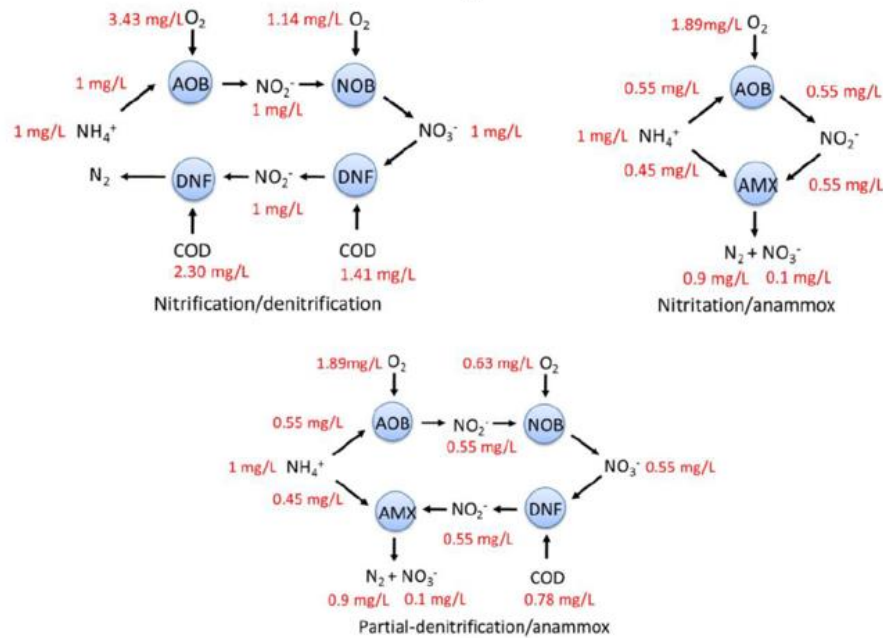
Σχήμα 2.4: Αναερόβια οξείδωση αμμωνίας (πηγή Y.H Ahn et al.,(2006))

Σε σύγκριση με την διεργασία της νιτροποίησης – απονιτροποίησης, η διεργασία που πραγματοποιούν τα Anammox βακτήρια, παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα. Ειδικότερα σύμφωνα με τον Gustavsson et al., (2010) οι απαιτήσεις σε οξυγόνο είναι κατά 57% λιγότερες, καθώς το οξυγόνο απαιτείται μόνο για την νιτροποίηση ενός τμήματος του αμμωνιακού αζώτου, αλλά και οι απαιτήσεις σε οργανικό άνθρακα για την 100% απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου είναι μειωμένες κατά 86%.

Επιπλέον κατά την διεργασία αυτή, υπάρχει μικρότερη παραγωγή βιομάζας και συνεπώς απαιτούνται μικρότεροι όγκοι αντιδραστήρων αλλά μειώνεται και το κόστος επεξεργασίας και διάθεσης της παραγόμενης ιλύος. Επίσης δεν υπάρχει ανάγκη για προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα (Jetten et al., 2002; De Pra et al., 2016; Ma et al., 2016).

Αντίθετα, ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η διεργασία της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας, είναι οι χαμηλοί ρυθμοί ανάπτυξης των Anammox βακτηρίων. Όπου σύμφωνα με τους Strous et al. (1998), ο εκτιμώμενος χρόνος διπλασιασμού τους είναι στις 11 ημέρες σε θερμοκρασία 32 - 33 °C και σύμφωνα με τους Sin et al. (2008) οι μέγιστοι τυπικοί ρυθμοί ανάπτυξης των AOB και NOB είναι τουλάχιστον δέκα φορές υψηλότεροι σε σχέση με των Anammox.

Ένα ακόμα βασικό μειονέκτημα είναι η ευαισθησία των Anammox βακτηρίων σε τυχόν έκθεση τους στο οξυγόνο, αλλά κυρίως η αναχαίτιση που υφίστανται από την συσσώρευση νιτρώδων (Strous et al., 1999). Δεν έχει ταυτοποιηθεί μια συγκεκριμένη συγκέντρωση συσσώρευσης νιτρώδων που προκαλούν αναχαίτιση καθώς ο Fux et al. (2002) διαπίστωσε παρεμπόδιση με συγκέντρωση μόλις 40 mg L<sup>-1</sup> νιτρώδους αζώτου (NO<sub>2</sub>-N), ενώ αντίθετα υπάρχουν και αναφορές για μη παρεμποδιστικές συγκεντρώσεις νιτρώδων, που ξεπερνούσαν τα 300 mg L<sup>-1</sup> (Kimura et al., 2010).



Σχήμα 2.5: Συγκριτικά διαγράμματα μεταξύ των διεργασιών νιτροποίησης-απονιτροποίησης, νιτρωδοποίησης-annamox και μερική απονιτροποίηση-annamox (πηγή B. Ma et al., (2016))

### 2.3 Στραγγίδια έργων επεξεργασίας ιλύος

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), οι λειτουργοί της εγκατάστασης καλούνται εκτός από την διαχείριση και επεξεργασία των εισερχόμενων λυμάτων, να διαχειριστούν και την παραγόμενη ιλύ από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης.

Οι δύο βασικοί στόχοι της επεξεργασίας της ιλύος είναι (Metcalf and Eddy, 2003; Turovskiy and Mathai, 2006):

- η μετατροπή της σε μια αδρανή (σταθερή βιολογικά) μάζα, μέσω της μείωση του οργανικού φορτίου σε αποδεκτά επίπεδα και της αποδόμησης των παθογόνων μικροοργανισμών ώστε η διάθεσή της στο περιβάλλον να είναι ακίνδυνη
- ελάττωση του όγκου με απομάκρυνση μέρους του νερού (αφυδάτωση)

Η ιλύς από τις ΕΕΛ συνήθως διατίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Για την διάθεση της όμως θα πρέπει, με βάση αυστηρά θεσμικά πλαίσια, να έχει προηγηθεί κατ' ελάχιστο επεξεργασία με τις μεθόδους της πάχυνσης, σταθεροποίησης και αφυδάτωσης.

Με την μέθοδο της πάχυνσης, πραγματοποιείται μείωση του όγκου της ιλύος καθώς απομακρύνεται τμήμα του περιεχόμενου νερού, πετυχαίνοντας συμπύκνωση της ιλύος. Η

πάχυνση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τις εξής τεχνικές: η πάχυνση με βαρύτητα, με φυγοκέντρηση, με επίπλευση, καθώς και οι τράπεζες πάχυνσης (Ανδρεαδάκης, 1986).

Η μέθοδος της σταθεροποίησης της παραγόμενης ιλύος έχει δύο πολύ σημαντικούς λόγους για τους οποίους θα πρέπει να εφαρμόζεται. Συγκεκριμένα εξαιτίας του υψηλού ποσοστού των οργανικών στερεών που περιέχονται στην ιλύ, κατά την διάθεση τους θα πραγματοποιηθεί η αποσύνθεση τους. Συνεπώς για να αποφευχθούν σηπτικά φαινόμενα και έκλυση οσμών, είναι απαραίτητη η μείωση των οργανικών στερεών μέσω της σταθεροποίησης. Επιπλέον, είναι αναγκαία για την απομάκρυνση των περιεχόμενων παθογόνων μικροοργανισμών, για αποφυγή μικροβιακών μολύνσεων. Η σταθεροποίηση της ιλύος πραγματοποιείται είτε με φυσικοχημικές μεθόδους είτε με βιολογικές διεργασίες (Ανδρεαδάκης, 1986).

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι σταθεροποίησης πραγματοποιούνται με την προσθήκη ασβέστη ή χλωρίου, ενώ σταθεροποίηση με βιολογικές διεργασίες πραγματοποιείται με την αερόβια και αναερόβια χώνευση. Η αερόβια χώνευση χρησιμοποιείται συνήθως σε μικρές εγκαταστάσεις και βασίζεται στις διεργασίες αερόβιων μικροοργανισμών, όπου σκοπός είναι η μείωση της οργανικής ύλης, μέσω της αυτοοξειδωσης των μικροοργανισμών (Ανδρεαδάκης, 1986). Ενώ η αναερόβια χώνευση περιλαμβάνει τη διάσπαση του οργανικού φορτίου με τελικό προϊόν το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα.

Τις περισσότερες φορές πριν από την τελικά διάθεση της ιλύος, επιβάλλεται η επιπλέον μείωση του περιεχόμενου νερού της, με την μέθοδο της αφυδάτωσης. Με την εφαρμογή της μεθόδου, το ποσοστό των στερεών αυξάνεται περίπου 25%, περιορίζοντας έτσι τον όγκο της λάσπης περίπου στο 1/5 του αρχικού όγκου (Ανδρεαδάκης, 1986).

Από τα έργα επεξεργασίας της ιλύος προκύπτει συμπύκνωση της ιλύος. Η υγρασία που αφαιρείται στα διάφορα στάδια επεξεργασία, εκλύεται από το σύστημα με την μορφή στραγγιδίων. Η ποιοτική σύσταση των στραγγιδίων εξαρτάται από τις μεθόδους επεξεργασίας που έχουν πραγματοποιηθεί.

Σύμφωνα με τον Pitman (1998) θρεπτικά συστατικά των λυμάτων, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, ανάλογα με τις διεργασίες που εφαρμόζονται, είτε δεσμεύονται στην παραγόμενη ιλύ, είτε διαλυτοποιούνται και ελευθερώνονται στο παραγόμενο ρεύμα στραγγιδίων.

Πιο συγκεκριμένα, με την εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης για την σταθεροποίηση της ιλύος, το οργανικό φορτίο που περιέχεται στην ιλύ διασπάται, με αποτέλεσμα την διαλυτοποίηση του αζώτου που περιέχεται κυρίως στις πρωτεΐνες των μικροοργανισμών (Zanetti et al., 2012). Συνεπώς δημιουργείται ένα ρεύμα στραγγιδίων με χαμηλό λόγο COD:N (Gustavsson et al., 2010; Ahn και Choi, 2006), καθώς το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου διασπάστηκε με την χώνευση, ενώ το αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται σύμφωνα με τους Aslan et al. (2009), σε συγκεντρώσεις από 500 – 1500 mg/L.



Ειδικότερα το ρεύμα στραγγιδίων που δημιουργείται, αποτελεί ένα μικρό ποσοστό της εισερχόμενης στο σύστημα παροχής, περίπου 1-3% (Ahn και Choi, 2006; Gustavsson, 2010), αλλά η περιεκτικότητα του σε αμμωνιακό άζωτο αποτελεί το 15-20% του συνολικού εισερχομένου αζωτούχου φορτίου. (Aslan και Dahab, 2008; Gustavsson et al., 2010; Fux et al., 2006)

Παλαιότερα, το ρεύμα στραγγιδίων που προέκυπτε από την χώνευση και την αφυδάτωση της ιλύος, οδηγούνταν μέσω ανακυκλοφορίας στην είσοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια, μελέτες επισημαίνουν τον κίνδυνο της ανακυκλοφορίας, καθώς όπως αναφέρθηκε τα στραγγίδια διαθέτουν υψηλό αζωτούχο φορτίο, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα στην λειτουργία της εγκατάστασης αλλά και στην μείωση της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων (Fux et al., 2006; Gustavsson et al., 2010)

Εν κατακλείδι, πολλοί μελετητές (Frison et al. 2013; Aslan et al. 2009; Zanetti et al. 2012) θεωρούν πως η ξεχωριστή επεξεργασία των στραγγιδίων με βιολογικές μεθόδους, ανεξάρτητα από την δυσκολία που παρουσιάζει εξαιτίας του υψηλού αζωτούχου φορτίου, είναι η καταλληλότερη λύση για την επανακυκλοφορία τους στην εγκατάσταση.

## **2.4 Επεξεργασία στραγγιδίων για την απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου**

### **2.4.1 Επιλογή της μεθόδου μερικής Νιτροποίησης (Νιτρωδοποίηση-Απονιτροδωποίηση)**

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον στη βιολογική απομάκρυνση αζώτου έχει στραφεί στην έρευνα και την εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας από την κλασική νιτροποίηση – απονιτροποίηση. Για λόγους περιβαλλοντικούς και οικονομικούς η εφαρμογή της μεθόδου μερικής νιτροποίησης έχει γίνει αρκετά διαδεδομένη, ιδιαίτερα στο ρεύμα των στραγγιδίων στο οποίο το αζωτούχο φορτίο είναι πολύ υψηλό.

Οι αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις για την παροχή του οξυγόνου κατά την οξειδωση της αμμωνίας, καθώς και η απαίτηση προσθήκης εξωτερικής πηγής άνθρακα για την πραγματοποίηση της απονιτροποίησης, καθιστούν την μέθοδο αυτή οικονομικά και περιβαλλοντικά μη συμφέρουσα. Αντίθετα, η μέθοδος της μερικής νιτροποίησης, απαιτεί ως και 25% μειωμένη παροχή οξυγόνου και 40% μειωμένη ανάγκη προσθήκης εξωτερικής πηγής άνθρακα (Blackburne et al., 2008; Guo et al., 2010).

Για την επίτευξη της μερικής νιτροποίησης, είναι αναγκαία η αναχαίτιση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB), χωρίς να επηρεαστεί η ανάπτυξη και λειτουργία των μικροοργανισμών που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη (AOB) (Aslan et al., 2009).

Για την πραγματοποίηση της μερικής νιτροποίησης θα πρέπει να εξεταστούν οι παράμετροι που ευνοούν την ανάπτυξη των NOB βακτηρίων, ώστε να μεταβληθούν και να πραγματοποιηθεί η αναχαίτιση. Οι βασικές παράμετροι, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την επίτευξη μερικής νιτροποίησης είναι το pH, το διαλυμένο οξυγόνο, η ελεύθερη αμμωνία, η

θερμοκρασία, η ηλικία της ιλύος κ.α. (Zeng et al., 2014; Ruiz et al., 2003). Ωστόσο η ανάπτυξη των AOB συνδέεται άμεσα και αλληλοεπιδρά με την ανάπτυξη των NOB, γι' αυτό είναι σημαντικό να επιλεγούν οι κατάλληλες λειτουργικές παράμετροι και να εφαρμοστούν ώστε να μην επηρεάζεται η ανάπτυξη των AOB βακτηρίων.

Τέλος η εφαρμογή της μερική νιτροποίησης παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα σε σχέση με την εφαρμογή της νιτροποίησης – απονιτροποίησης. Ειδικότερα όπως και κατά την κλασική απονιτροποίηση, έτσι και η απονιτροδοποίηση πραγματοποιείται από ετερότροφα βακτήρια, είδη όπως *Pseudomonas*, *Thiobacillus* κ.α. (Ahn, 2006), τα οποία ανάγουν τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο υπό ανοξικές συνθήκες. Η εναλλαγή αερόβιων – ανοξικών συνθηκών, σε συνδυασμό με το χαμηλό pH και τις υψηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών (120 g NO<sub>2</sub>-N/m<sup>3</sup>) μπορεί να οδηγήσει σύμφωνα με τους Fux et al. (2006) στην έκλυση νιτρικού οξέος (NO). Ένα ακόμα ανεπιθύμητο αέριο, το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O), σύμφωνα με τους Rodriguez - Caballero et al. (2013), εκλύεται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με την κλασική νιτροποίηση – απονιτροποίηση. Οι Gabarro et al., (2014) αναφέρουν ότι το 60% αυτού του αερίου του θερμοκηπίου φαίνεται να εκλύεται κατά την διάρκεια της απονιτροδοποίησης.

#### 2.4.1.1 Κινητική Νιτρωδοποίηση-Απονιτροδοποίησης

Η κινητική ανάπτυξης των μικροοργανισμών που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη (AOB) μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σχέση Monod:

$$\mu_n = \left( \frac{\mu_{nm} * N}{K_n + N} \right) * \left( \frac{DO}{K_o + DO} \right) - K_{dn}$$

Όπου:

$\mu_n$  = ειδικός ρυθμός ανάπτυξης νιτρωδοποιητικών βακτηρίων (d<sup>-1</sup>)

$\mu_{nm}$  = μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων (g νέων κυττάρων/g κυττάρων d)

N = συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου (περιοριστική τροφή) (mg L<sup>-1</sup>)

$K_n$  = σταθερά ημιταχύτητας (mg L<sup>-1</sup>)

$K_{dn}$  = συντελεστής ενδογενούς αποσύνθεσης των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων (gVSS/gVSS d)

DO = η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (mg L<sup>-1</sup>)

$K_o$  = συντελεστής ημικορεσμού για το οξυγόνο

Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία της νιτροποίησης, καθώς χαμηλές συγκεντρώσεις DO (< 0,5 mg/L) παρεμποδίζουν τη δράση των νιτροποιητών, ενώ η επίδραση στα AOB βακτήρια είναι μικρότερη (Metcalf και Eddy, 2003).

Τόσο η μέγιστη ταχύτητα ανάπτυξης, όσο και η σταθερά ημιταχύτητας εξαρτώνται από την θερμοκρασία και μεταβάλλονται λογαριθμικά σύμφωνα με τις σχέσεις (Ανδρεαδάκης, 1986):

$$\mu_{nm} = 0,18 * e^{0,116*(T-15)}$$

$$K_n = 0,405 * e^{0,118*(T-15)}$$

Όπου:

T= Θερμοκρασία των λυμάτων (°C)

Αντίστοιχα η κινητική ανάπτυξης των μικροοργανισμών που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο (NOB) μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σχέση Monod:

$$\mu_H = \left( \frac{\mu_{Hm} * S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) * \left( \frac{S}{K_S + S} \right)$$

Όπου:

$\mu_H$ = ειδικός ρυθμός ανάπτυξης απονιτρωδοποιητών ( $d^{-1}$ )

$\mu_{Hm}$  = μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των απονιτρωδοποιητών (g νέων κυττάρων/g κυττάρων d)

$S_{NO}$  = συγκέντρωση του νιτρωδών (περιοριστική τροφή) (mgN L<sup>-1</sup>)

S = η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου (mg COD L<sup>-1</sup>)

K<sub>S</sub> = συντελεστής κορεσμού (20 mg COD L<sup>-1</sup>)

K<sub>NO</sub> = συντελεστής κορεσμού για το οξυγόνο (0,5 mg N L<sup>-1</sup>)

## 2.4.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την Νιτρωδοποίηση- Απονιτρωδοποίηση

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως για την επίτευξη της μερικής νιτροποίησης θα πρέπει να εξεταστούν κάποιες βασικές λειτουργικές παράμετροι, με βάση τις οποίες θα πραγματοποιηθεί η ομαλή ανάπτυξη των AOB βακτηρίων με ταυτόχρονη αναχαίτιση των NOB βακτηρίων. Μερικές από τις βασικές παραμέτρους είναι: η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, θερμοκρασία, χρόνος παραμονής των στερεών, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, ο τρόπος αερισμού, η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) και του νιτρώδους οξέος (FNA), η φόρτιση αζώτου του συστήματος.

### 2.4.2.1 Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO)

Ο έλεγχος της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου, έχει επισημανθεί σε πολλές έρευνες ότι είναι ικανός να επηρεάσει την επίτευξη της μερικής νιτροποίησης (Zhu et al., 2008; Ma et al., 2009; Ge et al., 2015; Changyong et al., 2011). Σύμφωνα με τους Wyffels et al. (2004a,b) εύρος τιμών συγκεντρώσεων DO μεταξύ 0,3 – 2,5 mg/L έχουν αναφερθεί για την επίτευξη μερικής νιτροποίησης.

Ειδικότερα πολλοί συγγραφείς όπως οι Ruiz et al. (2003), οι Jenicek et al. (2004), οι Zhu et al., (2008) επισήμαναν πως για συγκεντρώσεις DO < 0,5 mg/L επηρεάζεται η ανάπτυξη τόσο των AOB όσο και τον NOB μικροοργανισμών. Για συγκεντρώσεις DO > 1,7 - 2 mg/L παρατηρήθηκε η

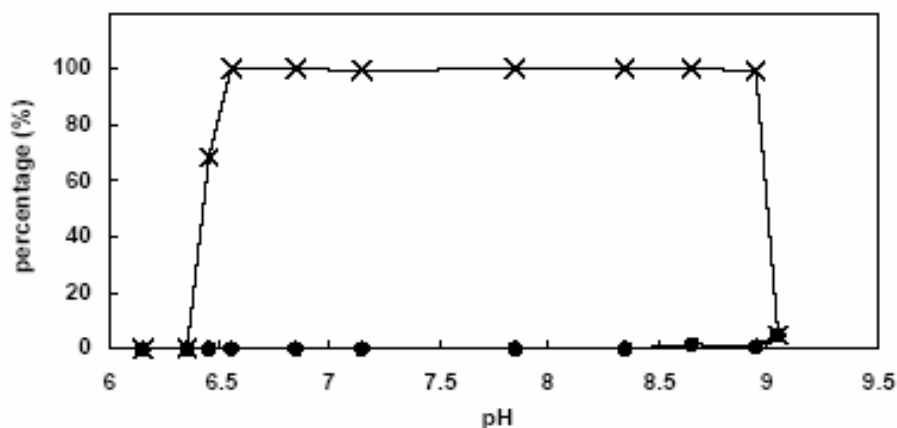
επικράτηση της πλήρης νιτροποίησης (Ruiz et al. 2003; Zhu et al., 2008). Επίσης σύμφωνα με τους Ruiz et al. (2003) για συγκεντρώσεις DO με ένα εύρος τιμών περίπου 2,7 – 5,7 mg/ L , δεν παρατηρείται κάποια επίδραση στη συσσώρευση νιτρωδών, ενώ για εύρος τιμών περίπου 0,7 - 1,4 mg/L παρατηρείται συσσώρευση νιτρωδών.

Εν κατακλείδι, σύμφωνα με τους Zanetti et al., 2012, για εύρος τιμών περίπου 0,5 – 1,5 mg/L είναι μια καλή συγκέντρωση DO για την επίτευξη της μερικής νιτροποίησης και την αναχαιτίση των NOB βακτηρίων.

#### 2.4.2.2 pH

Ένα γενικό συμπέρασμα για την επίδραση του pH στην επίτευξη της νιτροδωποίησης, με βάση διάφορες μελέτες (Maurer et al., 1996; Villaverde et al. 1997; Pollice et al. 2002 κ.α) είναι ότι σε βασικό περιβάλλον ευνοείται η μερική νιτροποίηση, καθώς αναχαιτίζεται η δράση των NOB ενώ αυξάνεται η δράση των AOB βακτηρίων.

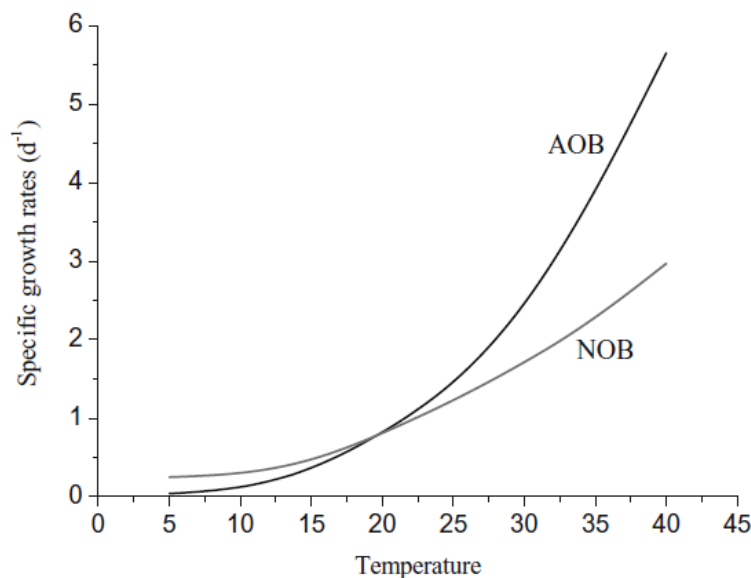
Οι Ruiz et al., (2003) ερεύνησαν την επίδραση του pH στη νιτροποίηση και στη δυνατότητα επίτευξης μερικής νιτροποίησης, με τις μεταβολές του. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για τιμές pH <6,45 και για τιμές pH >8,95 η δράση τόσο των AOB όσο και των NOB αναχαιτίζεται πλήρως.



Σχήμα 2.6: Επίδραση του pH στο ποσοστό της αμμωνίας που οξειδώνεται και στη συσσώρευση νιτρωδών. (X) ποσοστό της αμμωνίας που καταναλώνεται, (●) ποσοστό συσσώρευσης νιτρωδών (πηγή Ruiz et al., (2003))

#### 2.4.2.3 Θερμοκρασία

Η παράμετρος της θερμοκρασίας μπορεί να καθορίσει σε σημαντικό βαθμό την επίτευξη της μερικής νιτροποίησης. Σύμφωνα με τους Brouwer et al., (1996), Zhu et al., 2008, Guo et al. (2010), τα AOB παρουσιάζουν μεγαλύτερους ρυθμούς ανάπτυξης σε θερμοκρασίες  $\geq 20$  °C ενώ τα NOB αναπτύσσονται ταχύτερα από τους νιτρωδοποιητές σε θερμοκρασίες  $\leq 15$  °C.



Σχήμα 2.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό ανάπτυξης των AOB και NOB βακτηρίων (πηγή Zhu et al., (2008))

#### 2.4.2.4 Ηλικία ιλύς (SRT)

Η επίτευξη βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου εξαρτάται άμεσα από την ηλικία της ιλύος, καθώς είναι μια παράμετρος που επηρεάζει τόσο την ανάπτυξη των AOB όσο και των NOB βακτηρίων. Οι Peng και Zhu (2006) αναφέρουν μικρότερους χρόνους ανάπτυξης των *Nitrosomonas* έναντι των *Nitrobacter*. Συνεπώς σε χαμηλά SRT μπορεί να πραγματοποιηθεί έκπλυση των NOB βακτηρίων. Οι ίδιοι συγγραφείς αναφέρουν ως βέλτιστο χρόνο παραμονής των στερεών τις 10-20 ημέρες για την επίτευξη μερικής νιτροποίησης κάτι που έρχεται σε συμφωνία και με τους Pollice et al., (2002). Επίσης και οι Changyong et al., (2011) αναφέρουν ως βέλτιστο χρόνο παραμονής των στερεών τις 10-20 ημέρες για την επίτευξη μερικής νιτροποίησης κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία και με τους Pollice et al., (2002)

#### 2.4.2.5 Αζωτούχο φορτίο NLR

Σε λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου, η εφαρμογή της μεθόδου της μερικής νιτροποίησης πολλές φορές είναι αναπόφευκτη. Αυτό συμβαίνει καθώς υψηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου συνεπάγονται υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας και νιτρώδους οξέος, παράμετροι που αποτελούν παρεμποδιστές των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (Jenicek et al., 2007).

Επιπλέον, οι Guo et al., (2009) επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα των ανωτέρω συγγραφέων αναφέροντας τη δυσκολία εφαρμογής της μεθόδου νιτροποίησης - απονιτροποίησης για την επεξεργασία λυμάτων με χαμηλό φορτίο αζώτου.

#### 2.4.2.6 Συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) και νιτρώδους αζώτου (FNA)

Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την εξέταση της επίδρασης της ελεύθερης αμμωνίας (FA) και του νιτρώδους οξέος (HNO<sub>2</sub>) στην εφαρμογή μερικής νιτροποίησης και στην πίεση που ασκούν τόσο στα AOB όσο και στα NOB βακτήρια.

Το πρώτο συμπέρασμα ήρθε από τους Anthonisen et al. (1976), οι οποίοι διαπίστωσαν την παρεμπόδιση των νιτρικοποιητικών βακτηρίων από τις συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας 0,1-1 mg/L ενώ αντίστοιχα παρεμπόδιση της δράσης των νιτρωδοποιητών παρατηρήθηκε για αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις FA της τάξης των 10-150 mg/L.

Οι Vadivelu et al., (2007) πραγματοποιώντας πειράματα OUR συμπέραναν ότι συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας ίσες με 4 mg/L μείωσαν τη δραστηριότητα των Nitrobacter μόλις κατά 12% ενώ περαιτέρω αύξηση της ελεύθερης αμμωνίας στα 9 mg/L δεν έδειξε να αυξάνει την παρεμπόδιση των NOB. Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Fux et al., (2002), οι οποίοι παρατήρησαν μείωση μόλις 10% στους ρυθμούς οξειδωσης του νιτρώδους αζώτου (NO<sub>2</sub>-N), όταν η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας αυξήθηκε από μηδέν σε 24-80 mg/L. Αντίθετα, συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας υψηλότερες από 6 mg/L έδειξαν να παρεμποδίζουν την ανάπτυξη νέου κυτταρικού υλικού των Nitrobacter (Vadivelu et al., 2007).

Η σχέση μέσω της οποίας μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας σύμφωνα με τους Aslan et al. (2002) είναι:

$$FA \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \left( \frac{mg}{l} \right) * 10^{pH}}{14 * e^{\frac{6344}{273+T}} + 10^{pH}}$$

Κατά τη διεργασία της νιτρωδοποίησης πραγματοποιείται πτώση του pH και παραγωγή νιτρώδους οξέος (HNO<sub>2</sub>), το οποίο σύμφωνα με τους Zhou et al., (2011) σε συγκεντρώσεις από 0,22-2,8 mg/L μπορεί να αποτελέσει παράγοντα παρεμπόδισης της νιτροποίησης.

Οι Anthonisen et al., (1976) διαπίστωσαν παρεμποδιστική ικανότητα για συγκεντρώσεις HNO<sub>2</sub> από 0,06-0,83 mg/L ενώ σύμφωνα με τους Vadivelu et al., (2007) η ανάπτυξη των NOB βακτηρίων παρεμποδίστηκε όταν η συγκέντρωση του HNO<sub>2</sub> ξεπέρασε τα 0,02 mg/L και των AOB όταν το HNO<sub>2</sub> ξεπέρασε τα 0,04 mg/L.

Σύμφωνα με τους Zhou et al., (2011) οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρώδους οξέος μπορούν να παρεμποδίσουν πλήρως τόσο τη νιτρωδοποίηση όσο και τη νιτροποίηση. Σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, όπου εφαρμόζεται η μέθοδος της νιτρωδοποίησης οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις HNO<sub>2</sub> για την έκπλυση των NOB από το σύστημα είναι ιδιαίτερα χαμηλές σε ένα εύρος τιμών από 0,02-0,03 mg/L.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι πιθανή παρεμπόδιση των AOB βακτηρίων από τις συγκεντρώσεις του νιτρώδους οξέος μπορεί να είναι αναστρέψιμες με τον Yang et al., (2003) να αναφέρει ως χρόνο αποκατάστασης της νιτρωδοποίησης τις 12 ημέρες. Σύμφωνα με τους Aslan et al., (2009) η σχέση προσδιορισμού της συγκέντρωσης του HNO<sub>2</sub> είναι:

$$FNA \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{47 \sum HNO_2 \left( \frac{mg}{l} \right)}{14 * e^{\frac{-2300}{273+T}} * 10^{pH} + 1}$$

## 2.5 Φωσφόρος στα λύματα

Όμοια με το άζωτο έτσι και με φωσφόρο του γεγονότος ότι η εκροή των λυμάτων που περιέχουν φωσφόρο μπορεί να είναι τοξική για την υδρόβια ζωή ενός αποδέκτη, εξαιτίας της αποξυγόνωσης και του ευτροφισμού που προκαλεί, κρίνεται απαραίτητη η μείωση των επιπέδων φωσφόρου στις εκροές. Ο φώσφορος στα αστικά λύματα προέρχεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα και συγκεκριμένα σε ποσοστό 30-50% από τις σωματικές ανθρώπινες εκκρίσεις, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό προέρχεται από χρήση απορρυπαντικών.

Στα αστικά λύματα ο φώσφορος συναντάται είτε ως ανόργανος, με την μορφή ορθοφωσφορικών διαλυτών ριζών ( $PO_4^{-3}$ ,  $HPO_4^{-2}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $H_3PO_4$ ) και πολυφωσφορικών αλυσίδων είτε ως οργανικός φωσφόρος δεσμευμένος σε μη υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις (πρωτεΐνες, γενετικό υλικό, κλπ) (Maurer et al., (1999)). Οι πολυφωσφορικές αλυσίδες και οι ορθοφωσφορικές ρίζες αποτελούν το 80-90% του συνολικού φωσφόρου των λυμάτων, ενώ ο σωματιδιακός φωσφόρος αποτελεί το 10-20%.

### 2.5.1 Μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου

Σε ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων υπάρχει μια μικρή απομάκρυνση φωσφόρου, εξαιτίας της σύνθεσης νέου κυτταρικού υλικού στην δευτεροβάθμια γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων. Το ποσοστό απομάκρυνσης μέσω της σύνθεσης είναι 1,5-2% της μάζας των μικροοργανισμών που παράγονται στο σύστημα. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση φωσφόρου από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι χημικές και βιολογικές.

#### 2.5.1.1 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου

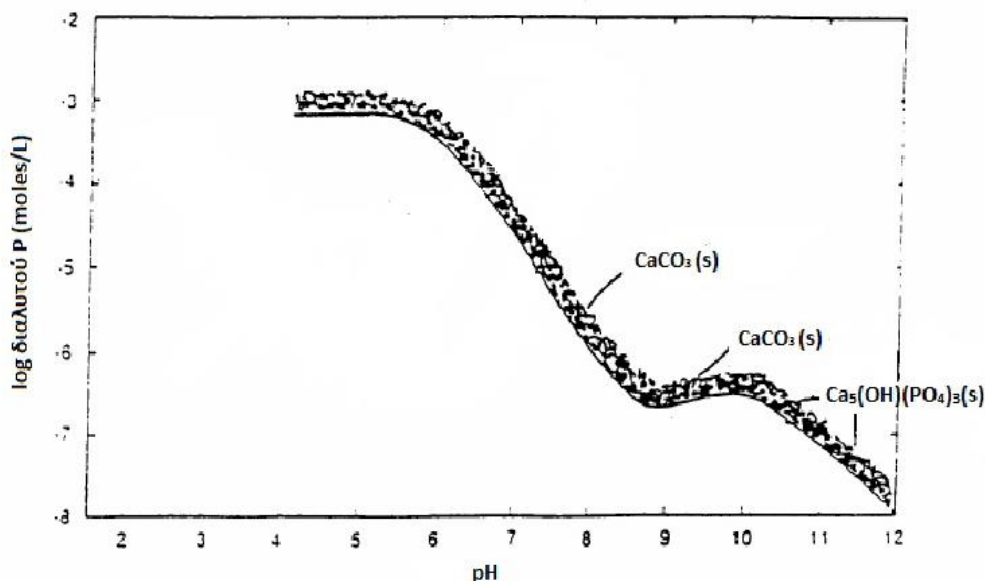
Η απομάκρυνση του φωσφόρου κάνοντας χρήση χημικών μεθόδων βασίζεται στην δημιουργία αδιάλυτων ιζημάτων φωσφόρου, προσθέτοντας κατάλληλα κροκιδωτικά, τα οποία καθιζάνουν και αφαιρούνται με την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια λάσπη ή σε χωριστές δεξαμενές καθίζησης. Τα κροκιδωτικά που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι ο ασβέστης ( $CaO$ ), τα άλατα του αργιλίου ( $Al$ ) και τα άλατα του σιδήρου ( $Fe$ ). Μέσω της χημικής κατακρήμνισης με χρήση κροκιδωτικών, μόνο τα ορθοφωσφορικά και οι πολυφωσφορικές αλυσίδες μπορούν να απομακρυνθούν ως ιζήματα, με τα ορθοφωσφορικά να παρουσιάζουν μεγαλύτερο πλεονέκτημα.

Τα κροκιδωτικά μπορούν να προστεθούν στην πρωτοβάθμια καθίζηση, στην βιολογική επεξεργασία μετά την πρωτοβάθμια και στη τριτοβάθμια επεξεργασία. Ανάλογα με το σημείο

προσθήκης των κροκιδωτικών επιτυγχάνεται και διαφορετικός βαθμός απομάκρυνσης. Συγκεκριμένα όταν τα κροκιδωτικά προστίθενται στην πρωτοβάθμια επεξεργασία ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 70-90%, όταν προστίθενται στην δευτεροβάθμια περίπου 80-95% και περίπου 95% όταν προστίθενται στην τριτοβάθμια επεξεργασία.

#### 2.5.1.1.1 Προσθήκη Ασβέστου

Με την χρήση της ασβέστου ως κροκιδωτικό τα ιζήματα που μπορούν να σχηματιστούν είναι το ανθρακικό ασβέστιο, το φωσφορικό ασβέστιο και ο απατίτης.



Σχήμα 2.8: Μεταβολή διαλυτότητας για φωσφορικά στερεά του Ca σε συνάρτηση με το pH (πηγή Sedlak et al., (1991))

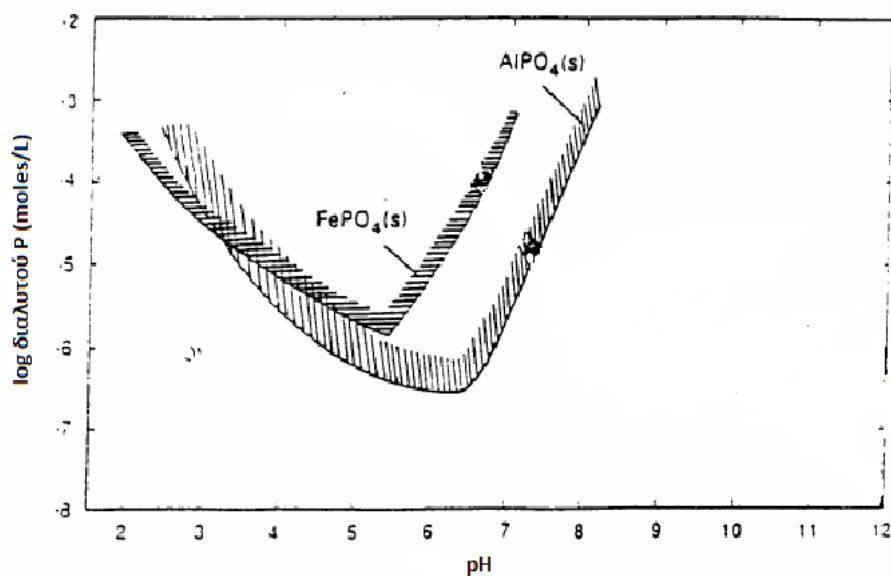
Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της διαλυτότητας των ιζημάτων της ασβέστου (ανθρακικού ασβεστίου και απατίτη), σε συνάρτηση με το pH. Από την καμπύλη διαλυτότητας των ιζημάτων παρατηρείται ότι για να επιτευχθούν χαμηλές τιμές διαλυτού φωσφόρου, χρειάζεται η αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες από 10, pH απαγορευτικό για τους μικροοργανισμούς. Για μικρότερες τιμές pH, ο προστιθέμενος ασβέστης αντιδρά με την αλκαλικότητα του νερού, δημιουργώντας ιζήματα ανθρακικού ασβεστίου. Συνεπώς η ποσότητα του ασβεστίου που θα πρέπει να προστεθεί δεν εξαρτάται κυρίως από τον φωσφόρο που πρέπει να κατακρημνιστεί αλλά κυρίως από την αλκαλικότητα του υπάρχοντος νερού.



### 2.5.1.1.2 Προσθήκη Αργιλίου και Σιδήρου

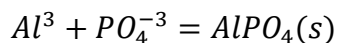
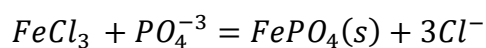
Με την χρήση κροκιδωτικών αργιλίου και σιδήρου, δημιουργούνται αδιάλυτα φωσφορικά ιζήματα τα οποία κατακρημνίζονται και απομακρύνονται από το σύστημα.

Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής της διαλυτότητας του φωσφορικού αργιλίου και του φωσφορικού σιδήρου σε συνάρτηση με το pH. Οι δύο καμπύλες παρουσιάζουν ίδια μορφή, με το φωσφορικό αργίλιο να παρουσιάζει ελάχιστες συγκεντρώσεις στην εκροή για τιμές pH 6-7, ενώ ο φωσφορικός σίδηρος για τιμές pH 5-6.



Σχήμα 2.9: Μεταβολή διαλυτότητας για φωσφορικά στερεά του Ca σε συνάρτηση με το pH (πηγή Sedlak et al., (1991))

Για τον υπολογισμό της δόσης του κροκιδωτικού σύμφωνα με τις παρακάτω απλουστευμένες εξισώσεις:



μπορεί να θεωρηθεί ότι για την κατακρήμνιση 1 mole φωσφόρου απαιτείται 1 mole Fe ή Al.

Στην πράξη όμως, οι δόσεις που απαιτούνται είναι αρκετά μεγαλύτερες γιατί όπως και στην περίπτωση της ασβέστου έτσι και ο σίδηρος και το αργίλιο αντιδρούν και με άλλα διαλυτά ιόντα των λυμάτων, όπως το HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και το OH<sup>-</sup>.

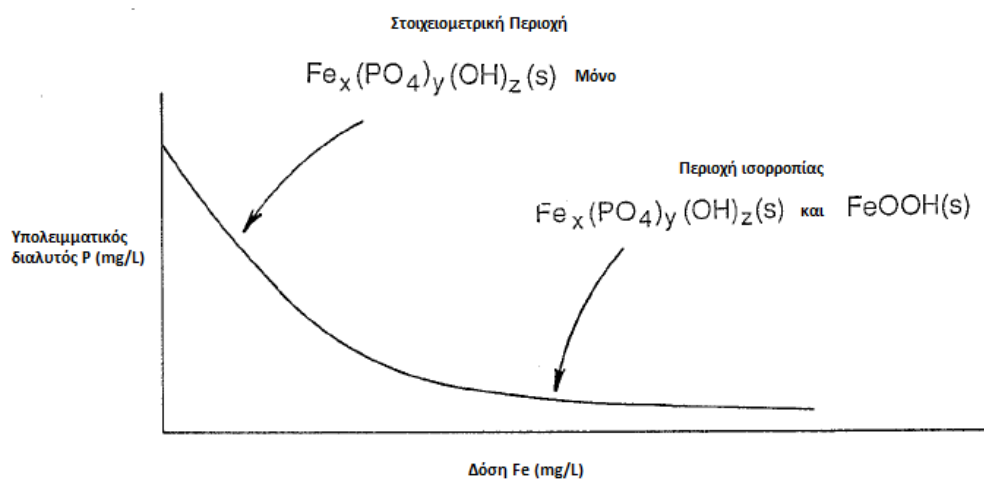
Κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου που πραγματοποιείται με την προσθήκη αργιλίου και σιδήρου στα λύματα, μπορούμε να διακρίνουμε δυο περιοχές ανάλογα με τα

σημαντικότερα στερεά που δημιουργούνται και ανάλογα με τις συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου στα επεξεργασμένα λύματα. Οι περιοχές αυτές είναι:

- Η στοιχειομετρική περιοχή που παρατηρείται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου
- Η περιοχή ισορροπίας που παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στην εκροή.

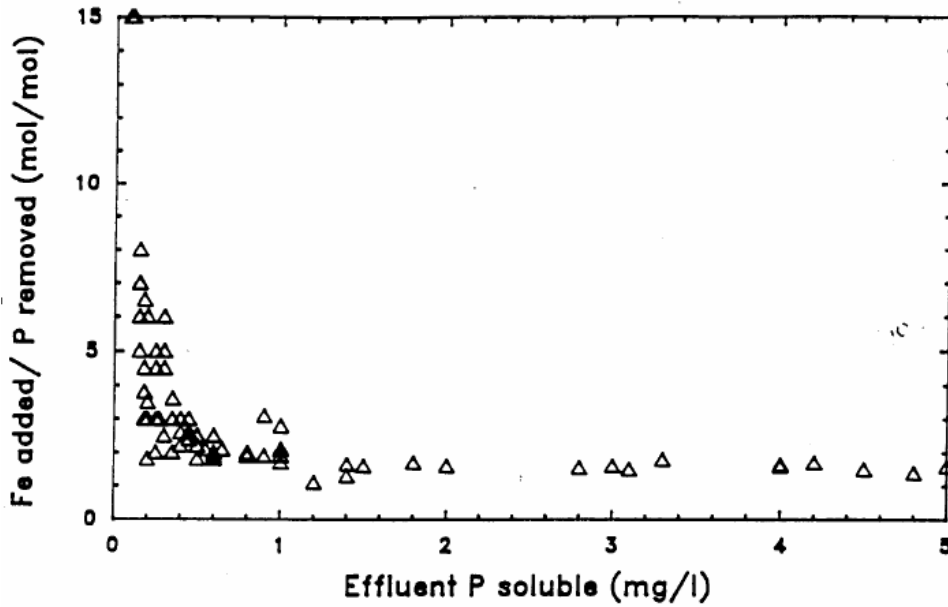
Στην στοιχειομετρική περιοχή η απομάκρυνση του φωσφόρου είναι ευθέως ανάλογη με την ποσότητα του κροκιδωτικού που προστίθεται, ενώ στην περιοχή ισορροπίας απαιτείται αρκετά μεγαλύτερη ποσότητα κροκιδωτικών για την απομάκρυνση του φωσφόρου, ποσότητα που αυξάνει εκθετικά όσο ελαττώνεται η υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου.

Στο Σχήμα 2.10 που ακολουθεί παρουσιάζεται το φαινόμενο αυτό για χημική κατακρήμνιση φωσφόρου με χρήση σιδήρου. Την ίδια σχηματική απεικόνιση έχει και η χρήση αργιλίου.

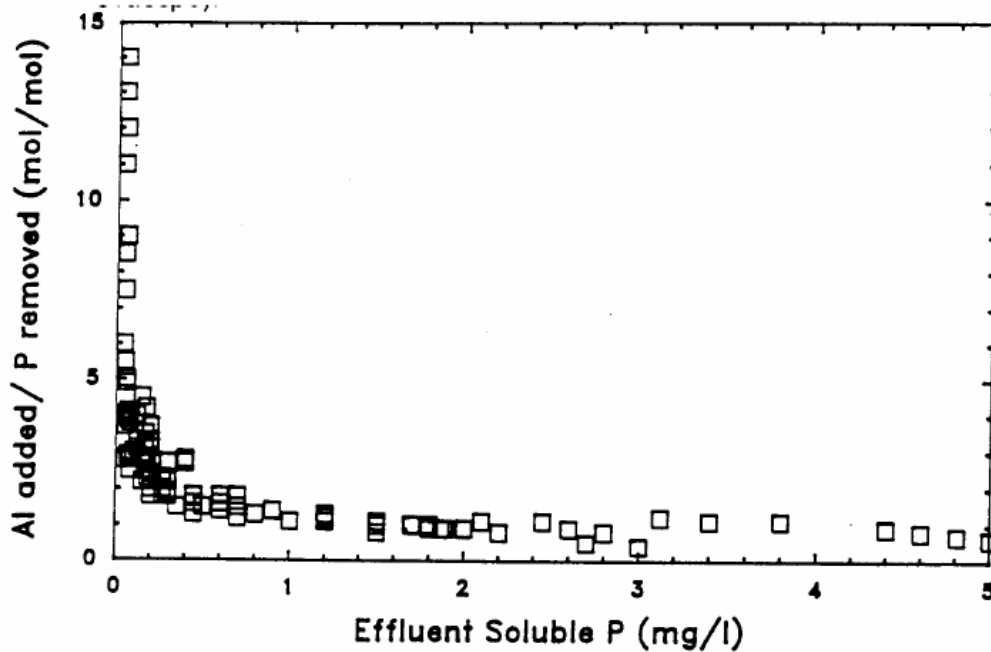


Σχήμα 2.10: Τυπική μορφή δόσης Fe προς την υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (πηγή Sedlak et al., (1991))

Την ίδια εικόνα παρουσιάζει και η προστιθέμενη δόση κροκιδωτικού σε σχέση με τον φωσφόρο που απομακρύνεται.



Σχήμα 2.11: Συσχέτιση της μεταβολής του λόγου <<Δόσης Fe/P<sub>απομακρυνόμενο</sub>>> με τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (πηγή Sedlak et al., (1991))

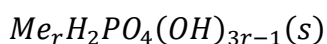


Σχήμα 2.12: Συσχέτιση της μεταβολής του λόγου <<Δόσης Fe/P<sub>απομακρυνόμενο</sub>>> με τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (πηγή Sedlak et al., (1991))

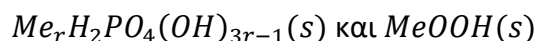
Στα σχήματα 2.11 και 2.12 παρουσιάζεται η μεταβολή του λόγου δόσης Fe και Al αντίστοιχα προς τον φωσφόρο που απομακρύνεται, σε συνάρτηση με διάφορες τιμές διαλυτού

φωσφόρου στην εκροή. Από τα σχήματα προκύπτει μια αύξηση του λόγου όσο μικρότερη είναι η επιθυμητή συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου στην έξοδο. Συσχετίζοντας τα με το Σχήμα 2.10 μπορεί και εδώ να προσδιοριστούν δύο περιοχές, όπου η στοιχειομετρική περιοχή είναι όταν ο λόγος δόσης Me/P (Me είναι το προστιθέμενο μέταλλο Fe ή Al) είναι περίπου 1 για τιμές υπολειμματικού διαλυτού φωσφόρου μεγαλύτερες ή ίσες του 1 mg/L. Η περιοχή ισορροπίας είναι στις περιοχές όπου οι τιμές του διαλυτού P πρέπει να είναι μικρότερες του 1 mg/L και τότε οι τιμές του λόγου αυξάνονται εκθετικά.

Εν κατακλείδι, η επικρατέστερη άποψη για την εξήγηση του παραπάνω φαινομένου είναι ότι στην στοιχειομετρική περιοχή σχηματίζεται ένα μόνο στερεό από την αντίδραση των φωσφορικών ριζών και των μεταλλικών αλάτων που προστίθενται ως κροκιδωτικά. Το στερεό αυτό έχει την εξής μορφή:



Αντίθετα στην περιοχή ισορροπίας σχηματίζονται δύο στερεά τα οποία έχουν την εξής μορφή:



Το φαινόμενο της δημιουργίας δύο στερεών στην περιοχή ισορροπίας έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση της παραγόμενης χημικής ιλύος σε σχέση με τις περιπτώσεις όπου έχουμε μεγαλύτερες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην έξοδο (στοιχειομετρική περιοχή).

### **2.5.1.2 Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου**

#### **2.5.1.2.1 Εισαγωγή**

Όπως προαναφέρθηκε ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να απομακρύνει, μέσω της σύνθεσης μικροοργανισμών και κατ' επέκταση της απομάκρυνσης περίσσειας ιλύος από το σύστημα, φωσφόρο από την τελική εκροή. Το ποσοστό απομάκρυνση μέσω της σύνθεσης μπορεί να φτάσει το 10-30% του φορτίου εισόδου.

Στις περιπτώσεις όμως που η νομοθεσία επιβάλλει περαιτέρω απομάκρυνση φωσφόρου, πρέπει να εφαρμοστούν πρόσθετες δράσεις. Μία εφαρμογή μπορεί να είναι η χημική απομάκρυνση η οποία παρουσιάστηκε προηγουμένως. Η χημική απομάκρυνση όμως όπως φάνηκε παρουσιάζει κάποια σημαντικά μειονεκτήματα, όπως την σημαντική ποσότητα χημικής ιλύς που προκύπτει και θα πρέπει να διαχειριστεί αυξάνοντας το κόστος λειτουργίας, καθώς και τις μεγάλες ποσότητες κροκιδωτικών που είδαμε ότι απαιτούνται για την επίτευξη χαμηλής συγκέντρωσης φωσφόρου στην τελική εκροή ( $\leq 1$  mg/L), αυξάνοντας επίσης σημαντικά το κόστος λειτουργίας για την προμήθεια τους.

Για τους παραπάνω λόγους είναι αναγκαία η εφαρμογή βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου μόνο ή σε συνδυασμό με την χημική κατακρήμνιση. Για την επίτευξη της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, είναι αναγκαία η ανάπτυξη βιομάζας με αυξημένο περιεχόμενο σε

φωσφόρο, σε ποσοστό της τάξης του 5-10% που συνεπάγεται αυξημένη απομάκρυνση φωσφόρου με την περίσσεια ιλύος. Τα βακτήρια αυτά ονομάζονται πολυφωσφορικά βακτήρια.

#### **2.5.1.2.2 Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου**

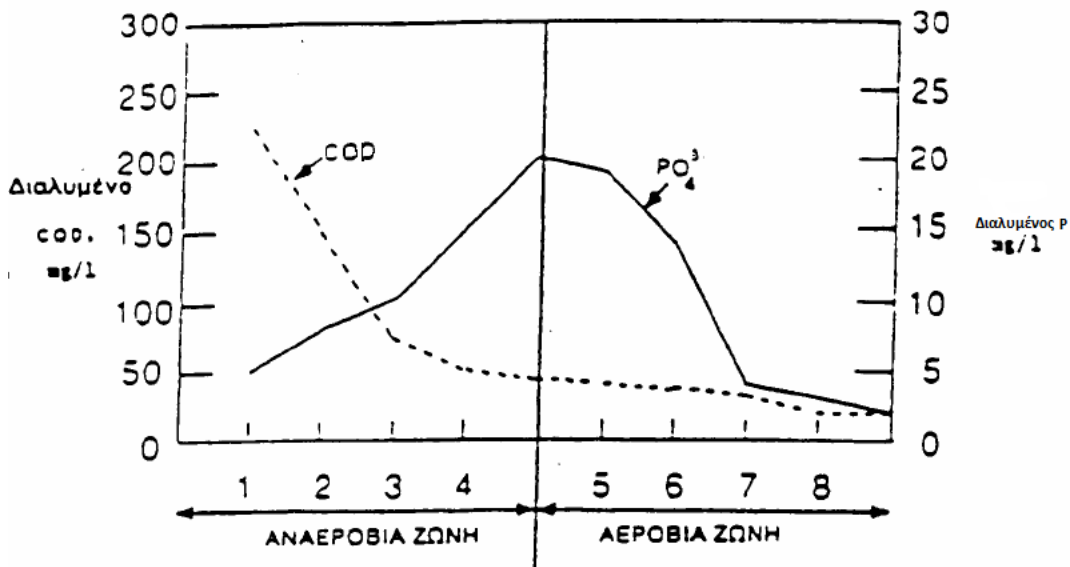
Για την επίτευξη βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου σε ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας, είναι αναγκαία η προσθήκη ενός αναερόβιου αντιδραστήρα πριν από τη δεξαμενή αερισμού ή την ανοξική εφόσον πραγματοποιείται και βιολογική απομάκρυνση αζώτου. Ο αερόβιος αντιδραστήρας μπορεί να έχει σχετικά μικρό υδραυλικό χρόνο παραμονής και εκεί είναι που έρχονται σε επαφή η επανακυκλοφορούμενη βιομάζα από την δεξαμενή τελικής καθίζησης με το οργανικό φορτίο των εισερχόμενων λυμάτων.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες απουσίας δότη ηλεκτρονίων οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί ενός τυπικού συστήματος επεξεργασίας δεν μπορούν να πραγματοποιήσουν την διαδικασία της αναπνοής καταναλώνοντας το εισερχόμενο οργανικό φορτίο, δίνοντας έτσι ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στην ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων.

Τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχουν την ικανότητα κάτω από αναερόβιες συνθήκες να απορροφούν απλές οργανικές ενώσεις όπως πτητικά οργανικά οξέα (VFAs) και να τις αποθηκεύουν ενδοκυτταρικά υπό την μορφή οργανικών πολυμερών (PHAs). Η ενέργεια που απαιτείται για την πραγματοποίηση αυτής της διαδικασίας παρέχεται από την υψηλής ενέργειας υδρόλυση ενδοκυτταρικών πολυφωσφορικών ενώσεων (Pijuan et al., 2010). Εξαιτίας της υδρόλυσης των πολυφωσφορικών αλυσίδων παράγονται ορθοφωσφορικές ρίζες οι οποίες εκλύονται από το κύτταρο και εισέρχονται στο ανάμεικτο υγρό, προκαλώντας αύξηση του διαλυτού φωσφόρου και της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στο ανάμεικτο υγρό.

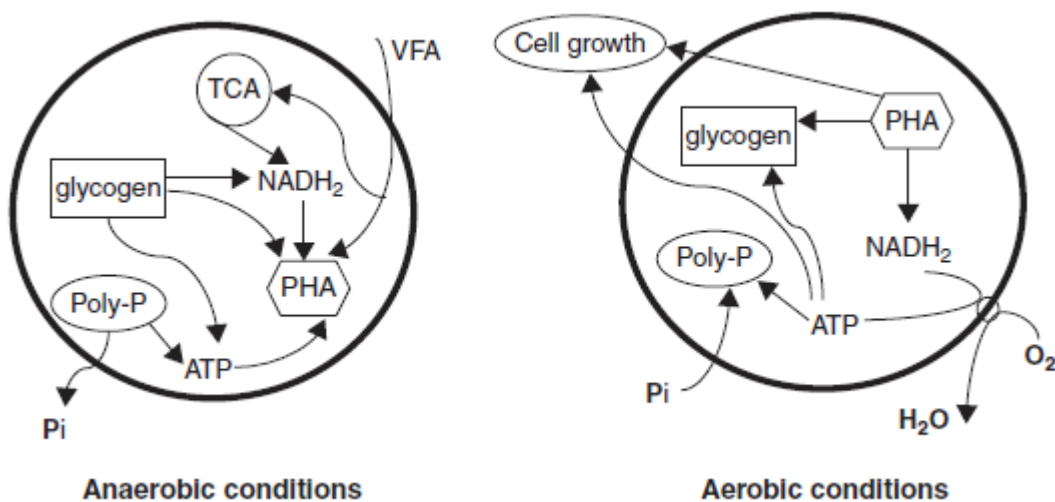
Στην συνέχεια καθώς το ανάμεικτο υγρό με τα πολυφωσφορικά βακτήρια, που έχουν προσροφήσει τις περισσότερες διαλυτές οργανικές ενώσεις, εισέρχεται στον αερόβιο αντιδραστήρα, πραγματοποιείται η οξείδωση των αποθηκευμένων οργανικών ενώσεων από αυτά τα βακτήρια, για την παραγωγή ενέργειας. Η ενέργεια που παράγεται χρησιμοποιείται με δύο τρόπους, οι οποίοι είναι κυρίως η σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού και στην συνέχεια η πρόσληψη από την υγρή φάση των φωσφορικών ριζών, συνθέτοντας πολυφωσφορικές αλυσίδες που θα χρησιμοποιηθούν ξανά με τον ίδιο τρόπο στις αναερόβιες συνθήκες.

Η εναλλαγή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή περίσσειας ιλύος, με αυξημένα επίπεδα φωσφόρου, της τάξης του 6-7%, σε σχέση με του συνήθους ποσοστού 2% της τυπικής περίσσειας ιλύος με βιομάζα χωρίς πολυφωσφορικά βακτήρια. (Andreadakis et al. 2015).



Σχήμα 2.13: Μεταβολή ορθοφωσφορικών ριζών και διαλυτού COD κατά την εναλλαγή αναερόβιων, αερόβιων, ανοξικών συνθηκών (Mamais et al., (1992))

Συνεπώς υπό αναερόβιες συνθήκες παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών και μείωση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στο ανάμεικτο υγρό. Ενώ υπό αερόβιες συνθήκες παρατηρείται μείωση του διαλυτού φωσφόρου στο ανάμεικτο υγρό καθώς δεσμεύονται οι ορθοφωσφορικές ρίζες για την δημιουργία πολυφωσφορικών αλυσίδων.



Σχήμα 2.14: Σχηματικά διαγράμματα του αναερόβιου και αερόβιου μεταβολισμού των PAOs στη διαδικασία EBPR (πηγή Hongjian Lin et al., (2015))

Όπως προκύπτει από αυτά που αναφέρθηκαν για τον μηχανισμό βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, η παρουσία αυξημένης ποσότητας διαθέσιμης οργανικής τροφής παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων και την επιτυχία της διαδικασίας. Ειδικότερα για την επίτευξη της διαδικασίας, απαραίτητη είναι η παρουσία ευκολοδιασπάσιμου διαλυτού οργανικού κλάσματος. Όσο μεγαλύτερο είναι το κλάσμα το ευκολοδιασπάσιμου διαλυτού οργανικού φορτίου στα λύματα τόσο πιο αποτελεσματική είναι η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Ενώ για την αξιοποίηση του σωματιδιακού οργανικού φορτίου το οποίο ανήκει στο δυσκολουδρολύσιμο κλάσμα του οργανικού φορτίου, για να αξιοποιηθεί από τα πολυφωσφορικά βακτήρια, θα πρέπει πρώτα να υδρολυθεί.

#### **2.5.1.2.3 Παράγοντες που επιδρούν στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου**

Πολλοί είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου. Οι παράγοντες αυτοί σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά των εισερχόμενων λυμάτων, τον σχεδιασμό και την λειτουργία του συστήματος. Συγκεκριμένα παράγοντες που επιδρούν είναι η θερμοκρασία, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στον αναερόβιο και αερόβιο αντιδραστήρα, ο χρόνος παραμονής των στερεών, το ποσοστό της ευκολοδιασπάσιμης οργανικής τροφής, η παρουσία δέκτη ηλεκτρονίων στην αναερόβια δεξαμενή, συγκέντρωση στερεών στην τελική εκροή. Αναλυτικότερα παρουσιάζονται οι παράγοντες.

##### **2.5.1.2.3.1 Θερμοκρασία**

Η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε θερμοκρασιακές μεταβολές εφόσον η ηλικία της ενεργού ιλύος δεν ξεπερνά τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί όμως παρουσιάστηκαν κάποιες διαφορές στα αποτελέσματα. Ειδικότερα ο Sell (1981) επισημαίνει ότι το ποσοστό του φωσφόρου που απομακρύνεται αερόβια από τα πολυφωσφορικά βακτήρια είναι 40% υψηλότερο στους 5°C σε σχέση με του 15 °C. Το γεγονός αυτό το αποδίδει στην ψυχροφιλική φύση των πολυφωσφορικών βακτηρίων, επιτρέποντας τους την ταχύτερη απορρόφηση οργανικής τροφής σε χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τα μεσοφιλικά ετερότροφα βακτήρια της ενεργού ιλύος.

Οι Mamais et al. (1992) εισάγοντας και την παράμετρο του χρόνου παραμονής στερεών αναφέρουν ότι: για χρόνο παραμονής στερεών μικρότερο από 2,9 ημέρες και μειωμένη θερμοκρασία οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηρίων μειώθηκαν όπως επίσης και η απομάκρυνση φωσφόρου. Μέγιστοι ρυθμοί βιολογικής απομάκρυνσης παρατηρήθηκαν για τιμές 29-35°C . Αυξάνοντας την θερμοκρασία ο ρυθμός ανάπτυξης αρχίζει και ελαττώνεται σημαντικά και στους 41°C σταματά.

#### **2.5.1.2.4 Διαλυμένο οξυγόνο (DO)**

Στον αναερόβιο αντιδραστήρα η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου αλλοιώνει τις αναερόβιες συνθήκες και ευνοεί την αερόβια αναπνοή των μικροοργανισμών. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την οξείδωση της οργανικής τροφής που εισέρχεται στο σύστημα, ελαττώνοντας έτσι την διαθέσιμη προς δέσμευση τροφή από τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

#### **2.5.1.2.5 pH**

Στην πλειονότητα των ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί για την διαδικασία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, έχει επισημανθεί η επίδραση του pH στην επίτευξη της. Στις περισσότερες έρευνες επισημάνθηκε πως το εύρος τιμών για την βελτιστοποίηση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου κυμάνθηκε μεταξύ 7,5 – 8, ενώ δεν είναι λίγες οι έρευνες με ακόμα αποδοτικότερα αποτελέσματα για pH = 8,5.

Επίσης, σε έρευνες έχει αναφερθεί πως η τιμή του pH μπορεί να προκαλέσει φαινόμενα ανταγωνισμού για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Ειδικότερα, κύριοι ανταγωνιστές των πολυφωσφορικών βακτηρίων (PAOs) είναι μια κατηγορία μικροοργανισμών που ονομάζονται GAOs και μπορούν να αποκτήσουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα όταν βρεθούν σε ευνοϊκότερες γι' αυτά συνθήκες, οδηγώντας στην αστοχία του συστήματος. Τόσο οι Filipe et al., (2001) όσο και οι Carlos, et al., (2001), παρατήρησαν ότι για pH = 7,25 ή χαμηλότερο οι GAOs υπερτερούν σε σχέση με τους PAOs.

Τέλος σύμφωνα με τους Maurer et al. (1999) το pH έχει ουσιαστική επίδραση στον σχηματισμό των ιζημάτων καταβύθισης. Καθορίζει το προϊόν διαλυτότητας και συνεπώς την ελάχιστη συγκέντρωση φωσφορικών. Το pH στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων επηρεάζεται από ένα ευρύ φάσμα παραμέτρων, όπως οι διεργασίες της νιτροποίησης-απονιτροποίησης, η απογύμνωση του CO<sub>2</sub> κ.α.

#### **2.5.1.2.6 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)**

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των λυμάτων στην αναερόβια ζώνη για την επίτευξη της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητικός χρόνος επαφής των εισερχόμενων στο σύστημα λυμάτων με την βιομάζα, για να πραγματοποιηθούν οι διεργασίες σύνθεσης των πτητικών λιπαρών οξέων και η υδρόλυση των πολυφωσφορικών αλυσίδων με την απελευθέρωση του φωσφόρου στο ανάμεικτο υγρό, καθώς και η μέγιστη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Τέλος, επειδή οι ταχύτητες απομάκρυνσης οργανικού φορτίου εξαρτώνται πάρα πολύ από την σύσταση των λυμάτων, ο σχεδιασμός των αναερόβιων δεξαμενών γίνεται συνήθως εμπειρικά με χρόνους παραμονής 1-2 hr.



#### **2.5.1.2.7 Ηλικία ενεργού ιλύος (SRT)**

Σύμφωνα με τους Li et al. (2008) μικρότερο SRT έχει μεγαλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση φωσφόρου (>90%) σε σχέση με μεγάλα SRT όπου η απόδοση είναι μικρότερη (<85%).

#### **2.5.1.2.8 Συγκέντρωση στερεών στην τελική εκροή**

Από την τελική έξοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, εκρέουν αιωρούμενα στερεά (TSS), η συγκέντρωση των οποίων σε συνδυασμό με την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, μπορεί να επηρεάσει την συνολική απόδοση του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, οι κανονισμοί ποιότητας εκροών συνήθως καθορίζουν ότι οι συγκεντρώσεις των TSS στην έξοδο δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 20-30 mg/L. Σε ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας χωρίς βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, θεωρώντας ένα ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα ίσο με 2% για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση TSS στην έξοδο, θα παρατηρήσουμε ότι στην έξοδο θα έχει πολλή μικρότερη συγκέντρωση φωσφόρου σε σχέση με την ίδια συγκέντρωση στερεών ενός συστήματος στο οποίο πραγματοποιείται βιολογική απομάκρυνση και η βιομάζα έχει υψηλότερο ποσοστό φωσφόρου ίσο με 10%. Για τον λόγο αυτό ακόμη και στην περίπτωση που η συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου στη τελική εκροή είναι πολύ χαμηλή, ένα βιολογικό σύστημα απομάκρυνσης φωσφόρου δεν μπορεί να επιτύχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου στην τελική εκροή (<1 mg/L) χωρίς την χρήση κροκιδωτικών ή διήθησης στην τελική εκροή.

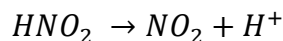
#### **2.5.1.2.9 Επίδραση του νιτρώδους αζώτου στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου**

Σύμφωνα με τους Rijkman et al. (2010), αρκετές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί που εξετάζουν την αρνητική επίδραση στην αερόβια ή ανοξική πρόσληψη φωσφόρου ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις νιτρωδών στο ανάμεικτο υγρό. Πιο συγκεκριμένα, οι Meinhold et al. (1999) ανέφεραν ότι συγκέντρωση νιτρωδών 5 -8 mg/L προκάλεσε πλήρη αναχαίτιση της ανοξικής απομάκρυνσης φωσφόρου, ενώ επίσης αναφέρουν πως υψηλές συγκεντρώσεις NO<sub>2</sub>-N μπορούν να προκαλέσουν αστοχία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου. Στην συνέχεια οι Saito et al. (2004) αναφέρουν ότι 2 mg NO<sub>2</sub>-N /L προκάλεσαν σοβαρή αναστολή της αερόβιας πρόσληψης φωσφόρου, γεγονός που υποδηλώνει την τοξικότητα που προκαλείται στους PAOs. Επίσης οι Yoshida et al. (2006) μελέτησαν την αναστολή που προκαλούν τα νιτρώδη στην αερόβια πρόσληψη φωσφόρου χρησιμοποιώντας διάφορες ιλύες από συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με διαφορετικές δυνατότητες απονιτροποίησης. Διαπιστώθηκε ότι τα πολυφωσφορικά βακτήρια με σχετικά υψηλότερη ανοξική δραστηριότητα ήταν λιγότερο ευαίσθητα στην ύπαρξη νιτρωδών. Αυτό επιβεβαιώθηκε επίσης από τους Saito et al. (2008).

Τέλος υπάρχουν και μελέτες όπου αναφέρουν μη ουσιαστική αναχαίτιση και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νιτρωδών. Αυτές οι διαφορές μπορούν να εξηγηθούν καθώς η αναχαίτιση από τα νιτρώδη θεωρητικά επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, πχ το pH.

### 2.5.1.2.10 Επίδραση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρο

Σε πρόσφατες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει διαπιστωθεί ότι το ελεύθερο νιτρώδες οξύ αποτελεί τον κύριο παράγοντα αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Το νιτρώδες άζωτο  $NO_2-N$  που παράγεται κατά την νιτρωδοποίηση, συναντάται σε δύο μορφές τα νιτρώδη ( $NO_2$ ) και ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA). Η μορφή της ένωσης που θα κυριαρχήσει εξαρτάται από την τιμή του pH. Οι δύο ενώσεις συνδέονται με την εξής αντίδραση:



Η σταθερά δέσμευσης είναι ίση με  $p_{ka} = 3,39$ , συνεπώς για  $pH = p_{ka}$ , τότε το νιτρώδες άζωτο έχει κατά 50% την κάθε μορφή. Όταν το pH αυξηθεί, συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρωδών. Σύμφωνα με τους Zhou, et al., (2012) πλήρης αναχαίτιση της δέσμευσης φωσφόρου σε ανοξικές συνθήκες πραγματοποιείται για συγκέντρωση  $HNO_2 = 5 \times 10^{-3}$  mg/L ενώ σε αερόβιες συνθήκες η τιμή ανέρχεται σε  $HNO_2 = 10 \times 10^{-3}$  mg/L. Εν κατακλείδι, οι Pijuan, et al., (2010) επισημαίνουν ότι το 50% της αναχαίτισης της αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου πραγματοποιείται για συγκέντρωση  $HNO_2 = 0,52 \times 10^{-3}$  mg/L.

### **3 Πειραματικό μέρος και μέθοδοι επεξεργασίας**

#### **3.1 Εισαγωγή**

Στις περισσότερες σύγχρονες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, η γραμμή επεξεργασίας της λύος περιλαμβάνει διεργασίες όπως η αναερόβια και αερόβια θερμοφιλική χώνευση, που σκοπό έχουν την σταθεροποίηση της παραγόμενης λύος. Αποτέλεσμα των διεργασιών αυτών είναι η διαλυτοποίηση του περιεχόμενου αμμωνιακού φορτίου, το οποίο εμπλουτίζει τα παραγόμενα στραγγίδια. Η διαλυτοποίηση του αμμωνιακού φορτίου συχνά έχει ως αποτέλεσμα να κρίνεται η επανακυκλοφορία τους στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων ως απαγορευτική και να απαιτείται η ξεχωριστή επεξεργασία τους

Η επεξεργασία των στραγγιδίων για την απομάκρυνση του αζώτου, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορα συστήματα μέσω βιολογικών μεθόδων. Η πιο χαρακτηριστική βιολογική μέθοδος επεξεργασίας είναι η νιτροποίηση – απονιτροποίηση. Τα τελευταία χρόνια όμως, εξαιτίας ενεργειακών και οικονομικών αναγκών μείωσης κατανάλωσης, δίνεται βαρύτητα στην χρήση εναλλακτικών μεθόδων απομάκρυνσης αζώτου.

Μια τέτοια εναλλακτική μέθοδος ικανή να επεξεργαστεί σημαντικά φορτία αζώτου είναι και η νιτρωδοποίηση – απονιτρωδοποίηση, η οποία χρησιμοποιήθηκε στον αντιδραστήρα SBR της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στην συνέχεια του κεφαλαίου πραγματοποιείται μια λεπτομερής περιγραφή του αντιδραστήρα SBR και των αλλαγών που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Τέλος παρουσιάζονται τα υλικά και οι διαδικασίες των αναλύσεων που ακολουθήθηκαν για την καθημερινή παρακολούθηση του συστήματος επεξεργασίας των στραγγιδίων.

#### **3.2 Χαρακτηριστικά εργαστηριακού συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων**

Η εργαστηριακή προσομοίωση του συστήματος SBR για την επεξεργασία των στραγγιδίων λύος μέσω της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης και της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας και διήρκεσε από τις 27/9/2016 έως τις 16/3/2017. Το σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων αποτελείτο από τον αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής (SBR) στον οποίο εναλλάσσονταν οι αναερόβιες, αερόβιες και ανοξικές συνθήκες.

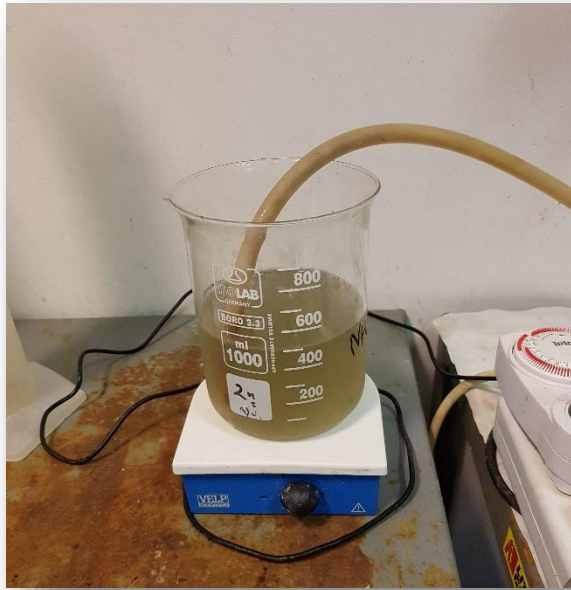
Για την προσομοίωση του συστήματος, ως αντιδραστήρας SBR χρησιμοποιήθηκε μια γυάλινη βαθμονομημένη κωνική φιάλη συνολικού όγκου 5L, η οποία περιελάμβανε στρόφιγγες εξόδου στα 2 και 2,4L. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα τύπου Cimarec και εντός του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε μαγνήτης, ώστε να βρίσκεται το ανάμεικτο

υγρό σε συνεχή ανάδευση. Για την επίτευξη των αερόβιων συνθηκών, χρησιμοποιήθηκαν αεραντλίες για την παροχή του οξυγόνου, οι οποίες λειτουργούσαν με χρονοδιακόπτη, ο οποίος είχε ρυθμιστεί κατάλληλα. Η διάχυση του οξυγόνου εντός του SBR, πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια πετρών ενυδρείου.



Σχήμα 3.1: Ο πιλοτικός αντιδραστήρας SBR της διπλωματικής εργασίας για την επεξεργασία των στραγγιδίων έργων ιλύος

Επιπλέον, κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε και ένα γυάλινο δοχείο αποθήκευσης 1L, στο οποίο τοποθετούνταν καθημερινά στραγγίδια πρωτοβάθμιας βαρυτικής πάχυνσης, τα οποία διοχετεύονταν εντός του αντιδραστήρα κατά την έναρξη της ανοξικής φάσης. Η παροχέτευση τους στον αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν με την βοήθεια περισταλτικής αντλίας, η οποία λειτουργούσε με κατάλληλα ρυθμισμένο χρονοδιακόπτη για 15 λεπτά κάθε φορά.



Σχήμα 3.2: Δοχείο αποθήκευσης στραγγιδίων πρωτοβάθμιας βαρυτικής πάχυνσης

### 3.2.1 Περιγραφή της λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR

Η λειτουργία του συστήματος θα μπορούσε να διακριθεί σε 4 επιμέρους περιόδους. Η πρώτη περίοδος λειτουργίας διαρκεί από την έναρξη στις 27/09/2016 μέχρι τις 06/10/2016. Στόχος της πρώτης περιόδου ήταν η σταθεροποίηση του συστήματος και η επίτευξη νιτροδοποίησης του αζώτου των στραγγιδίων που εισάγονταν καθημερινά στον αντιδραστήρα. Κατά την έναρξη της λειτουργίας, πραγματοποιήθηκε προσθήκη 2,5 L ανάμεικτου υγρού από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας και ο ημερήσιος κύκλος λειτουργίας περιελάμβανε μόνο αερόβιες συνθήκες

Στις 07/10/2016 γίνεται η έναρξη της δεύτερης περιόδου λειτουργίας, η οποία διαρκεί μέχρι τις 25/10/2016. Στόχος της δεύτερης περιόδου είναι η προσπάθεια απονιτροδοποίησης των παραγόμενων νιτροδών με της εισαγωγή ανοξικού κύκλου. Στην δεύτερη περίοδο λειτουργίας η φόρτιση του αζώτου στον αντιδραστήρα ήταν  $0,2 \text{ KgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Από τις 18/10/2016 πραγματοποιήθηκε η αύξηση της φόρτισης του αζώτου στην είσοδο του SBR, στα  $0,25 \text{ KgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  και τα χαρακτηριστικά της λειτουργίας του αντιδραστήρα διαμορφώθηκαν ως εξής: η υδραυλική φόρτιση του αζώτου ήταν στα 2L/d και συγκεκριμένα προστίθεντο 1,4L αραιωμένων με νερό στραγγιδίων αφυδάτωσης και 0,6L στραγγιδίων πάχυνσης. Ο ημερήσιος κύκλος λειτουργίας περιλάμβανε 13 ώρες αερόβιων συνθηκών και 10,5 ώρες ανοξικών συνθηκών.

Στις 26/10/2016 πραγματοποιείται η έναρξη της τρίτης περιόδου λειτουργίας, η οποία διαρκεί ως τις 15/1/2017. Στην τρίτη περίοδο λειτουργίας τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα ήταν τα εξής: η φόρτιση του αζώτου στην είσοδο του SBR παραμένει στα  $0,25 \text{ KgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , η

υδραυλική φόρτιση του αζώτου ήταν στα 2 L/d και συγκεκριμένα από τις 26/10/2016 ως τις 3/11/2016 προστίθεντο 1,4 L αραιωμένων με νερό σταγγιδίων αφυδάτωσης και 0,6 L σταγγιδίων πάχυνσης,, ενώ από τις 4/11/2016 έως τις 15/01/2017 προστίθεντο 1,6 L αραιωμένων με νερό σταγγιδίων αφυδάτωσης και 0,4 L σταγγιδίων πάχυνσης. Ο ημερήσιος κύκλος λειτουργίας του αντιδραστήρα περιελάμβανε 2 ώρες αναερόβιων συνθηκών, 12 ώρες αερόβιων συνθηκών και 9 ώρες ανοξικών συνθηκών κατά σειρά.

Κατά τη διάρκεια της τρίτης περιόδου λειτουργίας προστίθεντο στον αντιδραστήρα ποσότητα οξικού νατρίου ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) κατά την τροφοδοσία στην έναρξη του αναερόβιου κύκλου και μαζί με τα σταγγίδια πάχυνσης στην έναρξη του ανοξικού κύκλου. Το οξικό νάτριο χρησιμοποιείται ως πηγή ευκολοδιασπάσιμου COD ώστε να βοηθηθεί η έκλυση φωσφόρου και η πρόσληψη ευκολοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα από τα πολυφωσφορικά βακτήρια στις αναερόβιες συνθήκες και η αποτελεσματικότερη απονιτροδοποίηση στις ανοξικές συνθήκες. Οι ποσότητες που προσθέτονταν ήταν οι εξής: από τις 26/10/2016 έως τις 17/11/2016 προσθέτονταν 114 mg/L στην αναερόβια φάση και περίπου 419 mg/L στην ανοξική φάση οξικού νατρίου συγκέντρωσης 40000mg/L, από τις 18/11/2016 έως τις 02/01/2017 προσθέτονταν περίπου 200 mg/L στην αναερόβια φάση και περίπου 419 mg/L στην ανοξική φάση, από τις 03/01/2017 έως τις 15/01/2017 προσθέτονταν 200 mg/L στην αναερόβια φάση και 546 mg/L στην ανοξική φάση.

Επίσης κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας, στον αντιδραστήρα προστίθεντο και ποσότητα διαλύματος φωσφόρου ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) κατά την έναρξη του αναερόβιου κύκλου μαζί με την τροφοδοσία του συστήματος, με στόχο την αύξηση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στα προς επεξεργασία σταγγίδια. Η προσθήκη διαλύματος φωσφόρου στο σύστημα ξεκίνησε στις 10/11/2016 και οι ποσότητες που προσθέτονταν ήταν οι εξής: από τις 10/11/2016 μέχρι τις 15/11/2016 προσθέτονταν 4,55 mg/L διαλύματος συγκέντρωσης 5000mg/L, από τις 16/11/2016 μέχρι τις 8/12/2016 προσθέτονταν 13,6 mg/L διαλύματος και από τις 9/12/2016 μέχρι τις 15/01/2017 προσθέτονταν περίπου 24 mg/L διαλύματος.

Τέλος, κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας, από τις 8/11/2016 έως τις 15/01/2017 στον αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν, μετά την τροφοδοσία κατά την έναρξη της αναερόβιας φάσης, ρύθμιση του pH στην τιμή περίπου 7,8. Η ρύθμιση γινόταν με προσθήκη  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και στόχο είχε την πτώση του pH, καθώς στο τέλος της ανοξικής φάσης το pH είχε ανέβει σε υψηλές τιμές οι οποίες είναι απαγορευτικές για την δράση των μικροοργανισμών και κυρίως των πολυφωσφορικών βακτηρίων.

Στην τέταρτη περίοδο λειτουργίας του συστήματος, εξετάστηκε η αλλαγή του ημερήσιου κύκλου λειτουργίας σε τρεις κύκλους μέσα στο 24ώρο. Στόχος της αλλαγής αυτής ήταν η προσπάθεια για πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου καθώς και η προσπάθεια για ομαλοποίηση του pH για την αποφυγή των έντονων διακυμάνσεων που παρατηρήθηκαν κατά την εναλλαγή των συνθηκών αλλά και η βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης του αζώτου.

Κατά την τέταρτη περίοδο λειτουργίας η αλλαγή που πραγματοποιήθηκε στο σύστημα, ήταν στον ημερήσιο κύκλο λειτουργίας. Το σύστημα πλέον από τις 16/01/2017 έως τις 16/03/2017 λειτουργούσε με τρεις όμοιους κύκλους οι οποίοι περιλάμβαναν 1 ώρα αναερόβιας φάσης, 3,5 ώρες αερόβιας φάσης και 3 ώρες ανοξικής φάσης.

Τέλος κατά την τέταρτη περίοδο λειτουργίας το υδραυλικό φορτίο και η οργανική φόρτιση παρέμειναν ίδια. Επίσης ίδια παρέμεινε και η ποσότητα του διαλύματος φωσφόρου που προστίθεντο στον αντιδραστήρα, ίση περίπου με 24 mg/L. Για το οξικό νάτριο η ποσότητα που προστίθεντο από τις 16/01/2017 έως τις 15/02/2017 ήταν περίπου 546 mg/L στη αρχή της ανοξικής φάσης, ενώ από τις 16/02/2017 έως την λήξη της πειραματικής διαδικασίας η ποσότητα στην αρχή της ανοξικής φάσης, αυξήθηκε στα 682 mg/L. Στην συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι κύκλοι λειτουργίας που ακολουθήθηκαν στην διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

### 3.2.2 Χαρακτηριστικά κύκλων λειτουργίας του SBR

Η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR περιλάμβανε μια εναλλαγή διεργασιών και φάσεων μέσα στο 24ωρο. Οι βασικές διεργασίες ήταν κατά σειρά οι εξής:

- **Τροφοδοσία:** Η διαδικασία της τροφοδοσίας γινόταν πριν την έναρξη όλων των ημερήσιων φάσεων λειτουργίας του SBR. Η τροφοδοσία πραγματοποιούνταν με ανεπεξέργαστα στραγγίδια αφυδάτωσης, τα οποία αραιώνονταν με νερό και προσθέτονταν σε τέτοια ποσότητα ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους, ώστε να παραμένει σταθερή η φόρτιση του αζώτου που εισέρχεται στο σύστημα. Επίσης στην τροφοδοσία προσθέτονταν και ποσότητες διαλύματος φωσφόρου αλλά και οξικού νατρίου σε ποσότητες που θα αναφερθούν παρακάτω. Στο τέλος της τροφοδοσίας πραγματοποιείτο και η ρύθμιση του pH στην τιμή 7,8.
- **Διαδικασία βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, νιτροδοποίηση-απονιτροδοποίηση:** Μετά την τροφοδοσία ακολουθούσε η περίοδος των βιολογικών διεργασιών, με την εναλλαγή αναερόβιας, αερόβιας και ανοξικής συνθηκών. Στόχος της περιόδου είναι η απομάκρυνση του αζώτου του συστήματος αλλά και βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου. Κατά την περίοδο αυτή το σύστημα βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση και υπήρχε η εναλλαγή των συνθηκών που προαναφέρθηκαν, με το στάδιο αυτό να διαρκεί συνολικά περίπου 22 με 23 ώρες.
- **Απομάκρυνση βιομάζας:** Για την διατήρηση του χρόνου παραμονής των στερεών ( $\theta_c$ ) ίσο με 12 ημέρες, αφαιρούνταν καθημερινά από τον αντιδραστήρα κατάλληλη ποσότητα ανάμεικτου υγρού. Η ποσότητα αυτή υπολογιζόταν με βάση την παρακάτω μαθηματική εξίσωση:

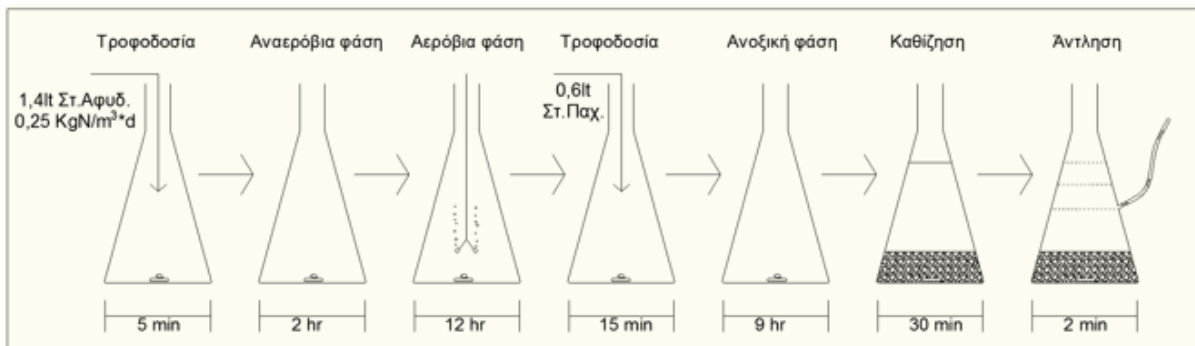
$$\theta_c = \frac{V * MLSS}{W * MLSS + (Q - W) * TSS} \rightarrow W = \frac{V * MLSS - Q * TSS * \theta_c}{\theta_c * (MLSS - TSS)}$$

- **Καθίζηση:** Ύστερα από το τέλος όλων των ημερήσιων φάσεων ακολουθούσε η διαδικασία της καθίζησης, όπου η ανάδευση σταματούσε, ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός του υπερκείμενου υγρού από τα συσσωματώματα των βιοκροκίδων που δημιουργούνταν με την διαδικασία της καθίζησης. Η χρονική διάρκεια της κυμάνθηκε από 30 min έως 90 min κατά την 3<sup>η</sup> και 4<sup>η</sup> περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα αντίστοιχα.
- **Απομάκρυνση επεξεργασμένων λυμάτων:** Με την ολοκλήρωση της καθίζησης και την πραγματοποίηση της διαύγασης των επεξεργασμένων λυμάτων, το υπερκείμενο υγρό απομακρυνόταν από τον αντιδραστήρα, μέσω της στρόφιγγας που υπήρχε στα 2,4 L του αντιδραστήρα. Ο όγκος που αφαιρούνταν καθημερινά ήταν 2 L, ίσος δηλαδή με τον όγκο των στραγγιδίων που προσθέτονταν συνολικά ημερησίως. Η χρονική διάρκεια της διαδικασίας δεν ξεπερνούσε τα 2min.

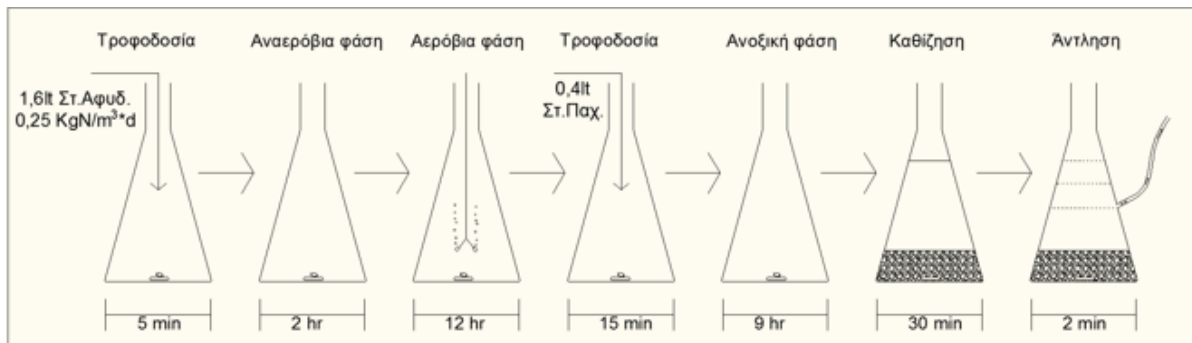
Στην συνέχεια ακολουθεί η σχηματική απεικόνιση των κύκλων λειτουργίας του SBR, για τις δύο μεγαλύτερες φάσεις λειτουργίας του, οι οποίες είναι: λειτουργία σε ένα κύκλο και λειτουργία σε τρεις κύκλους.

### 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας

Οι κύκλοι λειτουργίας που εφαρμόστηκαν ήταν κατά σειρά οι εξής:



Σχήμα 3.3: Περίοδος Λειτουργίας: 18/10/2016 έως 03/11/2016

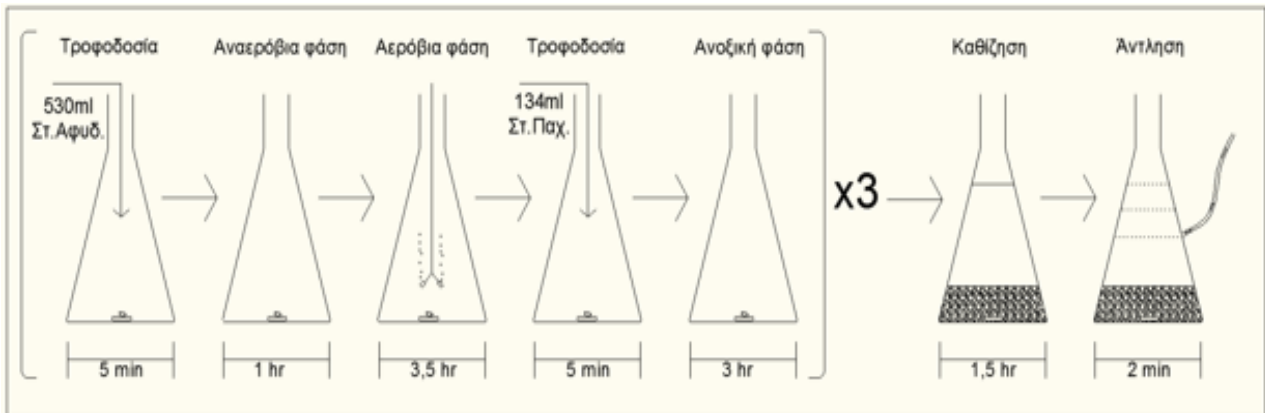


Σχήμα 3.4: Περίοδος Λειτουργίας: 04/11/2017 έως 15/01/2017



## 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας

Οι κύκλοι λειτουργίας που εφαρμόστηκαν ήταν κατά σειρά οι εξής:



Σχήμα 3.5: Περίοδος Λειτουργίας: 16/01/2017 έως 16/03/2017

### 3.3 Αναλυτικές μέθοδοι εργαστηριακών μετρήσεων

#### 3.3.1 2.4.1 Μέτρηση των TSS και VSS

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), ακολούθησαν τη μέθοδο APHA 2540 D και 2540 E αντίστοιχα, του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>nd</sup> Edition, 2012. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη μέτρηση των στερεών είναι η διήθηση, η εξάτμιση, η καύση, η ξήρανση και η ζύγιση.



Σχήμα 3.7: Φίλτρα GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1,2 μm (αριστερά) και μεμβράνες Whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm (δεξιά)



Σχήμα 3.6: Αναλυτικός ζυγός μετρήσεων

Η διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό των στερεών, περιλαμβάνει την χρήση φίλτρων GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1,2μm. Αρχικά ένα καινούργιο φίλτρο τοποθετείται στο φούρνο στους 550°C για 20min ώστε να απομακρυνθεί τυχόν υγρασία που μπορεί να υπάρχει. Στην συνέχεια το φίλτρο τοποθετείται στον ξηραντήρα για περίπου 20min για να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να μπορέσει να ζυγιστεί και να καταγραφεί το βάρος του καθαρού φίλτρου. Έπειτα, το φίλτρο τοποθετείται στην συσκευή διήθησης, όπου και διηθούνται συγκεκριμένοι όγκοι για τις κατηγορίες των δειγμάτων που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, για το ανάμεικτο υγρό διηθούνταν 5ml, για τις μετρήσεις των στραγγιδίων διηθούνταν 10ml και για των προσδιορισμό των στερεών της εξόδου διηθούνταν 20ml.



Σχήμα 3.8: Ξηραντήρας τοποθέτησης των φίλτρων για την μέτρηση των στερεών

Στην συνέχεια, για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών το φίλτρο τοποθετείται σε φούρνο θερμοκρασίας 103-105 °C και παραμένει εκεί για τουλάχιστον 1 ώρα. Μετά το πέρασμα του απαραίτητου χρόνου, το φίλτρο οδηγείται στον ξηραντήρα και στην συνέχεια ζυγίζεται. Ο προσδιορισμός των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την εξής σχέση:

$$MLSS \text{ ή } TSS \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{M_2 - M_1}{V} * 10^6$$

Όπου:  $M_1$  = Μάζα καθαρού φίλτρου (gr)

$M_2$  = Μάζα φίλτρου μετά τον φούρνο των 105 °C (gr)

$V$  = Όγκος δείγματος που διηθήθηκε (ml)

Τέλος για τον προσδιορισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), μετά των προσδιορισμό των TSS το φίλτρο τοποθετείται σε φούρνο στους 550 °C για 15min. Στη συνέχεια το φίλτρο οδηγείται στον ξηραντήρα για 20min περίπου και έπειτα ζυγίζεται. Ο προσδιορισμός των πτητικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την εξής σχέση:

$$MLVSS \text{ ή } VSS \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{M_2 - M_3}{V} * 10^6$$

Όπου:  $M_3$  = Μάζα φίλτρου μετά τον φούρνο των 550 °C (gr)



Σχήμα 3.9: Φούρνος 105 °C (αριστερά) και φούρνος 550 °C για τον προσδιορισμό των TSS και VSS

### 3.3.2 Μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) για την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ενώσεων ενός δείγματος, ακολούθησαν την μέθοδο 5220 D “Closed Reflux Colorimetric Method” του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Η διαδικασία που ακολουθείται για την μέτρηση του COD πραγματοποιείται σε έντονα όξινο περιβάλλον, παρουσία  $H_2SO_4$  σε ποσοστό 50%, και παρουσία του καταλύτη  $Ag_2SO_4$  σε θερμοκρασία 150°C για 2 ώρες. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την οξείδωση των οργανικών ενώσεων, οι οποίες κάτω από τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν οξειδώνονται σε  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_4^{+1}$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $SO_4^{-2}$  και το διχρωμικό ανιόν  $Cr^{+6}$  σε χρωμικό  $Cr^{+3}$ .

Οι μετρήσεις ολικού και διαλυτού COD που έγιναν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκαν τα δείγματα των στραγγιδίων αφυδάτωσης και πάχυνσης καθώς και του υπερκείμενου υγρού από την έξοδο του SBR.

Για της αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- Έτοιμα αντιδραστήρια COD της εταιρείας HACH με εύρος τιμών 15 – 150 mg/L και 150 – 1000 mg/L
- Συσκευή χώνευσης
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας HACH
- Συσκευή διήθησης για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD
- Μembrάνες Whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD

Η διαδικασία για την πραγματοποίηση της μέτρησης έχει ως εξής: ανακινούμε καλά ένα φιαλίδιο COD και βάζουμε σε αυτό 2ml από το δείγμα που θέλουμε να μετρήσουμε, ολικό ή διαλυτό, έχοντας πραγματοποιήσει τις κατάλληλες αραιώσεις, εφόσον απαιτούνται ώστε να βρίσκεται το δείγμα εντός του εύρους τιμών που μετράει το φιαλίδιο. Στην συνέχεια ανακινούμε καλά το φιαλίδιο ώστε να αναμιχθούν πλήρως τα αντιδραστήρια με το δείγμα και τοποθετούμε το φιαλίδιο στην συσκευή χώνευσης στους 150°C για 2 ώρες. Τέλος μετά το πέρας της χώνευσης, αφήνουμε το φιαλίδιο να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το τοποθετούμε στο φασματοφωτόμετρο όπου και μετράται η συγκέντρωση του δείγματος.



Σχήμα 3.10: Συσκευή χώνευσης



Σχήμα 3.11: Αντιδραστήρια COD της εταιρείας HACH

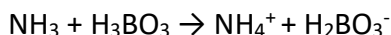
### 3.3.3 Μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας το άζωτο των ανεπεξέργαστων λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τις εργαστηριακές μετρήσεις υπήρχε συνήθως υπό μορφή οργανικού αζώτου και αμμωνιακού αζώτου.

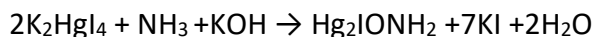
Οι μετρήσεις που έγιναν για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο APHA 4500-NH<sub>3</sub> B, C:2015 χρησιμοποιώντας αντιδραστήριο Nessler. Κατά την εργαστηριακή προσομοίωση τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν τα στραγγίδια αφυδάτωσης και πάχυνσης και το υπερκείμενο υγρό από την έξοδο του SBR. Τα δείγματα αρχικά διηθούνται και στη συνέχεια υπόκεινται σε απόσταξη σε συσκευή BUCHI K-314. Για να πραγματοποιηθεί η απόσταξη, στο δείγμα προστίθεται πυκνό διάλυμα NaOH 6N ώστε το pH να είναι περίπου 9,5 και να επικρατούν αλκαλικές συνθήκες. Στο αλκαλικό δείγμα διοχετεύονται από την συσκευή απόσταξης υδρατμοί και υπό αυτές τις συνθήκες η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα με της εξής αντίδραση:



Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία που παράγονται συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος όγκου 10ml το οποίο έχει τοποθετηθεί σε κωνική φιάλη και αντιδρά με την αμμωνία με αποτέλεσμα την παραγωγή αμμωνίου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Στη συνέχεια σε 50ml από το δείγμα, αραιωμένο ή μη, προστίθενται 2ml αντιδραστηρίου Nessler (μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου), το οποίο αντιδρά με το αμμωνιακό άζωτο του δείγματος για 10min παράγοντας ένα καφεκίτρινο διάλυμα, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η απόχρωση του δείγματος είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του σε αμμωνία, γι' αυτό τον λόγο ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου μπορεί να πραγματοποιηθεί φασματομετρικά σε κυψελίδα των 10ml στα 425nm. Πριν την μέτρηση των δειγμάτων παρασκευάζεται και μετράτε ένα "τυφλό" (blank) δείγμα, ενώ η τελική συγκέντρωση προκύπτει από την σχέση:

$$y = 2,6386 * x - 0,0721$$

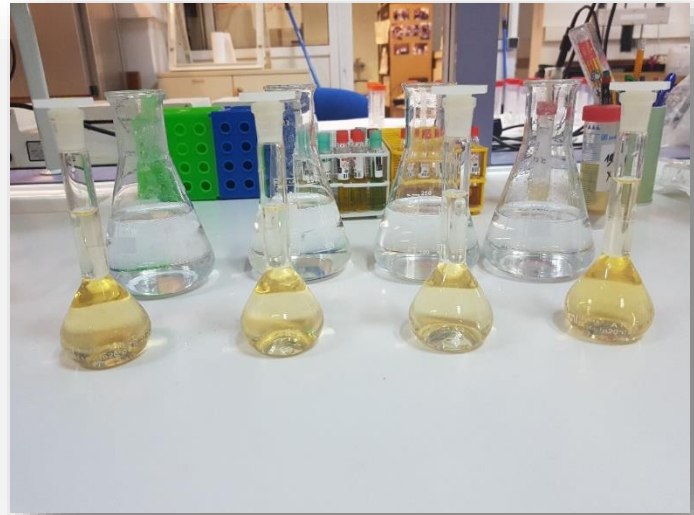
Όπου:

y = συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (mg/l)

x = μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος (abs)



Σχήμα 3.12: Συσκευή απόσταξης BUCHI K-314



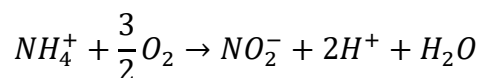
Σχήμα 3.13: Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου



Σχήμα 3.14: Φασματοφωτόμετρο μέτρησης δειγμάτων

### 3.3.4 Μέτρηση νιτρώδους αζώτου

Τα νιτρώδη αποτελούν αζωτούχες ενώσεις και αποτελούν αποτέλεσμα της οξείδωσης της αμμωνίας από αερόβια αυτοτροφικά βακτήρια σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Τα νιτρώδη στα λύματα βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις καθώς οξειδώνονται ταχύτατα σε νιτρικά.

Ο προσδιορισμός του νιτρώδους αζώτου πραγματοποιείται με έτοιμα αντιδραστήρια Nitriver 3 της HACH. Η διαδικασία προσδιορισμού περιλαμβάνει την προσθήκη του έτοιμου αντιδραστηρίου σε 10ml δείγματος, αραιωμένου ή μη, μέσα σε κυψελίδα και την μέτρηση του στο φασματοφωτόμετρο.



Σχήμα 3.15: Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του νιτρώδους αζώτου

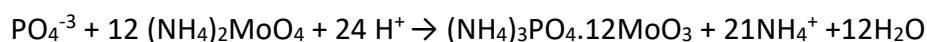
### 3.3.5 Μέτρηση ολικού φωσφόρου και ορθοφωσφορικών

Στα αστικά λύματα ο ολικός φωσφόρος βρίσκεται σε δύο μορφές, είτε σαν ανόργανος ως ορθοφωσφορικές ρίζες και πολυφωσφορικές αλυσίδες, είτε σαν οργανικός δεσμευμένος σε μη υδατοδιαλυτές οργανικές ουσίες όπως νουκλεοτίδια και ορισμένα φωσφολιπίδια.

Για τον προσδιορισμό του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών απαιτείται πρώτα η υδρόλυση τους σε ορθοφωσφορικά. Συνεπώς ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου πραγματοποιείται σε δύο στάδια, τα οποία είναι τα εξής: α) χώνευση του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών ώστε να μετατραπούν σε ορθοφωσφορικές ρίζες και β) προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου υπό μορφή ορθοφωσφορικών (PO<sub>4</sub>-P).

Κατά την εργαστηριακή προσομοίωση τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν τα στραγγίδια αφυδάτωσης και πάχυνσης και το υπερκείμενο υγρό από την έξοδο του SBR. Στο 1<sup>ο</sup> στάδιο, της χώνευσης, το δείγμα υπόκειται σε βρασμό μαζί με θειικό οξύ και τον καταλύτη ammonium persulfate. Στο στάδιο αυτό η οργανική ύλη του δείγματος οξειδώνεται σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O και ο φωσφόρος της οργανικής ύλης και των πολυφωσφορικών αλυσίδων υδρολύεται σε ορθοφωσφορικά.

Κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών προσδιορίζεται σύμφωνα με την μέθοδο του ασκορβικού οξέος. Για την πραγματοποίηση της μέτρηση παρασκευάζεται ένα μείγμα από ammonium molybdate και potassium antimonyl tatrte αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες παρουσία H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 5N και παράγουν μια σύμπλοκη ένωση (ammonium phosphomolybdate) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στη συνέχεια στο μείγμα προστίθεται ασκορβικό οξύ, το οποίο αντιδρά με το μολυβδαίνιο του ammonium phosphomolybdate και το ανάγει σε ελεύθερο μολυβδαίνιο. Η αναγωγή αυτή είναι υπεύθυνη για το έντονο μπλε χρώμα με το οποίο χρωματίζονται τα 50ml του υπό εξέταση δείγματος, όταν προστεθεί σε αυτό 8ml από το μείγμα. Η απόχρωση του δείγματος είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του σε φωσφόρο, γι' αυτό τον λόγο ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί φασματομετρικά σε κυψελίδα των 10ml στα 880nm. Πριν την μέτρηση των δειγμάτων παρασκευάζεται και μετράτε ένα "τυφλό" (blank) δείγμα, ενώ η τελική συγκέντρωση προκύπτει από την σχέση:

$$y = 0,6734 * x - 0,0117$$

Όπου:

y = συγκέντρωση φωσφόρου (mg/L)

x = μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος (abs)



Σχήμα 3.16: Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό των ορθοφωσφορικών



### 3.3.6 Μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου (DO)

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου στον αντιδραστήρα κατά την διάρκεια της εργαστηριακής προσομοίωσης πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια φορητού οξυγονόμετρου Multi 3410 της εταιρείας WTW και σκοπός ήταν η παρατήρηση της ορθής λειτουργίας του συστήματος.

### 3.3.7 Μέτρηση της αγωγιμότητας

Ο προσδιορισμός της αγωγιμότητας στον αντιδραστήρα πραγματοποιούταν καθημερινά με την βοήθεια φορητού αγωγιμόμετρου της εταιρείας HACH και σκοπό είχε την παρακολούθηση της σε σχέση με την ποσότητα των ιόντων, αμμωνιακών, φωσφορικών, οργανικών κ.α που υπήρχαν στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.17: Συσκευή μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου



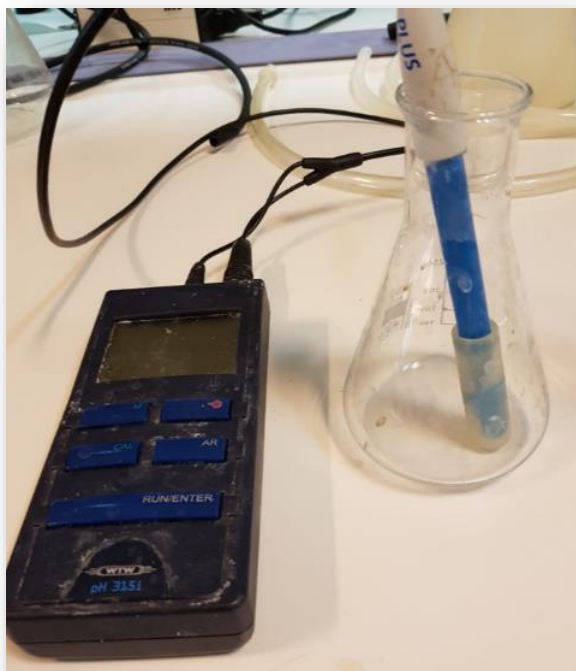
Σχήμα 3.18: Συσκευή μέτρησης της αγωγιμότητας

### 3.3.8 Μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας

Ο προσδιορισμός του pH και της θερμοκρασίας σε καθημερινή βάση ήταν απαραίτητη για την εξακρίβωση της ορθής λειτουργίας του συστήματος σε όλες τις διακριτές φάσεις εντός του 24ώρου. Η μέτρηση των δύο παραμέτρων πραγματοποιούνταν με την χρήση φορητού ρHμέτρου, τύπου 315i της εταιρείας WTW, τοποθετώντας το ηλεκτρόδιο στο ανάμεικτο υγρό του αντιδραστήρα, ενώ αυτό βρισκόταν υπό ανάδευση.

### 3.3.9 Μέτρηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού

Ο προσδιορισμός του δυναμικού οξειδοαναγωγής στον αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν καθημερινά με την βοήθεια φορητού οξειδοαναγωγιόμετρου Multi 3410 της εταιρείας WTW , με σκοπό την παρακολούθηση της ορθής λειτουργίας του συστήματος μεταξύ των διακριτών φάσεων του αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.20: Συσκευή μέτρησης του pH και της θερμοκρασίας



Σχήμα 3.19: Συσκευή μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού

### **3.4 Πειράματα batch**

#### **3.4.1 Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτρωδοποίησης (AUR)**

Κατά την διάρκεια της εργαστηριακής προσομοίωσης του συστήματος SBR πραγματοποιήθηκε σε διάφορα χρονικά διαστήματα ο προσδιορισμός του ρυθμού νιτρωδοποίησης του αζωτούχου φορτίου των στραγγιδίων του αντιδραστήρα SBR. Στόχος των πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός της δραστηριότητας των αυτοτροφικών μικροοργανισμών, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την οξείδωση υπό αερόβιες συνθήκες του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδες άζωτο.

Το πείραμα διεξήχθη πάντα στον αντιδραστήρα SBR και σύμφωνα με τις λειτουργικές συνθήκες του που ίσχυαν σε κάθε πείραμα. Η διαδικασία του πειράματος έχει ως εξής:

Μετά την απομάκρυνση των επεξεργασμένων στραγγιδίων από των SBR, πραγματοποιείται η τροφοδοσία του συστήματος με στραγγίδια αφυδάτωσης. Τα στραγγίδια αναμιγνύονται με τη βιομάζα του SBR και ξεκινά ο αναερόβιος κύκλος λειτουργίας. Με το τέλος του αναερόβιου κύκλου, ενεργοποιούνται οι αεραντλίες που παρέχουν στον αντιδραστήρα το απαιτούμενο οξυγόνο για την πραγματοποίηση του αερόβιου κύκλου. Από εκείνη τη στιγμή και ανά 1 ώρα, μέχρι και το τέλος του αερόβιου κύκλου, αφαιρείται μικρή ποσότητα βιομάζας (30 ml περίπου), η οποία φυγοκεντρείται και διηθείται μέσω φίλτρων (0,45 μm). Σε κάθε χρονική στιγμή πραγματοποιείται μέτρηση του pH, της θερμοκρασίας, του DO, της αγωγιμότητας και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, ενώ στο διηθημένο δείγμα γίνεται μέτρηση τόσο του αμμωνιακού αζώτου όσο και του νιτρώδους αζώτου. Η κλίση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου, αλλά και των νιτρώδων μας οδηγεί στον υπολογισμό του ρυθμού νιτρωδοποίησης.

Τέλος, στην αρχή κάθε πειράματος πραγματοποιείται μέτρηση των ολικών αιωρούμενων και πτητικών στερεών του ανάμεικτου υγρού του SBR, έτσι ώστε η ταχύτητα νιτρωδοποίησης να αναχθεί ανά γραμμάριο πτητικών στερεών (mg NO<sub>2</sub>-N ή NH<sub>4</sub>-N/gr VSS-hr).

#### **3.4.2 Προσδιορισμός της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης (NUR)**

Οι οξειδωμένες μορφές του αζώτου, όπως τα νιτρώδη (NO<sub>2</sub>-N) υπό ανοξικές συνθήκες και παρουσία κατάλληλου ηλεκτρονιακού δότη ανάγονται σε αέριο άζωτο (N<sub>2</sub>). Ο ρυθμός με τον οποίο τα νιτρώδη απομακρύνονται από το σύστημα επεξεργασίας εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τη δράση των απονιτρωδοποιητικών μικροοργανισμών στο σύστημα, οι οποίοι είναι ετερότροφοι.

Το πείραμα διεξήχθη πάντα στον αντιδραστήρα SBR και σύμφωνα με τις λειτουργικές συνθήκες του που ίσχυαν σε κάθε πείραμα. Η διαδικασία του πειράματος έχει ως εξής:

Μετά το τέλος του αερόβιου κύκλου στον SBR οι αεραντλίες που παρείχαν οξυγόνο έκλειναν αυτόματα με αποτέλεσμα να έχουμε την έναρξη του ανοξικού κύκλου. Κατά την έναρξη του ανοξικού κύκλου, στο σύστημα τροφοδοτείται καθορισμένος όγκος στραγγιδίων πάχυνσης

ως πηγή οργανικού φορτίου με σκοπό τη βελτιστοποίηση των συνθηκών, που ευνοούν την αναγωγή του  $\text{NO}_2\text{-N}$ .

Καθ' όλη τη διάρκεια της ανοξικής φάσης και ανά 1 ώρα μικρή ποσότητα βιομάζας (30 ml) αφαιρείται από τον SBR, φυγοκεντρείται, διηθείται μέσω φίλτρου (0,45  $\mu\text{m}$ ) και γίνεται προσδιορισμός της συγκέντρωσής του σε νιτρώδες άζωτο ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ). Σε κάθε χρονική στιγμή πραγματοποιείται μέτρηση του pH, της θερμοκρασίας, του DO, της αγωγιμότητας και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού. Η ταχύτητα απονιτρωδοποίησης υπολογίζεται από τη μεταβολή του νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του πειράματος και πιο συγκεκριμένα από την κλίση της καμπύλης που περιγράφει τη μείωση των νιτρωδών στον SBR. Στην αρχή της ανοξικής φάσης πραγματοποιείται μέτρηση των αιωρούμενων και των πτητικών στερεών του ανάμεικτου υγρού και η ταχύτητα απονιτρωδοποίησης (NUR) ανά γραμμάριο πτητικών στερεών ( $\text{mg NO}_2\text{-N/gr VSS-hr}$ ).

### **3.4.3 Προσδιορισμός της απομάκρυνσης του φωσφόρου**

Κατά την διάρκεια της εργαστηριακής προσομοίωσης του συστήματος SBR πραγματοποιήθηκε έλεγχος για την απομάκρυνση του εισερχόμενου φωσφόρου και την πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Το πείραμα διεξήχθη πάντα στον αντιδραστήρα SBR και σύμφωνα με τις λειτουργικές συνθήκες του που ίσχυαν σε κάθε πείραμα. Η διαδικασία του πειράματος έχει ως εξής:

Μετά την απομάκρυνση των επεξεργασμένων στραγγιδίων από των SBR, πραγματοποιείται η τροφοδοσία του συστήματος με στραγγίδια αφυδάτωσης. Τα στραγγίδια αναμιγνύονται με τη βιομάζα του SBR και ξεκινά ο αναερόβιος κύκλος λειτουργίας. Από εκείνη τη στιγμή και ανά 1 ώρα, μέχρι και το τέλος του ανοξικού κύκλου, αφαιρείται μικρή ποσότητα βιομάζας (30 ml περίπου), η οποία φυγοκεντρείται, διηθείται μέσω φίλτρων (0,45  $\mu\text{m}$ ) και γίνεται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού φωσφόρου ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ).

Από της διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του διαλυτού φωσφόρου στους τρεις κύκλους λειτουργίας παρατηρούμαι αν η συμπεριφορά της συγκέντρωσης παρουσιάζει έκλυση φωσφόρου στον αναερόβιο κύκλο και πρόσληψη φωσφόρου στον αερόβιο ή ανοξικό κύκλο για να διαπιστώσουμε την πραγματοποίηση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

### **3.4.4 Πειράματα ανενεργής βιομάζας**

Κατά την διάρκεια της εργαστηριακής προσομοίωσης του συστήματος SBR πραγματοποιήθηκαν 2 πειράματα σε 500 ml βιομάζας, την κάθε φορά, από τον αντιδραστήρα που κατέστη ανενεργή. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν για τον έλεγχο πραγματοποίησης χημικής κατακρήμνισης φωσφόρου, μέσω του υπολογισμού της συγκέντρωσης του διαλυτού φωσφόρου, του ασβεστίου και του μαγνησίου.

Το πείραμα και τις δύο φορές διεξαχθεί σε γυάλινο περιέκτη με 500 ml ανενεργής βιομάζας από τον SBR. Η τροφοδοσία του συστήματος με στραγγίδια αφυδάτωσης και πάχυνσης αλλά και η προσθήκη οξικού νατρίου και διαλύματος φωσφόρου έγινε με τον ίδιο τρόπο όπως και στον αντιδραστήρα SBR, κάνοντας την απαραίτητη αναγωγή των ποσοτήτων. Τα πειράματα διήρκησαν 9 ώρες με τους κύκλος να εναλλάσσονται αναλογικά με αυτούς του συστήματος.

Από την έναρξη του πειράματος και ανά 1 ώρα, μέχρι και το τέλος πειράματος, αφαιρείται μικρή ποσότητα βιομάζας (15 ml περίπου), η οποία φυγοκεντρείται, διηθείται μέσω φίλτρων (0,45 μm) και γίνεται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού φωσφόρου ( $PO_4-P$ ), του αμμωνιακού αζώτου ( $NH_4-N$ ), του ασβεστίου (Ca) και του μαγνησίου (Mg). Σε κάθε χρονική στιγμή πραγματοποιείται μέτρηση του pH, της θερμοκρασίας, του DO, της αγωγιμότητας και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού.

## 4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

### 4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάστηκε η ικανότητα ενός αντιδραστήρα SBR να απομακρύνει αποτελεσματικά το αζωτούχο φορτίο, με την μέθοδο της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, και τον φώσφορο, παρουσία νιτρωδών από στραγγίδια αφυδατωμένης λύος. Συγκεκριμένα για τις ανάγκες της εργαστηριακής προσομοίωσης του συστήματος SBR χρησιμοποιήθηκαν στραγγίδια από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας.

Για την εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας του συστήματος, ο αντιδραστήρας SBR λειτούργησε με σταθερή φόρτιση αζώτου, ίση με  $0,25 \text{ KgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , ενώ πραγματοποιήθηκαν τροποποιήσεις στους κύκλους λειτουργίας του συστήματος.

Η εργαστηριακή προσομοίωση του συστήματος SBR διήρκησε σχεδόν 6 μήνες και μπορεί να χωριστεί σε δύο φάσεις λειτουργίας.

Κατά την 1<sup>η</sup> φάση, η λειτουργία του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν σε ένα κύκλο κατά την διάρκεια του 24ώρου, ο οποίος περιελάμβανε κατά σειρά, την τροφοδοσία, την αναερόβια φάση, την αερόβια φάση, την ανοξική φάση, την καθίζηση και την απομάκρυνση των επεξεργασμένων λυμάτων.

Σκοπός της 1<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας ήταν η σταθεροποίηση αρχικά του συστήματος και στη συνέχεια η προσπάθεια αποτελεσματικής απομάκρυνσης τόσο του αζωτούχου φορτίου μέσω της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, όσο και της βιολογικής απομάκρυνσης του φωσφόρου.

Εξαιτίας της έντονης αυξομείωσης που παρουσίαζε το pH μεταξύ του αερόβιου και του ανοξικού κύκλου και σε συνέχεια μιας σειράς batch πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα πως η απομάκρυνση του φωσφόρου που παρατηρούνταν δεν συνέβαινε βιολογικά αλλά οφειλόταν σε χημική κατακρήμνιση. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε η τροποποίηση του συστήματος και η έναρξη της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας.

Κατά την 2<sup>η</sup> φάση, η λειτουργία του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν σε τρεις διαδοχικούς κύκλους κατά την διάρκεια του 24ώρου. Ο κάθε ένας από τους τρεις κύκλους περιελάμβανε την τροφοδοσία, την αναερόβια φάση, την αερόβια φάση και την ανοξική φάση. Μετά την ολοκλήρωση των τριών κύκλων ακολουθούσε η καθίζηση και η απομάκρυνση των επεξεργασμένων λυμάτων.

Σκοπός της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας ήταν η σταθεροποίηση του pH με σκοπό την υποβοήθηση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου και βελτίωση της νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης.

Στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα αποτελέσματα της εργαστηριακής προσομοίωσης του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων για κάθε μία από

τις δύο φάσεις λειτουργίας που προαναφέρθηκαν, θα πραγματοποιηθεί μια συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων που εξετάστηκαν και τέλος θα γίνει αναφορά στα αποτελέσματα της κάθε φάσης.

#### 4.2 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος SBR

Η πρώτη φάση λειτουργίας της πειραματικής προσομοίωσης του συστήματος SBR διήρκησε από τις 27/09/2016 έως τις 15/1/2017. Σκοπός της πρώτης φάσης ήταν η επίτευξη μιας σταθερής και αποτελεσματικής νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης κατά τον αερόβιο και ανοξικό κύκλο αντίστοιχα, καθώς και η πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου. Η σταθεροποίηση του συστήματος με την επίτευξη της νιτρωδοποίησης, πραγματοποιήθηκε στις 12/10/2016, ημερομηνία η οποία αποτελεί την έναρξη των μετρήσεων που περιγράφονται στην συνέχεια και θα αναφέρονται ως 1<sup>η</sup> φάση.

Στο χρονικό διάστημα αυτό, ο αντιδραστήρας SBR λειτουργούσε με έναν ημερήσιο κύκλο ο οποίος περιλάμβανε 2 ώρες αναερόβιες συνθήκες, 12 ώρες αερόβιες συνθήκες και 9 ώρες ανοξικές συνθήκες. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της πρώτης φάσης λειτουργίας.

Πίνακας 4-1: Σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων του αντιδραστήρα SBR κατά την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας

Παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
Ωφέλιμος όγκος - V (L)	4,4	4,4
HRT (d)	2,2	2,2
Q (L d <sup>-1</sup> )	2	2
SRT (d)	12	12
Θερμοκρασία - T <sub>fill</sub> (°C)	24	24
DO (mg L <sup>-1</sup> )	0,13 – 6,03	1,96 ± 2,4
pH <sub>out</sub>	6,17 - 9,98	8,7 ± 0,9
pH <sub>in</sub>	7,81 - 9,09	8,3 ± 0,3
pH <sub>fill</sub>	7,8 - 9,25	8,5 ± 0,3
COND <sub>out</sub> (mS cm <sup>-1</sup> )	2,93 - 5,38	3,9 ± 0,7
COND <sub>in</sub> (mS cm <sup>-1</sup> )	4,89 - 10,5	6,6 ± 1,4
ORP <sub>out</sub> (mV)	-400 - 97	-64,7 ± 116,4
ORP <sub>fill</sub> (mV)	-346 - 65	-107,8 ± 96,7
MLSS (mg L <sup>-1</sup> )	2900 - 4480	3816 ± 393
MLVSS (mg L <sup>-1</sup> )	2260 - 3500	3041 ± 274
TSS (mg L <sup>-1</sup> )	100 - 470	200 ± 111
VSS (mg L <sup>-1</sup> )	100 - 420	190 ± 97
tOLR (KgCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	0,74 - 1,46	1,16 ± 0,21

<b>sOLR (KgCOD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>)</b>	0,48 - 1,3	0,90 ± 0,19
<b>NLR (KgN m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>)</b>	0,25	0,25
<b>NLR<sub>removed</sub> (KgN m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>)</b>	0,08 - 0,25	0,2 ± 0,05
<b>AUR<sub>d</sub> (mgN/gVSS hr)</b>	5,19 - 17,07	13 ± 2,75
<b>NUR<sub>d</sub> (mgN/gVSS hr)</b>	5,47 - 22,7	15,51 ± 4,54
<b>NH<sub>4</sub>-N<sub>in</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	520 - 577	558 ± 16,2
<b>NH<sub>4</sub>-N<sub>out</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	2 - 373	107,4 ± 99,4
<b>NO<sub>2</sub>-N (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,04 - 202	39 ± 57
<b>NH<sub>4</sub>-N<sub>removed</sub> %</b>	36,8 - 99,7	81,84 ± 16,7
<b>tCOD<sub>in</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1632 - 3684	2605 ± 548
<b>tCOD<sub>out</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	304 - 1260	761 ± 276
<b>sCOD<sub>in</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1050 - 3062	2038 ± 501
<b>sCOD<sub>out</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	168 - 674	402 ± 161
<b>TP<sub>in</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	21,9 – 74,8	51,8 ± 16
<b>TP<sub>out</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	10 – 58,7	27,1 ± 14,4
<b>PO<sub>4</sub>-P<sub>in</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	17,1 – 61,7	45 ± 17,2
<b>PO<sub>4</sub>-P<sub>out</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	7,9 - 33	17,3 ± 6,5
<b>TP<sub>removed</sub> %</b>	19,35 - 81,97	54,15 ± 19
<b>PO<sub>4</sub>-P<sub>removed</sub> %</b>	35,5 - 80,28	62,1 ± 11,8

Κατά την 1<sup>η</sup> φάση ο ωφέλιμος όγκος του αντιδραστήρα SBR που χρησιμοποιήθηκε ήταν 4,4 L και η ημερήσια παροχή των αραιωμένων στραγγιδίων που εισέρχονταν στο σύστημα καθημερινά ανερχόταν σε 2 L d<sup>-1</sup>. Η αραιώση των στραγγιδίων αφυδάτωσης πραγματοποιούνταν με την προσθήκη νερού βρύσης καθώς και στραγγιδίων πρωτοβάθμιας βαρυντικής πάχυνσης κατά την έναρξη της ανοξικής φάσης. Ο χρόνος παραμονής των στερεών (Θ<sub>c</sub>) ορίστηκε 12 ημέρες και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ίσος με 2,2 ημέρες.

Στο ανάμεικτο υγρό του αντιδραστήρα η θερμοκρασία κυμάνθηκε σε τιμές 19 - 26 °C, το pH έφτασε σε αρκετά υψηλές τιμές και συγκεκριμένα κυμάνθηκε μεταξύ του 6,5 - 9,5 και η αγωγιμότητα κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 2,9 - 5,4 mS cm<sup>-1</sup>. Τα ολικά αιωρούμενα και πτητικά στερεά παρουσίασαν διακυμάνσεις, με τις μέσες συγκεντρώσεις των MLSS και MLVSS να είναι 3816 και 3041 mg L<sup>-1</sup>.

Τα στραγγίδια αφυδάτωσης από την εγκατάσταση επεξεργασία της Ψυττάλειας που χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία του SBR παρουσίασαν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους κατά την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα. Το pH των στραγγιδίων κυμάνθηκε μεταξύ 8,2 - 8,8 και τα TSS εμφάνισαν τιμές από 148 mg L<sup>-1</sup> μέχρι 1520 mg L<sup>-1</sup>. Το ολικό και διαλυτό COD των στραγγιδίων (αφυδάτωσης και πάχυνσης) με τα οποία τροφοδοτούνταν καθημερινά το σύστημα, κυμάνθηκε σε μέσες συγκεντρώσεις 2605 mg L<sup>-1</sup> και 2038 mg L<sup>-1</sup> αντίστοιχα, ενώ η οργανική φόρτιση (OLR) βρισκόταν μεταξύ των τιμών 0,48 – 1,3 KgCOD/m<sup>3</sup> d.



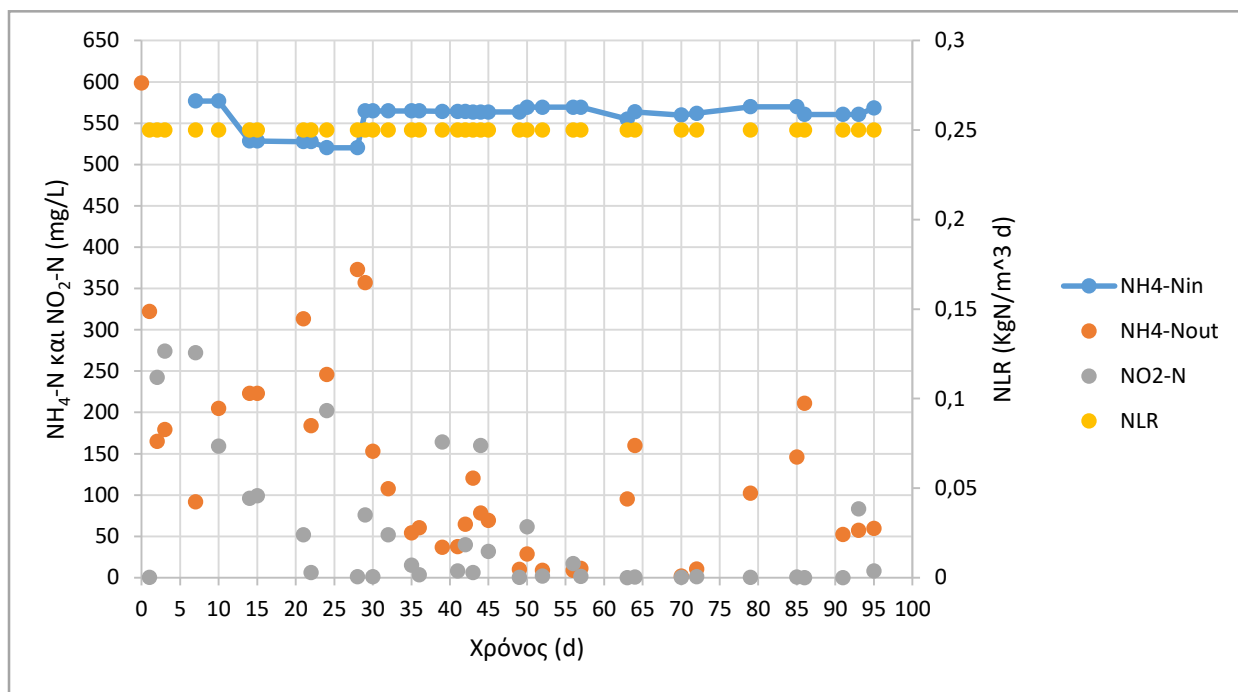
Το αμμωνιακό άζωτο των εισερχόμενων στο σύστημα στραγγιδίων κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 473 – 577 mg L<sup>-1</sup> ενώ η φόρτιση του αζώτου (NLR) παρέμεινε σταθερή στα 0,25 KgN/m<sup>3</sup> d. Ο ολικός και διαλυτός φωσφόρος των εισερχόμενων στραγγιδίων κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 21,9 – 74,8 mg L<sup>-1</sup> και 17,1 – 61,7 mg L<sup>-1</sup> αντίστοιχα.

Καθημερινά μετά το τέλος του ημερήσιου κύκλου λειτουργίας του SBR, πραγματοποιούταν η καθίζηση και η απομάκρυνση του επεξεργασμένου υπερκείμενου υγρού του αντιδραστήρα, στο οποίο πραγματοποιούνταν οι αναλύσεις. Τα επεξεργασμένα λύματα εξετάζονταν ως προς το άζωτο, με τις μετρήσεις να πραγματοποιούνται για τις μορφές του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου. Συγκεκριμένα το αμμωνιακό άζωτο στην έξοδο κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 2 – 373 mg L<sup>-1</sup> και το νιτρώδες μεταξύ 0,04 – 202 mg L<sup>-1</sup>. Η μέση τιμή απομάκρυνσης του εισερχόμενου αμμωνιακού αζώτου έφτασε το 81,84%.

Οι ημερήσιοι ρυθμοί νιτρωδοποίησης (AUR) που υπολογίστηκαν, κυμάνθηκαν από 5,19 έως 17,07 mgN/gVSS hr με μέση τιμή τα 13 mgN/gVSS hr ενώ οι ρυθμοί απονιτρωδοποίησης υπολογίστηκαν σε 5,47 – 22,7 mgN/gVSS hr με μέσο ρυθμό τα 15,51 mgN/gVSS hr.

Από την 20<sup>η</sup> ημέρα από την έναρξη της λειτουργίας του SBR και μετά η φόρτιση του αζώτου ορίστηκε και παρέμεινε σταθερή στην τιμή 0,25 KgN/m<sup>3</sup> d. Η τροφοδότηση του αντιδραστήρα επιλέχθηκε να γίνει με στραγγίδια αφυδάτωσης αραιωμένα με νερό και με επιπρόσθετη αραίωση αυτών, με στραγγίδια πάχυνσης.

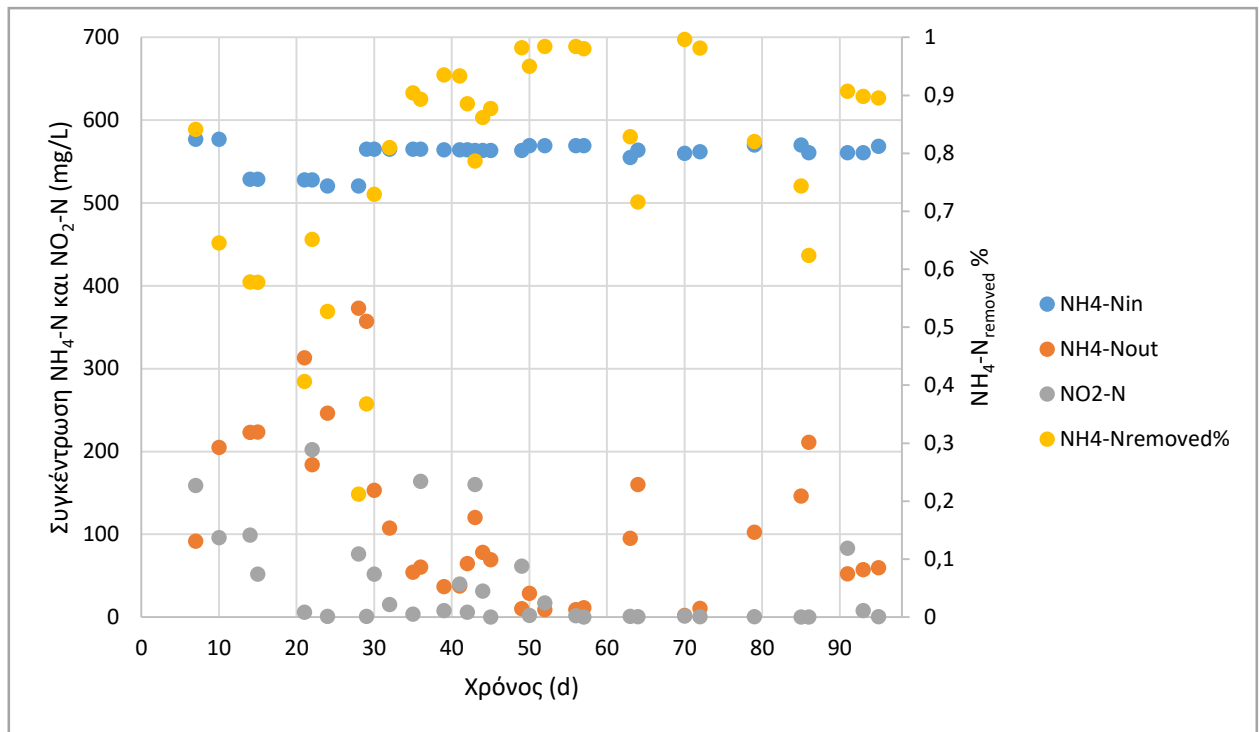
Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η συσχέτιση της διακύμανσης της συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών αζώτου, με την φόρτιση του αζώτου της 1<sup>ης</sup> φάσης. Συγκεκριμένα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του NH<sub>4</sub>-N στα στραγγίδια που προστίθεντο κατά την τροφοδοσία και οι συγκεντρώσεις των NH<sub>4</sub>-N και NO<sub>2</sub>-N των επεξεργασμένων λυμάτων στην εκροή του αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.1: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με την φόρτιση αζώτου

Από τις 12/10/2016 και μετά, έχοντας το σύστημα σταθεροποιηθεί και πραγματοποιώντας τις μετρήσεις του αμμωνιακού αζώτου και των νιτρωδών στην έξοδο του αντιδραστήρα, παρατηρούμε στο Σχήμα 4.1 πως η συγκέντρωση του  $\text{NH}_4\text{-N}$  μειώνεται αρκετά καθώς πραγματοποιείται η οξείδωση του σε  $\text{NO}_2\text{-N}$ .

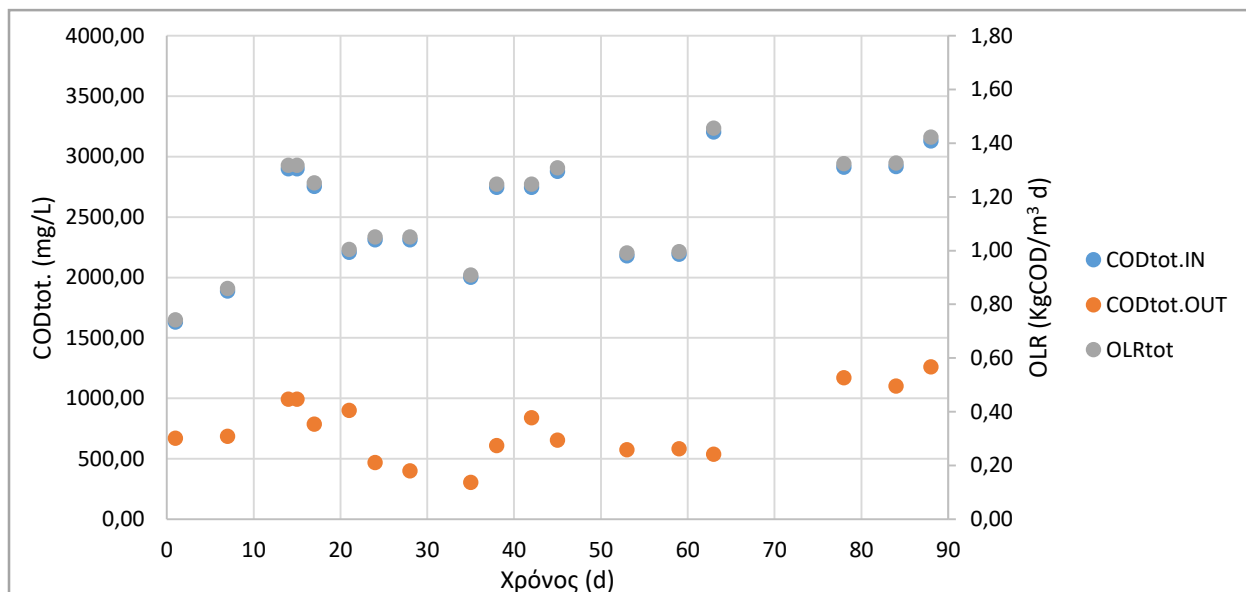
Στην συνέχεια, στο μεγαλύτερο μέρος της 1<sup>ης</sup> φάσης παρατηρήθηκε η συνεχής μείωση τόσο της συγκέντρωσης του  $\text{NH}_4\text{-N}$  όσο και του  $\text{NO}_2\text{-N}$  στην έξοδο του αντιδραστήρα, φτάνοντας σε συγκεντρώσεις εξαιρετικά χαμηλές, με ποσοστά απομάκρυνση του εισερχόμενου αζωτούχου φορτίου μεγαλύτερα του 90%, όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει μια πολύ καλή δράση τόσο των AOB βακτηρίων για την πραγματοποίηση της νιτρωδοποίησης, όσο και των ετερότροφων μικροοργανισμών που πραγματοποιούσαν την απονιτρωδοποίηση των παραγόμενων νιτρωδών.



Σχήμα 4.2: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου στη είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με το ποσοστό απομάκρυνσης του αζωτούχου φορτίου

Τέλος κατά τις δύο τελευταίες εβδομάδες της 1<sup>ης</sup> φάσης όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1 οι συγκεντρώσεις του NH<sub>4</sub>-N παρουσιάζουν κάποιες αυξομειώσεις, γεγονός που οφείλεται σε τεχνικά προβλήματα που παρουσιάστηκαν, ύστερα από δυσμενείς καιρικές συνθήκες και αδυναμία καθημερινής τροφοδοσίας του συστήματος, που επηρέασαν την λειτουργία του και συγκεκριμένα την νιτρωδοποίηση.

Στον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν συχνές μετρήσεις του εισερχόμενου και εξερχόμενου οργανικού φορτίου. Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η συσχέτιση της διακύμανσης της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του SBR με την εκάστοτε οργανική φόρτιση.



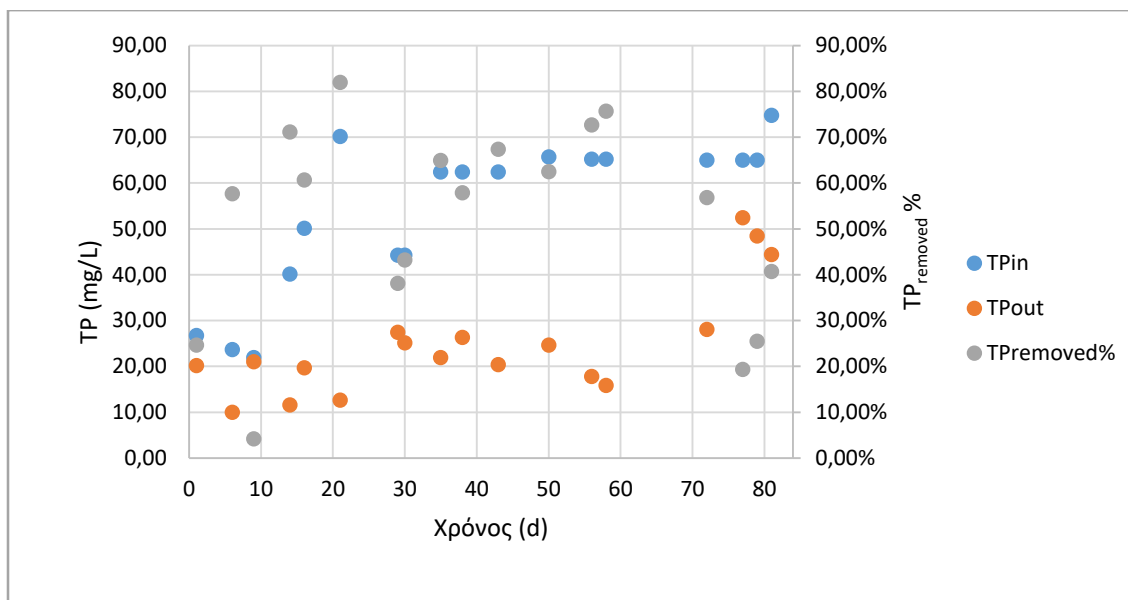
Σχήμα 4.3: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με την εκάστοτε οργανική φόρτιση

Από την 20<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας του συστήματος και μετά, η τροφοδοσία πραγματοποιούνταν με στραγγίδια αφυδάτωσης αραιωμένα με στραγγίδια πάχυνσης και με προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις με τις οποίες τροφοδοτούταν ο αντιδραστήρας μεταβλήθηκαν κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης και οι ποσότητες που προσθέτονταν έχουν περιγραφθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Στο Σχήμα 4.3 παρατηρείται μεταβολή τόσο της οργανικής φόρτισης όσο και της συγκέντρωσης του COD στην είσοδο, η οποία οφείλεται στις μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις άνθρακα που εισέρχονταν στο σύστημα κατά την τροφοδοσία αλλά και στις διαφοροποιήσεις των ποιοτικών χαρακτηριστικών των στραγγιδίων.

Η απομάκρυνση του ολικού COD κατά την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα με την συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα στην έξοδο να είναι περίπου  $800 \text{ mg L}^{-1}$ . Το γεγονός αυτό οφείλεται στην χαμηλή βιοδιασπασιμότητα του οργανικού φορτίου των στραγγιδίων αφυδάτωσης, εξαιτίας της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος που έχει προηγηθεί.

Κατά τη διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης, στον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον έλεγχο της απομάκρυνσης του εισερχόμενου φωσφόρου. Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η διακύμανση του ολικού φωσφόρου στην είσοδο του αντιδραστήρα κατά την τροφοδοσία αλλά και στην έξοδο στα επεξεργασμένα λύματα, σε συσχέτιση με την απομάκρυνση του.



Σχήμα 4.4: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού φωσφόρου

Στο Σχήμα 4.4 παρατηρείται πως στον πρώτο μήνα η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου που εισέρχεται στο σύστημα παρουσιάζει διακυμάνσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεταβολή των χαρακτηριστικών των εισερχόμενων στραγγιδίων. Από εκεί και μετά η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου, παρουσιάζει μία σταθεροποίηση, καθώς όπως έχει προαναφερθεί πραγματοποιείται προσθήκη διαλύματος φωσφόρου κατά την τροφοδοσία, ώστε η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου κατά την έναρξη του ημερήσιου κύκλου να είναι περίπου  $60 \text{ mg L}^{-1}$ . Συνεπώς οι μεταβολές του ολικού φωσφόρου που οφείλονταν στις διαφοροποιήσεις των ποιητικών χαρακτηριστικών των εισερχόμενων λυμάτων εξομαλύνθηκαν αρκετά.

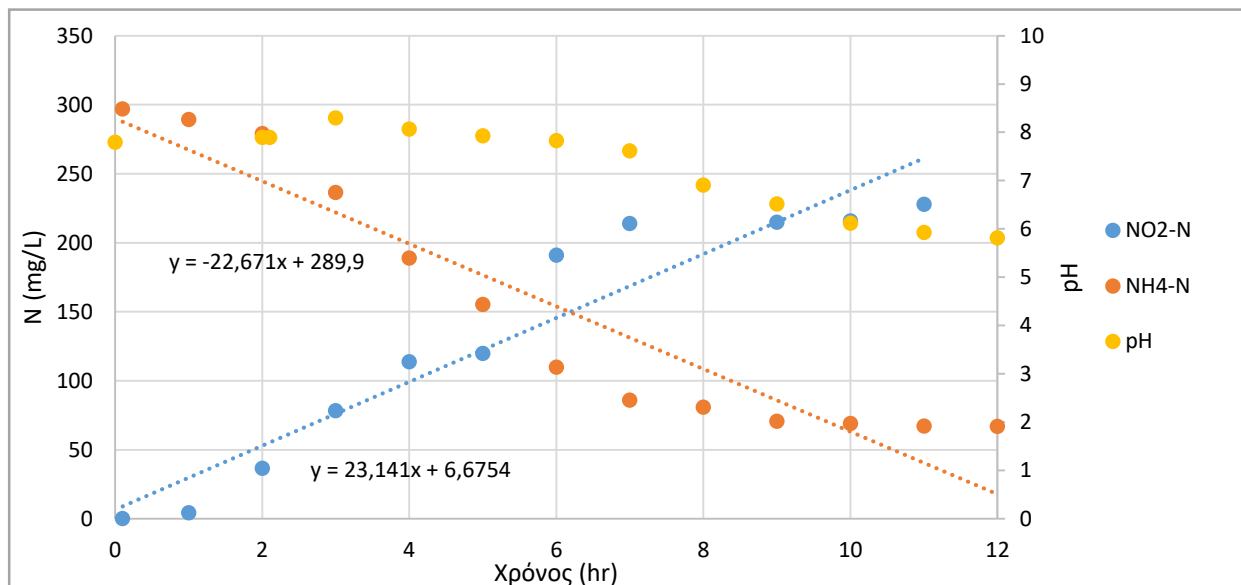
Επίσης στο Σχήμα 4.4 παρατηρείται πως η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου στην έξοδο του αντιδραστήρα παρουσιάζει διακυμάνσεις. Αυτές, οφείλονται στις έντονες εναλλαγές που παρουσίαζε καθημερινά το pH του αντιδραστήρα, κατά την εναλλαγή των φάσεων του ημερήσιου κύκλου. Τέλος, το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού φωσφόρου κυμάνθηκε σε ένα εύρος τιμών 19 - 82%, με έναν μέσο όρο απομάκρυνσης περίπου 55%.

Με την πραγματοποίηση μίας σειράς batch πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκειά της 1<sup>ης</sup> φάσης και θα παρουσιαστούν στην συνέχεια του κεφαλαίου, διαπιστώθηκε ότι η απομάκρυνση του φωσφόρου που παρατηρήθηκε, δεν ήταν βιολογική αλλά οφειλόταν σε χημική κατακρήμνιση.

### Πειράματα batch για τον προσδιορισμό της ταχύτητας νιτροδοποίησης (AUR)

Κατά τη 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων batch στον αντιδραστήρα SBR με σκοπό τον προσδιορισμό της ταχύτητας νιτροδοποίησης κατά τον αερόβιο κύκλο λειτουργίας.

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του αερόβιου κύκλου λειτουργίας του συστήματος.

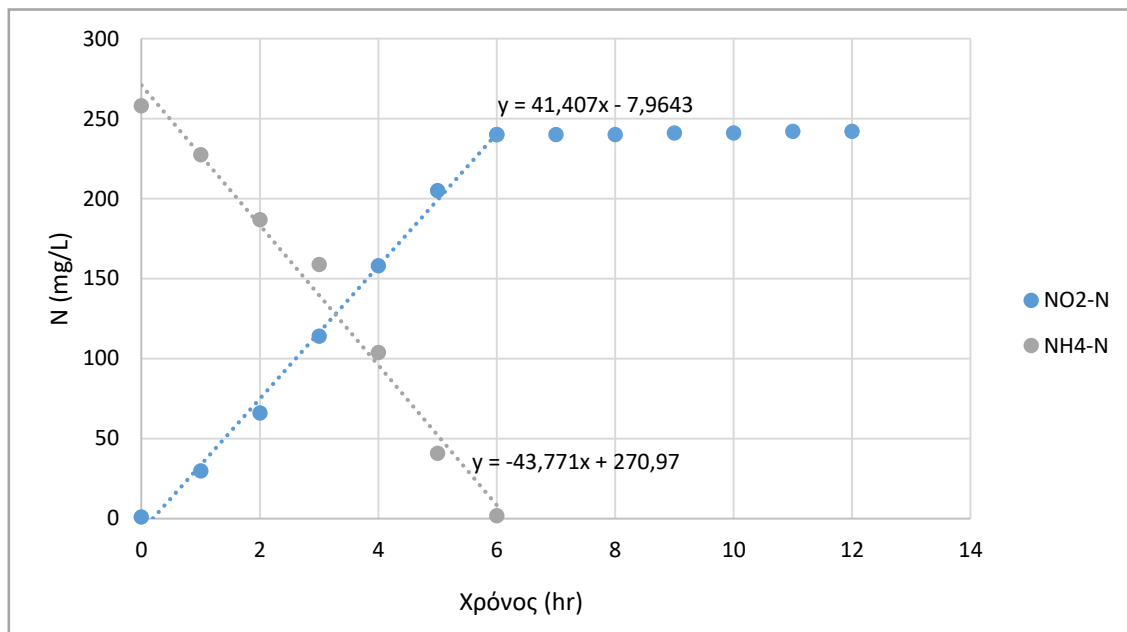


Σχήμα 4.5: Χρονική διακύμανση της συσχέτισης της ταχύτητας νιτροδοποίησης με το pH σε πειράματα batch κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR

Το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδη με τους ρυθμούς κατανάλωσης του πρώτου και παραγωγής του δεύτερου να είναι παρόμοιοι. Από την κλίση των 2 ευθειών και τη συγκέντρωση των πτητικών στερεών του ανάμεικτου υγρού προσδιορίστηκε η ταχύτητα νιτροδοποίησης η οποία υπολογίστηκε σε 7,51 mgNH<sub>4</sub>-N/gVSS hr. Αντίστοιχα η ταχύτητα παραγωγής νιτρώδων υπολογίστηκε ίση με 7,66 mgNO<sub>2</sub>-N/gVSS hr.

Στην συνέχεια της 1<sup>ης</sup> φάσης πραγματοποιήθηκε ακόμα ένα πείραμα batch στο οποίο προσδιορίστηκε ο ρυθμός νιτροδοποίησης, αλλά το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε διατηρώντας το pH σταθερό και ίσο με 7,8 για λόγους που θα διευκρινιστούν στην συνέχεια του κεφαλαίου.

Το Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του αερόβιου κύκλου λειτουργίας του συστήματος, με διατηρούμενο το pH=7,8.



Σχήμα 4.6: Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτροδοποίησης σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR

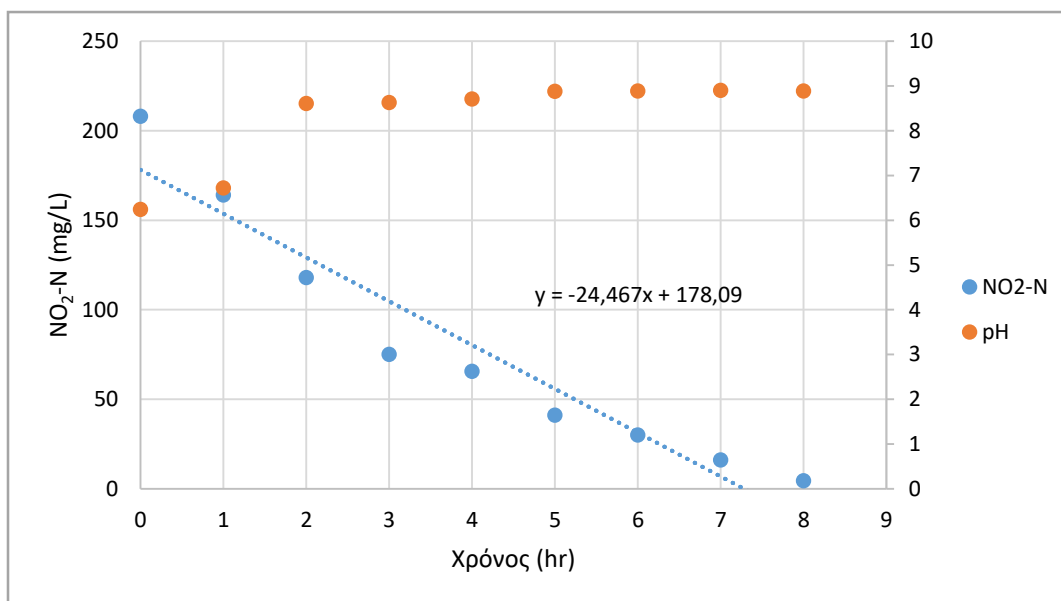
Και σε αυτό το πείραμα το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδη με τους ρυθμούς κατανάλωσης του πρώτου και παραγωγής του δεύτερου να είναι παρόμοιοι. Από την κλίση των 2 ευθειών και τη συγκέντρωση των πτητικών στερεών του ανάμεικτου υγρού προσδιορίστηκε η ταχύτητα νιτροδοποίησης η οποία υπολογίστηκε σε 14 mgNH<sub>4</sub>-N/gVSS hr. Αντίστοιχα η ταχύτητα παραγωγής νιτρωδών υπολογίστηκε ίση με 13,3 mgNO<sub>2</sub>-N/gVSS hr.

Διατηρώντας το pH σταθερό είναι φανερό πως οι ρυθμοί νιτροδοποίησης και παραγωγής νιτρωδών διπλασιάστηκαν σε σχέση με το 1<sup>ο</sup> batch όπου υπήρχε μια μεγάλη διακύμανση του pH. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με τους Villaverde et al., (1997), καθώς τόσο το ιδανικό pH δράσης των AOB βακτηρίων είναι μεταξύ 7,9 – 8,2, όσο και με το γεγονός ότι με την πτώση που υπέστη το pH στο 1<sup>ο</sup> πείραμα προκλήθηκε η απογύμνωση του CO<sub>2</sub>, δηλαδή της πηγής άνθρακα των αυτοτροφικών βακτηρίων.

### Πειράματα batch για τον προσδιορισμό της ταχύτητας απονιτροδωποίησης (NUR)

Κατά τη 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων πραγματοποιήθηκαν και πειράματα batch στον αντιδραστήρα SBR με σκοπό τον προσδιορισμό της ταχύτητας απονιτροδωποίησης κατά τον ανοξικό κύκλο λειτουργίας.

Το Σχήμα 4.7 παρουσιάζει τη διακύμανση των συγκεντρώσεων του νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του ανοξικού κύκλου λειτουργίας σε συσχέτιση με το pH.

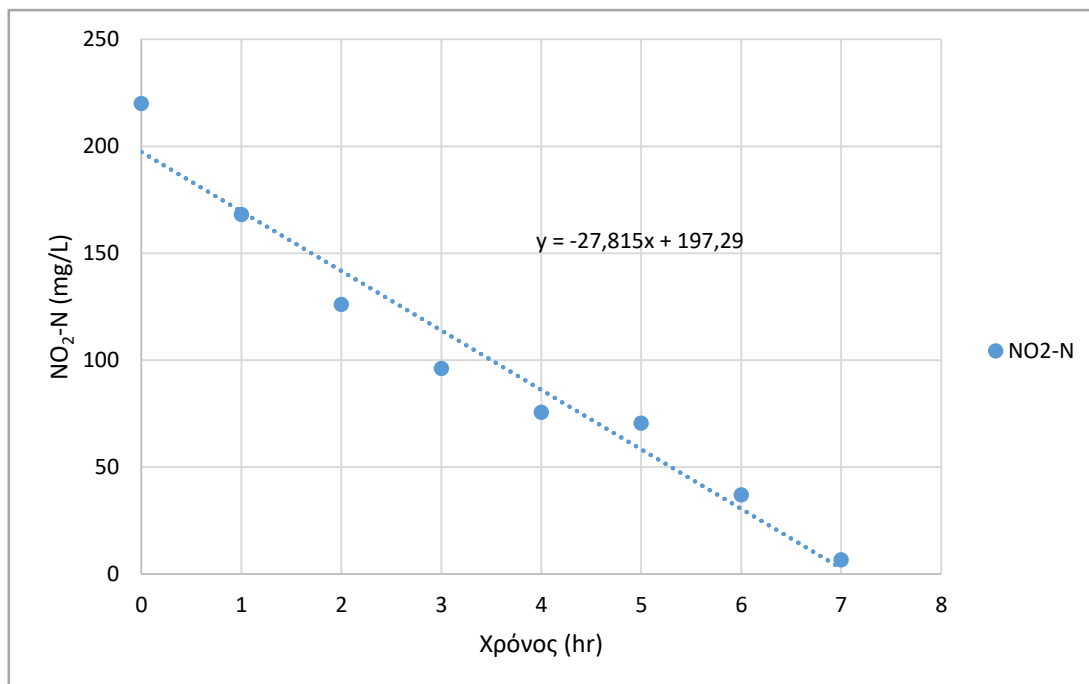


Σχήμα 4.7: Χρονική διακύμανση της συσχέτισης της ταχύτητας απονιτροδωποίησης σε πείραμα batch κατά τη διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης

Το νιτρώδες άζωτο ανάγεται σε μοριακό άζωτο με τους ρυθμούς κατανάλωσης του και τη συγκέντρωση των πτητικών στερεών του ανάμεικτου υγρού να οδηγούν στον προσδιορισμό της ταχύτητας απονιτροδωποίησης η οποία υπολογίστηκε σε 8,56 mgNO<sub>2</sub>-N/gVSS hr.

Στο πείραμα batch της 1<sup>ης</sup> φάσης που πραγματοποιήθηκε διατηρώντας το pH σταθερό και ίσο με 7,8 προσδιορίστηκε ο ρυθμός απονιτροδωποίησης. Το Σχήμα 4.8 παρουσιάζει τη διακύμανση των συγκεντρώσεων του νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του ανοξικού κύκλου λειτουργίας του συστήματος, με διατηρούμενο το pH=7,8.





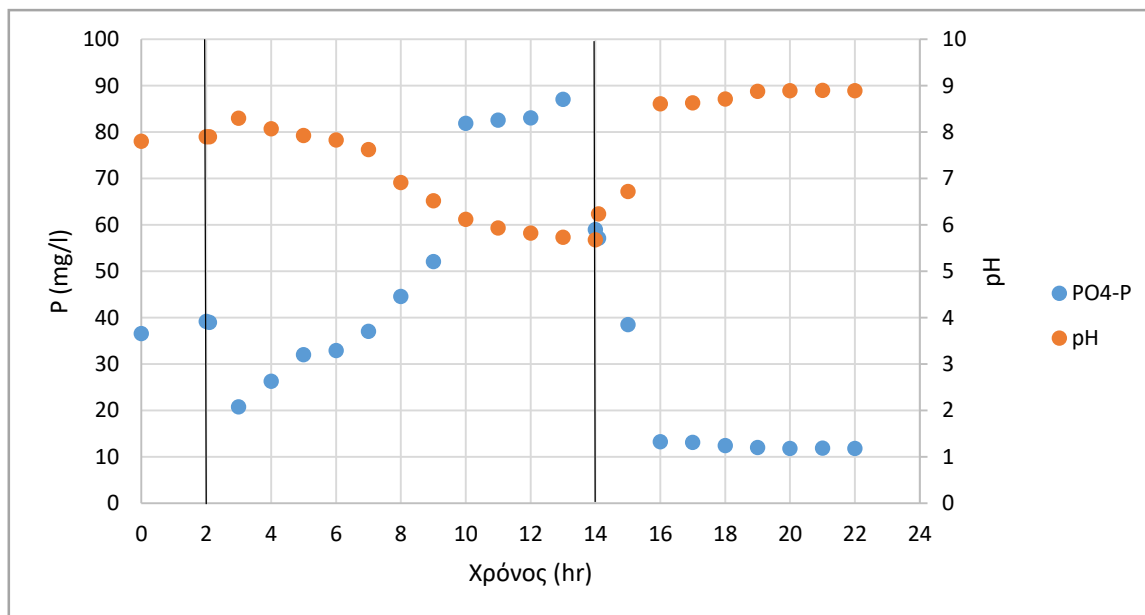
Σχήμα 4.8: Προσδιορισμός της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του

Το νιτρώδες άζωτο ανάγεται σε μοριακό άζωτο με τους ρυθμούς κατανάλωσης του και τη συγκέντρωση των πτητικών στερεών του ανάμεικτου υγρού να οδηγούν στον προσδιορισμό της ταχύτητας απονιτρωδοποίησης η οποία υπολογίστηκε σε 9,9 mgNO<sub>2</sub>-N/gVSS hr.

#### **Πειράματα batch για τον προσδιορισμό της ταχύτητας απομάκρυνσης του φωσφόρου**

Κατά την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων στα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, εξετάστηκε η δυνατότητα του συστήματος να απομακρύνει βιολογικά το φώσφορο των στραγγιδίων.

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου κατά την διάρκεια του ημερήσιου κύκλου λειτουργίας του συστήματος, με την εναλλαγή των τριών φάσεων λειτουργίας, αναερόβιας, αερόβιας και ανοξικής, σε συσχέτιση με την διακύμανση του pH του αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.9: Χρονική διακύμανση της συσχέτισης των συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου με το pH σε πείραμα batch κατά τη 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του SBR

Ο διαλυτός φώσφορος κατά την διάρκεια των 2 ωρών της αναερόβιας φάσης δεν υπέστη καμία ουσιαστική μεταβολή, ενώ κατά τον αερόβιο κύκλο παρατηρείται μια διαλυτοποίηση του φωσφόρου στο ανάμεικτο υγρό, καθώς το pH είναι έντονα μειούμενο από 8 στο 5,6. Αντίστοιχα κατά τον ανοξικό κύκλο παρατηρείτε μια μεγάλη πτώση και σταθεροποίηση στην συγκέντρωση του φωσφόρου όταν το pH πραγματοποιεί μια ξαφνικά έντονη διακύμανση από 6,7 στο 8.

Η εικόνα αυτή δεν μπορεί να υποστηρίξει την πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, όπου θα έπρεπε να παρατηρείται έκλυση φωσφόρου κατά τον αναερόβιο κύκλο και δέσμευση κατά τον αερόβιο κύκλο. Ειδικότερα η εικόνα αυτή παραπέμπει στην διερεύνηση ύπαρξης φωσφορικών σύμπλοκων, όπως ασβεστίου και μαγνησίου, των οποίων η διαλυτοποίηση και η χημική τους κατακρήμνιση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις μεταβολές του pH.

Από την εικόνα του Σχήματος 4.9 και εξαιτίας των υψηλών τιμών του pH, ξεκίνησε η διενέργεια δύο batch πειραμάτων με σκοπό την εξακρίβωση χημικής κατακρήμνισης εντός του αντιδραστήρα.

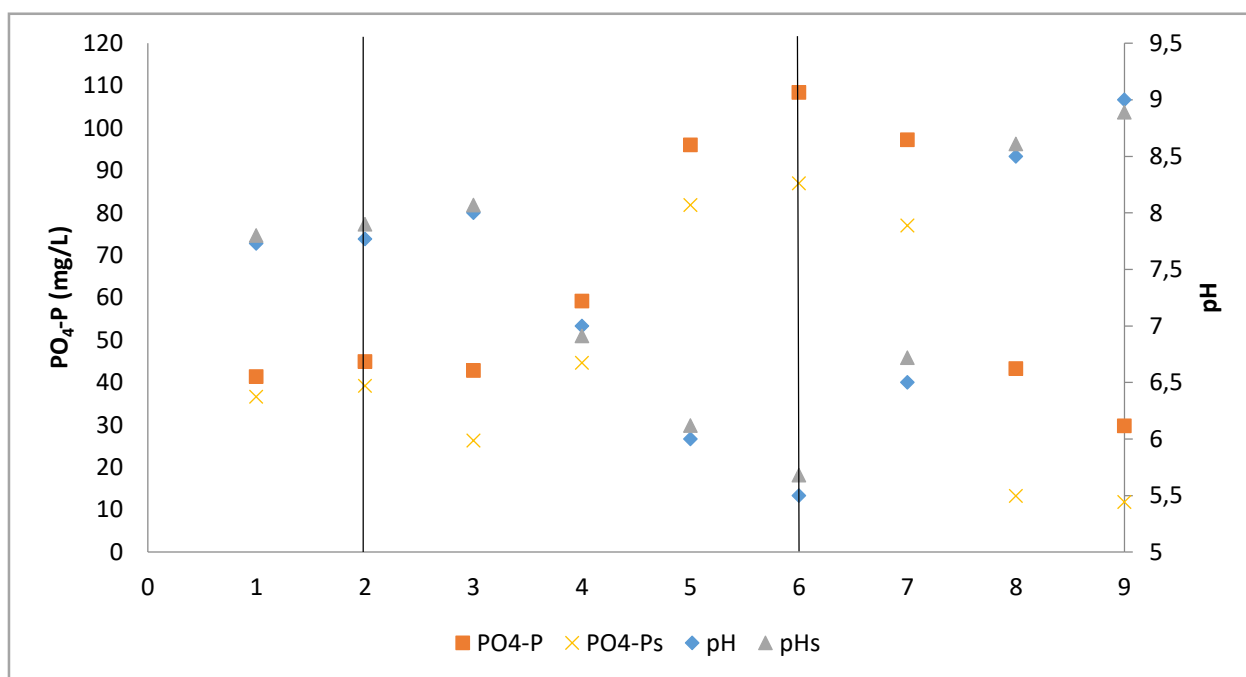
Τα batch πειράματα που ακολούθησαν προσομοιώθηκαν εκτός του αντιδραστήρα. Ειδικότερα σε γυάλινο περιέκτη πάρθηκαν 500 ml από την βιομάζα του αντιδραστήρα SBR, η οποία κατέστη ανενεργή ώστε να μην πραγματοποιείται η διαδικασία της σύνθεσης των μικροοργανισμών και επηρεάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Το 1<sup>ο</sup> πείραμα batch ανενεργής βιομάζας που πραγματοποιήθηκε, διήρκησε 9 hr, με τις φάσεις λειτουργίας να διαμορφώνονται ως εξής: 2 hr αναερόβιες, 4 hr αερόβιες και 3 hr

ανοξικές συνθήκες. Οι ποσότητες της τροφοδοσίας των στραγγιδίων (αφυδάτωσης και πάχυνσης) διαμορφώθηκαν ανάλογα με την καθημερινή τροφοδοσία του αντιδραστήρα.

Σε αυτό το batch πείραμα μετρήθηκαν οι διακυμάνσεις του  $PO_4\text{-P}$ , του  $NH_4\text{-N}$ , του pH, αλλά μετρήθηκε και το Mg και το Ca με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ. Οι μετρήσεις του Mg και του Ca πραγματοποιήθηκαν για την διαπίστωση ύπαρξης κρυστάλλων φωσφόρου, όπως πχ ο στρουβίτης ( $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ ) ή ο υδροξυλοαπατίτης ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ), μορφές με τις οποίες μπορεί να κατακρημνιστεί ο φωσφόρος.

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του batch πειράματος της ανενεργής βιομάζας σε σχέση με το pH και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που είχαν προκύψει στο ημερήσιο πείραμα batch που είχε πραγματοποιηθεί στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.10: Σύγκριση της συσχέτισης της χρονικής διακύμανσης του διαλυτού φωσφόρου και του pH μεταξύ των πειραμάτων batch της ανενεργή βιομάζας και του SBR

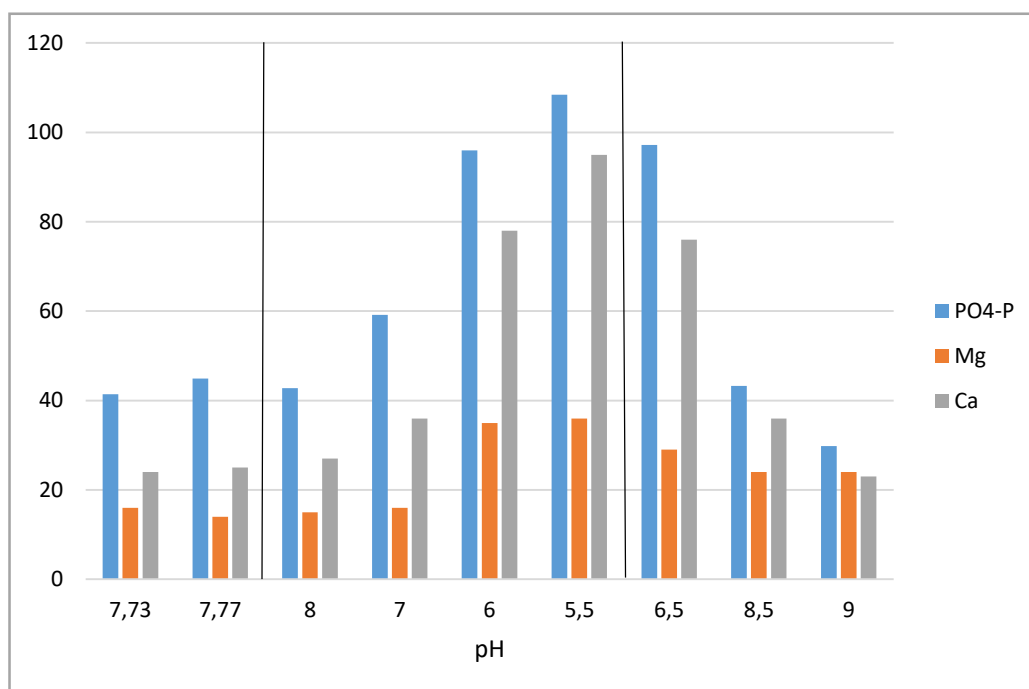
Από την σύγκριση των δύο πειραμάτων προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα ανά φάση σε σχέση με την διαλυτοποίηση και την δέσμευση του φωσφόρου.

Πίνακας 4-2: Διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού φωσφόρου στα πειράματα batch ανενεργής βιομάζας και SBR

ΦΑΣΕΙΣ	SBR	Βιομάζα
Αναερόβια φάση	Διαλυτοποίηση P (mg/L)	
	2,6	3,53
Αερόβια φάση	Διαλυτοποίηση P (mg/L)	
	60,7	65,6
Ανοξική φάση	Δέσμευση P (mg/L)	
	65	67,4

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, διαπιστώνεται συνεπώς ότι η καταγραφόμενη από την λειτουργία του συστήματος απομάκρυνση φωσφόρου οφείλεται αποκλειστικά σε χημικές και όχι βιολογικές διεργασίες οι οποίες έχουν μεγάλη εξάρτηση από το pH του αντιδραστήρα.

Η διακύμανση των συγκεντρώσεων του μαγνησίου και του ασβεστίου σε σχέση με τον φωσφόρο του πειράματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.11.

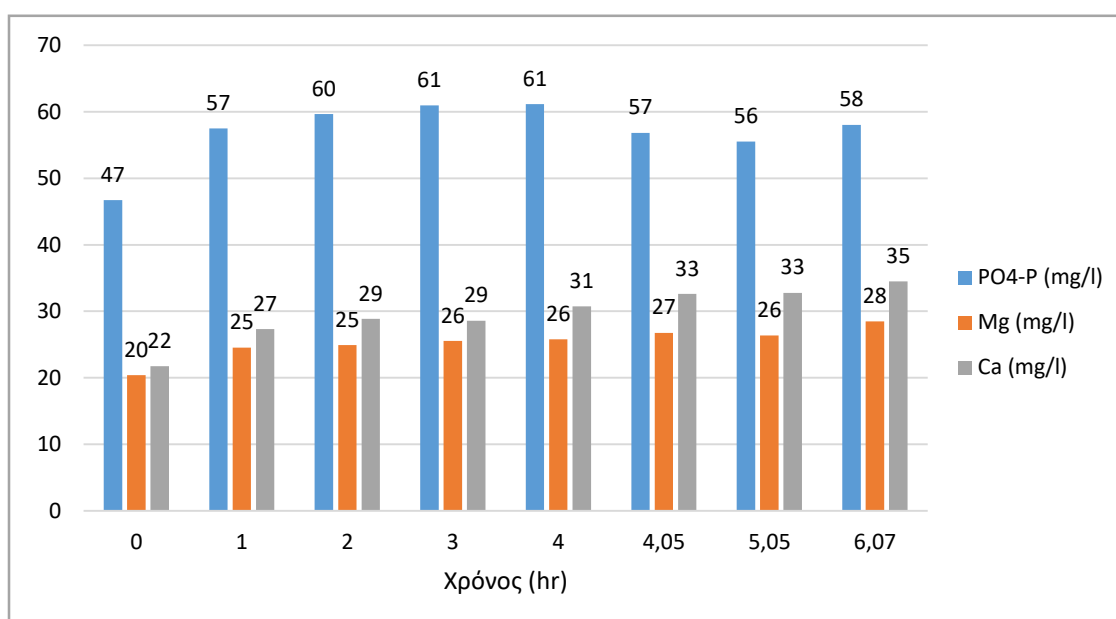


Σχήμα 4.11: Διακύμανση των συγκεντρώσεων φωσφόρου, μαγνησίου και ασβεστίου σε πείραμα batch ανενεργής βιομάζας κατά τη 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του SBR

Από το Σχήμα 4.11 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του ασβεστίου σε σχέση με το μαγνήσιο είναι αρκετά μεγαλύτερη και ακολουθεί εντονότερη διακύμανση όπως και ο φώσφορος κατά τις μεταβολές του pH.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ένα 2<sup>ο</sup> πείραμα batch με βιομάζα από τον αντιδραστήρα που κατέστη ανενεργή, αλλά αυτή την φορά το pH του πειράματος παρέμεινε σταθερό και ίσο με 7,2 καθ' όλη την διαδικασία, ώστε να παρατηρηθεί κατά πόσο οι έντονες διακυμάνσεις του pH είναι αυτές που επηρεάζουν την διαλυτοποίηση και την δέσμευση του φωσφόρου. Η τροφοδοσία και η προσομοίωση των χρόνων είναι η ίδια με το 1ο πείραμα ανενεργής βιομάζας.

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του Mg και του Ca σε σχέση με τον αντίστοιχο φώσφορο.



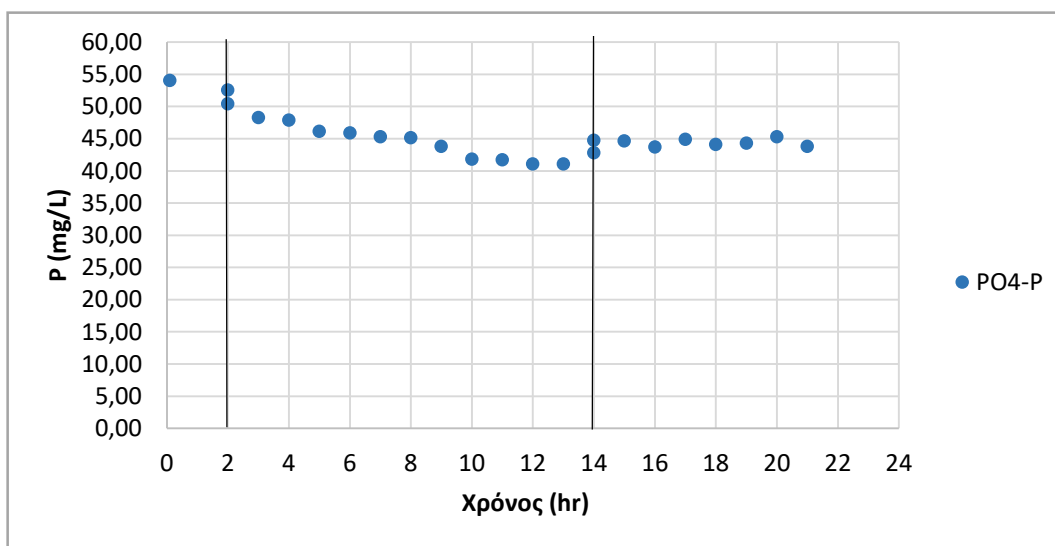
Σχήμα 4.12: Χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων φωσφόρου, μαγνησίου και ασβεστίου σε πείραμα batch ανενεργής βιομάζας σταθερού pH=7,2 κατά τη 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του SBR

Με βάση το Σχήμα 4.12 παρατηρείται πως τόσο η διακύμανση της συγκέντρωσης του φωσφόρου, όσο και του ασβεστίου είναι πολύ μικρή σε σχέση με το 1<sup>ο</sup> πείραμα. Οι συγκεντρώσεις του μαγνησίου και του ασβεστίου παρουσιάζουν σαφώς πολύ μικρότερες διαφορές σε σχέση με το 1<sup>ο</sup> πείραμα και πάλι όμως το ασβέστιο να βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Συνεπώς, παρατηρείται πως διατηρώντας το pH σταθερό και ίσο με 7,2 η διαλυτοποίηση του φωσφόρου έλαβε μικρότερη διακύμανση. Λαμβάνοντας υπόψιν πως τα σύμπλοκα φωσφόρου – μαγνησίου και φωσφόρου – ασβεστίου διαλυτοποιούνται για τιμές pH μικρότερες του 8 και 9 αντίστοιχα (Suzuki et al., (2006); Sedlak et al., (1991)), συμπεραίνουμε ότι η διαλυτοποίηση υφίσταται αλλά σε μικρότερο βαθμό.

Τέλος κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης, πραγματοποιήθηκε ακόμα ένα ημερήσιο πείραμα στον αντιδραστήρα SBR, αυτή την φορά με διατηρούμενο το pH=7,8, ώστε να παρατηρηθεί κατά πόσο οι έντονες διακυμάνσεις του pH είναι αυτές που επηρεάζουν την διαλυτοποίηση και την δέσμευση του φωσφόρου.

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου κατά την διάρκεια του ημερήσιου κύκλου λειτουργίας του συστήματος, με την εναλλαγή των τριών φάσεων λειτουργίας, αναερόβια, αερόβια και ανοξική και με την διατήρηση του pH του αντιδραστήρα σταθερό στο 7,8.



Σχήμα 4.13: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυτού φωσφόρου σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR

Από το Σχήμα 4.13 παρατηρείται ότι ο φωσφόρος παρουσιάζει μια συνεχής δέσμευση σε όλη την διάρκεια του πειράματος. Η δέσμευση όμως είναι σχετικά μικρή και πιθανότατα το μεγαλύτερο ποσοστό οφείλεται στην συμμετοχή του φωσφόρου στην σύνθεση μικροοργανισμών.

Συνεπώς είναι φανερό ότι κατά την 1η φάση λειτουργίας του συστήματος οδηγηθήκαμε σε αστοχία ανάπτυξης πολυφωσφορικών βακτηρίων για την πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Επίσης, εκτός από τις διακυμάνσεις του pH που φάνηκε ότι διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο στην αναχαίτηση της δράσης των πολυφωσφορικών βακτηρίων, σύμφωνα με όσα παρατήρησαν οι Shenjing et al., (2014) και Dong et al., (2016), για συγκεντρώσεις διαλυτού COD κατά την ανερόβια φάση μεγαλύτερες από 500 mg/L και 400 mg/L αντίστοιχα, προκαλείται σημαντική μείωση στον ρυθμό αναερόβιας δέσμευσης COD και αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Οι υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού COD, μεγαλύτερες των 400 mg/L, κατά την έναρξη της αναερόβιας φάσης λειτουργίας παρατηρήθηκαν και στην παρούσα εργασία και ίσως αποτέλεσε έναν ακόμα λόγο στην μη πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Τέλος, σύμφωνα με την πειραματική μεταπτυχιακή εργασία του Φραγκισκάτου Γεράσιμου, με τίτλο «Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδών», η οποία πραγματοποιούνταν παράλληλα με την παρούσα εργασία στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας και στόχο είχε την διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στην ανάπτυξη πολυφωσφορικής βιομάζας για την πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνση φωσφόρου, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα για την αναχαίτηση της πρόσληψης διαλυτού φωσφόρου κατά την αερόβια φάση από τα πολυφωσφορικά βακτήρια, σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρωδών και για τιμές pH 8 και 7.

Πίνακας 4-3: Βαθμός αναχαίτισης αερόβιας έκλυσης φωσφόρου για διάφορες συγκεντρώσεις NO<sub>2</sub>-N για τιμές pH ίσες με 8 και 7 (πηγή Φραγκισκάτος «Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδών», (2017)

<b>pH=8</b>	
<b>NO<sub>2</sub>-N (mg/L)</b>	<b>Βαθμός Αναχαίτισης %</b>
10	12
25	31
50	50
150	73
250	86
300	100

pH=7	
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	Βαθμός Αναχαίτισης %
5	40
10	53
25	79
50	100

Με βάση τα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά την 1<sup>η</sup> φάση, προέκυψε ότι στον αερόβιο κύκλο οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών κυμάνθηκαν από 0 mg/L μέχρι και τιμές μεγαλύτερες από 200 mg/L και εύρος pH μεταξύ 5,6 – 8. Συνεπώς από τα αποτελέσματα με τον πίνακα 4-3, είναι φανερό ότι η δράση των πολυφωσφορικών βακτηρίων στον αερόβιο κύκλο έχει υποστεί μεγάλη αναχαίτηση από την παρουσία NO<sub>2</sub>-N.

#### 4.3 2η φάση λειτουργίας του συστήματος SBR

Η δεύτερη φάση λειτουργίας της πειραματικής προσομοίωσης του συστήματος SBR διήρκησε από τις 16/01/2017 έως τις 16/03/2017. Σκοπός της δεύτερης φάσης ήταν η βελτιστοποίηση της νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης κατά την αερόβια και ανοξική φάση αντίστοιχα, καθώς και η προσπάθεια για πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Το pH στην έξοδο του συστήματος εμφάνισε σημαντικές διακυμάνσεις ανάλογα με την περίοδο και τις συνθήκες λειτουργίας. Τις πρώτες 20 περίπου ημέρες μετά την σταθεροποίηση της λειτουργίας του SBR παρατηρούνται οι χαμηλότερες τιμές pH στην έξοδο λόγω της προσπάθειας του συστήματος για σταθεροποίηση της απονιτρωδοποίησης και την ολοένα και μεγαλύτερη ανάκτηση της χαμένης από την νιτρωδοποίηση, αλκαλικότητας. Στην συνέχεια με την προσθήκη τόσο των στραγγιδίων πάχυνσης, όσο και του διαλύματος οξικού οξέος και την επίτευξη υψηλών ταχυτήτων απονιτρωδοποίησης, το pH στην έξοδο αυξήθηκε και κυμάνθηκε σε τιμές κοντά στο 9. Εξαιτίας του υψηλού pH πραγματοποιήθηκε η αλλαγή του συστήματος σε τρεις ημερήσιους κύκλους λειτουργίας. Με την αλλαγή του συστήματος το pH μειώθηκε σχετικά λίγο σε σχέση με την 1η φάση και κυμάνθηκε σε τιμές κοντά στο 8,5.

Στο χρονικό διάστημα αυτό, ο αντιδραστήρας SBR λειτουργούσε σε τρεις όμοιους κύκλους οι οποίοι περιλάμβαναν 1 ώρα αναερόβιας φάσης, 3,5 ώρες αερόβιας φάσης και 3 ώρες ανοξικής φάσης. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της δεύτερης φάσης λειτουργίας.



Πίνακας 4-4: Σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων του αντιδραστήρα SBR κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας

Παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
Ωφέλιμος όγκος - V (L)	4,4	4,4
HRT (d)	2,2	2,2
Q (L d <sup>-1</sup> )	2	2
SRT (d)	12	12
Θερμοκρασία - T <sub>fill</sub> (°C)	19,3 – 25,4	22,8 ± 1
DO (mg L <sup>-1</sup> )	0,25 – 2,98	1,1 ± 0,57
pH <sub>out</sub>	7 - 9,12	8,4 ± 0,34
pH <sub>in</sub>	8,18 – 8,78	8,4 ± 0,15
pH <sub>fill</sub>	7,8 - 8,8	8,5 ± 0,18
COND <sub>out</sub> (mS cm <sup>-1</sup> )	3,49 - 5,02	3,87 ± 0,37
COND <sub>in</sub> (mS cm <sup>-1</sup> )	4,87 - 7,8	6,24 ± 0,82
ORP <sub>out</sub> (mV)	-110 - 119	17,8 ± 56
ORP <sub>fill</sub> (mV)	-96 - 111	12,9 ± 47,3
ORP <sub>aner.end</sub> (mV)	-198 - 23	-67,6 ± 52,1
MLSS (mg L <sup>-1</sup> )	2180 - 4000	3307 ± 520
MLVSS (mg L <sup>-1</sup> )	1880 - 3300	2653 ± 414
TSS (mg L <sup>-1</sup> )	165 - 650	363 ± 133
VSS (mg L <sup>-1</sup> )	175 - 610	332 ± 128,4
tOLR (KgCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	1,21 - 1,63	1,48 ± 0,13
sOLR (KgCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	1 - 1,27	1,11 ± 0,1
NLR (KgN m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	0,25	0,25
NLR <sub>removed</sub> (KgN m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	0,15 - 0,25	0,23 ± 0,03
AUR <sub>d</sub> (mgN/gVSS hr)	10,4 - 21,8	15,4 ± 3
NUR <sub>d</sub> (mgN/gVSS hr)	13,2 - 30,1	20 ± 4,6
NH <sub>4</sub> -N <sub>in</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	538 - 575	565 ± 9,6
NH <sub>4</sub> -N <sub>out</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	0,1 - 224	47,4 ± 56,9
NO <sub>2</sub> -N (mg L <sup>-1</sup> )	3 - 135	55 ± 35
NH <sub>4</sub> -N <sub>removed</sub> %	60,6 - 99,99	93,7 ± 10
tCOD <sub>in</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	2663 - 3586	3296 ± 268
tCOD <sub>out</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	521 - 1310	834 ± 258
sCOD <sub>in</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	2205 - 2799	2460 ± 209
sCOD <sub>out</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	282 - 646	490 ± 133
TP <sub>in</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	66,3 - 80,8	71,8 ± 4,9
TP <sub>out</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	26 - 66,4	43,4 ± 12,4
PO <sub>4</sub> -P <sub>in</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	58 - 61,7	60,6 ± 1,3
PO <sub>4</sub> -P <sub>out</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	19,8 - 52,2	33,5 ± 8,6
TP <sub>removed</sub> %	5,8 - 62,4	39,8 ± 15,4
PO <sub>4</sub> -P <sub>removed</sub> %	14,9 - 67,6	44,7 ± 13,6

Η θερμοκρασία στο ανάμεικτο υγρό του SBR κυμάνθηκε μεταξύ 20-25 °C, , το pH έφτασε σε αρκετά υψηλές τιμές και συγκεκριμένα κυμάνθηκε μεταξύ του 6,9-9,1 και η αγωγιμότητα κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 3,49 -5,02 mS cm<sup>-1</sup>. Τα ολικά αιωρούμενα και πτητικά στερεά μειώθηκαν σε σχέση με την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας με τις μέσες συγκεντρώσεις των MLSS και MLVSS να ανέρχονται σε 3307 και 2653 mg L<sup>-1</sup> αντίστοιχα.

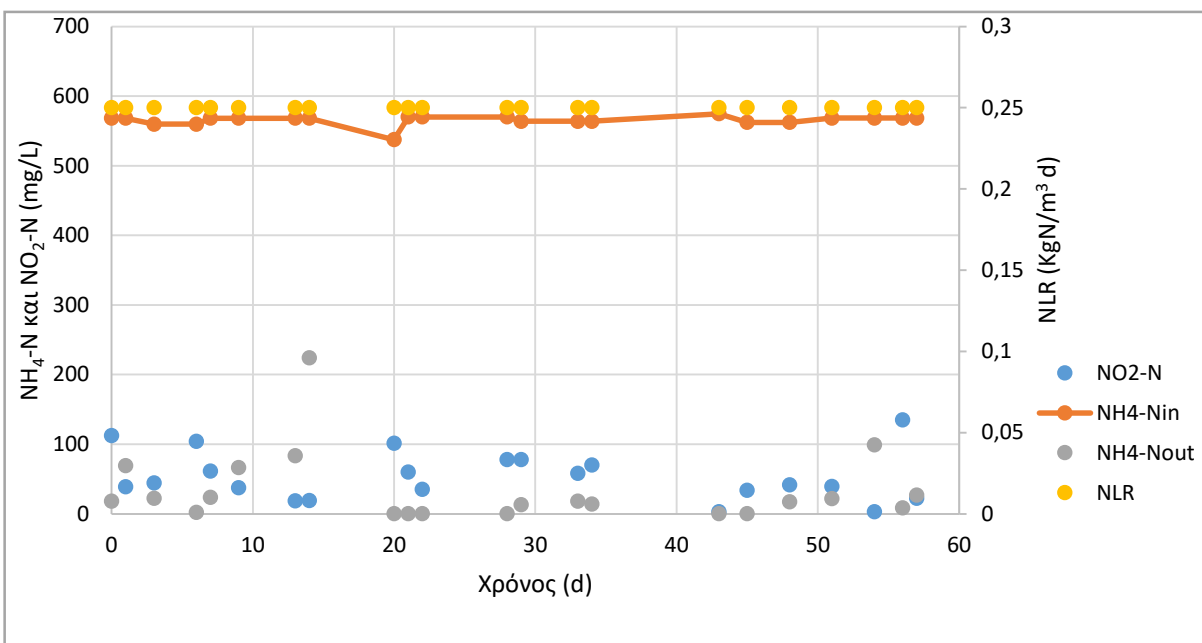
Τα στραγγίδια από την αφυδάτωση της χωνεμένης λύσης που χρησιμοποιήθηκαν για την εργαστηριακή προσομοίωση του συστήματος SBR παρουσίασαν σημαντικές διακυμάνσεις ανά περιόδους σε διάφορα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους. Η τιμή του pH των στραγγιδίων κυμάνθηκε μεταξύ 8,43 – 8,6 ενώ τα TSS από 830 mg L<sup>-1</sup> έως 1740 mg L<sup>-1</sup>. Το ολικό και διαλυτό COD των τροφοδοτούμενων στο σύστημα στραγγιδίων (συμπεριλαμβανομένου του COD των στραγγιδίων πάχυνσης που προστίθεντο ως εξωτερική πηγή άνθρακα κατά την έναρξη της ανοξικής φάσης) κυμάνθηκε σε μέσες συγκεντρώσεις 3296 mg L<sup>-1</sup> και 2460 mg L<sup>-1</sup> αντίστοιχα, ενώ η οργανική φόρτιση(OLR) κινήθηκε σε επίπεδα από 1,21 έως 1,63 KgCOD/m<sup>3</sup> d.

Το αμμωνιακό άζωτο των εισερχόμενων στο σύστημα στραγγιδίων κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 538 – 575 mg L<sup>-1</sup> , αντίστοιχα η φόρτιση του αζώτου (NLR) παρέμεινε σταθερή και ίση με 0,25 KgN/m<sup>3</sup>d. Ο ολικός και διαλυτός φώσφορος των εισερχόμενων στραγγιδίων κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 66,3 – 80,8 mg L<sup>-1</sup> και 58 – 61,7 mg L<sup>-1</sup> αντίστοιχα.

Καθημερινά μετά το τέλος των τριών κύκλων λειτουργίας του SBR, πραγματοποιούταν η καθίζηση και η απομάκρυνση του επεξεργασμένου υπερκείμενου υγρού του αντιδραστήρα, στο οποίο πραγματοποιούνταν οι αναλύσεις. Τα επεξεργασμένα λύματα εξετάζονταν ως προς το άζωτο, με τις μετρήσεις να πραγματοποιούνται για τις μορφές του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου. Συγκεκριμένα το αμμωνιακό άζωτο στην έξοδο κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 0,1 – 224 mg L<sup>-1</sup> και το νιτρώδες μεταξύ 3 – 135 mg L<sup>-1</sup>. Η μέση τιμή απομάκρυνσης του εισερχόμενου αμμωνιακού αζώτου έφτασε το 93,7%.

Οι ημερήσιοι ρυθμοί νιτρωδοποίησης (AUR) που υπολογίστηκαν, κυμάνθηκαν από 10,4 έως 21,8 mgN/gVSS hr με μέση τιμή τα 15,4 mgN/gVSS hr ενώ οι ρυθμοί απονιτρωδοποίησης υπολογίστηκαν σε 13,2 – 30,1 mgN/gVSS hr με μέσο ρυθμό τα 20 mgN/gVSS hr. Κατά την διάρκεια ολόκληρης της 2ης φάσης λειτουργίας του SBR η φόρτιση του αζώτου παρέμεινε σταθερή στην τιμή 0,25 KgN/m<sup>3</sup> d.

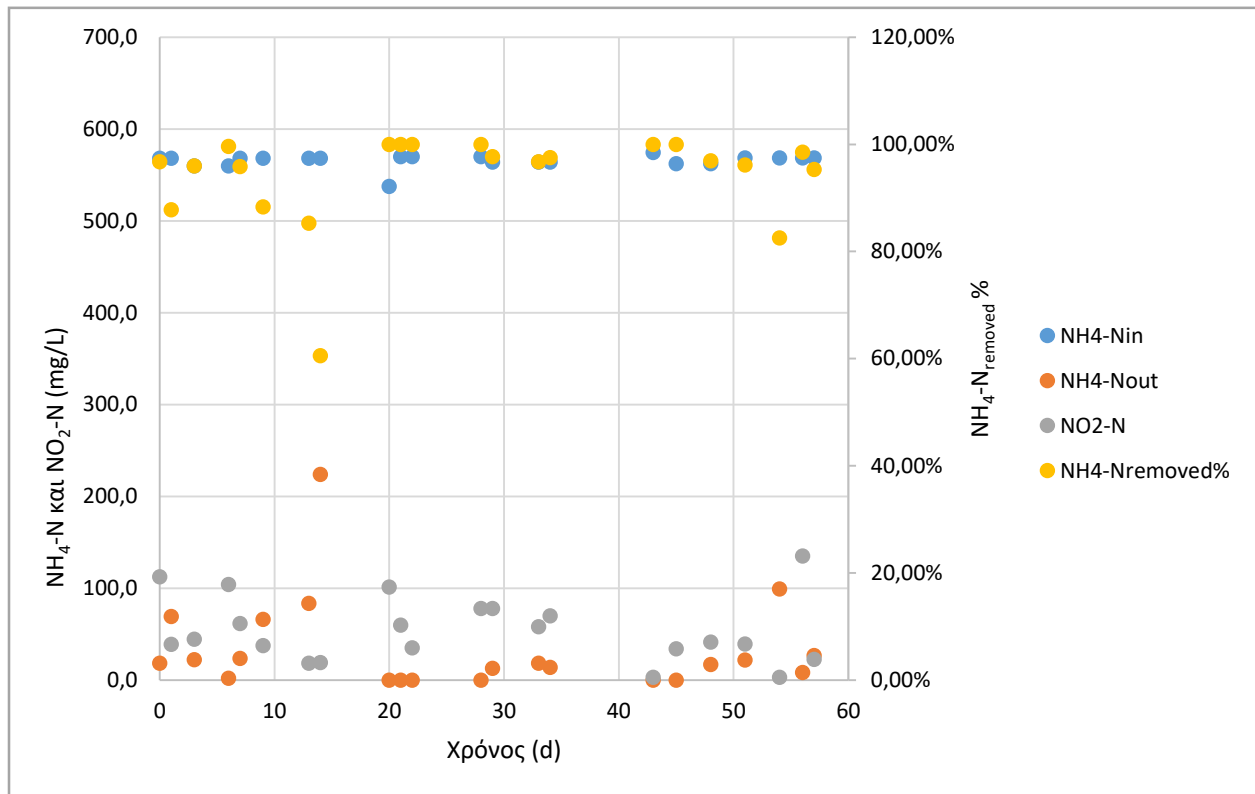
Στο σχήμα 4.14 παρουσιάζεται η συσχέτιση της διακύμανσης της συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών αζώτου, με την φόρτιση του αζώτου της 2<sup>ης</sup> φάσης. Συγκεκριμένα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του NH<sub>4</sub>-N στα στραγγίδια που προστίθεντο κατά την τροφοδοσία και οι συγκεντρώσεις των NH<sub>4</sub>-N και NO<sub>2</sub>-N των επεξεργασμένων λυμάτων στην εκροή του αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.14: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με την φόρτιση αζώτου

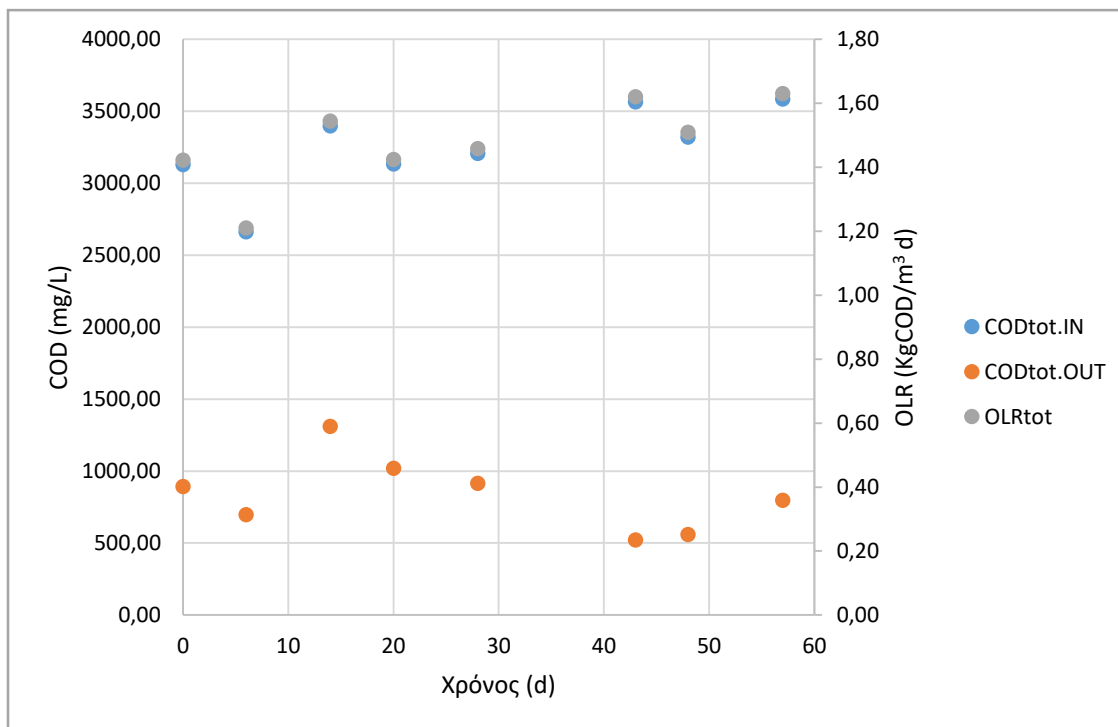
Κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης παρατηρήθηκε ότι τόσο η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου όσο και των νιτρωδών στην έξοδο του αντιδραστήρα παρουσίασαν κάποιες μικρές αυξομειώσεις σε όλη την διάρκεια, αλλά γενικά κινήθηκαν σε χαμηλά επίπεδα με τον μέσο όρο των τιμών και τις διακυμάνσεις τους να είναι αντίστοιχα  $47,4 \pm 56,9$  για το  $\text{NH}_4\text{-N}$  και  $55 \pm 35$  για το  $\text{NO}_2\text{-N}$ .

Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζεται η συσχέτιση της συγκέντρωσης του εισερχόμενου και εξερχόμενου αμμωνιακού αζώτου και των νιτρωδών στην έξοδο του αντιδραστήρα με τα ποσοστά απομάκρυνση του εισερχόμενου αζωτούχου φορτίου. Το ποσοστό απομάκρυνσης σύμφωνα με το Σχήμα 4.15 και στην 2<sup>η</sup> φάση είναι ως επί το πλείστον μεγαλύτερο του 90%.



Σχήμα 4.15: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου στη είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με το ποσοστό απομάκρυνσης του αζωτούχου φορτίου

Στον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν συχνές μετρήσεις του εισερχόμενου και εξερχόμενου οργανικού φορτίου κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας. Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζεται η συσχέτιση της διακύμανσης της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του SBR με την εκάστοτε οργανική φόρτιση.

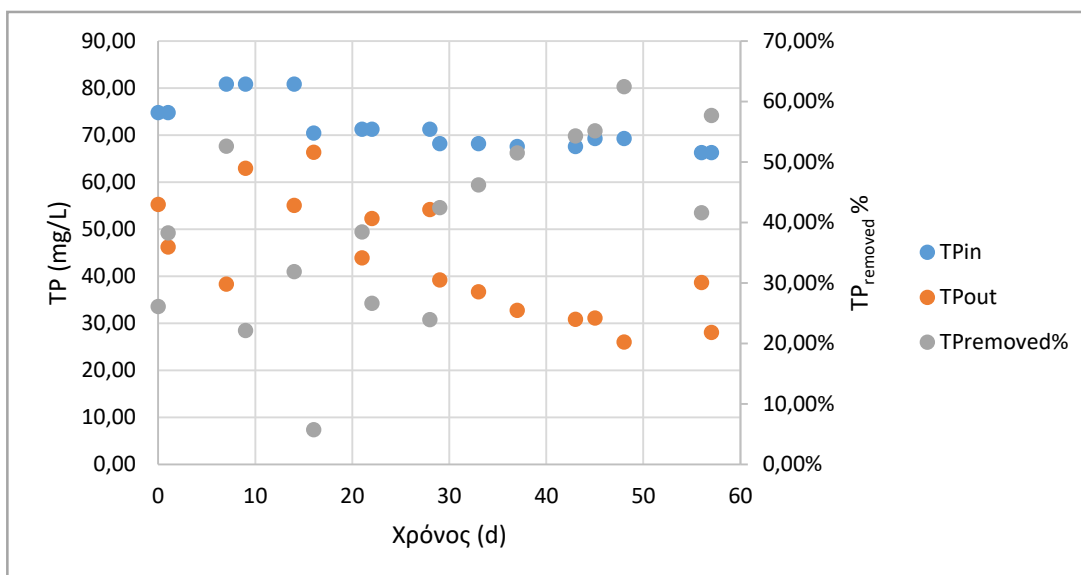


Σχήμα 4.16: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού COD στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα SBR σε συνάρτηση με την εκάστοτε οργανική φόρτιση

Στο Σχήμα 4.16 παρατηρείται μεταβολή τόσο της οργανικής φόρτισης όσο και της συγκέντρωσης του COD στην είσοδο, η οποία οφείλεται στις μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις άνθρακα που εισέρχονταν στο σύστημα κατά την τροφοδοσία αλλά και στις διαφοροποιήσεις των ποιοτικών χαρακτηριστικών που λαμβάνονταν εβδομαδιαίως από την ΕΕΛ της Ψυττάλεια.

Η απομάκρυνση του ολικού COD κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα, με κατά μέσο όρο συγκέντρωση οργανικού άνθρακα στην έξοδο περίπου 1000 mg L<sup>-1</sup>. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην χαμηλή βιοδιασπασιμότητα του οργανικού φορτίου των στραγγιδίων αφυδάτωσης, εξαιτίας της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος που έχει προηγηθεί.

Κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης, στον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον έλεγχο της απομάκρυνσης του εισερχόμενου φωσφόρου. Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται η διακύμανση του ολικού φωσφόρου στην είσοδο του αντιδραστήρα κατά την τροφοδοσία αλλά και στην έξοδο, στα επεξεργασμένα λύματα, σε συσχέτιση με τα ποσοστά απομάκρυνσης.



Σχήμα 4.17: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού φωσφόρου

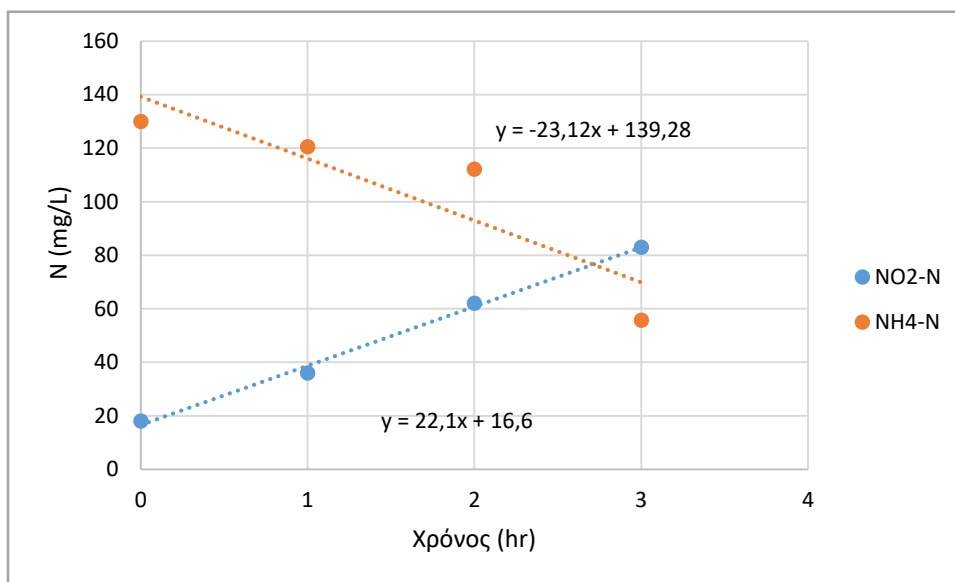
Στο Σχήμα 4.17 παρατηρείται πως τις πρώτες 20 ημέρες περίπου μετά την αλλαγή του συστήματος ο φωσφόρος στην έξοδο παρουσιάζει αυξομειώσεις στην συγκέντρωσή του, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην προσπάθεια προσαρμογής στις νέες συνθήκες του αντιδραστήρα. Στην συνέχεια φαίνεται να παρουσιάζει μια συνεχώς μειούμενη συγκέντρωση στην έξοδο με το ποσοστό απομάκρυνσης να είναι χαμηλό και ίσο με 40% περίπου.

Παρατηρώντας τις διακυμάνσεις που λάμβανε το ημερήσιο pH, με τις τιμές να κυμαίνονται από 7,5 – 9 κατά την εναλλαγή των φάσεων, μπορούμε να υποθέσουμε πως, πέρα από το ποσοστό μείωσης του φωσφόρου εξαιτίας της σύνθεσης, ενεργοποιήθηκαν τα πολυφωσφορικά βακτήρια και πραγματοποιήθηκε βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται και από την μεταβολή και άλλων παραγόντων πέρα από το pH, όπως είναι το ελεύθερο νιτρώδες οξύ, το οποίο αναχαιτίζει τα πολυφωσφορικά βακτήρια και του οποίου η συγκέντρωση μειώθηκε σε σχέση με την 1<sup>η</sup> φάση. Οι συγκεντρώσεις του ελεύθερου νιτρώδους αζώτου και για την δύο φάσεις λειτουργίας θα παρουσιαστούν στην συνέχεια σχηματικά στην συνέχεια του κεφαλαίου.

### Πειράματα batch για τον προσδιορισμό της ταχύτητας νιτροδοποίησης (AUR)

Κατά τη 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα batch στον 1ο από τους τρεις όμοιους κύκλους του αντιδραστήρα SBR με σκοπό τον προσδιορισμό της ταχύτητας νιτροδοποίησης κατά την αερόβια φάση λειτουργίας.

Το Σχήμα 4.18 παρουσιάζει τη διακύμανση των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του αερόβιου κύκλου λειτουργίας του συστήματος.



Σχήμα 4.18: Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτροδοποίησης σε πειράματα batch κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR

Από το Σχήμα 4.18 παρατηρείται πως το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδη με τους ρυθμούς κατανάλωσης του πρώτου και παραγωγής του δεύτερου να είναι παρόμοιοι. Από την κλίση των 2 ευθειών και τη συγκέντρωση των πτητικών στερεών του ανάμεικτου υγρού προσδιορίστηκε η ταχύτητα νιτροδοποίησης η οποία υπολογίστηκε σε 7,01 mg NH<sub>4</sub>-N/gVSS hr.

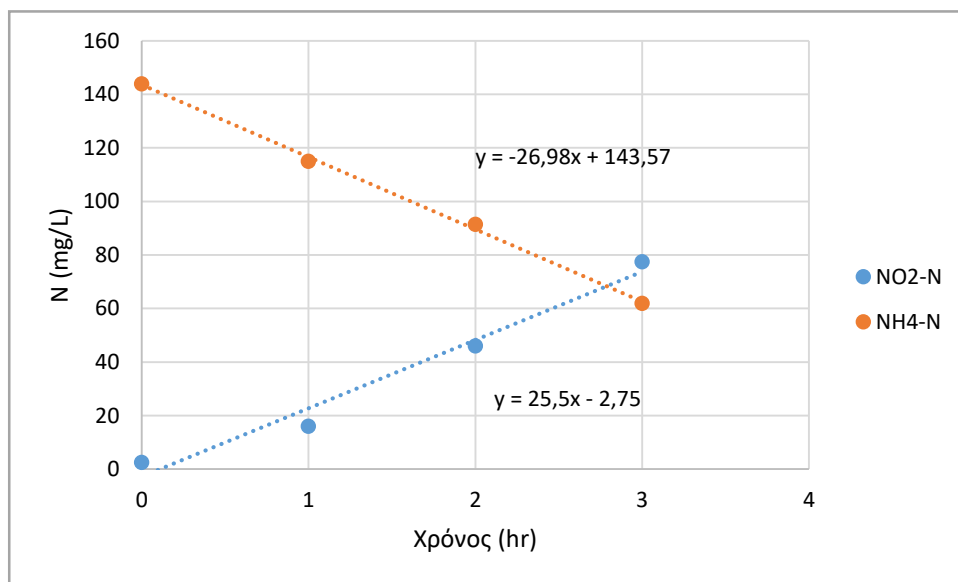
Στον Πίνακα 4-4 παρουσιάζονται όλες οι ταχύτητες νιτροδοποίησης που προσδιορίστηκαν σε πειράματα batch κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος.

Πίνακας 4-5: Ταχύτητες νιτροδοποίησης των batch πειραμάτων κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR

Ημερομηνία	AUR (mgNO <sub>2</sub> -N/gVSS hr)	AUR (mgNH <sub>4</sub> -N/gVSS hr)
18/01/2017	7,04	7,53
21/02/2017	6,70	7,01

Στην συνέχεια της 2<sup>ης</sup> φάσης πραγματοποιήθηκε ακόμα ένα πείραμα batch στο οποίο προσδιορίστηκε ο ρυθμός νιτροδοποίησης, αλλά το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε διατηρώντας το pH σταθερό και ίσο με 7,8.

Το Σχήμα 4.19 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του αερόβιου κύκλου λειτουργίας του συστήματος, με διατηρούμενο το pH=7,8.



Σχήμα 4.19: Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτροδοποίησης σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR

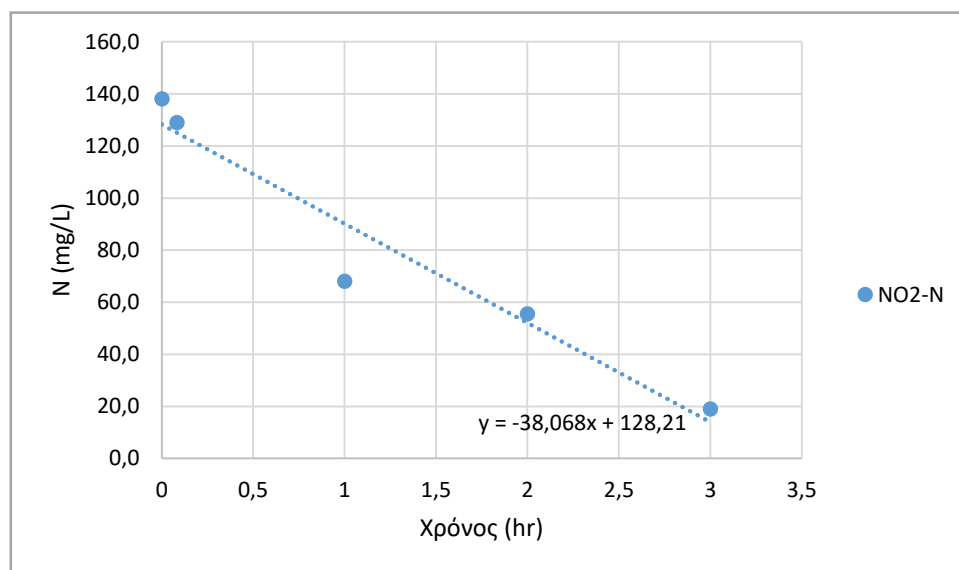
Και σε αυτό το πείραμα το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδη με τους ρυθμούς κατανάλωσης του πρώτου και παραγωγής του δεύτερου να είναι παρόμοιοι. Από την κλίση των 2 ευθειών και τη συγκέντρωση των πτητικών στερεών του ανάμεικτου υγρού προσδιορίστηκε η ταχύτητα νιτροδοποίησης η οποία υπολογίστηκε σε 7,06 mgNH<sub>4</sub>-N/gVSS hr. Αντίστοιχα η ταχύτητα παραγωγής νιτρώδων υπολογίστηκε ίση με 6,68 mgNO<sub>2</sub>-N/gVSS hr.



### Πειράματα batch για τον προσδιορισμό της ταχύτητας απονιτρώδοποίησης (NUR)

Κατά τη 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων πραγματοποιήθηκαν και πειράματα batch στον αντιδραστήρα SBR με σκοπό τον προσδιορισμό της ταχύτητας απονιτρώδοποίησης κατά τον ανοξικό κύκλο λειτουργίας.

Το Σχήμα 4.20 παρουσιάζει τη διακύμανση των συγκεντρώσεων του νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του ανοξικού κύκλου.



Σχήμα 4.20: Προσδιορισμός της ταχύτητας απονιτρώδοποίησης σε πείραμα batch κατά τη διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR

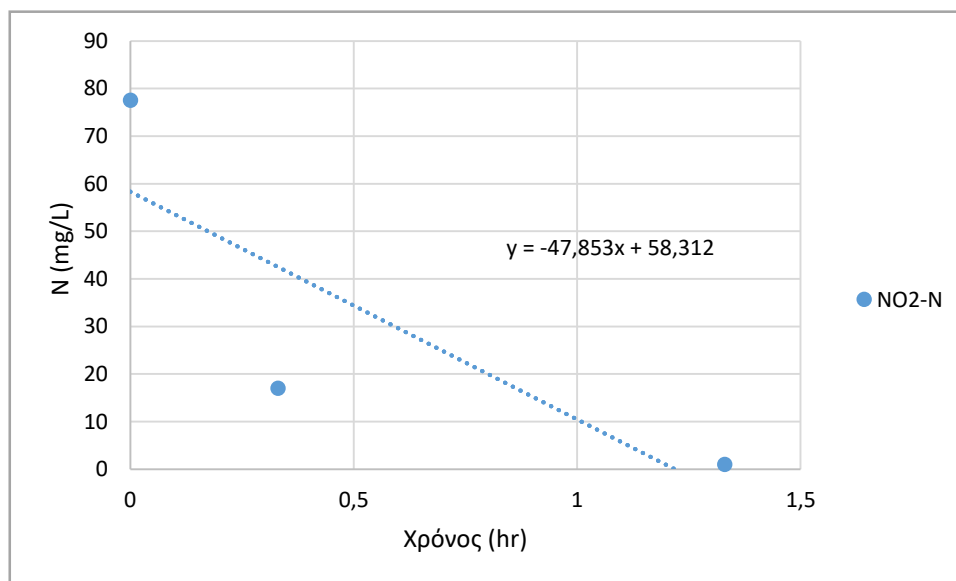
Το Σχήμα 4.20 παρουσιάζει τη διακύμανση των συγκεντρώσεων του νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του ανοξικού κύκλου του 1<sup>ου</sup> κύκλου λειτουργίας του συστήματος. Το νιτρώδες άζωτο ανάγεται σε μοριακό άζωτο με τους ρυθμούς κατανάλωσης του και τη συγκέντρωση των πτητικών στερεών του ανάμεικτου υγρού να οδηγούν στον προσδιορισμό της ταχύτητας απονιτρώδοποίησης η οποία υπολογίστηκε σε 10,75 mg NO<sub>2</sub>-N/gVSS hr.

Στον Πίνακα 4-5 παρουσιάζονται όλες οι ταχύτητες απονιτρώδοποίησης που προσδιορίστηκαν σε πειράματα batch κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος.

Πίνακας 4-6: Ταχύτητες απονιτρώδοποίησης των batch πειραμάτων κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR

Ημερομηνία	NUR (mgNO <sub>2</sub> -N/gVSS hr)
18/01/2017	10,75
21/02/2017	5,89

Στο πείραμα batch της 2<sup>ης</sup> φάσης που πραγματοποιήθηκε, διατηρώντας το pH σταθερό και ίσο με 7,8, προσδιορίστηκε ο ρυθμός απονιτροδοποίησης να είναι ίσος με 14,44 mgNO<sub>2</sub>-N/gVSS hr. Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του ανοξικού κύκλου λειτουργίας του συστήματος, με διατηρούμενο το pH=7,8.

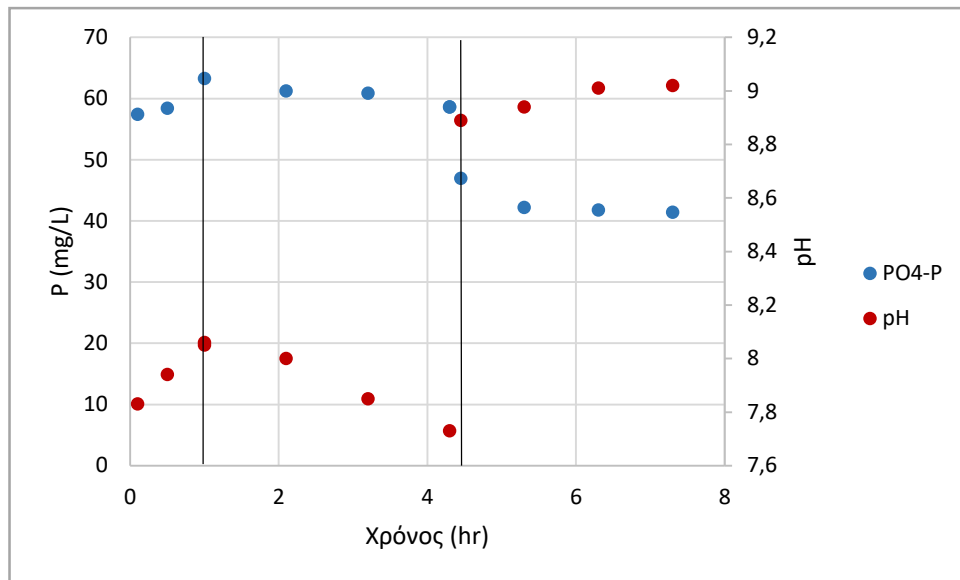


Σχήμα 4.21: Προσδιορισμός της ταχύτητας απονιτροδοποίησης σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7.8 κατά την διάρκεια της

### **Πειράματα batch για τον προσδιορισμό της ταχύτητας απομάκρυνσης του φωσφόρου**

Κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων στα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, μετρήθηκε και ο διαλυτός φώσφορος του συστήματος με σκοπό την διαπίστωση πραγματοποίησης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου κατά την διάρκεια του 1<sup>ου</sup> κύκλου λειτουργίας του συστήματος, με την εναλλαγή των τριών φάσεων λειτουργίας αναερόβια, αερόβια και ανοξική, σε συσχέτιση με την διακύμανση του pH του αντιδραστήρα.

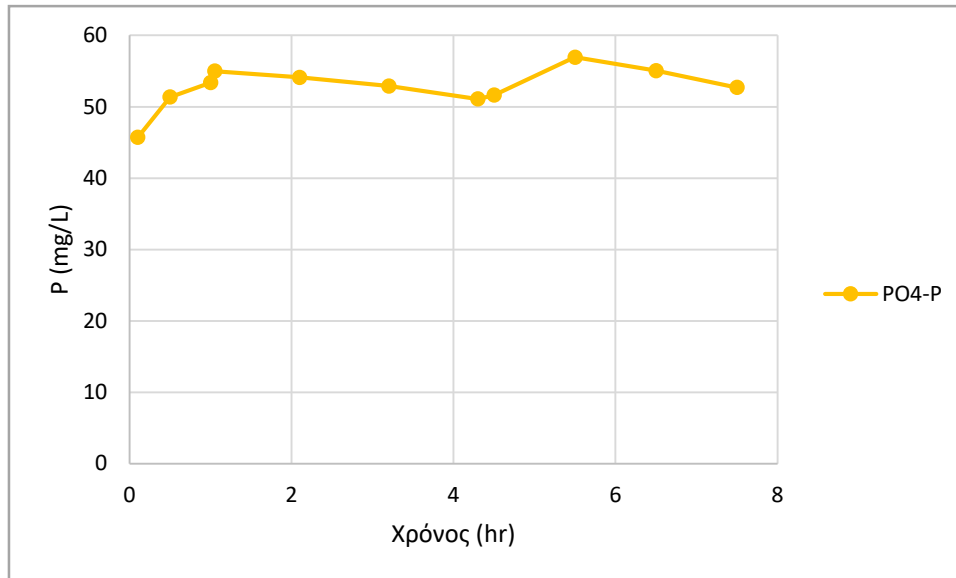


Σχήμα 4.22: Χρονική διακύμανση της συσχέτισης των συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου με το pH σε πείραμα batch κατά τη 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του SBR

Ο διαλυτός φώσφορος κατά την διάρκεια της 1 ώρας της αναερόβιας ζώνης υπέστη μία ουσιαστική μεταβολή, ενώ κατά τον αερόβιο κύκλο παρατηρείται μια αρκετά μικρή δέσμευση του διαλυτού φωσφόρου, μέρος της οποίας όμως οφείλεται στη σύνθεση των μικροοργανισμών. Κατά τον ανοξικό κύκλο παρατηρείται πως κατά την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με τα στραγγίδια πάχυνσης, πραγματοποιείται μια έντονη άνοδος του pH, που συνοδεύεται με μια αντίστοιχα έντονη πτώση της συγκέντρωσης του διαλυτού φωσφόρου.

Τέλος κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης, στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε με διατηρούμενο το pH=7,8, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαλυτού φωσφόρου ώστε να παρατηρηθεί κατά πόσο οι διακυμάνσεις του pH επηρεάζουν την διαλυτοποίηση και την δέσμευση του φωσφόρου.

Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου κατά την διάρκεια του 2<sup>ου</sup> κύκλου λειτουργίας του συστήματος, με την εναλλαγή των τριών φάσεων λειτουργίας αναερόβια, αερόβια και ανοξική, με την διατήρηση του pH του αντιδραστήρα σταθερό.



Σχήμα 4.23: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυτού φωσφόρου σε πειράματα batch με διατήρηση σταθερού pH = 7,8 κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του SBR

Από το Σχήμα 4.23 παρατηρείται πως είναι το πείραμα batch κατά το οποίο πραγματοποιήθηκε η μεγαλύτερη έκλυση και δέσμευση φωσφόρου κατά τον αναερόβιο και αερόβιο κύκλο αντίστοιχα. Ειδικότερα, κατά τον αναερόβιο κύκλο παρατηρείται έκλυση φωσφόρου της τάξης των 9,3 mg/L και δέσμευση φωσφόρου της τάξης των 4 mg/L κατά τον αερόβιο κύκλο, θεωρώντας πως πραγματοποιήθηκε ίσως σε ένα μικρό ποσοστό βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

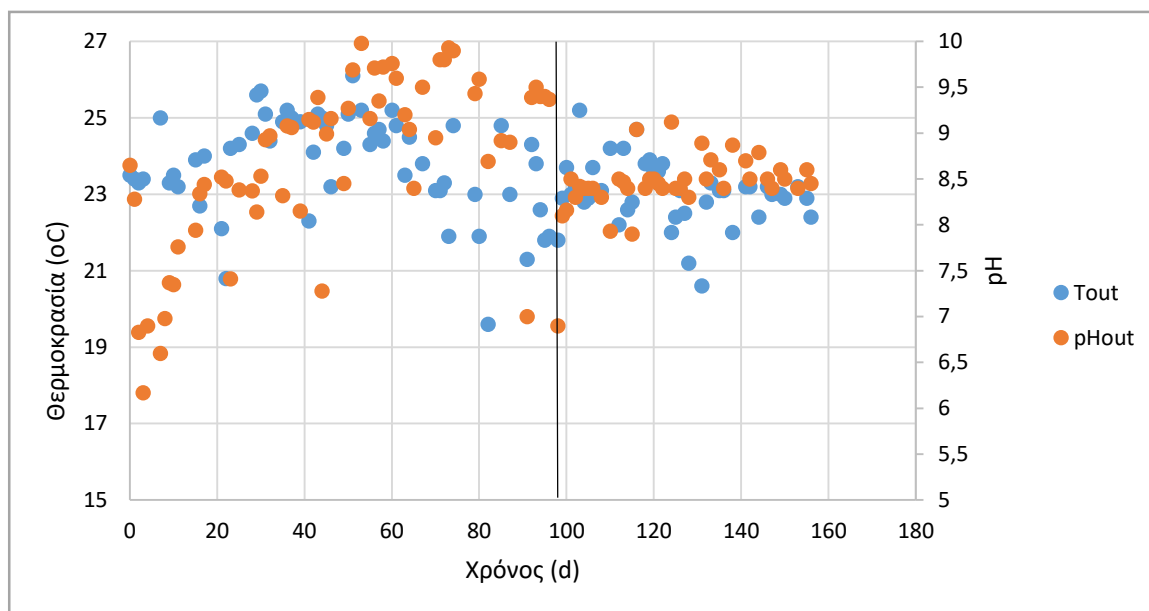
Κατά την 2η φάση λειτουργίας του συστήματος υπήρξε μια μικρή βελτίωση στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε σχέση με την 1<sup>η</sup> φάση, αλλά και πάλι συνέχισαν να υφίστανται κάποιοι παράμετροι που έδρασαν αναχαιτιστικά.

Ειδικότερα το διαλυτό COD κατά την έναρξη του αναερόβιου κύκλου συνέχισε να είναι αρκετά υψηλό, ενώ κατά τον αερόβιο κύκλο που οι τιμές του pH κυμάνθηκαν μεταξύ των τιμών 7,5 – 8,1, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών κυμάνθηκαν περίπου από 15 – 130 mg/L, τιμές που μπορούν να προκαλέσουν υψηλά ποσοστά αναχαιτίσης πρόσληψης διαλυτού φωσφόρου στον αερόβιο κύκλο, σύμφωνα με το Πίνακα 4-3.

#### 4.4 Παρουσίαση συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων και συσχέτιση λειτουργικών παραμέτρων

Καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος το σύστημα λειτούργησε σε ένα εύρος θερμοκρασιών στο ανάμεικτο υγρό του αντιδραστήρα που κυμάνθηκε από 19,6 °C έως 26,1 °C.

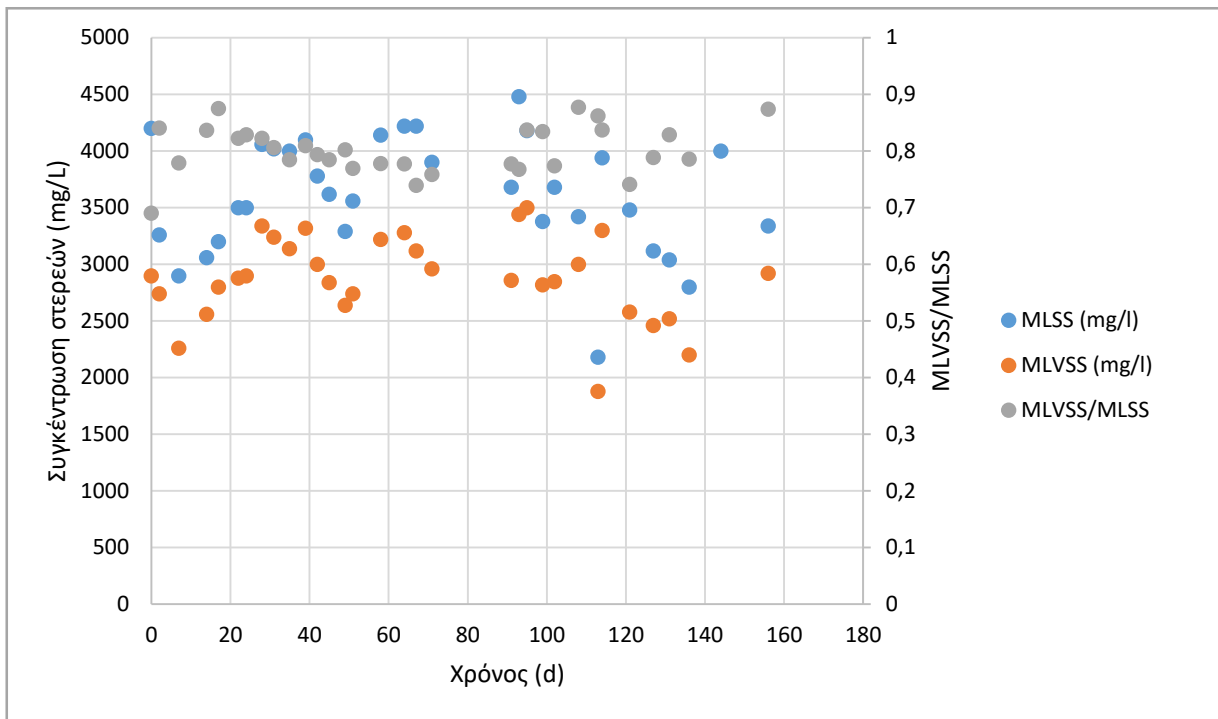
Το Σχήμα 4.24 απεικονίζει τη χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH καθ' όλη τη διάρκεια της εργαστηριακής προσομοίωσης του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων τύπου SBR.



Σχήμα 4.24: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH

Τις πρώτες 20 περίπου ημέρες μετά την σταθεροποίηση της λειτουργίας του SBR παρατηρούνται οι χαμηλότερες τιμές pH στην έξοδο λόγω της προσπάθειας του συστήματος για σταθεροποίηση της απονιτροδωποίησης και την ολοένα και μεγαλύτερη ανάκτηση της χαμένης από την νιτροδωποίηση αλκαλικότητας. Στην συνέχεια με την προσθήκη τόσο των στραγγιδίων πάχυνσης, όσο και του διαλύματος οξικού οξέος και την επίτευξη υψηλών ταχυτήτων απονιτροδωποίησης, το pH στην έξοδο αυξήθηκε και κυμάνθηκε σε τιμές κοντά στο 9. Εξαιτίας του υψηλού pH πραγματοποιήθηκε η αλλαγή σε τρεις ημερήσιους κύκλους λειτουργίας, όπου το pH μειώθηκε σχετικά λίγο σε σχέση με την 1<sup>η</sup> φάση αλλά γενικά συνέχισε να βρίσκεται σε υψηλές τιμές κοντά στο 8,5.

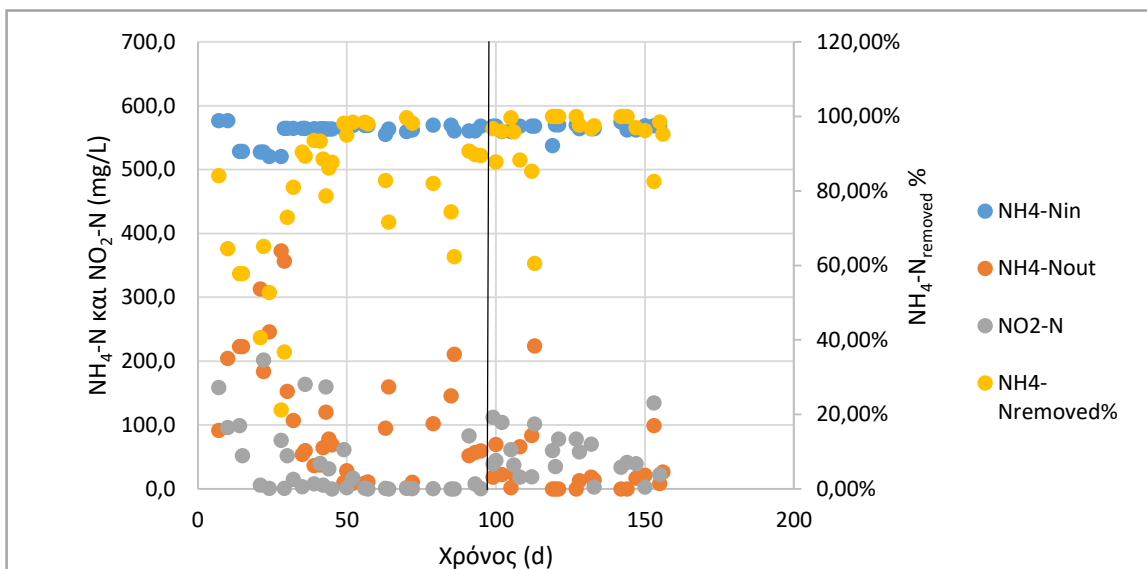
Το Σχήμα 4.25 παρουσιάζει τη χρονική διακύμανση των ολικών αιωρούμενων στερεών και πτητικών στερεών στο ανάμεικτο υγρό του SBR.



Σχήμα 4.25: Χρονική διακύμανση των ολικών αιωρούμενων και πτητικών στερεών

Όπως είναι εμφανές τα MLVSS κατά τους 6 μήνες λειτουργίας του συστήματος παρουσίασαν μικρότερη μεταβολή σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των MLSS, λόγω συσσώρευσης αδρανών στερεών. Σε κάθε περίπτωση τα οργανικά στερεά αποτελούσαν το 75 – 85% των ολικών στερεών του ανάμεικτου υγρού κάτι που υποδεικνύει την καλή ποιότητα της βιομάζας του συστήματος.

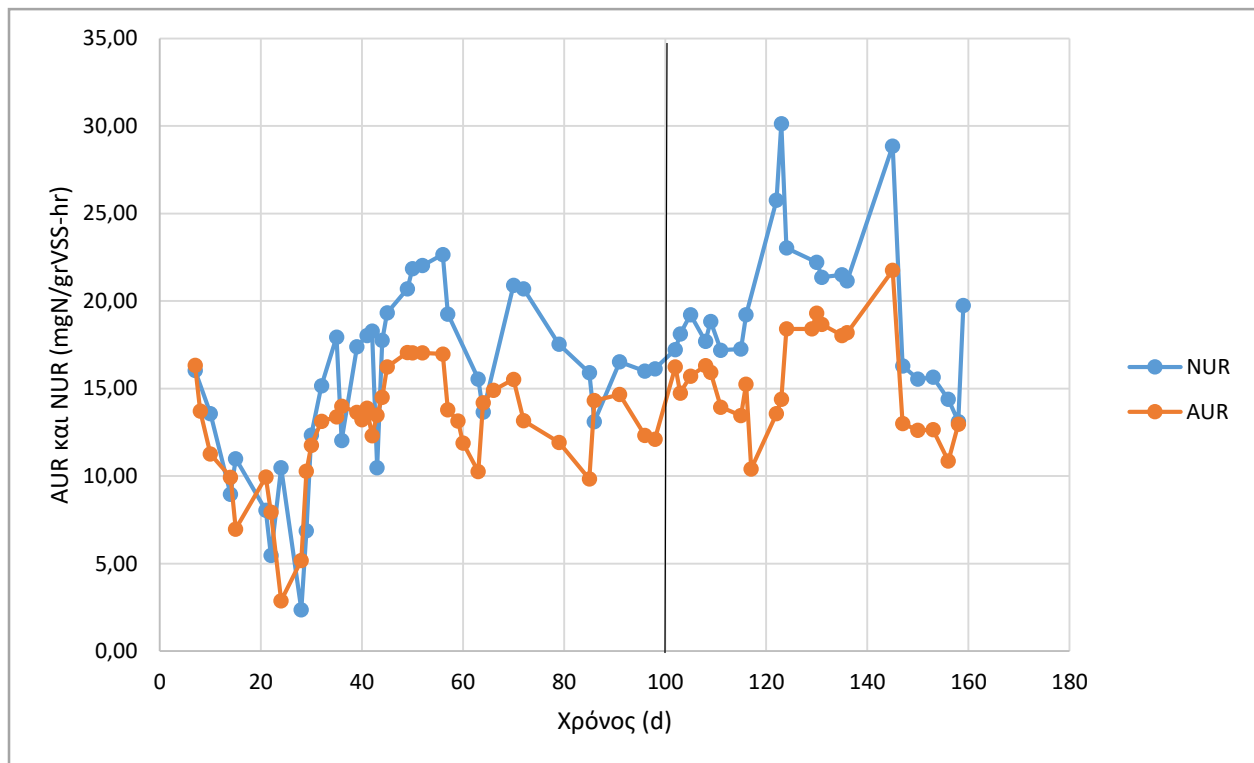
Το Σχήμα 4.26 παρουσιάζει τη διακύμανση των συγκεντρώσεων των διαφόρων μορφών αζώτου στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια των δύο φάσεων λειτουργίας, το εισερχόμενο στο σύστημα αμμωνιακό άζωτο παρέμεινε σταθερό.



Σχήμα 4.26: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών αζώτου στην είσοδο και την έξοδο του SBR σε αντιστοιχία με την εκάστοτε απομάκρυνση αζώτου

Η μάζα του αμμωνιακού αζώτου ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) που οξειδώθηκε σε νιτρώδες άζωτο ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ), σε κάθε κύκλο λειτουργίας, σε σχέση με το εισερχόμενο στο σύστημα αμμωνιακό άζωτο, αποτελεί το ποσοστό απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου του συστήματος. Από το Σχήμα 4.26 παρατηρείται πως η απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου είναι αρκετά υψηλή στο μεγαλύτερο μέρος της διάρκειας του πειράματος, με το ποσοστό να βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 85%.

Στο σχήμα 4.27 παρουσιάζονται οι ημερήσιες ταχύτητες νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης μέσω των συγκεντρώσεων των  $\text{NH}_4\text{-N}$  και  $\text{NO}_2\text{-N}$  στην έναρξη και λήξη κάθε ημερήσιου κύκλου με αναγωγή στη χρονική διάρκεια της αερόβιας και ανοξικής φάσης που υπολογίστηκαν.



Σχήμα 4.27: Χρονική διακύμανση των ημερήσιων ταχυτήτων νιτροδοποίησης και απονιτροδοποίησης

Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρείται μια μικρή αυξητική τάση στην ταχύτητα νιτροδοποίησης, η οποία είναι υψηλότερη κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας, εξαιτίας της μειωμένης διακύμανσης του pH κατά την διάρκεια του αερόβιου κύκλου, με αποτέλεσμα την διατήρηση μέρους της αλκαλικότητας. Η μέση ταχύτητα νιτροδοποίησης κατά την διάρκεια του πειράματος είναι 13,7 mgN/grVSS-hr. Όσον αφορά την ταχύτητα απονιτροδοποίησης, οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας.

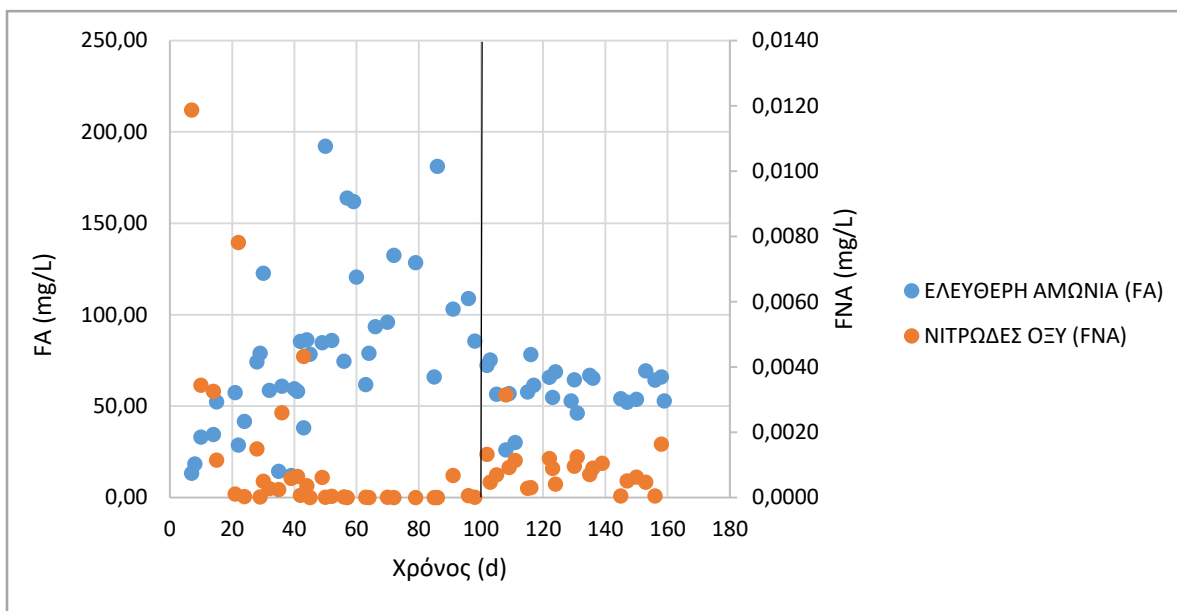
Για τις μετρήσεις του αζώτου που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκεια του πειράματος, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας (FA) και του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA), στον αντιδραστήρα SBR, σύμφωνα με τις σχέσεις των Aslan et al. (2009):

$$FA \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \left( \frac{mg}{l} \right) * 10^{pH}}{14 * e^{\frac{6344}{273+T}} + 10^{pH}}$$

$$FNA \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{47 \sum HNO_2 \left( \frac{mg}{l} \right)}{14 * e^{\frac{-2300}{273+T}} * 10^{pH} + 1}$$



Στο Σχήμα 4.28 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της FA και του FNA που προέκυψαν κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα.

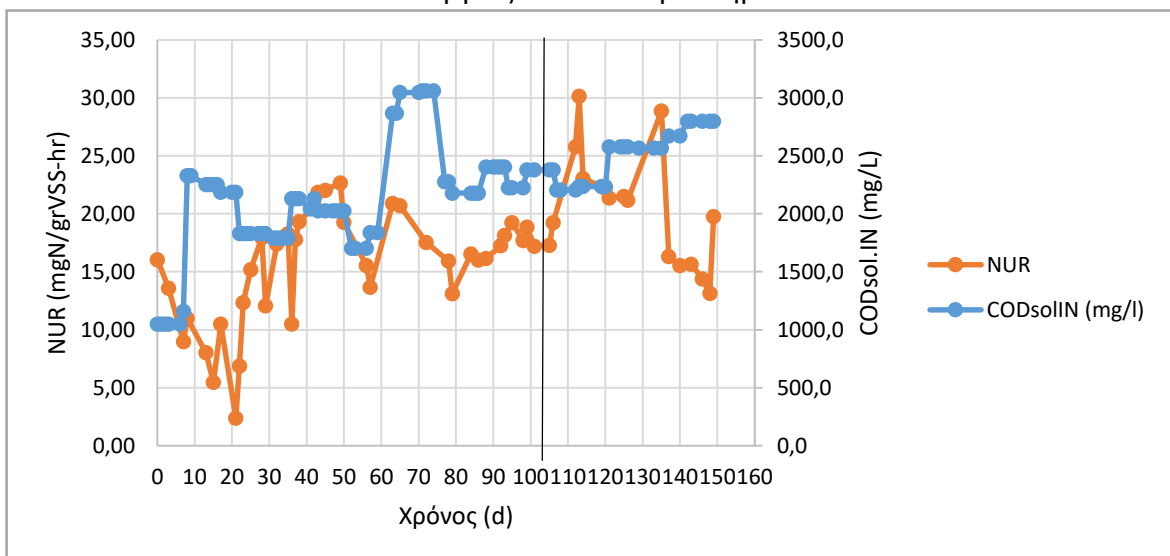


Σχήμα 4.28: Χρονική διακύμανση των υπολογισμένων συγκεντρώσεων FA και FNA του SBR

Το νιτρώδες οξύ μπορεί να παρεμποδίσει την ανάπτυξη των NOB βακτηρίων ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις της κλίμακας των  $0,02-0,03 \text{ mg L}^{-1}$  (Zhou et al., 2011). Επίσης σύμφωνα με τους Rijuan et al., (2010) το νιτρώδες οξύ προκαλεί αναχαίτιση στους PAOs σε συγκεντρώσεις περίπου  $0,36 \cdot 10^{-3} \text{ mg/L}$  και εμποδίζει την πρόσληψη φωσφόρου στον αερόβιο κύκλο. Οι συγκεντρώσεις του FNA στον SBR κυμάνθηκαν από  $0 - 0,012 \text{ mg/L}$ , δίχως να αναχαιτίζουν τα NOB βακτήρια μετά την σταθεροποίηση του συστήματος, αλλά φαίνεται πως επηρέασαν σημαντικά την επίτευξη βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου από το σύστημα.

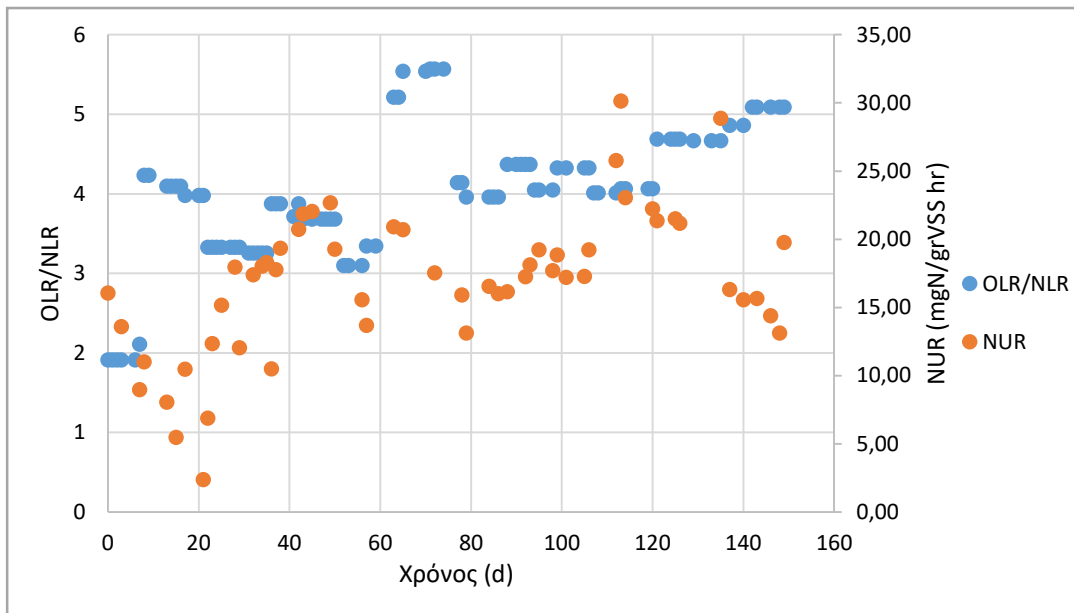
Όσον αφορά την ελεύθερη αμμωνία, οι Anthonisen et al., (1976) διαπίστωσαν την παρεμπόδιση της δράσης των νιτρωδοποιητών για συγκεντρώσεις FA της τάξης των  $10-150 \text{ mg L}^{-1}$ . Επίσης σε μικρότερο ποσοστό σε σχέση με το νιτρώδες οξύ, η ελεύθερη αμμωνία αποτελεί τοξικό παράγοντα και για τους PAOs. Σύμφωνα με τους Zheng et al., (2013) για τιμές μεγαλύτερες από  $17,76 \text{ mg L}^{-1}$  η ελεύθερη αμμωνία είναι τοξική για τους PAOs. Στον αντιδραστήρα SBR υπολογίστηκαν συγκεντρώσεις FA της τάξης των  $12 - 192 \text{ mg L}^{-1}$  παρόλα αυτά δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι σε κάποια περίοδο έδρασε παρεμποδιστικά έναντι των AOB βακτηρίων. Όσον αφορά τους PAOs, σίγουρα οι αυξημένες τιμές συνέβαλαν στην μη ανάπτυξη τους για την πραγματοποίηση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.29 η συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων ταχυτήτων απονιτροδοποίησης και του διαθέσιμου διαλυτού COD που τροφοδοτούνταν σε κάθε κύκλο λειτουργίας στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.29: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων ταχυτήτων απονιτροδοποίησης και διαθέσιμου διαλυτού COD

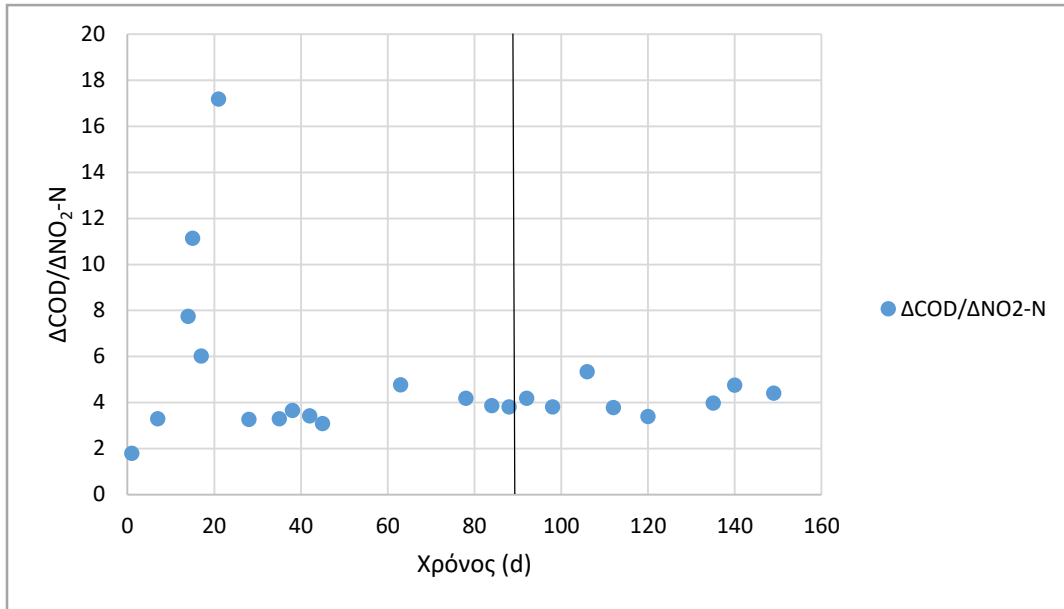
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.29 οι ταχύτητες απονιτροδοποίησης παρουσιάζουν κάποιες διακυμάνσεις κατά την διάρκεια του χρόνου, λαμβάνοντας πάντως υψηλές τιμές, σε σχέση με το διαθέσιμο οργανικό φορτίο το οποίο παρουσιάζει κατά μέσο όρο μια σταθερή συγκέντρωση. Οι υψηλότερες τιμές απονιτροδοποίησης εμφανίστηκαν κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος.



Σχήμα 4.30: Συσχέτιση του κλάσματος οργανικής φόρτισης/ φόρτισης αζώτου και της ταχύτητας απονιτροδοποίησης

Στο Σχήμα 4.30 παρουσιάζεται η ημερήσια ταχύτητα απονιτροδοποίησης σε σχέση με το κλάσμα OLR/NLR που χαρακτηρίζει τα στραγγίδια που τροφοδοτούνται καθημερινά στο σύστημα. Το κλάσμα OLR/NLR παρουσιάζει τα ίδια χαρακτηριστικά με το τροφοδοτούμενο οργανικό φορτίου του Σχήματος 4.29, καθώς η φόρτιση αζώτου παρέμεινε σταθερή σε όλη την διάρκεια του πειράματος.

Επίσης υπολογίστηκε ο λόγος  $\Delta\text{COD}/\Delta\text{NO}_2\text{-N}$  στις δύο περιόδους του συστήματος και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.31.



Σχήμα 4.31: Απαίτηση COD/NO<sub>2</sub>-N που απομακρύνεται κατά την απονιτρωδοποίηση

Στο Σχήμα 4.31 παρατηρείτε πως με εξαίρεση τις πρώτες 30 περίπου ημέρες που το σύστημα προσπαθεί να πραγματοποιήσει απονιτρωδοποίηση και παρουσιάζει κάποιες αυξομειώσεις, κατά τα άλλα τόσο στην 1<sup>η</sup> όσο και στην 2<sup>η</sup> περίοδο ο λόγος παραμένει σχεδόν σταθερός και περίπου ίσος με 4.

## 5 Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της απόδοσης ενός αντιδραστήρα SBR ως προς την απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου από στραγγιδια ιλύος μέσω νιτρωδών. Το εργαστηριακής κλίμακας σύστημα λειτούργησε στο διάστημα 27/9/2016 – 16/3/2017. Το σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων αποτελούνταν από ένα αντιδραστήρα SBR στον οποίο πραγματοποιούνταν εναλλαγή αναερόβιων – αερόβιων – ανοξικών συνθηκών και η τροφοδοσία του γινόταν με στραγγιδια από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας.

Η περίοδος λειτουργίας του συστήματος χωρίζεται σε δύο βασικές φάσεις. Η πρώτη φάση λειτουργίας διαρκεί από την έναρξη του συστήματος μέχρι τις 15/01/2017 και περιλαμβάνει έναν ημερήσιο κύκλο λειτουργίας, ο οποίος χωρίζεται σε 2 ώρες αναερόβιων συνθηκών, 12 ώρες αερόβιων συνθηκών και 9 ώρες ανοξικών συνθηκών. Η 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας χαρακτηρίζεται από αρκετά ικανοποιητική απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίο μέσω νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης αλλά από αδυναμία πραγματοποίησης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου. Ειδικότερα κατά την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας μέσω, batch πειραμάτων που εκτελέστηκαν διαπιστώθηκε η πραγματοποίηση χημικής κατακρήμνισης του φωσφόρου κυρίως μέσω ιζημάτων που δημιουργούνται με ασβέστιο και μαγνήσιο. Η χημική κατακρήμνιση οφειλόταν στις έντονες εναλλαγές του pH κατά την εναλλαγή των ημερήσιων φάσεων λειτουργίας. Μέσω αυτού του γεγονότος οδηγηθήκαμε στην τροποποίηση των συνθηκών λειτουργίας του SBR και την έναρξη της 2<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Κατά την δεύτερη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα που διήρκησε από τις 16/01/2017 έως τις 16/03/2017 πραγματοποιήθηκε η αλλαγή του συστήματος σε τρεις ίσους κύκλους λειτουργίας ανά 24ωρο, οι οποίοι χωρίζονται σε 1 ώρα αναερόβιων συνθηκών, 3,5 ώρες αερόβιων συνθηκών και 3 ώρες ανοξικών συνθηκών. Η 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας χαρακτηρίζεται από βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης του αζώτου σε σχέση με την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας και περιορισμένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

Με βάση τα αποτελέσματα της λειτουργίας από τις δύο φάσεις λειτουργίας του εργαστηριακής κλίμακας συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η επίτευξη της νιτρωδοποίησης στον αντιδραστήρα SBR πραγματοποιήθηκε εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου των στραγγιδίων που τροφοδοτούσαν το σύστημα καθώς και από τις τιμές που έλαβε το pH κατά τον αερόβιο κύκλο λειτουργίας (άλλοτε  $\text{pH} < 6,45$  και άλλοτε  $\text{pH} > 7$ ), τιμές που μπορούν να προκαλέσουν αναχαίτιση των μικροοργανισμών NOB. Το αυξημένο αζωτούχο φορτίο των στραγγιδίων σε συνδυασμό με τις διακυμάνσεις του pH, επηρέασε τη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας και του νιτρώδους αζώτου στο σύστημα. Είναι άλλωστε γνωστό ότι το νιτρώδες άζωτο, από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να αναχαιτίσει την ανάπτυξη των NOB βακτηρίων, ενώ αποτελεί βασικό παράγοντα αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Η ελεύθερη αμμωνία

που σύμφωνα με την βιβλιογραφία αποτελεί μικρότερο αναχαιτιστικό παράγοντα τόσο για τα NOB όσο και για τα πολυφωσφορικά βακτήρια, υπολογίστηκε για την παρούσα εργασία και διαπιστώθηκε ότι συνέβαλλε από την πλευρά της στην αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων.

- Τα στραγγίδια από την αφυδάτωση της ιλύος που τροφοδοτούσαν τον αντιδραστήρα SBR χαρακτηρίζονται από χαμηλής βιοδιασπασιμότητας οργανικό φορτίο. Συνεπώς για την πραγματοποίηση της απονιτροδοποίησης και της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου ήταν απαραίτητη η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα, που πραγματοποιήθηκε με την τροφοδοσία του συστήματος με στραγγίδια πρωτοβάθμιας βαρυτικής πάχυνσης κατά την έναρξη του ανοξικού κύκλου αλλά και με προσθήκη διαλύματος οξικού νατρίου κατά την έναρξη της αναερόβιας και ανοξικής φάσης, που αποτελεί πηγή ευκολοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα.
- Συγκρίνοντας με βάση τις καθημερινές μετρήσεις που πραγματοποιούνταν στον αντιδραστήρα, τις δύο φάσεις λειτουργίας ως προς την απομάκρυνση του αζώτου, διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή των τριών κύκλων λειτουργίας βελτίωσε την απομάκρυνση του αζώτου και αυτό παρατηρείται στην σύγκριση των ταχυτήτων νιτροδοποίησης (AUR) και των ταχυτήτων απονιτροδοποίησης (NUR) μεταξύ των δύο φάσεων.
- Η αδυναμία ελέγχου της διακύμανσης του pH κατά την διάρκεια της εναλλαγής των ημερήσιων φάσεων της 1<sup>ης</sup> περιόδου σε τιμές μικρότερες από 6,5 μέχρι και μεγαλύτερες από 9 κατά την διάρκεια του αερόβιου και ανοξικού κύκλου αντίστοιχα, είχαν σαν αποτέλεσμα την αναχαίτιση της δράσης των πολυφωσφορικών βακτηρίων και την μη πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.
- Εξαιτίας της αδυναμίας ελέγχου του pH κατά την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας και ύστερα από την πραγματοποίηση batch πειραμάτων, διαπιστώθηκε η ύπαρξη χημικών ιζημάτων φωσφόρου με ασβέστιο και μαγνήσιο, τα οποία κατά τον αερόβιο κύκλο με την πτώση το pH διαλυτοποιούνταν και απελευθέρωναν τον φωσφόρο πραγματοποιώντας αύξηση στην συγκέντρωσή του, ενώ κατά τον ανοξικό κύκλο με την άνοδο του pH, συμπλοκοποιούνταν ξανά και κατακρημνίζονταν απομακρύνοντας φωσφόρο.
- Η αλλαγή του συστήματος σε 3 ημερήσιους κύκλους λειτουργίας απέδωσε στον έλεγχο της διακύμανσης του pH κατά την εναλλαγή των φάσεων λειτουργίας, με την χαμηλότερη τιμή στον αερόβιο κύκλο να είναι περίπου 7,5 και φτάνοντας περίπου μέχρι 9 στον ανοξικό κύκλο.
- Με τον έλεγχο του pH κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα και την διακύμανση του σε τιμές  $7 < \text{pH} < 9,2$ , το νιτρώδες άζωτο του αντιδραστήρα ήταν κυρίως σε μορφή νιτρώδων και όχι ελεύθερου νιτρώδους αζώτου, που κυριαρχεί σε χαμηλότερα pH, με αποτέλεσμα η αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων να είναι μικρότερη.

- Η υψηλή συγκέντρωση διαλυτού COD κατά την έναρξη του αναερόβιου κύκλου λειτουργίας, δεν ευνόησε την ανάπτυξη της καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηρίων.
- Η παρουσία νιτρωδών αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα στην αερόβια δέσμευση διαλυτού φωσφόρου. Ο βαθμός αναχαιτίησης εξαρτάται και από το pH, το οποίο όσο μικρότερο είναι τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός αναχαιτίησης για μικρότερες συγκεντρώσεις νιτρωδών.
- Συνοψίζοντας, για τον σχεδιασμό ενός συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων για την απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου, μέσω μερικής νιτροποίησης και βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου κρίνεται θετική η εφαρμογή παραπάνω από έναν κύκλους λειτουργίας, καθώς έτσι μπορεί να ελεγχθεί η διακύμανση του pH για την αποφυγή χημικής κατακρήμνισης του φωσφόρου και μειώνεται η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου στην αρχή κάθε αναερόβιου κύκλου λειτουργίας. Επίσης μια ικανοποιητική τιμή pH για τον σχεδιασμό ενός τέτοιου συστήματος είναι κοντά στο 8, καθώς τότε ευνοείται η αναχαιτίηση των NOB βακτηρίων, οι PAOs γίνονται πιο ανταγωνιστικοί στην πρόσληψη οργανικού φορτίου στην αναερόβια φάση, το ελεύθερο νιτρώδες άζωτο που αποτελεί τον πιο βασικό παράγοντα αναχαιτίησης των πολυφωσφορικών βακτηρίων εντοπίζεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις και τέλος η πλήρης αναχαιτίηση της πρόσληψης διαλυτού φωσφόρου στον αερόβιο κύκλο πραγματοποιείται σε υψηλότερες σε υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρωδών σε σχέση με χαμηλότερα pH.

## Βιβλιογραφία

- Ανδρεαδάκης Α. (1986).** Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας και Διάθεσης Αστικών Αποβλήτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- Κρομμυδάς Δ. (2005).** Βιολογική απομάκρυνση του αώτου από υγρά απόβλητα με παράκαμψη της παραγωγής νιρρωδών
- Λυμπεράτος Γ. (2001).** Μηχανική υγρών αποβλήτων. Πάτρα
- Ahn, Y.-. (2006).** Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry*, 41(8), 1709-1721.
- Ahn, Y. -, & Choi, H. -. (2006).** Autotrophic nitrogen removal from sludge digester liquids in upflow sludge bed reactor with external aeration. *Process Biochemistry*, 41(9), 1945 - 1950.
- Andreadakis A. et al. (2015).** Greywater Characterization and Treatment [Conference]. - Thessaloniki : [s.n.], 2015.
- Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B., Srinath, E.G. (1976).** Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Water Pollut. Control. Fed.* 48, 835–852.
- Aslan, S., & Dahab, M. (2008).** Nitritation and denitritation of ammonium-rich wastewater using fluidized-bed biofilm reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1- 3), 56-63.
- Aslan, S., Miller, L., & Dahab, M. (2009).** Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, 100(2), 659-664.
- Blackburne, R., Yuan, Z., & Keller, J. (2008).** Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Research*, 42(8-9), 2166-2176.
- Comeau, Y, Hall, K.J., Hancock, R.E.W, Oldham W.K. (1985).** Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal.
- De Prá, M. C., Kunz, A., Bortoli, M., Scussiato, L. A., Coldebella, A., Vanotti, M., & Soares, H. M. (2016).** Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. *Bioresource Technology*, 202, 33-41.
- Dong, Li et al. (2016).** Long term operation of continuous-flow system with enhanced biological phosphorus removal granules at different COD loading [Article] // *Bioresource Technology*. - Beijing : [s.n.], 2016.
- Frison, N., Katsou, E., Malamis, S., Bolzonella, D., & Fatone, F. (2013a).** Biological nutrients removal via nitrite from the supernatant of anaerobic co-digestion using a pilot105 scale sequencing batch reactor operating under transient conditions. *Chemical Engineering Journal*, 230, 595-604.
- Frison, N., Di Fabio, S., Cavinato, C., Pavan, P., & Fatone, F. (2013b).** Best available carbon sources to enhance the via-nitrite biological nutrients removal from supernatants of anaerobic co-digestion. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 15-22.
- Fux, C., Bohler, M., Huber, P., Brunner, I., & Siegrist, H. (2002).** Biological treatment of



ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. *Journal of Biotechnology*, 99(3), 295-306.

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

**Gabarró, J., González-Cárcamo, P., Rusalleda, M., Ganigué, R., Gich, F., Balaguer, M. D., & Colprim, J. (2014).** Anoxic phases are the main N<sub>2</sub>O contributor in partial nitritation reactors treating high nitrogen loads with alternate aeration. *Bioresource Technology*, 163, 92-99.

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

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

**Kampschreur, M. J., Hardy Temmink, Robbert Kleerebezem, Mike S.M. Jetten, Mark C.M. van Loosdrecht**

**Lotti, T., Kleerebezem, R., Abelleira-Pereira, J. M., Abbas, B., & van Loosdrecht, M. C. M. (2015).** Faster through training: The anammox case. *Water Research*, 81, 261-268.

**Ma, Y., Peng, Y., Wang, S., Yuan, Z., & Wang, X. (2009).** Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant. *Water Research*, 43(3), 563 - 572.

**Ma, B., Wang, S., Cao, S., Miao, Y., Jia, F., Du, R., & Peng, Y. (2016).** Biological nitrogen removal from sewage via anammox: Recent advances. *Bioresource Technology*, 200, 981- 990.

**Maurer, M. Boller. (1999).** Modeling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus

**Meinhold J., Arnold, E., Lsaacs, S. (1999).** Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge [Article] // *Water Res.*

**Metcalf & Eddy (2006).** Μηχανική Υγρών Αποβλήτων – Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση. Εκδόσεις Τζιόλα

**Peng, Y., & Zhu, G. (2006).** Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 73(1), 15-26.

**Pijuan, M., Ye, L., Yuan, Z. (2010).** Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of polyphosphate accumulating organisms [Article] // *Water Res.* - 2010.

**Pitman, A. R. (1999).** Management of biological nutrient removal plant sludges – change the paradigms? *Water Research*, 33(5), 1141-1146.

**Pollice, A., Tandoi, V., & Lestingi, C. (2002).** Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Research*, 36(10), 2541-2546.

**Rodriguez-Caballero, A., Ribera, A., Balcázar, J. L., & Pijuan, M. (2013).** Nitritation versus full nitrification of ammonium-rich wastewater: Comparison in terms of nitrous and nitric oxides emissions. *Bioresource Technology*, 139, 195-202.

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

**Saito, T., Brdjanovic, D., M.C.M. van Loosdrecht. (2004).** Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms [Article] // Water research.

**Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroba, K., Hanajima, Fukumoto, Y., Waki M. (2006).** Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device

**Sedlak I.Richard. (1991).** Phosphorus and Nitrogen Removal From Municipal Wastewater Principles and Practice [Book]. - New York : Lewis Publishers.

**Shenjing Yu et al. (2014).** The effect of COD loading on the granule-based enhanced biological phosphorus removal system and the recoverability [Article] // Bioresource Technology. - Beijing : [s.n.], 2014.

**Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. (1998).** The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. Appl. Microbiol. Biotechnol. 50, 589–596.

**Vadivelu, V. M., Keller, J., & Yuan, Z. (2007).** Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched nitrobacter culture. Water Research, 41(4), 826 - 834.

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

**Zheng, X., Sun, P., Lou, J., Cai, J., Song, Y., Yu, S., Lu, Xuanyn (2013).** Inhibition of free ammonia to the granule-based enhanced biological phosphorus removal system and the recoverability.

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