

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

«Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδών»

Φραγκισκάτος Δ. Γεράσιμος

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Σ. Μαλαμής

ii

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ –ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

«Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδών»

Φραγκισκάτος Δ. Γεράσιμος

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Σ. Μαλαμής

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα, επίκουρο καθηγητή της σχολής πολιτικών μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κ. Συμεών Μαλαμή για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον καθηγητή κ. Δανιήλ Μαμάη καθώς και τον επίκουρο καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την καθοδήγηση τους και τις πολύτιμες συμβουλές σε όλα τα στάδια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω επίσης στον καθηγητή κ. Ανδρέα Ανδρεαδάκη για την πολύτιμη συνεισφορά του στην επίλυση αποριών που κατά καιρούς μου δημιουργούνταν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου υγειονομικής τεχνολογίας της σχολής πολιτικών μηχανικών του ΕΜΠ και ιδιαίτερα τον ερευνητή κ. Νίκο Κουρή ο οποίος ήταν πάντα διαθέσιμος να παρέχει άμεση βοήθεια όποτε αυτό μου ήταν απαραίτητο.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια με στόχο την εφαρμογή των αποτελεσμάτων σε ένα σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων αφυδάτωσης που προκύπτουν από την γραμμή της ιλύος σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων.

Το ρεύμα των στραγγίδιων που προκύπτει από την αφυδάτωση σταθεροποιημένης ιλύος μέσω αναερόβιας χώνευσης, λόγω των υψηλών φορτίων αζώτου και φωσφόρου που περιέχει αυξάνει κατά την επανακυκλοφορία του, σημαντικά το φορτίο των θρεπτικών συστατικών στον βιολογικό αντιδραστήρα. Οι ακραίες συνθήκες που είναι δυνατόν να παρουσιαστούν σε μια τέτοια περίπτωση δημιουργούν την ανάγκη επεξεργασίας των στραγγιδίων πριν την παροχέτευση τους στην είσδοδο μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων.

Σε τέτοιες περιπτώσεις, μέθοδοι βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν κερδίζουν συνεχώς έδαφος και τον τελευταίο καιρό αποτελούν αντικείμενο έρευνας με στόχο την βελτιστοποίηση της εφαρμογής τους. Διάφορα συστήματα πραγματικής κλίμακας έχουν προταθεί και λειτουργούν για την επεξεργασία στραγγιδίων. Στα περισσότερα από αυτά η απομάκρυνση του φωσφόρου γίνεται βιολογικά με ταυτόχρονη βιολογική απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης. Η παρουσία νιτρώδους αζώτου που προκύπτει από την πλήρη οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη σε ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να επηρεάσει την ομαλή λειτουργία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου αφού το νιτρώδες άζωτο αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα για τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

Για την επίτευξη των στόχων της παρούσας διερεύνησης κρίθηκε σκόπιμη η ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηρίων έτσι ώστε, μέσω ενός συνόλου πειραμάτων να διερευνηθεί η επίδραση του νιτρώδους αζώτου στην εν λόγω καλλιέργεια. Για τον παραπάνω σκοπό χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας (SBR) που λειτούργησε την περίοδο Οκτώβριος 2016 – Μάιος 2017 στο εργαστήριο υγειονομικής τεχνολογίας της σχολής πολιτικών μηχανικών του ΕΜΠ.

Η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR χωρίζεται σε δύο επιμέρους φάσεις. Κατά την πρώτη φάση λειτουργίας λόγω ελλιπούς σχεδιασμού του συστήματος δεν ήταν δυνατή η επίτευξη της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου από το σύστημα. Οι λόγοι της παραπάνω αστοχίας συνοψίζονται στην αδυναμία ελέγχου της μεταβολής του pH σε εύρη τιμών που δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη πολυφωσφορικών βακτηρίων (pH<6,5 και pH>8,5) αλλά και στην υψηλή συγκέντρωση ευκολοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου (COD_{διαλ}>400 mg/L) κατά την έναρξη του αναερόβιου κύκλου λειτουργίας. Τα δύο παραπάνω προβλήματα αντιμετωπίστηκαν στην δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος μέσω εφαρμογής δύο ημερήσιων κύκλων λειτουργίας αντί ενός στην πρώτη φάση. Ο νέος σχεδιασμός είχε σαν αποτέλεσμα το οργανικό φορτίο κατά την έναρξη του αναερόβιου κύκλου λειτουργίας του συστήματος να είναι περίπου το μισό (2 ημερήσιοι αναερόβιοι κύκλοι αντί ενός του αρχικού σχεδιασμού) ενώ μείωσε σημαντικά το εύρος διακύμανσης της τιμής του pH το οποίο κυμαινόταν πλέον σε τιμές 7,8<pH<8,2.

Η τροφοδοσία του συστήματος SBR γινόταν με συνθετικά λύματα με την σύσταση τους να περιγράφεται λεπτομερώς στο κεφάλαιο 3. Κατά την έναρξη λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR χρησιμοποιήθηκε βιομάζα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας.

Στην πρώτη φάση λειτουργίας λόγω των αστοχιών που αναφέρθηκαν νωρίτερα δεν ήταν δυνατή η εκτέλεση πειραμάτων διερεύνησης. Στην δεύτερη φάση και αφού στο σύστημα επιτεύχθηκαν σταθερές συνθήκες ξεκίνησε η εκτέλεση batch πειραμάτων ώστε να πραγματοποιηθούν οι στόχοι της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Για τα batch πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ως βιοαντιδραστήρες 3 περιέκτες εργαστηρίου στους οποίους γινόταν πρόσθεση 560 mL ανάμεικτου υγρού στον κάθε έναν από τον αντιδραστήρα SBR. Στον πρώτο βιοαντιδραστήρα γινόταν το πείραμα Control όπου υπολογιζόταν ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από την βιομάζα απουσία τοξικής ουσίας ενώ στους άλλους δύο γινόταν πρόσθεση κατάλληλης ποσότητα διαλύματος νιτρώδους νατρίου (NaNO₂) ώστε η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου να είναι κάθε φορά η επιθυμητή. Ο δεύτερος και ο τρίτος βιοαντιδραστήρας είχαν την ίδια συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου έτσι ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Λόγω της διεργασίας της νιτροποίησης εντός των βιοαντιδραστήρων του batch πειράματος το νιτρώδες άζωτο οξειδωνόταν σύντομα σε νιτρικό μειώνοντας την συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου με αποτέλεσμα να μην διατηρούνται σταθερές συνθήκες στο σύστημα. Για την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος, μια ημέρα πριν την εκτέλεση του batch πειράματος, γινόταν αντίστοιχο πείραμα υπολογισμού του ρυθμού οξείδωσης του νιτρώδους αζώτου σε νιτρικό. Τα αποτελέσματα του εν λόγω πειράματος χρησιμοποιούνταν στη συνέχεια στο κύριο batch πείραμα όπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πυκνού διαλύματος NaNO₂ ώστε η συγκέντρωση του νιτρώδους νατρίου στους αντιδραστήρες τους πειράματος να διατηρείται όσο το δυνατόν περισσότερο σταθερή και κοντά στην εξεταζόμενη τιμή.

Τα πειράματα διερεύνησης έγιναν σε 2 σειρές. Η πρώτη έγινε για τιμή pH σταθερή και ίση με 8 και περιελάμβανε 6 πειράματα με εξεταζόμενες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L, και 300 mg/L. Στη δεύτερη σειρά τα πειράματα που εκτελέστηκαν ήταν 4 σε συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου 5 mg/L, 10 mg/L, 25mg/L και 50 mg/L και τιμή pH ίση με 7. Η μέγιστη αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων εντοπίστηκε σε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου 300 mg/L στην πρώτη σειρά πειραμάτων ενώ στην δεύτερη στα 50 mg/L. Ο λόγος της παραπάνω διαφοροποίησης είναι η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) το οποίο αποτελεί μιας από τις δύο μορφές του νιτρώδους αζώτου (η δεύτερη είναι τα νιτρώδη NO₂) που εμφανίζεται σε ένα διάλυμα. Το FNA αποτελεί τον κύριο αναχαιτιστικό παράγοντα των πολυφωσφορικών βακτηρίων βακτηρίων με την συγκέντρωση του να αυξάνεται όσο μικρότερη είναι η τιμή του pH για σταθερή συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου.

Ένα σύνολο batch πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν επίσης όποτε ήταν απαραίτητο για τον έλεγχο της κατάστασης της βιομάζας του αντιδραστήρα SBR αλλά και για την διερεύνηση πιθανής αναχαίτισης των πολυφωσφορικών λόγω υψηλής συγκέντρωσης διαλυτών στερεών στους βιοαντιδραστήρες.

Τέλος, βάσει των αποτελέσματων που προέκυψαν για τις δύο σειρές πειραμάτων έγινε προσπάθεια μαθηματικής προσομοίωσης εκτίμησης του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων όταν αυτά εκτεθούν σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου.

Abstract

The main purpose of this postgraduate study is to examine the effect of nitrite and free nitrous acid on the enhanced biological phosphorous removal process in a reactor treats reject water produced from the anaerobic digestion of sewage sludge and the subsequent dewatering process.

The effective management of reject water that produced by the stabilization of sewage sludge is therefore important because the recycling of this liquid stream to the inlet of the WWTP can increase the nutrient loading by 10–30%. This fact can lead to a high nutrient concentration in treated effluents. The side stream treatment of reject water is an attractive option, which can relieve the wastewater treatment line from nutrient loads.

Nitrogen removal via nitrite is a more effective process because it requires lower quantities of external carbon source, has lower oxygen requirements and decreases sludge production compared with conventional nitrification/denitrification. Therefore, in the processes with nitrogen removal via nitrite pathway, nitrite accumulation likely has an adverse impact on biological phosphorous removal. Previous studies demonstrated that a certain amount of nitrite could inhibit aerobic P-uptake of PAOs, even leading to deterioration of biological P removal. Presently, the protonated species of nitrite, free nitrous acid (FNA) rather than nitrite is likely the actual inhibitor on the P-uptake by PAOs.

In order to examine the effect of nitrite and free nitrous acid on EBPR a lab-scale sequencing batch reactors (SBR) fed with synthetic wastewater (composition given in chapter 3) was used to create PAOs cultivation. The seed sludge was taken from the recycling sludge of Psytaleia wastewater treatment plant in Athens, which utilizes a typical anaerobic–anoxic–aerobic process to treat municipal wastewater. As a result of the sequence mentioned above the WWTP of Psytaleia performs biological nutrients removal as well as ensures the absence of filamentous bacteria in the bioreactors. Biomass from SBR bioreactor was used to carry out batch experiments after a stable performance was achieved.

SBR with a working volume of 10 L was operated from October 2016 to May 2017. The experimental period was divided in two successive stages. During the first stage EBPR process could not be achieved. The main reason of this failure was the high range of the pH value (pH<6,5 $\kappa\alpha$ L pH>8,5) and the high COD loading (COD>400 mg/L) at the beginning of anaerobic phase. At the second stage which lasted from 1/12/2016 to 25/6/2017, after a few days of operation the EBPR process was performed. The 2 daily operation cycles that selected (instead of 1 at the first stage) led to PAOs cultivation growth.

For batch experiments, sludge was taken from SBR at the end of the anaerobic stage and divided in three bioreactors with a working volume of 560 mL each. In the first bioreactor no inhibitory factor (NO₂-N) was used in order to specify the neutral aerobic P-uptake. The initial NO₂-N concentration in the other two bioreactors was controlled by adding different amount of sodium nitrite to examine the effect of nitrite on aerobic phosphorus removal. In this study 6 batch experiments were conducted at a pH value of 8 and 4 at a pH value of 7. The concentrations of NO₂-N were 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L, $\kappa\alpha$ 300 mg/L at the pH value of 8 and 5 mg/L, 10 mg/L, 25

mg/L, 50 mg/L at the pH value of 7. During the tests, pH was on-line controlled by adding 1M H_2SO_4 or 1M NaOH.

The concentration of free nitrous acid (FNA) was calculated by the formula given below:

$$FNA = \frac{C_{NO_2 - N}}{K_a \times 10^{pH}}$$

where K_a was calculated by fitting the temperature T (⁰C) to the formula:

$$K_a = e^{(\frac{-2300}{273+T})}$$

The results obtained from this study showed that full inhibition of EBPR was achieved at NO_2 concentration of 300 mg/L at pH value of 8 and at NO_2 =50 mg/L at pH=7. The inhibition of polyphosphate bacteria can be described by monod kinetics with the formula given below:

$$PUR = PUR_{max} \times \frac{K_{NO_2 - N}}{C_{NO_2 - N} + K_{NO_2 - N}}$$

Where: C_{NO2-N} is the examined concentration of NO_2 and K_{NO2-N} the concentration of NO_2 that 50% of inhibition occurs.

The value of K_{NO2-N} is pH dependent and more research is needed for the above formula to completely describe the inhibition of poly-p bacteria caused by nitrite exposure.

Modifications to the above formula with the free nitrous acid as the main inhibitory factor is concluded that can describe accurately the inhibition of poly-p bacteria caused by nitrite exposure.

Πίνακας περιεχομένων

1.	ΕΙΣΑΙ	ΓΩΓΉ	16
2.	ΦΩΣ	ΦΟΡΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	18
	2.1.	Γενικα	18
	2.2.	Ποιοτική γποβαθμιση γδατινών σωματών-Ευτροφισμός	19
	2.3.	ΟΡΘΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΩΣΙΜΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	20
	2.4.	ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ	21
	2.4.1		21
	2.4.2	?. Μορφές φωσφόρου στα λύματα	22
	2.5.	Μεθοδοι απομακργήστε φωσφορογ από τα λύματα	23
	2.5.1	Γενικά	23
	2.5.2	?.	25
	2.5	5.2.1. Χρήση Ασβέστου	26
	2.5	5.2.2. Χρήση Σιδήρου και Αργιλίου	27
	2.5.3	. Βιολογική απομάκρυνση Φωσφόρου	30
	2.5	5.3.1. Γενικά	30
	2.5	5.3.2. Περιγραφή της διαδικασίας	30
	2.5	3.3.3. Παραμετροί που επίορουν στην βιολογική απομακρύνση φωσφορού	33
		2.5.3.3.1. Περιραλλοντικές παράμετροι	
		2.5.5.5.2. Ζχεοιαστικές παραμειροι	
		2.5.5.5.5. Entopation to vitipation again to only provoving another the second participation of γ	
			Iv
		2.5.2.2.5 Δυαγαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων λόγω μψηλής αλατότητας του	
		ανάμεικτου υνοού	
3.	ΠΕΙΡ	ΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	38
	3.1.	ΕιΣΑΓΩΓΗ	38
	3.2.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ SBR ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΟΛΥΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ	39
	3.2.1	. Περιγραφή λειτουργίας	39
	3.2.2	?. Πρώτη περίοδος λειτουργίας - Πιθανά αίτια αστοχίας	40
	3.2	2.2.1. Σύσταση συνθετικών λυμάτων	41
	3.2	2.2.2. Αίτια αστοχίας	41
	3.2.3	. Δεύτερη περίοδος λειτουργίας	42
	3.3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΣΥΝΕΧΟΥΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ (ΒΑΤCΗ)	45
	3.3.1	Έλεγχος της βιομάζας από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας για	
	παρο		15
		ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων	45
	3.3.2	ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων 2. Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης	45
	3.3.2 φωσ	ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων 2. Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια	45
	3.3.2 φωσ 3.3.3	ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων. 	45
	3.3.2 φωσ 3.3.3 (PUR	ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων. Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Διερεύνηση της επίδρασης της αλατότητας στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου ') από τα πολυφωσφορικά βακτήρια	45
	3.3.2 φωσ 3.3.3 (PUR 3.4.	ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων. Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Διερεύνηση της επίδρασης της αλατότητας στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου ') από τα πολυφωσφορικά βακτήρια ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	46 49 50
	3.3.2 φωσ 3.3.3 (PUR 3.4. 3.4.1	ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων. Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Διερεύνηση της επίδρασης της αλατότητας στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. ΝΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.	46 49 50 50
	3.3.2 φωσ 3.3.3 (PUR 3.4. 3.4.1 3.4.2	ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων. Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Διερεύνηση της επίδρασης της αλατότητας στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ. Γ. Εισαγωγή. Γ. Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών στερεών (VSS)	43 46 49 50 50 51
	3.3.2 φωσ 3.3.3 (PUR 3.4. 3.4.1 3.4.2 3.4.3	ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων. Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Διερεύνηση της επίδρασης της αλατότητας στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ. Εισαγωγή Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών στερεών (VSS) Γροσδιορισμός του ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD	43 46 49 50 50 51 53
	3.3.2 φωσ 3.3.3 (PUR 3.4. 3.4.1 3.4.2 3.4.3 3.4.4	ουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων. Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Διερεύνηση της επίδρασης της αλατότητας στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ. Εισαγωγή Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών στερεών (VSS) Προσδιορισμός του ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου ΝΗ4-Ν	43 46 50 50 51 53 54

3.4.	6. Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου TP και ορθοφωσφορικών	57
3.4.	7. Προσδιορισμός διαλυτού οξυγόνου (DO), pH, θερμοκρασίας (Τ) δυναμικού οξειδοαναγωγής	
(OR	Ρ) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας	59
4. ПА	ΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	61
4.1.	Ειδαγαγμ	61
4.2.	Αναχαιτίση πολυφωσφορικών βακτηρίων για ρH=8	62
4.3.	Αναχαιτίση πολυφωσφορικών βακτηρίων για ρH=7	67
4.4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΠΟΛΥΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΑΖΑ ΤΗΣ	
ΨΥΤΑΛ	ΛΕΙΑΣ	73
4.5.	ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΙΘΑΝΗΣ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ ΛΟΓΩ ΥΨΗΛΗΣ ΑΛΑΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟ 76	Σ.
4.6.	Έλεγχος της δραστηριότητας της βιομαζάς	77
5. IVIA BAKTHPI		79
5.1.	ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ	79
5.2.		79
5.2.	1. Πρωτη σειρα πειραματων για pH = 8	/9
5.2.	2. Δευτερή δειρα πειραμάτων για ρΗ = 7	81
5.3. 5.2		82 02
5.3. E 2	1. If $pwth or particular the particular that the present of the $	82 0л
5.5. 5.4	2. Δευτερή σειρά πειράματων για ρπ-7	04 25
5.4. 5.4		87
5.4. 5.4	 Μοντέλο Ποοσομοίωσης 	88
5.4.		00
6. ΣΥN	ΙΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ:	91
ΒΙΒΛΙΟΓΡ	ΑΦΙΑ	96
ПАРАРТІ	ΗΜΑ Ι: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗΣ	98

Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1 (Α) Ιδεατός κύκλος του Ρ (Β) Ανισορροπία στον κύκλο του Ρ (Γ) Βελτιστοποίηση του κύκλου του Ρ 20
Σχήμα 2 Απομάκρυνση Φωσφόρου από ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων. Ο Ρ δίνεται σε Kg/day (Sedlak, 1991)24
Σχήμα 3 Μεταβολή διαλυτότητας για διάφορα φωσφορικά στερεά του Ca, Fe, Al συναρτήσει του pH (Sedlak, 1991)
Σχήμα 4 Τυπική μορφή καμπύλης δόσης σιδήρου προς υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (Sedlak, 1991)
Σχήμα 5 Μεταβολή του λόγου Δόση Fe / P που απομακρύνεται για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Sedlak, 1991)28
Σχήμα 6 Μεταβολή του λόγου Δόση ΑΙ / Ρ που απομακρύνεται για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Sedlak, 1991)
Σχήμα 7 Μεταβολή διαλυτού COD και ορθοφωσφορικών ριζών κατά την εναλλαγή αναερόβιων- αερόβιων συνθηκών
Σχήμα 8 Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Jenkins, et al., 2004)32
Σχήμα 9 (Κέντρο) Αντιδραστήρας SBR σε φάση καθίζησης (Δεξιά) Περισταλτική αντλία τροφοδοσίας (Αριστερά) Αντλία παροχής αέρα στο σύστημα44
Σχήμα 10 Βιοαντιδραστήρες και όργανα ελέγχου Batch πειράματος
Σχήμα 11 Συνολική άποψη εκτέλεσης Batch πειραμάτων
Σχήμα 12 Αφυγραντήρας και φούρνος θερμοκρασίας 105 ºC για τον προσδιορισμό των TSS52
Σχήμα 13 Ζυγός ακριβείας και κλίβανος θερμοκρασίας 550 ^ο C για τον προσδιορισμό των VSS 53
Σχήμα 14 Συσκευή χώνευσης με χρονοδιακόπτη και φασματοφωτόμετρο LANGE DR/2800 που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD

Σχήμα 17 Φορητή συσκευή μέτρησης της ηλ. Αγωγιμότητας (αριστερά), φορητό οξυγονόμετρο (κέντρο) και πολύμετρο μέτρησης pH, T και ORP (δεξιά)60 Σχήμα 18 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 10 mg/L ...62 Σχήμα 19 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 25 mg/L ...63 Σχήμα 20 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 50 mg/L ...64 Σχήμα 21 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 150 mg/L .65 Σχήμα 22 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 250 mg/L .66 Σχήμα 23 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 300 mg/L .67Σχήμα 24 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=7 και συγκέντρωση NO₂-N= 5 mg/L68 Σχήμα 25 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=7 και συγκέντρωση NO₂-N= 10 mg/L ...69 Σχήμα 26 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=7 και συγκέντρωση NO₂-N= 25 mg/L ...70 Σχήμα 27 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=7 και συγκέντρωση NO₂-N= 50 mg/L ...71 Σχήμα 28 Μεταβολή της Αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου (pH=8).....72 Σχήμα 29 Μεταβολή της Αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου (pH=7).....73 Σχήμα 30 Αποτελέσματα διερεύνησης παρουσίας πολυφωσφορικών βακτηρίων στη βιομάζα της Σχήμα 31 Αποτελέσματα διερεύνησης παρουσίας πολυφωσφορικών βακτηρίων στη βιομάζα της

Σχήμα 33 Πείραμα ελέγχου της δραστηριότητας της βιομάζας από τον αντιδραστήρα SBR 78

Σχήμα 34 Λογάριθμος συγκέντρωσης νιτρώδους αζώτου – Αναχαίτιση % (pH=8)80

Σχήμα 35 Λογάριθμος συγκέντρωσης νιτρώδους αζώτου – Αναχαίτιση % (pH=7)81
Σχήμα 36 Απόκλιση θεωρητικών και Πειραματικών τιμών Αναχαίτισης pH=883
Σχήμα 37 Απόκλιση θεωρητικών και Πειραματικών τιμών Αναχαίτισης pH=784
Σχήμα 38 Μεταβολή της Αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του Ελεύθερου Νιτρώδους Οξέος
Σχήμα 39 Λογάριθμος συγκέντρωσης ελεύθερου νιτρώδους οξέος – Αναχαίτιση %87
Σχήμα 40 Απόκλιση θεωρητικών και Πειραματικών τιμών Αναχαίτισης με το FNA ως αναχαιτιστικό
παράγοντα89

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1 Μορφές Φωσφόρου στα αστικά λύματα της Αμερικής ((Sedlak, 1991))22
Πίνακας 2 Μερικά από τα ιζήματα που σχηματίζονται κατά την χημική κατακρήμνιση φωσφόρου
Πίνακας 3 Ρυθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και έκλυσης Ρ κάτω από αναερόβιες συνθήκες
Πίνακας 4 Λειτουργικά χαρακτηριστικά συστήματος SBR
Πίνακας 5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα Batch πειραμάτων
Πίνακας 6 Ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου παρουσία τοξικού παράγοντα για pH=880
Πίνακας 7 Ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου παρουσία τοξικού παράγοντα για pH=881
Πίνακας 8 Υπολογισμός αναχαίτισης βάσει του θεωρητικού μοντέλου για pH=882
Πίνακας 9 Υπολογισμός αναχαίτισης βάσει του θεωρητικού μοντέλου για pH=784
Πίνακας 10 Συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος για τις δύο σειρές πειραμάτων86
Πίνακας 11 Λογάριθμος συγκέντρωσης του FNA88
Πίνακας 12 Υπολογισμός αναχαίτισης βάσει του θεωρητικού μοντέλου με το FNA ως αναχαιτιστικό παράγοντα

1. Εισαγωγή

Μια τυπική γραμμή επεξεργασίας ιλύος σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, εκτός από ειδικές περιπτώσεις, περιλαμβάνει την πάχυνση, την σταθεροποίηση και την αφυδάτωση. Η αφυδάτωση της ιλύς που προέρχεται από σταθεροποίηση μέσω αναερόβιας χώνευσης έχει σαν αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των στερεών και τη δημιουργία ρεύματος στραγγιδίων με συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και φωσφόρου που υπερβαίνουν κατά πολύ τις αντίστοιχες τιμές στην είσοδο της εγκατάστασης.

Η επανακυκλοφορία του ρεύματος των στραγγιδίων στην γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων αποτελεί μια ευρέως εφαρμοζόμενη πρακτική η οποία αυξάνει συνήθως κατά 10-30% το φορτίο των θρεπτικών που δέχεται η εγκατάσταση. Σε πολλές περιπτώσεις, το επιπλέον φορτίο είναι δυνατόν να διαταράξει την ισορροπία των διεργασιών στον βιολογικό αντιδραστήρα φέρνοντας την εγκατάσταση στο όριο σχεδιασμού της ως προς την απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών. Για τον παραπάνω λόγο η χωριστή βιολογική επεξεργασία των στραγγιδίων πριν την επανακυκλοφορία τους στον βιολογικό αντιδραστήρα είναι μια επιλογή που θεωρείται ότι μπορεί να δώσει λύση στο συγγκεκριμένο πρόβλημα.

Διάφορα συστήματα επεξεργασίας έχουν προταθεί με την έμφαση να δίνεται στην απλότητα του σχεδιασμού τους αλλά και στο χαμηλό ενεργειακό κόστος κατά την λειτουργία τους. 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 ποσότητα της παραγόμενης ιλύος. Επίσης, η βιολογική απομάκρυνση αζώτου μέσω των διεργασιών νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης φαίνεται αρκετά ελκυστική αφού απαιτείται προσθήκη μικρότερης ποσότητας εξωτερικής πηγής άνθρακα για την απονιτρωδοποίηση, οι απαιτήσεις σε αερισμό είναι σαφώς χαμηλότερες αφού επιτελείται μόνο το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης με την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη (NO₂) και τέλος η παραγόμενη ιλύς είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με την συμβατική μέθοδο απομάκρυνσης αζώτου (Frison, et al., 2014).

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η επαναχρησιμοποίηση της περίσσειας ιλύος από ένα τέτοιο σύστημα σε διάφορες εφαρμογές ως μια μέθοδος ανάκτησης των θρεπτικών συστατικών και κυρίως του περιεχόμενου φωσφόρου. Εφαρμογή της βιολογικής ιλύος στη γεωργία για την λίπανση καλλιεργειών θεωρείται ως μια πολύ καλή εναλλακτική στην προσπάθεια μείωσης της εξάρτησης για την παραγωγή γεωργικών προϊόντων από τα φωσφορικά κοιτάσματα που σήμερα αποτελούν ουσιαστικά την μοναδική πηγή φωσφόρου για αγροτική χρήση και τα διαθέσιμα αποθέματα τους τείνουν συνεχώς να λιγοστεύουν.

Τα ιδιαίτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ρεύματος των στραγγιδίων όπως το υψηλό φορτίο αζώτου και φωσφόρου σε συνδυασμό με το χαμηλό περιεχόμενο σε βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο, οδηγούν στην εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας όπως η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης. Για την επίτευξη της διεργασίας της νιτρωδοποίησης πρέπει να εξασφαλιστούν οι συνθήκες για την επιλεκτική ανάπτυξη των βακτηρίων που οξειδώνουν την αμμωνία (AOB) σε νιτρώδη και την παράλληλη παρεμπόδιση της ανάπτυξης των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά.

Διάφοροι τύποι αντιδραστήρων έχουν εφαρμοστεί για την επίτευξη των ανωτέρω συνθηκών με συνηθέστερη την επιλογή αντιδραστήρων τύπου SBR. Ο κατάλληλος σχεδιασμός ενός τέτοιου αντιδραστήρα με εναλλαγή αναερόβιας, αερόβιας και ανοξικής φάσης λειτουργίας δίνει τη δυνατότητα βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών από το ρεύμα των στραγγιδίων μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης.

Η παρουσία νιτρώδους αζώτου που προκύπτει από την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη σε ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να επηρεάσει την ομαλή λειτουργία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου αφού το νιτρώδες άζωτο αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα για τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Για την παραπάνω διερεύνηση κρίθηκε σκόπιμη η ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηρίων σε αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας τύπου SBR. Ύστερα από την επίτευξη σταθερών συνθηκών βιομάζα από τον αντιδραστήρα εξετάστηκε μέσω ενός συνόλου πειραμάτων ώστε να εξακριβωθεί ο βαθμός αναχαίτισης της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου και διάφορες τιμές pH.

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει έξι κεφάλαια και η διάρθρωσή 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 ξεκινά από βασικά στοιχεία όπως τις πηγές φωσφόρου στα λύματα και την δυνατότητα απομάκρυνσης και ανάκτησης του. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στη διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου καθώς και στους παράγοντες που μπορούν να την επηρεάσουν. Τέλος παρουσιάζονται συστήματα που απομακρύνουν φωσφόρο βιολογικά σε συνδυασμό με απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτρωδοποίσης απονιτρωδοποίησης.
- Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR, παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων οι οποίες εφαρμόστηκαν κατά τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων και τέλος περιγράφονται λεπτομερώς τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch) που εκτελέστηκαν.
- Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα που εκτελέστηκαν.
- Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται μια προσπάθεια μαθηματικής προσομοίωσης του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων που υπολογίστηκε πειραματικά με εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου.
- Τέλος στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συνολικά συμπεράσματα που προέκυψαν ως αποτέλεσμα της διερεύνησης της συμπεριφοράς των πολυφωσφορικών βακτηρίων όταν αυτά εκτεθούν σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου.

2. Φωσφόρος και περιβάλλον

2.1. Γενικά

Ο φωσφόρος ανήκει στα θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη και την λειτουργία όλων των μορφών ζωής. Αποτελεί δομικό στοιχείο των νουκλεϊνικών οξέων DNA και RNA και συμμετέχει στον σχηματισμό του ATP, μια πρωταρχικής σημασίας βιοχημική ουσία η οποία συναντάται σε όλους τους αερόβιους και μη οργανισμούς (φυτικούς και ζωικούς) και αποτελεί την ενεργειακή νομισματική μονάδα των κυττάρων τους.

Αν και χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα καθαριστικά, τα απορρυπαντικά και ως καταλύτης στη χημική βιομηχανία, η πιο σημαντική εφαρμογή του συναντάται στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό. Με χρήση φωσφορούχων λιπασμάτων προσδίδεται στο έδαφος η ποσότητα του φωσφόρου που έχει δεσμευθεί από τα φυτά κατά την ανάπτυξη τους. Σύμφωνα με τον Steen (1998), τα ανόργανα λιπάσματα αντιπροσωπεύουν περίπου το 80% του φωσφόρου που χρησιμοποιείται παγκοσμίως, τα απορρυπαντικά και καθαριστικά περίπου το 12%, οι ζωοτροφές περίπου το 5% ενώ σε άλλες εφαρμογές όπως στη χημική βιομηχανία και την επεξεργασία μετάλλων χρησιμοποιείται περίπου το 3%. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη τον κυρίαρχο ρόλο των λιπασμάτων στην παγκόσμια κατανάλωση φωσφόρου, γίνεται κατανοητό ότι η παγκόσμια αύξηση του πληθυσμού και η συνεπαγόμενη αύξηση στην κατανάλωση φαγητού, θα οδηγήσει σε μελλοντική ανάγκη αύξησης της παραγωγής φωσφόρου.

Η μόνη ρεαλιστική πηγή φωσφόρου που μπορεί να καλύψει την παγκόσμια ζήτηση είναι τα φωσφορικά κοιτάσματα, τα οποία αποτελούν μια μη ανανεώσιμη πηγή. Προκύπτει λοιπόν ότι, ο συνεχώς αυξανόμενος ρυθμός ζήτησης είναι δυνατόν να οδηγήσει σε μελλοντική εξάντληση του εν λόγω πόρου (Vuuren, et al., 2010). Σύμφωνα με την αμερικανική γεωλογική υπηρεσία¹ η παγκόσμια κατανάλωση P_2O_5 για αγροτική και βιομηχανική χρήση το έτος 2015 ανήλθε σε 43,7 εκατομμύρια τόνους, ενώ αναμένεται να αυξηθεί σε 48,2 εκατομμύρια τόνους το 2019. Τα διαθέσιμα αποθέματα φωσφορικών κοιτασμάτων εκτιμώνται σε 69 δισεκατομμύρια τόνους κοιτάσματος με μέση περιεκτικότητα P_2O_5 20-25% (U.S. Geological Survey, 2016). Πολλές μελέτες επισημαίνουν ότι ο διαθέσιμος φωσφόρος που προέρχεται από την εκμετάλλευση φωσφορικών κοιτασμάτων αναμένεται να εξαντληθεί σε 50-100 χρόνια (Steen, 1998) (Smil, 2000), ενώ η ποιότητα των διαθέσιμων αποθεμάτων συνεχώς φθίνει και το κόστος εξόρυξης, επεξεργασίας και μεταφοράς συνεχώς αυξάνεται (Runge-Metzger, 1995).

¹ United States Geological Survey (USGS)

2.2. Ποιοτική υποβάθμιση υδάτινων σωμάτων-Ευτροφισμός

Ένα σημαντικό πρόβλημα που προκύπτει από την χρήση φωσφόρου είναι η ρύπανση και η ποιοτική υποβάθμιση των υδάτινων σωμάτων στα οποία μεταφέρεται μέσω των απορροών. Ο εμπλουτισμός των υδάτων με θρεπτικά συστατικά κυρίως άζωτο και φωσφόρο έχει σαν αποτέλεσμα την επιτάχυνση της ανάπτυξης αλγών και ανώτερων φυτών, διαταράσσοντας την ισορροπία των οργανισμών στο υδάτινο σώμα. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται ευτροφισμός, παρουσιάζεται σε λίμνες ή κλειστούς αβαθείς κόλπους και οδηγεί σε ανεπιθύμητες μεταβολές στον πληθυσμό των υδρόβιων οργανισμών ενώ ταυτόχρονα προκαλεί ποιοτική υποβάθμιση του υδάτινου σώματος. Ο αριθμός των βακτηρίων και των αλγών αυξάνεται σχηματίζοντας επικάλυμμα στις υδάτινες επιφάνειες με αποτέλεσμα την σκίαση στο νερό κάτω από την επιφάνεια. Οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί στα βαθύτερα στρώματα δεν μπορούν να αναπτυχθούν και θανατώνονται. Το υπόλειμμα της φθοράς τους καταναλώνεται από βακτήρια που δεσμεύουν διαλυτό οξυγόνο κατά την αναπνοή τους. Ο ρυθμός κατανάλωσης του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου, λόγω της αυξημένης παρουσίας τροφής, είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό επαναερισμού του υδάτινου σώματος με αποτέλεσμα την αποξυγόνωση του αποδέκτη και την δημιουργία αναερόβιων συνθηκών. Σε αυτές τις συνθήκες αερόβιοι οργανισμοί όπως τα ψάρια δεν μπορούν να επιβιώσουν, δημιουργώντας τελικά ένα νεκρό οικοσύστημα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένα είδη αλγών έχουν την δυνατότητα να προσλαμβάνουν άζωτο στην μοριακή του μορφή (N2) απευθείας από την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα ο περιορισμός των παραγόμενων φορτιών αζώτου να μην προστατεύει απόλυτα την υδατοποιότητα των αποδεκτών καθιστώντας των φωσφόρο ως τον κρίσιμο περιοριστικό παράγοντα για την εκδήλωση φαινομένων ευτροφισμού.

Αποτέλεσμα του παραπάνω μηχανισμού εκτός από την διαταραχή του οικοσυστήματος και την οπτική υποβάθμιση είναι και η ποιοτική υποβάθμιση του υδάτινου σώματος. Το νερό από ένα επιφανειακό υδάτινο σώμα με έντονη ποιοτική υποβάθμιση λόγω ευτροφισμού είτε δεν είναι κατάλληλο για υδρευτική και αρδευτική χρήση είτε το κόστος της επεξεργασίας του καθιστά την επιλογή οικονομικά ασύμφορη (Malekjahani, 2006).

Τα φυτά κατά την ανάπτυξη τους δεσμεύουν θρεπτικά συστατικά από το έδαφος τα οποία χρησιμοποιούν για την σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Η χρήση ανόργανων λιπασμάτων προσδίδει στο έδαφος τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Η υπέρμετρη εφαρμογή ανόργανων λιπασμάτων στις καλλιέργειες έχει σαν αποτέλεσμα το πλεόνασμα των θρεπτικών συστατικών να καταλήγει μέσω των απορροών στα γειτονικά υδάτινα σώματα (ποτάμια, λίμνες, μεταβατικά και παράκτια υδατικά συστήματα) προκαλώντας την εκδήλωση φαινομένων ευτροφισμού των αποδεκτών. Το πρόβλημα εντείνεται όταν στους εν λόγω

19

αποδέκτες καταλήγουν θρεπτικά συστατικά από σημειακές πηγές ρύπανσης όπως ανεπεξέργαστα ή μη επαρκώς επεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα που προέρχονται από ανθρώπινη δραστηριότητα. Σχεδόν το 100% του φωσφόρου που καταναλώνεται από τον άνθρωπο μέσω της τροφής, αποβάλλεται από τον οργανισμό του πίσω στο περιβάλλον (Jonsson, et al., 2004). Με δεδομένο ότι ένα μεγάλο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού κατοικεί σε αστικά κέντρα και η αστικοποίηση των περιοχών συνεχώς αυξάνεται, ο φωσφόρος που αποβάλλεται από τον άνθρωπο καταλήγει είτε στο επιφανειακό υδάτινο σώμα όπου εκβάλει η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της περιοχής, είτε οδηγείται σε υγειονομική ταφή ως μέρος της βιολογικής ιλύος.

2.3. Ορθολογική και βιώσιμη διαχείριση του φωσφόρου

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, τα φωσφορικά κοιτάσματα αποτελούν μια μη ανανεώσιμη πηγή φωσφόρου με υπαρκτό τον κίνδυνο εξάντλησης τους στο μέλλον. Μεγάλες ποσότητες φωσφόρου εξορύσσονται ετησίως και χρησιμοποιούνται κατά κόρον για την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Τα προϊόντα της αγροτικής δραστηριότητας μεταφέρονται στις πόλεις όπου καλύπτουν τις ανάγκες των κατοίκων για τροφή και τα απόβλητα καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες μέσω των δικτύων αποχέτευσης. Δημιουργείται λοιπόν μια ανισορροπία στον κύκλο του φωσφόρου αφού το μεγαλύτερο μέρος του αντί να ανακυκλώνεται μέσω εφαρμογής του και πάλι στις καλλιέργειες, καταλήγει στους υδάτινους αποδέκτες (Faradji, et al., 2016). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται ο κύκλος του φωσφόρου και η ανισορροπία που προκαλείται λόγω της εντατικοποίησης των καλλιεργειών.



Επίσης, η υπέρμετρη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων στις καλλιέργειες έχει σαν αποτέλεσμα σημαντικές ποσότητες φωσφόρου να απορρέουν επιφανειακά και να καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες προκαλώντας φαινόμενα ευτροφισμού. Προκύπτει λοιπόν για τους ανωτέρω λόγους, η

ανάγκη μιας περισσότερο ορθολογικής και βιώσιμης διαχείρισης του φωσφόρου με σκοπό τον μετριασμό των παραπάνω φαινομένων.

Οι επιλογές προς αυτήν την κατεύθυνση ποικίλουν από την εφαρμογή του κώδικα ορθής γεωργικής πρακτικής από τους αγρότες μέχρι την ανάκτηση του φωσφόρου από τα λύματα και επαναχρησιμοποίηση του, μειώνοντας σταδιακά την εξάρτηση από τα φωσφορικά κοιτάσματα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα παρουσιαστεί η δυνατότητα απομάκρυνσης φωσφόρου από την γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας μέσω εφαρμογής της μεθόδου βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (EBPR) καθώς και η επίδραση του νιτρώδους αζώτου στην εν λόγω διεργασία.

2.4. Φωσφόρος στα λύματα

2.4.1. Πηγές φωσφόρου στα λύματα

Τα αστικά υγρά απόβλητα περιέχουν μια σημαντική συγκέντρωση φωσφόρου που προέρχεται από την δραστηριότητα του ανθρώπου στο σπίτι. Οι σημαντικότερες πηγές φωσφόρου στα λύματα είναι οι ανθρώπινες εκκρίσεις (περιττώματα και ούρα) που απαριθμούν περίπου το 30 έως 50% της συνολικής συγκέντρωσης φωσφόρου ενώ σχεδόν το υπόλοιπο 50% οφείλεται στη χρήση απορρυπαντικών.

Ο φωσφόρος χρησιμοποιείται στα απορρυπαντικά με την μορφή φωσφορικών αλάτων (π.χ. pentasodium tripolyphosphate Na₅P₃O₁₀) για να ενισχύσει την δραστική τους ικανότητα. Η πιο σημαντική δράση τους είναι η απομάκρυνση της σκληρότητας. Σε υδατικά διαλύματα, τα φωσφορικά άλατα των απορρυπαντικών σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχονται στο διάλυμα. Οι ενώσεις αυτές γίνονται διαλυτές στο νερό με αποτέλεσμα την μείωση της σκληρότητας. Σε υσατικά σκληρότητας οι δραστικές ουσίες των απορρυπαντικών απενεργοποιούνται με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η μείωση της.

Μια επίσης πολύ σημαντική λειτουργία των φωσφορικών αλάτων είναι η συνεισφορά τους στην απομάκρυνση της βρομιάς. Οι βρομιές είναι μη πολικές ουσίες και δεν διαλύονται στο νερό. Τα φωσφορικά άλατα και τα τασιενεργά των απορρυπαντικών μετατρέπουν τις ουσίες αυτές σε πολικές που απομακρύνονται διαλυτές πλέον με το νερό. Επίσης εμποδίζεται η απόθεση αδιάλυτων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου στα ρούχα αλλά και στις συσκευές καθαρισμού (Gilbert, et al., 1978).

21

2.4.2. Μορφές φωσφόρου στα λύματα

Στα αστικά υγρά απόβλητα ο φωσφόρος συναντάται είτε σαν ανόργανος με την μορφή ορθοφωσφορικών διαλυτών ριζών² (PO₄⁻³, HPO₄⁻², H₂PO₄⁻, H₃PO₄) και πολυφωσφορικών αλυσίδων, είτε δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ύλες όπως νουκλεοτίδια (γενετικό υλικό οργανισμών) και ορισμένα φωσφορούχα λιπίδια τα φωσφατίδια που αποτελούν συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών. Οι ορθοφωσφορικές ρίζες και οι πολυφωσφορικές αλυσίδες αποτελούν το 80 με 90% του συνολικού φωσφόρου στα λύματα, ενώ ο φωσφόρος σε οργανική μορφή (σωματιδιακός) συναντάται σε ποσοστό περί το 10 με 20%. Στον Πίνακας 1 παρουσιάζεται μια σύνοψη των διάφορων μορφών φωσφόρου στα αστικά υγρά απόβλητα της Αμερικής καθώς και των συγκεντρώσεων τους.

Μορφή Φωσφόρου	Τυπικές συγκεντρώσεις	
Ορθωφοσφορικά	3 - 4 mg/L	
Πολυφωσφορικές αλυσίδες	2 - 3 mg/L	
Οργανικός Φωσφόρος	1 mg/L	

Ίίνακας 1 Μορφές Φωσφά	ρου στα αστικά λύματα	της Αμερικής ((Sedlak, 1991))
-------------------------------	-----------------------	--------------------------------

Οι ορθοφωσφορικές ρίζες παράγονται κυρίως από την υδρόλυση πολυφωσφορικών αλυσίδων που περιέχονται στα απορρυπαντικά και σύνθετων οργανικών ενώσεων που περιέχουν φωσφόρο. Σε φρέσκα λύματα τα ορθοφωσφορικά αποτελούν περί το 50% του ολικού φωσφόρου. Στα λύματα που παραμένουν κάποιο σημαντικό χρονικό διάστημα στο δίκτυο ή και σε επεξεργασμένα λύματα λόγω της ταχύτατης υδρόλυσης των σύνθετων μορφών φωσφόρου τα ορθοφωσφορικά μπορεί να φθάσουν και το 90% του ολικού φωσφόρου.

Τα τυπικά συστήματα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας απομακρύνουν φωσφόρο από τη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων. Η απομάκρυνση γίνεται από την βιομάζα κατά την σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Η ποσότητα του φωσφόρου που απομακρύνεται είναι αυτή που απαιτείται για την βιοσύνθεση και κυμαίνεται από 1,5 έως 2 % του ξηρού βάρους της βιομάζας στο σύστημα. (Vesilind, 2003)

² Η μορφή των ορθοφωσφορικών εξαρτάται από την τιμή του pH. Για τυπικά αστικά λύματα με pH=7 τα ορθωφοσφορικά ιόντα έχουν τη μορφή όξινων (HPO₄⁻²) και δισόξινων (H₂PO₄⁻⁾) φωσφορικών ριζών.

Η ποσότητα του φωσφόρου που δεσμεύεται από τη βιομάζα κατά την σύνθεση μπορεί να εκτιμηθεί από την παρακάτω σχέση:

Απαιτούμενος P
$$\left(\frac{Kg}{\eta\mu}\right) \cong 0.02 \times Y_{\pi\alpha\rho\alpha\tau\eta\rhoo\dot{\nu}\mu\epsilon\nuo} \times Q_{\epsilon\iota\sigma} \times (BOD_{\epsilon\iota\sigma} - BOD_{\epsilon\xi})$$

Στα αστικά υγρά απόβλητα η κατά κεφαλήν ημερήσια ποσότητα φωσφόρου που παράγεται εκτιμάται σε 2,5 έως 4 gr/κατ/ημ ενώ η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου ανέρχεται σε 10 έως 20 mg/L³. Σημαντική μείωση στην παραπάνω συγκέντρωση είναι δυνατόν να παρατηρηθεί σε περιοχές όπου τίθενται περιορισμοί ως προς το περιεχόμενο των καθαριστικών και απορρυπαντικών σε φωσφόρο.

Σύμφωνα με τους Andreadakis et al. (2015), σε μετρήσεις που έγιναν στο γκρίζο νερό⁴ κατοικιών αποδείχτηκε ότι τα απορρυπαντικά και τα καθαριστικά είναι η σημαντικότερη πηγή φωσφόρου στην συγκεκριμένη κατηγορία αποβλήτων. Οι Henze et al. (2001) αναφέρουν ότι σε περιοχές όπου χρησιμοποιούνται απορρυπαντικά με φωσφόρο, η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου στα λύματα κυμαίνεται από 7 έως 23 mg/L ενώ σε περιοχές που τα απορρυπαντικά έχουν αντικατασταθεί από αντίστοιχα χωρίς περιεχόμενο φωσφόρο, το εύρος της συγκέντρωσης που συναντάται είναι της τάξης των 4 έως 14 mg P/L.

Με δεδομένο το υψηλό ποσοστό συμμετοχής των απορρυπαντικών και καθαριστικών στον ολικό φωσφόρο των αστικών λυμάτων γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι με περιορισμό της χρήσης τους ή με αντικατάσταση τους από αντίστοιχα καθαριστικά που δεν περιέχουν φωσφόρο είναι δυνατή ουσιαστική μείωση της συγκέντρωσης του.

2.5. Μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου από τα λύματα

2.5.1. Γενικά

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων απομακρύνει φωσφόρο μέσω της δέσμευσης του από τη βιομάζα, κατά την σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Εκτός από την ποσότητα που δεσμεύεται από την βιομάζα ένα μικρό μέρος του οργανικού φωσφόρου που εισέρχεται στο σύστημα, απομακρύνεται μέσω της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας.

³ Η συγκέντρωση του φωσφόρου στα αστικά λύματα είναι δυνατόν να μεταβάλλεται από μια περιοχή σε μια άλλη, ενδεχομένως λόγω εισροών αποβλήτων από βιομηχανικές ή/και εμπορικές δραστηριότητες. Σαν συνέπεια η εκτίμηση της συνολικής ποσότητας φωσφόρου που εισέρχεται σε μια ΕΕΛ θα πρέπει να βασίζεται σε μετρήσεις που συλλέγονται στην εν λόγω περιοχή.

⁴ Γκρίζο νερό (greywater/graywater/γκρι νερό) αποτελούν τα οικιακά υγρά λύματα εκτός από τα απόβλητα της τουαλέτας (μαύρο νερό). Τα λύματα μπορεί να προέρχονται από την κουζίνα, το πλυντήριο ρούχων και το μπάνιο.

Από την σχέση υπολογισμού της μάζας του φωσφόρου που παρουσιάστηκε ανωτέρω και για τυπικά αστικά λύματα με BOD₅=200 mg/L μπορεί να εκτιμηθεί η ποσότητα φωσφόρου που δεσμεύεται κατά την βιοσύνθεση. Για εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων με θ_c=10 ημέρες, ρυθμό φθοράς μικροοργανισμών b=0,05 ημέρες⁻¹ και Y_H=0,7 mg TSS (mg BOD₅)⁻¹ προκύπτει ότι:

$$P_{\sigma \dot{\upsilon} \upsilon \theta \varepsilon \sigma \eta \varsigma} \left(\frac{mg}{L}\right) = 0.02 \times \frac{Y_H}{1 + b\theta_c} \times (BOD_{\varepsilon \iota \sigma} - BOD_{\varepsilon \xi})$$
$$P_{\sigma \dot{\upsilon} \upsilon \theta \varepsilon \sigma \eta \varsigma} \cong 1.8 \frac{mg}{L}$$

Σύμφωνα με τους παραπάνω υπολογισμούς μέσω της βιομάζας απομακρύνονται περίπου 1,8 mg P/L από το σύστημα. Κάνοντας την υπόθεση ότι στην δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης απομακρύνεται περί το 1 mg P/L, προκύπτει μια συνολική απομάκρυνση 2,8 mg P/L. Η αναερόβια χώνευση της πρωτοβάθμιας και της δευτεροβάθμιας ιλύος που ακολουθεί στη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος θα έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του συνολικού φορτίου φωσφόρου που απομακρύνεται από το σύστημα (επανακυκλοφορία σταραγγιδίων στην είσοδο της εγκατάστασης), όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Εξαιτίας της παραπάνω διεργασίας η απομάκρυνση φωσφόρου από το σύστημα εκτιμάται τελικά σε 2 mg/L.



Σχήμα 2 Απομάκρυνση Φωσφόρου από ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων. Ο Ρ δίνεται σε Kg/day (Sedlak, 1991).

Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί νωρίτερα και θεωρώντας ότι το συνολικό φορτίο φωσφόρου στην είσοδο μιας τυπικής εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων είναι 10 mg/L περίπου, η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου στην εκροή θα είναι 8 mg/L.

Υπάρχουν περιοχές όπου υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στην εκροή σχετίζονται με εκδήλωση φαινομένων ευτροφισμού του αποδέκτη. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητη η εφαρμογή μεθόδων

και τεχνικών στην επεξεργασία των λυμάτων έτσι ώστε η συγκέντρωση φωσφόρου στην τελική εκροή να εναρμονίζεται με την εκάστοτε νομοθεσία⁵.

2.5.2. Χημική απομάκρυνση Φωσφόρου

Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση φωσφόρου από την εκροή μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων χωρίζονται σε χημικές και βιολογικές με κάθε μια να παρουσιάζει αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Οι χημικές μέθοδοι απομάκρυνσης βασίζονται στην δημιουργία αδιάλυτων ιζημάτων φωσφόρου με την προσθήκη καταλλήλων κροκιδωτικών που στη συνέχεια καθιζάνουν και αφαιρούνται μαζί με τη πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια λάσπη ή και σε χωριστές δεξαμενές καθίζησης.

Τα συνηθέστερα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση φωσφόρου είναι ο ασβέστης (CaO) και τα άλατα του αργιλίου (Al) και του σιδήρου (Fe). Κατά την χημική απομάκρυνση φωσφόρου μόνο οι ανόργανες μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά) μπορούν να απομακρυνθούν ως ιζήματα. Από τις ενώσεις του ανόργανου φωσφόρου τα ορθοφωσφορικά (PO₄⁻³, HPO₄⁻², H₂PO₄⁻) απομακρύνονται με μεγαλύτερη ευκολία από ότι τα πολυφωσφορικά.

Η πρόσθεση των κροκιδωτικών μπορεί να γίνει σε οποιοδήποτε στάδιο της επεξεργασίας των λυμάτων με διαφορετικό όμως βαθμό ως προς την απόδοση της μεθόδου. Χημική κατακρήμνιση φωσφόρου κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση επιτυγχάνει βαθμό απομάκρυνσης περί το 70 έως 90% με ταυτόχρονη αύξηση της απομάκρυνσης των αιρούμενων στερεών. Ο βαθμός απόδοσης αυξάνεται σε 80 έως 95% όταν η προσθήκη γίνεται στην δευτεροβάθμια επεξεργασία είναι περίπου 95%. Συνήθως οι απαιτούμενες ποσότητες χημικών είναι μεγαλύτερες στην πρωτοβάθμια επεξεργασία σε σχέση με την δευτεροβάθμια και την τριτοβάθμια ενώ η πρόσθεση των κροκιδωτικών στην δευτεροβάθμια έχει ως πλεονέκτημα την ταυτόχρονη υποβοήθηση της τελικής καθίζησης της βιολογικής ιλύος, αυξάνοτας έτσι την ποιότητα της εκροής. Βελτίωση της απόδοσης ώστε να επιτευχθούν τα απαιτούμενα όρια εκροής μπορεί να επιτευχθεί με συνδυασμό προσθήκης κροκιδωτικών σε περισοότερα από ένα στάδια επεξεργασίας.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται ορισμένα από τα ιζήματα που σχηματίζονται κατά την χημική απομάκρυνση φωσφόρου. Όπως προκύπτει από τον Πίνακας 2, κατά την πρόσθεση κροκιδωτικών είναι δυνατόν να δημιουργηθούν ιζήματα τα οποία δεν περιέχουν φώσφορο και συνεπώς δεν συμμετέχουν στην χημική απομάκρυνση του. Ο σχηματισμός των συγκεκριμένων ιζημάτων έχει σαν αποτέλεσμα την κατανάλωση μέρους των χημικών που προστίθενται, αυξάνοντας την απαιτούμενη δόση για την χημική κατακρήμνιση καθώς και την ποσότητα της λάσπης που παράγεται.

⁵ Η οδηγία 91/271/EOK «για την επεξεργασία και διάθεση των αστικών λυμάτων» διακρίνει τους υδάτινους αποδέκτες στους οποίους καταλήγουν τα αστικά λύματα σε κανονικούς, ευαίσθητους και λιγότερο ευαίσθητους. Επίσης καθορίζει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων λυμάτων που πρέπει να επιτυγχάνονται στις εκροές των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Το όριο εκροής του ολικού φωσφόρου για ευαίσθητους αποδέκτες ορίζεται σε 2 mg/L για περιοχές με 10.000 <ι.π.<

Κροκιδωτικό	Ιζήματα που δημιο	υργούνται
		Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)
(c)	Φωοφορικό ασρεστιο	CaHPO₄(s)
Cd	Απατίτης	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃ (s)
	Ανθρακικό ασβέστιο	CaCO₃(s)
	A	Fe ₃ (PO ₄) ₂ (s)
50	Φωοφορικός Ζιοήρος	Fe _x (OH) _Y (PO ₄) ₃ (s)
re		Fe(OH) ₂ (s)
		Fe(OH)₃(s)
ΔΙ	Φωσφορικό αργίλιο	$Al_x(OH)_Y(PO_4)_3(s)$
AI	Υδροξείδιο του αργιλίου	Al(OH)₃(s)

Πίνακας 2 Μερικά από τα ιζήματα που σχηματίζονται κατά την χημική κατακρήμνιση φωσφόρου

2.5.2.1. Χρήση Ασβέστου

Τα σημαντικότερα ιζήματα που σχηματίζονται με την προσθήκη ασβέστου για την χημική κατακρήμνιση φωσφόρου είναι το ανθρακικό ασβέστιο, το φωσφορικό ασβέστιο και ο απατίτης. Στο διάγραμμα διαλυτότητας στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η μεταβολή της διαλυτότητας μερικών από τα ιζήματα που σχηματίζονται από την προσθήκη κροκιδωτικών συναρτήσει του pH. Από την καμπύλη διαλυτότητας των ιζημάτων που σχηματίζονται από την προσθήκη ασβέστιο και ασβέστιο (ανθρακικό ασβέστιο και απατίτης) καμπύλη διαλυτότητας των ιζημάτων που σχηματίζονται από την προσθήκη κροκιδωτικών συναρτήσει του pH. Από την καμπύλη διαλυτότητας των ιζημάτων που σχηματίζονται από την προσθήκη ασβέστιο και απατίτης) παρατηρείται ότι για να επιτευχθούν χαμηλές τιμές διαλυτού φωσφόρου (μικρή διαλυτότητα απατίτη) είναι απαραίτητη η αύξηση της τιμής του pH σε τιμές μεγαλύτερες από 10.



Σχήμα 3 Μεταβολή διαλυτότητας για διάφορα φωσφορικά στερεά του Ca, Fe, Al συναρτήσει του pH (Sedlak, 1991)

Σε αυτή τη περιοχή του pH αντιδρά η αλκαλικότητα που περιέχεται στο νερό με τον ασβέστη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ιζημάτων ανθρακικού ασβεστίου σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Ca(OH)_2 + HCO_3 = CaCO_{3(s)} + H_2O$$

Συνήθως οι ποσότητες ασβέστου που καταναλώνονται σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση είναι πολύ μεγαλύτερες από τις απαιτούμενες για χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου με αποτέλεσμα η δόση της ασβέστου για την απομάκρυνση του φωσφόρου να προσδιορίζεται εμπειρικά ίση 1.5 φορές την αλκαλικότητα του νερού (ως mg CaCO₃ /L).

2.5.2.2. Χρήση Σιδήρου και Αργιλίου

Το αργίλιο και ο σίδηρος αντιδρούν με τις φωσφορικές ρίζες με αποτέλεσμα την δημιουργία αδιάλυτων στερεών και συνεπώς την χημική κατακρήμνιση τους.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3 που παρουσιάστηκε νωρίτερα οι καμπύλες διαλυτότητας του φωσφορικού σιδήρου και του φωσφορικού αργιλίου έχουν σχεδόν την ίδια μορφή παρουσιάζοντας ελάχιστη διαλυτότητα στο εύρος διακύμανσης της τιμής του pH των αστικών λυμάτων (6-8,5). Η καμπύλη διαλυτότητας του φωσφορικού αργιλίου έχει ελάχιστο σημείο διαλυτότητας χαμηλότερα από την αντίστοιχη του φωσφορικού σιδήρου και συνεπώς θεωρείται ότι το αργίλιο υπερτερεί ως κροκιδωτικό έναντι του σιδήρου. Η βέλτιστη περιοχή του pH για επίτευξη των ελάχιστων συγκεντρώσεων στην εκροή κυμαίνεται μεταξύ 5 - 6 για το Fe και 6 - 7 για το Al.

Για τον υπολογισμό της δόσης του κροκιδωτικού θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι για την κατακρήμνιση ενός mole φωσφόρου απαιτείται ένα mole Fe ή Al σύμφωνα με τις παρακάτω απλουστευμένες αντιδράσεις:

 $FeCl_3 + PO_4^{-3} = FePO_4(s) + 3Cl^{-3}$ $Al^{3+} + PO_4^{-3} = AlPO_4(s)$

Στην πράξη όμως οι δόσεις που απαιτούνται κάθε φορά είναι σημαντικά μεγαλύτερες καθώς τα κροκιδωτικά που προστίθενται αντιδρούν και με άλλα διαλυτά ιόντα που περιέχονται στα λύματα όπως το HCO₃⁻ και το OH⁻. Γενικά ο λόγος των απαιτούμενων χημικών προς την απομακρυνόμενη ποσότητα φωσφόρου αυξάνεται όσο η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου στη τελική εκροή μειώνεται.

Κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου που πραγματοποιείται με την προσθήκη αλάτων μετάλλων (σιδήρου ή αργιλίου) 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 και
- Η περιοχή ισορροπίας που παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στην εκροή.

Στη στοιχειομετρική περιοχή η απομάκρυνση φωσφόρου είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας μετάλλου που προστίθεται. Αντίθετα στην περιοχή της ισορροπίας απαιτείται πολύ μεγαλύτερη

ποσότητα μετάλλων για την απομάκρυνση του φωσφόρου, ποσότητα που αυξάνει εκθετικά όσο ελαττώνεται η υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου. Το παραπάνω φαινόμενο παρουσιάζεται στο Σχήμα 4 για χημική κατακρήμνιση φωσφόρου με σίδηρο ως κροκιδωτικό ενώ αντίστοιχη είναι η εικόνα για χρήση αργιλίου.



Σχήμα 4 Τυπική μορφή καμπύλης δόσης σιδήρου προς υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (Sedlak, 1991)

Στο Σχήμα 5 και στο Σχήμα 6 που ακολουθούν παρουσιάζεται η αύξηση του λόγου της δόσης του κροκιδωτικού που προστίθεται προς τον Ρ που απομακρύνεται (Δόση Me/ P που απομακρύνεται) όσο μικρότερη είναι η επιθυμητή συγκέντρωση διαλυτού υπολειμματικού φωσφόρου.



Σχήμα 5 Μεταβολή του λόγου Δόση Fe / Ρ που απομακρύνεται για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Sedlak, 1991)



Σχήμα 6 Μεταβολή του λόγου Δόση Al / Ρ που απομακρύνεται για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Sedlak, 1991)

Μπορούν και εδώ να προσδιοριστούν δύο περιοχές αντίστοιχες με προηγουμένως. Στην στοιχειομέτρική περιοχή ο λόγος Δόση Me/ P που απομακρύνεται είναι περίπου 1 για τιμές υπολειμματικού διαλυτού φωσφόρου έως και 1 mg/L. Για την επίτευξη χαμηλότερων τιμών διαλυτού P ο παραπάνω λόγος αυξάνεται εκθετικά (περιοχή ισορροπίας).

Η επικρατέστερη άποψη για την ερμηνεία του φαινομένου που παρουσιάστηκε στα τρία προηγούμενα σχήματα είναι ότι στην στοιχειομετρική περιοχή σχηματίζεται ένα μόνο στερεό από την αντίδραση του μεταλλικών αλάτων με τις φωσφορικές ρίζες. Το στερεό αυτό είναι της μορφής:

$$Me_{r}H_{2}PO_{4}(OH)_{3r-1}(s)$$

Αντίθετα στην περιοχή ισορροπίας σχηματίζονται δύο στερεά. Αυτά είναι:

$$Me_{r}H_{2}PO_{4}(OH)_{3r-1}(s)$$
 кал $MeOOH(s)$

Η δημιουργία δύο στερεών μετάλλων στην περιοχή ισορροπίας συνεπάγεται την ταυτόχρονη αύξηση της ποσότητας της παραγόμενης ιλύος λόγω της χημικής κατακρήμνισης φωσφόρου όταν η επιθυμητή συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου στην εκροή είναι χαμηλότερη από το 1 mg/L. Αντίθετα για μεγαλύτερες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή η ποσότητα της παραγόμενης ιλύος είναι σημαντικά μικρότερη (στοιχειομετρική περιοχή).

2.5.3. Βιολογική απομάκρυνση Φωσφόρου

2.5.3.1. Γενικά

Το περιεχόμενο σε φωσφόρο στους μικροοργανισμούς ενός συστήματος επεξεργασίας λυμάτων ανέρχεται σε ποσοστό της τάξης του 1,5 με 2 τοις εκατό της ξηρής μάζας τους. Απομάκρυνση της περίσσειας ιλύος από ένα τέτοιο σύστημα συνεπάγεται ταυτόχρονη απομάκρυνση φωσφόρου από την τελική εκροή. Ο βαθμός απόδοσης της μείωσης του φωσφόρου που μπορεί να επιτευχθεί με την παραπάνω διάταξη είναι της τάξης του 10 έως 30% ως προς το φορτίο εισόδου και πρακτικά αναφέρεται στην δέσμευση διαλυτού φωσφόρου από την βιομάζα για την σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού.

Σε αρκετές περιπτώσεις, όπου επιτάσσεται από την σχετική νομοθεσία, είναι απαραίτητη η περαιτέρω απομάκρυνση διαλυτού φωσφόρου από την τελική εκροή για τον έλεγχο φαινομένων ευτροφισμού που σχετίζονται με υψηλά φορτίου φωσφόρου στην έξοδο μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων.

Η εφαρμογή μεθόδων χημικής απομάκρυνσης εκτός από το μειονέκτημα της παραγωγής σημαντικής ποσότητας χημικής ιλύος προς διαχείριση από το σύστημα συνεπάγεται ταυτόχρονη αύξηση του λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης για την προμήθεια των κροκιδωτικών. Όπως παρουσιάστηκε ανωτέρω η επίτευξη συγκέντρωσης διαλυτού φωσφόρου στην τελική εκροή χαμηλότερη από 1 mg/L απαιτεί αρκετά υψηλές ποσότητες κροκιδωτικών αυξάνοντας σημαντικά το κόστος προμήθειας τους.

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων είναι δυνατή η εφαρμογή μεθόδου βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου είτε αποκλειστικά είτε σε συνδυασμό με μέθοδο χημικής κατακρήμνισης. Για την εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου απαιτούνται μετατροπές στο σχεδιασμό αλλά και στην λειτουργία μιας τυπικής εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Οι μετατροπές αυτές οδηγούν στην ανάπτυξη μιας κατηγορίας μικροοργανισμών στο σύστημα οι οποίοι έχουν ιδιαίτερα αυξημένο περιεχόμενο σε φωσφόρο που μπορεί να φτάσει ακόμα και το 10% της ξηρής μάζας τους αυξάνοντας έτσι των βαθμό απόδοσης της απομάκρυνσης φωσφόρου από ένα τέτοιο σύστημα, όταν απομακρύνονται ως περίσσεια ιλύος.

Η ανάπτυξη της μεθόδου βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου αποτελεί ένα πολύ σημαντικό κεφάλαιο της υγειονομικής τεχνολογίας με τις πρώτες παρατηρήσεις να γίνονται στις αρχές τις δεκαετίας του '60 και τις πρώτες εφαρμογές σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων να πραγματοποιούνται στη δεκαετία του '70.

2.5.3.2. Περιγραφή της διαδικασίας

Η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου των λυμάτων επιτυγχάνεται με την προσθήκη σε ένα τυπικό σύστημα ενεργού ιλύος ενός αναερόβιου αντιδραστήρα, με σχετικά μικρό χρόνο παραμονής, πριν από την δεξαμενή αερισμού ή την ανοξική δεξαμενή στα συστήματα όπου πραγματοποιείται βιολογική απομάκρυνση αζώτου. Στον αναερόβιο αντιδραστήρα έρχεται σε μια πρώτη επαφή το COD των λυμάτων με τους επανακυκλοφορούμενους μικροοργανισμούς από την δεξαμενή τον αφθονία της οργανικής τροφής τα τυπικά ετεροτροφικά βακτήρια σε αυτές τις συνθήκες δεν έχουν τη δυνατότητα κατανάλωσης της, καθώς στερούνται την

απαιτούμενη ενέργεια την οποία κανονικά αποκτούν μέσω διαδικασιών αναπνοής. Η δε αναπνοή δεν μπορεί να επιτελεσθεί λόγω έλλειψης οξυγόνου ή νιτρικών τα οποία αποτελούν τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων.

Οι συνθήκες που εξασφαλίζονται με την εγκατάσταση αναερόβιου φρεατίου πριν τον βιολογικό αντιδραστήρα (παραμονή ετεροτροφικών βακτηρίων σε αναερόβιο περιβάλλον με αφθονία οργανικής τροφής) παρέχουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε μια ειδική κατηγορία βακτηρίων που λέγονται πολυφωσφορικά βακτήρια, τα οποία ενσωματώνουν αποθηκευμένες ποσότητες πολυφωσφορικών αλυσίδων. Οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί όταν βρεθούν σε αναερόβιο περιβάλλον υδρολύουν τις πολυφωσφορικές αλυσίδες παράγοντας με αυτόν τον τρόπο ενέργεια την οποία χρησιμοποιούν για την πρόσληψη και αποθήκευση ενδοκυτταρικά του διαθέσιμου COD των λυμάτων. Λόγω της υδρόλυσης των πολυφωσφορικών αλυσίδων παράγονται φωσφορικές ρίζες οι οποίες εκλύονται από το κύτταρο και διαλύονται στην υγρή φάση. Στη συνέχεια καθώς το ανάμεικτο υγρό εισέρχεται στον ανοξικό και στον αερόβιο αντιδραστήρα ή κατευθείαν στον αερόβιο εφόσον το σύστημα δεν πραγματοποιεί βιολογική απομάκρυνση αζώτου, το αποθηκευμένο ενδοκυτταρικά COD χρησιμοποιείται από τη βιομάζα για τις μεταβολικές της διεργασίες και συνεπώς τη σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Το πλεόνασμα της ενέργειας που προκύπτει από την οξείδωση (αερόβια ή/και ανοξικά) του αποθηκευμένου COD χρησιμοποιείται από τα πολυφωσφορικά βακτήρια για την πρόσληψη από την υγρή φάση των φωσφορικών ριζών τις οποίες αποθηκεύουν συνθέτοντας τις πολυφωσφορικές αλυσίδες που θα χρησιμοποιήσουν για την παραγωγή ενέργειας όταν βρεθούν ξανά σε αναερόβιες συνθήκες (Σχήμα 8). Το συνδυαστικό αποτέλεσμα της εναλλαγής αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών είναι η παραγωγή περίσσειας ιλύος (που απομακρύνεται από το σύστημα), εμπλουτισμένης σε φωσφόρο σε ποσοστό της τάξης του 6-7%, έναντι του συνήθους ποσοστού 2% της τυπικής περίσσειας ιλύος σε βιομάζα χωρίς πολυφωσφορικά βακτήρια. (Ανδρεαδάκης, και συν., 2015)

Στο Σχήμα 7 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή του διαλυτού COD και των ορθοφωσφορικών ριζών κατά την εναλλαγή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών λόγω της παρουσίας πολυφωσφορικών βακτηρίων.





Κάτω από αναερόβιες συνθήκες παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης ορθοφωσφορικών ριζών στο ανάμεικτο υγρό και ελάττωση της συγκέντρωσης απλών οργανικών ενώσεων. Σε αερόβιες συνθήκες οι ορθοφωσφορικές ρίζες δεσμεύονται προκαλώντας μείωση του διαλυτού φωσφόρου στην υγρή φάση.



Σχήμα 8 Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Jenkins, et al., 2004)

προκύπτει από την παραπάνω συνοπτική Όπως περιγραφή των διεργασιών που πραγματοποιούνται κατά την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, η ποσότητα της διαθέσιμης οργανικής τροφής στον αναερόβιο αντιδραστήρα παίζει καθοριστικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Απουσία οργανικής τροφής δεν δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης της συγκεκριμένης κατηγορίας βακτηρίων. Πιο συγκεκριμένα το κλάσμα της οργανικής τροφής που είναι απαραίτητο είναι το ευκολοδιασπάσιμο BOD που είναι διαλυτό στην υγρή φάση. Έχει παρατηρηθεί ότι για μια αποτελεσματική απόδοση, με συνεπαγόμενες συγκεντρώσεις φωσφόρου στην έξοδο μικρότερες από 1 mg/L απαιτείται αναλογία εύκολα διασπάσιμου BOD5 προς φωσφόρο στα λύματα μεγαλύτερη από 15-20. Φαίνεται επομένως ότι ο καθοριστικός παράγοντας για την διαδικασία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου είναι όχι μόνον η συνολική ποσότητα του οργανικού υλικού αλλά και η ποιοτική του σύσταση.

Τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχουν τη δυνατότητα να προσλαμβάνουν άμεσα υπό αναερόβιες συνθήκες πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), τα οποία είναι προϊόντα της ζύμωσης της εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Το οξικό και το προπιονικό οξύ αποτελούν χαρακτηριστικές τέτοιες ενώσεις. Παρουσία τους τα πολυφωσφορικά βακτήρια επιτυγχάνουν σε αναερόβιες συνθήκες ρυθμούς πρόσληψης τους από την υγρή φάση της τάξης των 50 mg COD/gr VSS-hr καθιστώντας τα, τα περισσότερο προτιμητέα VFAs για τα πολυφωσφορικά βακτήρια (Πίνακας 3).

Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα της εύκολα βιοδιασπάσιμης οργανικής τροφής στα λύματα τόσο μεγαλύτερη ποσότητα λιπαρών οξέων παράγεται και συνεπώς τόσο πιο αποτελεσματική είναι η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Η εύκολα βιοδιασπάσιμη τροφή συνιστά κλάσμα του διαλυτού COD, ενώ το σωματιδιακό COD, στο οποίο ανήκει το κλάσμα των δύσκολα υδρολύσιμων οργανικών ενώσεων, για να αξιοποιηθεί από τα πολυφωσφορικά βακτήρια θα πρέπει πρώτα να υδρολυθεί.

Οργανική	Εκλυση Ρ/ Απομάκρυνση	Ρυθμός Απομάκρυνσης
Ένωση	Οργανικής Ένωςης	COD
	(mole: mole)	mg COD/gVSS, hr
Οξικό Οξύ	1.4 - 1.5	50
Μυρμηκικό Οξύ	0.2	4
Προπιονικό Οξύ	2.1	50
Μίγμα 2:1		
προπιονικο/ οξικό	1.5	80
Βουτυρικό Οξύ	3.7	5
Βαλεριανικό Οξύ	1.8	3.5
Γαλακτικό Οξύ	1.9	7
Πρωτοβάθμια		
Λάσπη	0.9	40

Πίνακας 3 Ρυθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και έκλυσης Ρ κάτω από αναερόβιες συνθήκες

2.5.3.3. Παράμετροι που επιδρούν στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου

Υπάρχουν πολλοί παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου. Οι παράμετροι αυτοί σχετίζονται με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των εισερχόμενων λυμάτων αλλά και με τον σχεδιασμό του συστήματος και τις λειτουργικές του παραμέτρους. Μπορούν γενικά να χωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως διαλυμένο οξυγόνο (DO), θερμοκρασία και pH
- Λειτουργικές παράμετροι όπως ο χρόνος παραμονής των στερεών του συστήματος (θ_c), ο χρόνος παραμονής στον αναερόβιο αντιδραστήρα, ο χρόνος παραμονής στον αερόβιο αντιδραστήρα
- Διαθεσιμότητα εύκολα βιοδιασπάσιμης οργανικής τροφής, το ποσοστό παραγωγής VFAs και η παρουσία νιτρικών στον αναερόβιο αντιδραστήρα

Τέλος θα πρέπει να επισημανθεί ότι η συνολική απόδοση της μεθόδου εξαρτάται και από την συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (TSS) στην εκροή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Συνήθως οι κανονισμοί ποιότητας εκροών καθορίζουν ότι οι συγκεντρώσεις των στερεών στη τελική εκροή θα πρέπει να μην υπερβαίνουν τα 20-30 mg/L. Στα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου λόγω του υψηλού ποσοστού φωσφόρου στη βιομάζα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο είναι δυνατόν να επιβαρύνει σημαντικά την τελική εκροή σε φωσφόρο. Θεωρώντας ένα ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα περίπου ίσο με 2% σε ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας χωρίς βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και με συγκέντρωση αιρούμενων στερεών στην τελική έξοδο περίπου 15 mg/L τότε η τελική εκροή επιβαρύνεται με 15 X 0,02 = 0,3 mg P/L. Αντίστοιχα σε ένα σύστημα με την ίδια συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στην έξοδο ήσου εφαρμόζεται η μέθοδος της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου και θεωρώντας ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα περίπου ίσο με 10% τότε η τελική εκροή επιβαρύνεται με 15 X 0,10 = 1,5 mgP/L. Για το λόγο αυτό ακόμη και στη 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 στη τελική εκροή (< 1 mg/l) χωρίς την χρήση κροκιδωτικών ή διήθησης της τελικής εκροής.

2.5.3.3.1. Περιβαλλοντικές παράμετροι

Επίδραση του pH: Αρκετές έρευνες έχουν παρουσιάσει την επίδραση του pH στη μέθοδο της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου επισημαίνοντας ότι η διαδικασία βελτιστοποιείται για εύρος τιμών pH 7,5-8,0 ενώ ορισμένες αναφέρουν βέλτιστα αποτελέσματα σε ακόμα υψηλότερες τιμές. Σύμφωνα με τους Groenestijn, et al., (1985) ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της κατηγορίας πολυφωσφορικών βακτηρίων Acinetobacter παρουσιάστηκε 42 % υψηλότερος σε τιμή pH 8,5 σε σχέση με τιμή pH 7,0. Οι Tracy, et al., (1985) ύστερα από μελέτη του ρυθμού αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια διαπίστωσαν μικρή επίδραση του pH στον παραπάνω ρυθμό για το εύρος τιμών 6,5 έως 7,0 ενώ παρατήρησαν μείωση του ρυθμού αερόβιας δέσμευσης

Έρευνες επίσης αναφέρουν ότι η τιμή του pH στην εφαρμογή της μεθόδου βιολογικής απομάκρυνσης είναι δυνατόν να προκαλέσει και φαινόμενα ανταγωνισμού. Οι κύριοι ανταγωνιστές των πολυφωσφορικών βακτηρίων, μια κατηγορία μικροοργανισμών που είναι γνωστοί ως GAOs, είναι δυνατόν να αποκτήσουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε συγκεκριμένο εύρος διακύμανσης του pH με αποτέλεσμα την κυριαρχία τους στο σύστημα και συνεπώς την αστοχία της μεθόδου βιολογικής ακανότητα να προσλαμβάνουν σε αναερόβιες συνθήκες διαλυτό COD ταχύτερα από τους PAOs όταν το pH του διαλυμάτος είναι χαμηλότερο από 7,25. Αντίθετα, όταν η τιμή του pH ξεπερνά το 7,5 τότε τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχουν την δυνατότητα να δεσμεύουν COD σε αναερόβιες συνθήκες ταχύτερα από τους GAOs αποκτώντας έτσι ανταγωνιστικό πλεονέκτημα.

Επίδραση της θερμοκρασίας: Ο μηχανισμός της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε θερμοκρασιακές μεταβολές εφόσον ο χρόνος παραμονής των στερεών θ_c στο σύστημα δεν ξεπερνά τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Ο Sell (1981) επισημαίνει ότι το ποσοστό φωσφόρου που απομακρύνθηκε αερόβια από τα πολυφωσφορικά βακτήρια ήταν 40 % υψηλότερο στους 5 ⁰C σε σχέση με τους 15 ⁰C. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην ψυχροφιλική φύση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων που τους επιτρέπει, σε χαμηλές θερμοκρασίες, να απορροφούν οργανική τροφή ταχύτερα απο τα μεσοφιλικά ετεροτροφικά βακτηρίδια της ενεργού ιλύος.

Οι Mamais, et al., (1992) αναφέρουν ότι για χρόνο παραμονής στερεών μικρότερο από 2,9 ημέρες η διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου είναι δυνατόν να αστοχήσει ενώ διαπιστώνουν ότι τα πολυφωσφορικά βακτήρια αναπτύσσονται ταχύτερα σε υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας. Μέγιστοι ρυθμοί βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου παρατηρήθηκαν στην περιοχή από 29 – 35 ⁰C ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες ο ρυθμός ανάπτυξης ελαττώνεται σημαντικά και στους 41⁰C σταματά.

<u>Επίδραση του διαλυμένο οξυγόνου DO:</u>

Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και γενικότερα αποδέκτη ηλεκτρονίων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις μεταβολικές διεργασίες των μικροοργανισμών στην αναερόβια ζώνη ενδεχομένως να προκαλέσει αναστολή της δράσης των πολυφωσφορικών βακτηρίων μιας και ελαττώνεται η διαθέσιμη προς δέσμευση οργανική τροφή από τα πολυφωσφορικά βακτήρια (οξείδωση της από ετεροτροφικά βακτήρια). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την απονιτροποίηση ενός γραμμαρίου νιτρικών απαιτούνται 5,6 γραμμάρια οργανικής τροφής σε όρους COD ενώ για κάθε γραμμάριο οξυγόνου απαιτούνται 2 γραμμάρια οργανικής τροφής ως COD.

2.5.3.3.2. Σχεδιαστικές παράμετροι

Οι σημαντικότερες σχεδιαστικές παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν ένα σύστημα που απομακρύνει φώσφορο βιολογικά είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των λυμάτων στην αναερόβια ζώνη και ο χρόνος παραμονής των στερεών του συστήματος. Ο σχεδιασμός της αναερόβιας ζώνης πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητικός χρόνος επαφής της βιομάζας με τα εισερχόμενα λύματα ώστε να επιτελούνται οι διεργασίες της αποδέσμευσης φωσφορικών από τη βιομάζα και της σύνθεσης των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs). Συνήθως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στην αναερόβια ζώνη είναι 1-2 ώρες. Επίσης ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα επιδρά στην απόδοση της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου. Συστήματα με μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών παράγουν μικρότερες ποσότητες βιολογικής ιλύος σε σχέση με συστήματα με μικρότερα θ_c και συνεπώς η απόδοση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου είναι σημαντικά περιορισμένη.

2.5.3.3.3. Επίδραση του νιτρώδους αζώτου στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου

Κατά την βιολογική απομάκρυνση αζώτου μέσω της διεργασίας της νιτρωδοποίησηςαπονιτρωδοποίησης, το αμμωνιακό άζωτο που περιέχεται σε ανεπεξέργαστα λύματα οξειδώνεται σε νιτρώδη (NO₂) και από εκεί ανάγεται απευθείας σε αέριο άζωτο παρακάμπτοντας το στάδιο της νιτρικοποίησης, δηλαδή της μετατροπής των νιτρωδών σε νιτρικά (NO₃). Η παραπάνω διεργασία πραγματοποιείται βιολογικά και για την επιτυχή εφαρμογή της, απαιτείται η επιλεκτική ανάπτυξη των βακτηρίων που οξειδώνουν την αμμωνία (AOB) σε νιτρώδη και η παράλληλη παρεμπόδιση της ανάπτυξης των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB).

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου έναντι της συμβατικής διεργασίας της νιτροποίησης-απονιτροποίησης είναι ότι παρουσιάζει μικρότερες ανάγκες σε αερισμό κατά την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου, ενώ απαιτείται σημαντικά μικρότερη ποσότητα οργανικού άνθρακα κατά την διεργασία της απονιτρωδοποίησης.

Ο σχηματισμός των νιτρωδών που προκύπτει από την παραπάνω διεργασία έχει αποδειχθεί σε πολλές έρευνες ότι αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα μικροβιακής ανάπτυξης και μπορεί να επηρεάσει αρνητικά διεργασίες που μπορούν να συμβαίνουν παράλληλα σε ένα σύστημα επεξεργασίας λυμάτων (Yarbrough, et al., 1980). Πιο συγκεκριμένα αναχαίτιση μπορεί να πραγματοποιηθεί στα ετεροτροφικά βακτήρια (Musvoto, et al., 1999) στα νιτροποιητικά βακτήρια

που είναι υπεύθυνα για την διεργασία της νιτροποίησης (Anthonisen, et al., 1976) καθώς και στα πολυφωσφορικά βακτήρια (Yuan, et al., 2007).

Τα βακτήρια που πραγματοποιούν τη διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (PAOs) παρουσία νιτρώδους αζώτου αναχαιτίζονται μειώνοντας σημαντικά την δυνατότητα απομάκρυνσης φωσφόρου σε ένα σύστημα επεξεργασίας. Αναχαίτιση παρατηρείται στις διεργασίες που πραγματοποιούν τα PAOs σε αερόβιες, ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες με τον βαθμό της να αυξάνεται συναρτήσει της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου. Υψηλές συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου είναι δυνατόν να προκαλέσουν ακόμα και αστοχία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Meinhold, 1999).

Oι Saito, et al., (2004) αναφέρουν ότι πολύ μικρές συγκεντρώσεις νιτρωδών της τάξης των 2 mg/L αναχαιτίζουν την αερόβια δέσμευση φωσφόρου από τα PAOs. Ο ρυθμός της αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου που παρατηρήθηκε για την παραπάνω συγκέντρωση νιτρωδών ήταν 2,4 mg P / gVSS –hr ενώ ο μέγιστος ρυθμός που επιτεύχθηκε απουσία τοξικής ουσίας ήταν 24 mg P / gVSS –hr . Όταν η συγκέντρωση των νιτρωδών στην αερόβια φάση ανέβηκε στα 6 mg/L ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου που παρατηρήθηκε ήταν 0,6 mg P / gVSS –hr. Τέλος διαπιστώνουν ότι η διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου σε ανοξικές συνθήκες παρουσιάζεται πιο ανθεκτική στην έκθεση σε νιτρώδη σε σχέση με αερόβια.

Οι Meinhold, et al., (1999) σε πειράματα που έκαναν σε βιομάζα από αντιδραστήρα που πραγματοποιεί βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου πιλοτικής κλίμακας διαπιστώνουν ότι συγκέντρωση νιτρωδών 8 mg/L αναχαιτίζει πλήρως την ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου. Αντίθετα oι Ahn, et al., (2001) σε βιομάζα που αναπτύχθηκε σε αντιδραστήρα SBR, ικανή να απομακρύνει φωσφόρο βιολογικά υπό ανοξικές συνθήκες, αναφέρουν ότι συγκέντρωση νιτρωδών 40 mg/L δεν προκαλεί ουσιαστική αναχαίτιση στην παραπάνω διεργασία. Οι παραπάνω διαφορές θεωρείται ότι οφείλονται στον διαφορετικό βαθμό εγκλιματισμού της βιομάζας αν και δεν αναφέρεται σαφώς η τιμή του pH κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.

2.5.3.3.4. Το ελεύθερο νιτρώδες οξύ ως αναχαιτιστικός παράγοντας και η εξάρτηση του από την μεταβολή του pH

Σύμφωνα με τελευταίες έρευνες το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) αποτελεί τον κύριο αναχαιτιστικό παράγοντα για τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Το νιτρώδες άζωτο (NO₂-N) που παράγεται από την οξείδωση της αμμωνίας μέσω νιτρωδοποίησης είναι δυνατόν να συναντάται με την μορφή είτε των νιτρωδών (NO₂) είτε του FNA (HNO₂). Η κατανομή των δύο αυτών ενώσεων εξαρτάται από την τιμή του pH. Τα νιτρώδη (NO₂) αποτελούν την συζυγή βάση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (HNO₂). Ένα οξύ αυτής της κατηγορίας αντιδρά με την συζυγή του βάση ανταλλάσοντας ένα πρωτόνιο.

Η αντίδραση που περιγράφει την παραπάνω αλληλεπίδραση είναι η ακόλουθη:

 HNO_2 -----> $NO_2 + H^+$

Η σταθερά διάστασης της παραπάνω αντίδρασης είναι pK_a= 3,39. Για τιμή pH ίση με την σταθερά διάστασης, δεδομένη συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου έχει κατά 50% τη μορφή του HNO₂ και κατά το υπόλοιπο 50% τη μορφή του NO₂. Αύξηση της τιμής του pH συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης του NO₂ και ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης του HNO₂. Λαμβάνοντας υπόψη
ότι το FNA αποτελεί σημαντικότερο αναχαιτιστικό παράγοντα από τα νιτρώδη, προκύπτει ότι συγκεκριμένη ποσότητα νιτρώδους αζώτου προκαλεί μεγαλύτερη αναχαίτιση όσο χαμηλότερη είναι η τιμή του pH.

Σύμφωνα με τους Zhou, et al. (2012) πλήρης αναχαίτιση της δέσμευσης φωσφόρου σε ανοξικές συνθήκες πραγματοποιείται για συγκέντρωση $HNO_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ ενώ σε αερόβιες συνθήκες η τιμή ανέρχεται σε $HNO_2 = 10 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$. Τέλος οι Pijuan, et al. (2010) επισημαίνουν ότι το 50% της αναχαίτισης της αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου πραγματοποιείται για συγκέντρωση $HNO_2 = 0,52 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$.

2.5.3.3.5. Αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων λόγω υψηλής αλατότητας του ανάμεικτου υγρού

Όπως έχει παρουσιαστεί από πολλές ερευνητικές εργασίες η υψηλή συγκέντρωση διαλυτών στο ανάμεικτο υγρό ενός συστήματος επεξεργασίας λυμάτων είναι δυνατόν να επηρεάσει αρνητικά της βιολογικές διεργασίες που πραγματοποιούνται τόσο κατά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς όσο και κατά την βιολογική απομάκρυνση αζώτου (Uygur, 2006) (Moussa, et al., 2006). Σύμφωνα με τον (Uygur, 2006) αλατότητα έως και 6% δεν επηρεάζει την δράση των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνα για την απομάκρυνση του COD των λυμάτων, ενώ οι Moussa, et al., (2006) διαπίστωσαν αναχαίτιση της διεργασίας της ντροποίησης κατά 20-30% όταν η αλατότητα του ανάμεικτου υγρού ήταν 1%. Η αναχαίτιση εφτασε το 50-60% όταν η τιμή της αλατότητηας διπλασιάστηκε.

Όμοια συμπεριφορά με τις διεργασίες που αναφέρθηκαν νωρίτερα παρουσιάζει και διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου. Όπως έχει αποδειχθεί τα πολυφωσφορικά βακτήρια αναχαιτίζονται λόγω υψηλής αλατότητας με τον βαθμό της αναχαίτισης να μεταβάλλεται συναρτήσει της συγκέντρωσης των διαλυμένων στερεών στο ανάμεικτο υγρό. Η Welles, (2015) ύστερα από πειράματα σε βιομάζα ικανή να απομακρύνει φωσφόρο βιολογικά επισημαίνει ότι σε αναερόβιες συνθήκες τα PAOs αναχαίτισης στην δράση των πολυφωσφορικών βακτηρίων σε αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται όταν η αλατότητα είναι 0,6%.

3. Πειραματικό μέρος και εργαστηριακές μέθοδοι

3.1. Εισαγωγή

Τον τελευταίο καιρό ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών από την γραμμή επεξεργασίας της ιλύος σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων.

Μια τυπική γραμμή επεξεργασίας ιλύος περιλαμβάνει την πάχυνση, την σταθεροποίηση και την αφυδάτωση. Η αφυδάτωση της ιλύος που προέρχεται από σταθεροποίηση μέσω αναερόβιας χώνευσης έχει σαν αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των στερεών και τη δημιουργία ρεύματος στραγγιδίων με συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και φωσφόρου που υπερβαίνουν κατά πολύ τις αντίστοιχες τιμές στην είσοδο της εγκατάστασης.

Η επανακυκλοφορία του ρεύματος των στραγγιδίων στην γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων αποτελεί μια ευρέως εφαρμοζόμενη πρακτική η οποία αυξάνει συνήθως κατά 10-30% το φορτίο των θρεπτικών που δέχεται η εγκατάσταση. Σε πολλές περιπτώσεις, το επιπλέον φορτίο είναι δυνατόν να διαταράξει την ισορροπία των διεργασιών στον βιολογικό αντιδραστήρα φέρνοντας την εγκατάσταση στο όριο σχεδιασμού της ως προς την απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών. Για τον παραπάνω λόγο η χωριστή βιολογική επεξεργασία των στραγγιδίων πριν την επανακυκλοφορία τους στον βιολογικό αντιδραστήρα μπορεί να λύσει αυτό το πρόβλημα.

Διάφορα συστήματα επεξεργασίας έχουν προταθεί με την έμφαση να δίνεται στην απλότητα του σχεδιασμού τους αλλά και στο χαμηλό ενεργειακό κόστος κατά την λειτουργίας τους. 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 ποσότητα της παραγόμενης ιλύος. Επίσης, η βιολογική απομάκρυνση αζώτου μέσω των διεργασιών νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης φαίνεται αρκετά ελκυστική αφού απαιτείται προσθήκη μικρότερης ποσότητας εξωτερικής πηγής άνθρακα για την απονιτρωδοποίηση, οι απαιτήσεις σε αερισμό είναι σαφώς χαμηλότερες αφού επιτελείται μόνο ο πρώτο στάδιο της νιτροποίησης με την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη (NO₂) και τέλος η παραγόμενη ιλύς είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με την συμβατική μέθοδο απομάκρυνσης αζώτου (Frison, et al., 2014).

Η παρουσία νιτρώδους αζώτου που προκύπτει από την οξείδωση της αμμωνίας σε ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να επηρεάσει την ομαλή λειτουργίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου αφού το νιτρώδες άζωτο αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα για τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

Στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας κρίθηκε σκόπιμη η ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηρίων έτσι ώστε, μέσω ενός συνόλου πειραμάτων να διερευνηθεί η επίδραση του νιτρώδους αζώτου στην εν λόγω καλλιέργεια. Για τον παραπάνω σκοπό χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας (SBR) που λειτούργησε την περίοδο Οκτώβριος 2016 – Μάιος 2017 και τροφοδοτήθηκε αρχικά με ανάμεικτο υγρό από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας.

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται αρχικά περιγραφή της λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων οι οποίες εφαρμόστηκαν κατά τις

χημικές αναλύσεις των δειγμάτων και τέλος περιγράφονται τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch) που εκτελέστηκαν καθώς και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

3.2. Περιγραφή συστήματος SBR για την ανάπτυξη πολυφωσφορικών βακτηρίων

Για την ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηρίων χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας (SBR), εργαστηριακής κλίμακας, ο οποίος σχεδιάστηκε κατάλληλα ώστε να δίνει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα και να ευνοεί την ανάπτυξη πολυφωσφορικών βακτηρίων έναντι των υπόλοιπων αερόβιων ετεροτροφικών μικροοργανισμών και ιδιαίτερα των ανταγωνιστών τους.

Ο αντιδραστήρας που επιλέχθηκε ήταν ορθογωνικής διατομής, συνολικού όγκου 14 λίτρων κατασκευασμένος από Plexiglas. Ο ωφέλιμος όγκος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 λίτρα. Το πάνω μέρος του καλυπτόταν με πώμα κατασκευασμένο από το ίδιο υλικό, ενώ διέθετε οπές κατάλληλου μεγέθους για την υποδοχή των συστημάτων μηχανικής ανάδευσης και αερισμού. Περιφερειακά και σε διάφορες θέσεις διέθετε επιστόμια ώστε να είναι εφικτή η τροφοδοσία, η εκκένωση και η απομάκρυνση της περίσσειας ιλύος από το σύστημα.

Ο αερισμός του συστήματος γινόταν με χρήση δύο αεραντλιών. Ο παραγόμενος από τις αντλίες αέρας μεταφερόταν μέσω καλωδίων σε οκτώ ελαφρόπετρες ενυδρείου που είχαν τοποθετηθεί σταθερά στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Η παραπάνω διάταξη ευνοούσε την ικανοποιητική διάχυση του αέρα στο ανάμεικτο υγρό του αντιδραστήρα κατά την αερόβια φάση λειτουργίας του. Η έναρξη και η λήξη λειτουργίας τον αεραντλιών γινόταν μέσω χρονοδιακόπτη.

Για την τροφοδοσία του συστήματος επιλέχθηκαν συνθετικά λύματα -η σύσταση τους περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω- ενώ η τροφοδοσία τους εντός του αντιδραστήρα γινόταν με χρήση περισταλτικής αντλίας που έμπαινε σε λειτουργία με χρονοδιακόπτη.

Η εξασφάλιση συνθηκών πλήρους μίξης γινόταν μέσω μηχανικού αναδευτήρα ανηρτημένου σε βάση στήριξης, ενώ η απομάκρυνση της ιλύος γινόταν χειροκίνητα από κατάλληλο επιστόμιο μια φορά ανά ημέρα κατά την φάση καθίζησης του συστήματος. Χειροκίνητα επίσης λάμβανε χώρα και η απομάκρυνση των επεξεργασμένων λυμάτων μία φορά ημερησίως.

Καθημερινός έλεγχος γινόταν για παραμέτρους όπως το pH, η θερμοκρασία (T), το διαλυμένο οξυγόνο (DO), το οξειδο-αναγωγικό δυναμικό (ORP) με χρήση φορητών οργάνων μέτρησης, ενώ δύο φορές την εβδομάδα εκτελούταν batch πείραμα ελέγχου της κατάστασης της βιομάζας μέσω προσδιορισμού του ρυθμού αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

3.2.1. Περιγραφή λειτουργίας

Το σύστημα SBR λειτούργησε από τον Οκτώβριο του 2016 έως τον Μάιο του 2017. Η λειτουργία του μπορεί να χωριστεί σε δύο περιόδους. Η πρώτη περιλαμβάνει το διάστημα από 15 Οκτωβρίου έως 30 Νοεμβρίου του 2016 και η δεύτερη από 1 Δεκεμβρίου έως και 25 Μαΐου του 2017. Κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν μόνο πειράματα ελέγχου κατάστασης της βιομάζας ενώ δεν ήταν εφικτή η εκτέλεση πειραμάτων για την διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου αφού η καλλιέργεια πολυφωσφορικών βακτηρίων δεν ήταν δυνατό να

αναπτυχθεί. Τα αίτια αστοχίας του συστήματος κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια. Στην δεύτερη περίοδο εκτελέστηκε το σύνολο των ζητούμενων πειραμάτων αφού πρώτα επιτεύχθηκαν σταθερές συνθήκες στο σύστημα.

3.2.2. Πρώτη περίοδος λειτουργίας - Πιθανά αίτια αστοχίας

Και στις δύο περιόδους λειτουργίας η έναρξη του συστήματος έγινε με βιομάζα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας. Αρχικά 4 λίτρα ανάμεικτου υγρού, συγκέντρωσης στερεών 5000 mg/L περίπου, που είχε ληφθεί από σημείο της επανακυκλοφορίας των δεξαμενών τελικής καθίζησης στους βιολογικούς αντιδραστήρες, χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία του συστήματος. Στην παραπάνω βιομάζα προστέθηκαν 6 λίτρα διαλύματος συνθετικών λυμάτων ώστε ο ωφέλιμος όγκος του αντιδραστήρα να είναι 10 λίτρα.

Κατά την πρώτη περίοδο ο σχεδιασμός του συστήματος περιελάμβανε έναν ημερήσιο κύκλο λειτουργίας με 4 ώρες αναερόβια φάση, 10 ώρες αερόβιας, 8 ανοξικής και 2 ώρες καθίζησης. Μετά την καθίζηση ακολουθούσε η φάση της απομάκρυνσης των επεξεργασμένων λυμάτων από το σύστημα. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα με νέο διάλυμα συνθετικών λυμάτων διαρκούσε 15 λεπτά περίπου και γινόταν στο τελευταίο στάδιο της φάσης καθίζησης πριν την έναρξη της αναερόβιας φάσης. Την ίδια περίοδο γινόταν και η απομάκρυνση της περίπου 10 ημέρες από το σύστημα. Για την διατήρηση χρόνου παραμονής στερεών θ_c περίπου 10 ημέρες από το σύστημα αφαιρούταν προσεγγιστικά το 10% της βιομάζας κατά την φάση καθίζησης. Στην έναρξη της ανοξικής φάσης γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας συμπυκνωμένου διαλύματος οξικού νατρίου ώστε να επιταχυνθεί η διεργασία της απονιτροποίησης.

Στον Πίνακας 4 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος SBR.

Παράμετρος	Συμβολισμός	Τιμή	Μονάδες
Παροχή λυμάτων	Q	5	L/d
Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής	HRT	2	L/d
Χρόνος Παραμονής Στερεών	SRT	10	Days
Οργανική Φόρτιση	F/M 0,27		g COD/ g MLVSS-d
Αιωρούμενα Πτητικά Στερεά	MLVSS	3000	mg/L
Περίσσεια Ιλύος	W	0,5	L/d

Πινακάς 4 Λειτουργικά χαρακτηριστικά συστημάτος SBr	Πίνακας 4	Λειτουργικά	χαρακτηριστικά	συστήματος	SBR
---	-----------	-------------	----------------	------------	-----

3.2.2.1. Σύσταση συνθετικών λυμάτων

Για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα SBR επιλέχθηκε η χρήση συνθετικών λυμάτων. Αρχικά έγινε ο υπολογισμός της ποσότητας της οργανικής τροφής που θα πρέπει να εισέρχεται καθημερινά στο σύστημα ώστε σύμφωνα με τα λειτουργικά χαρακτηριστικά που έχουν επιλεχθεί να εξασφαλίζεται η ανάπτυξη των αερόβιων ετεροτροφικών μικροοργανισμών.

Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του οργανικού άνθρακα σε όρους COD που αναμένεται να καταναλωθεί από δεδομένη επιθυμητή μάζα μικροοργανισμών και για δεδομένο χρόνο παραμονής στερεών Θ_c στο σύστημα είναι:

$$X_{H} = \frac{Y_{H}E_{H}F_{0}}{\frac{\Theta}{\Theta_{c}} \times (1 + b \times \Theta_{c})}$$

Από την παραπάνω σχέση και για τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος που παρουσιάστηκαν ανωτέρω προκύπτει ότι οι αερόβιοι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί απαιτούν για την ανάπτυξη τους 8 gr COD ημερησίως περίπου. Η μάζα του αμμωνιακού αζώτου και των ορθοφωσφορικών που επιλέχθηκαν για την παραγωγή του μείγματος συνθετικών λυμάτων ήταν 660 mg NH_4 -N και 130 mg PO_4 -P έτσι ώστε οι λόγοι COD / NH_4 -N / PO_4 -P να είναι 61 / 5 / 1.

Ως οργανική τροφή χρησιμοποιήθηκε πυκνό διάλυμα οξικού νατρίου (CH₃COONa), ως πηγή αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο αμμώνιο (NH₄Cl) και φωσφόρου το φωσφορικό κάλιο (KH₂PO₄). Τα 5 λίτρα συνθετικών λυμάτων που προσθέτονταν καθημερινά στο σύστημα, εκτός από τα παραπάνω συστατικά που προέρχονταν από κατάλληλες ποσότητες αντίστοιχων πυκνών διαλυμάτων αραιωμένων σε νερό βρύσης, περιείχαν επίσης 200 mL στραγγιδίων αφυδάτωσης και 200 mL στραγγιδίων πρωτοβάθμιας πάχυνσης ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες των μικροοργανισμών σε ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα για τις μεταβολικές τους διεργασίες. Τέλος να αναφερθεί ότι περίπου το ¼ της οργανικής τροφής που απαιτούνταν για την σύνθεση των ετεροτροφικών μικροοργανισμών προστίθετο κατά την ανοξική φάση λειτουργίας.

3.2.2.2. Αίτια αστοχίας

Το σύστημα παρέμεινε υπό τις παραπάνω συνθήκες τροφοδοσίας για όλη την πρώτη περίοδο λειτουργίας του. Σε αυτή την φάση δεν κατέστη δυνατή η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου από το σύστημα ενώ πολύ σύντομα παρουσιάστηκαν και έντονα φαινόμενα νηματοειδούς διόγκωσης. Επίσης διαπιστώθηκε έντονη διακύμανση των τιμών του pH κατά τον ημερήσιο κύκλο λειτουργίας του.

Οι λόγοι που εκτιμάται ότι συντέλεσαν στην τελική αστοχία του συστήματος είναι η υψηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου⁶ κατά την έναρξη της αναερόβιας φάσης λειτουργίας αλλά και η αδυναμία επίτευξης ικανοποιητικού ελέγχου της μεταβολής της τιμής του pH. Σύμφωνα με διάφορες ερευνητικές εργασίες που έχουν παρουσιαστεί υψηλές τιμές συγκέντρωσης οργανικού φορτίου στο ανάμεικτο υγρό οδηγούν αρχικά σε αστοχία της διεργασίας της βιολογικής

⁶ Η αναφορά γίνεται στη συγκέντρωση του διαλυτού COD εντός του αντιδραστήρα κατά την αναερόβια φάση λειτουργίας του και όχι στην οργανική φόρτιση F/M = 0,26 g COD/ g MLVSS-d που δεν αποτελεί ιδιαίτερα υψηλή τιμή.

απομάκρυνσης φωσφόρου και στη συνέχεια σε ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών στο σύστημα. (Shenjing, et al., 2014) (Dong, et al., 2016)

Οι Shenjing, et al., (2014) αναφέρουν ότι συγκεντρώσεις COD μεγαλύτερες από 500 mg/L δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη πολυφωσφορικών βακτηρίων και οδηγούν στην κυριαρχία νηματοειδών μικροοργανισμών στο σύστημα μιας και διαπίστωσαν αδυναμία σύνθεσης πολύ-υδροξυ-ακετονών (PHAs) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια σε πειράματα που έκαναν σε κοκκώδη βιομάζα.

Ανάλογα συμπεράσματα προέκυψαν και από τους Dong, et al., (2016) οι οποίοι συμπέραναν ότι συγκέντρωση COD ακόμα και 400 mg/L προκαλεί δραματική μείωση στον ρυθμό αναερόβιας δέσμευσης COD και αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από πολυφωσφορικά βακτήρια σε ένα σύστημα συνεχούς ροής που πραγματοποιεί βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

Αξίζει να αναφερθεί ότι στα πειράματα που έγιναν στη βιομάζα κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας δεν παρατηρούταν καμιά μεταβολή στη συγκέντρωση του διαλυτού COD και των ορθοφωσφορικών στην αναερόβια φάση. Αντίθετα κατά την αερόβια φάση, σημειωνόταν σημαντική μείωση των ορθοφωσφορικών ριζών γεγονός που αποδόθηκε πιθανόν σε φαινόμενα χημικής κατακρήμνισης φωσφόρου⁷ μιας και η τιμή του pH δεν παρέμενε σταθερή κατά την εκτέλεση των συγκεκριμένων πειραμάτων (pH=7 κατά την έναρξη του πειράματος και pH=8,5 κατά την λήξη του).

Το σύστημα ύστερα από την κυριαρχία νηματοειδών μικροοργανισμών και την εκδήλωση φαινομένων διόγκωσης της ιλύος δεν κατάφερε να επανέλθει. Κρίθηκε λοιπόν σκόπιμη η διακοπή της λειτουργίας του και ο επανασχεδιασμός με κύριο άξονα την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων. Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικός σχεδιασμός του συστήματος κατά την δεύτερη φάση λειτουργίας του.

3.2.3. Δεύτερη περίοδος λειτουργίας

Στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του συστήματος επιλέχθηκαν δύο ημερήσιοι κύκλοι διάρκειας 12 ωρών ο καθένας με διαφορετικό επιμερισμό τον φάσεων λειτουργίας. Ο πρώτος περιελάμβανε 3 ώρες αναερόβιας φάσης λειτουργίας, 7 ώρες αερόβιας και 2 ώρες ανοξικής ενώ ο δεύτερος 2 ώρες αναερόβιας 6 ώρες αερόβιας, 2 ώρες ανοξικής και 2 ώρες καθίζησης.

Η τροφοδοσία του συστήματος πραγματοποιούταν αυτοματοποιημένα με χρήση περισταλτικής αντλίας 5 φορές ημερησίως, 3 φορές στον πρώτο κύκλο λειτουργίας και 2 φορές στον δεύτερο. Η πρώτη τροφοδοσία γινόταν ακριβώς με την έναρξη του πρώτου κύκλου στην αναερόβια φάση η δεύτερη μια ώρα αργότερα και η τρίτη 10 λεπτά μετά την έναρξη της ανοξικής φάσης. Στον δεύτερο κύκλο η πρώτη τροφοδοσία γινόταν στην αρχή της αναερόβιας φάσης και η δεύτερη 10 λεπτά μετά την έναρξη τοι πρώτη τροφοδοσία γινόταν στην αρχή της αναερόβιας φάσης και η δεύτερη 10 λεπτά μετά την έναρξη της ανοξικής.

Το διάλυμα συνθετικών λυμάτων αποτελούταν από 8 gr οργανικής τροφής σε όρους COD, 660 mg NH₄-N και 130 mg PO₄-P. Τα δύο τρίτα της οργανικής τροφής παρέχονταν στο σύστημα από διάλυμα οξικού νατρίου ενώ το υπόλοιπο ένα τρίτο από γάλα ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες των

⁷ Πιθανή αντίδραση φωσφορικών ριζών με τα ιόντα ασβεστίου στο διάλυμα και δημιουργία ιζήματος υδροξυαπατίτη $Ca_5(OH)(PO_4)_3(s)$

μικροοργανισμών σε ιχνοστοιχεία. Συμπληρωματικά γινόταν προσθήκη 50 mL στραγγιδίων αφυδάτωσης ώστε να εξασφαλιστεί η παραπάνω κάλυψη.

Καθημερινά απομακρύνονταν από το σύστημα 5 L επεξεργασμένων λυμάτων και 10% του όγκου της βιομάζας στη φάση καθίζησης ώστε ο χρόνος παραμονής στερεών θ_c να είναι 10 ημέρες περίπου. Η αφαίρεση των επεξεργασμένων λυμάτων και της πλεονάζουσας ιλύος γινόταν μια φορά ημερησίως κατά το τέλος της φάσης καθίζησης στον δεύτερο κύκλο λειτουργίας. Αμέσως μετά την απομάκρυνση των επεξεργασμένων λυμάτων στο σύστημα προσθέτονταν 4 L νερού ώστε ο λειτουργικός όγκος του αντιδραστήρα τη δεδομένη στιγμή να είναι 9 L. Η συνολική διάρκεια της παραπάνω διαδικασίας δεν ξεπερνούσε συνολικά τα 15 λεπτά.

Το διάλυμα των συνθετικών λυμάτων παρασκευαζόταν καθημερινά και περιείχε κατάλληλες ποσότητες από κάθε συστατικό όπως αναλύθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Ο συνολικός όγκος του ήταν 1 L και μεταφερόταν στο σύστημα από πλαστικό ογκομετρικό κύλινδρο 1 λίτρου 5 φορές ημερησίως με προσθήκη 200 mL τη φορά.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος ήταν όμοια με αυτά που ακολουθήθηκαν στην πρώτη περίοδο λειτουργίας και παρουσιάστηκαν νωρίτερα.

Κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας έγινε προσπάθεια ελέγχου της διακύμανσης της τιμής του pH στο ανάμεικτο υγρό μιας και η έντονη ημερήσια μεταβολή του ήταν ένας από τους πιθανούς λόγους αστοχίας του πρώτου συστήματος.

Ο έλεγχος επιτεύχθηκε αφενός με εφαρμογή δύο ημερήσιων κύκλων λειτουργίας οι οποίοι μείωσαν σημαντικά το εύρος διακύμανσης της τιμής του pH και αφετέρου με διακοπή της μίας αεραντλίας με την μικρότερη δυναμικότητα 2 ώρες ύστερα από την έναρξη της αερόβιας φάσης σε κάθε κύκλο.

Κατά την έναρξη της αερόβιας φάσης η υψηλή ζήτηση οξυγόνου από τη βιομάζα απαιτούσε την ταυτόχρονη χρήση και των δύο αεραντλιών ώστε η τιμή του διαλυμένου οξυγόνου να μην είναι χαμηλότερα από τα 2 mg/L. Λόγω του μεγέθους και του σχήματος του αντιδραστήρα, η ένταση του αερισμού που προκαλούσε η χρήση και των δύο αντλιών είχε ως συνέπεια την απογύμνωση (stripping) του CO₂ από το διάλυμα, με αποτέλεσμα τη συνεχόμενη μείωση της αλκαλικότητας και την συνεπακόλουθη αύξηση της τιμής του pH του ανάμεικτου υγρού. Ο ρυθμός αύξησης της τιμής του pH λόγω της απογύμνωσης του CO₂ ήταν μεγαλύτερος από τον ρυθμό μείωσης λόγω της διεργασίας της νιτροποίησης με αποτέλεσμα μια καθαρή αύξηση της τιμής του pH.

Το παραπάνω πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με διακοπή της λειτουργίας της αντλίας με την μικρότερη δυναμικότητα δύο ώρες μετά την έναρξη της αερόβιας φάσης όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Την στιγμή που γινόταν η διακοπή, η ζήτηση σε οξυγόνο από την βιομάζα ήταν αισθητά χαμηλότερη λόγω του ότι η συγκέντρωση της διαλυτής οργανικής τροφής ήταν αρκετά μικρότερη όπως επίσης και η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου. Το παραπάνω γεγονός επαληθευόταν και από την συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου. Το παραπάνω γεγονός επαληθευόταν και από την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο ανάμεικτο υγρό το οποίο ξεπερνούσε τα 5 mg/L τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Διακοπή λειτουργίας της μίας αντλίας συνεπαγόταν σχεδόν μηδενισμό του ρυθμού απογύμνωσης του CO₂. Ο ρυθμός νιτροποίησης, αν και μειωμένος σε σχέση με την έναρξη της αερόβιας φάσης λόγω μείωσης της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου, μπορούσε πλέον να επαναφέρει σταδιακά την τιμή του pH κοντά στα αρχικά επίπεδα ($pH \approx 8$).

Το εύρος διακύμανσης των τιμών του pH που επιτεύχθηκε με τους δύο παραπάνω τρόπους ήταν μεταξύ 8 ±0,2 ενώ ο λόγος επιλογής διακύμανσης των τιμών στο συγκεκριμένο εύρος σχετίζεται με την βιολογία των πολυφωσφορικών βακτηρίων μιας και υπάρχουν αναφορές ότι σε pH περίπου 8 αποκτούν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι των άμεσων ανταγωνιστών τους (GAOs) για την δέσμευση ευκολοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων σε αναερόβιες συνθήκες.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι Carlos, et al., (2001) διαπίστωσαν ότι οι GAOs έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν σε αναερόβιες συνθήκες διαλυτό COD ταχύτερα από τους PAOs όταν το pH του διαλυμάτος είναι χαμηλότερο από 7,25. Αντίθετα, όταν η τιμή του pH ξεπερνά το 7,5 τότε τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχουν την δυνατότητα να δεσμεύουν COD σε αναερόβιες συνθήκες ταχύτερα από τους GAOs αποκτώντας έτσι ανταγωνιστικό πλεονέκτημα.

Αρκετά σύντομα μετά την έναρξη λειτουργίας του συστήματος την δεύτερη περίοδο επιτεύχθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες για την εκτέλεση των ζητούμενων πειραμάτων.

Στο παρακάτω Σχήμα 9 παρουσιάζεται άποψη του αντιδραστήρα SBR και των συστημάτων τροφοδοσίας, αερισμού και ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη πολυφωσφορικώνν βακτηρίων.



Σχήμα 9 (Κέντρο) Αντιδραστήρας SBR σε φάση καθίζησης (Δεξιά) Περισταλτική αντλία τροφοδοσίας (Αριστερά) Αντλία παροχής αέρα στο σύστημα

3.3. Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch)

Η διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια έγινε μέσω ενός συνόλου πειραμάτων διακοπτόμενης ροής (Batch) που διεξήχθησαν την περίοδο Οκτώβριος 2016 – Μάιος 2017 στο εργαστήριο υγειονομικής τεχνολογίας, της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα λαμβανόταν από αντιδραστήρα SBR εργαστηριακής κλίμακας που είχε σχεδιαστεί κατάλληλα, για την ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηρίων (PAOs).

Εκτός από τα κύρια πειράματα batch που εκτελέστηκαν λόγω της παραπάνω διερεύνησης, ένας σημαντικός αριθμός πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με διάφορους σκοπούς όπως ο έλεγχος της λειτουργίας του συστήματος SBR, η διερεύνηση πιθανής αναχαίτισης στα πολυφωσφορικά βακτήρια λόγω αυξημένης αλατότητας του διαλύματος, αλλά και η εξέταση παρουσίας πολυφωσφορικών βακτηρίων σε βιομάζα από το κέντρο επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας.

Τα διάφορα πειράματα Batch που εκτελέστηκαν καθώς και η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε κάθε σειρά παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

3.3.1. Έλεγχος της βιομάζας από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας για παρουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων.

Όπως έχει παρουσιαστεί αναλυτικά στην αρχή του κεφαλαίου η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για την αρχική τροφοδοσία του αντιδραστήρα SBR λήφθηκε από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας. Η δυνατότητα της εν λόγω βιομάζας για αυξημένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (EBPR) πραγματοποιήθηκε μέσω δύο πειραμάτων Batch την δεύτερη και την τρίτη ημέρα λειτουργίας του συστήματος SBR.

Στα δύο αυτά πειράματα δείγμα ανάμεικτου υγρού που λήφθηκε κατά το τέλος της αερόβιας φάσης λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR, τροφοδοτήθηκε με κατάλληλη ποσότητα συνθετικών λυμάτων⁸ και παρέμεινε σε αναερόβιες συνθήκες για δύο ώρες. Τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχουν την τάση, σε αναερόβιες συνθήκες να καταναλώνουν διαλυτό COD από την υγρή φάση, συνθέτοντας ενδοκυτταρικά πολυμερή (PHAs) όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Η ενέργεια που απαιτείται για την πρόσληψη και την αποθήκευση του διαθέσιμου COD εντός των κυττάρων τους προέρχεται από την υδρόλυση πολυφωσφορικών αλυσίδων που έχουν δεσμεύσει σε αερόβιες συνθήκες. Η υδρόλυση πολυφωσφορικών αλυσίδων με σκοπό τη σύνθεση ενδοκυτταρικών πολυμερών (PHAs) επιφέρει μείωση του διαλυτού COD και ταυτόχρονη αύξηση των διαλυτών φωσφορικών σε αναερόβιες συνθήκες.

Στη συνέχεια του πειράματος, μετά το πέρας του διαστήματος των δύο ωρών άρχισε ο αερισμός του δείγματος, μέσω αντλίας αερισμού για τρεις ώρες έτσι ώστε να ελεγχθεί η μείωση των διαλυτών φωσφορικών στην υγρή φάση όπως αναμενόταν.

Το διαλυμένο οξυγόνο στην αναερόβια φάση μετριόταν με οξυγονόμετρο και ήταν διαρκώς 0 mg/L ενώ το στόμιο του αντιδραστήρα που εκτελούταν το πείραμα παρέμενε κλειστό έτσι ώστε να

⁸ Η σύσταση των συνθετικών λυμάτων που χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδότηση του αντιδραστήρα SBR έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα.

εμποδιστεί πιθανός επαναερισμός του δείγματος από την διεπιφάνεια υγρού αέρα. Στην αερόβια φάση η τιμή του διαλυμένου οξυγόνου ήταν διαρκώς σταθερή και ίση με 3 mg/L.

Επίσης γινόταν έλεγχος της τιμής του pH η οποία παρέμενε σταθερή κατά την διάρκεια του πειράματος έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή χημική κατακρήμνιση φωσφορικών ριζών. Η διατήρηση σταθερής τιμής του pH (pH=8 στην πρώτη σειρά πειραμάτων και pH=7 στην δεύτερη) γινόταν με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αραιού διαλύματος θειικού οξέος ή καυστικού νατρίου ανάλογα με το τι ήταν κάθε φορά απαραίτητο.

3.3.2. Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

Τα πολυφωσφορικά βακτήρια όταν βρεθούν σε αερόβιες ή ανοξικές συνθήκες, οξειδώνουν τα αποθηκευμένα ενδοκυτταρικά πολυμερή (PHAs) με σκοπό την παραγωγή ενέργειας ώστε να πραγματοποιηθούν οι αναβολικές τους διεργασίες. Το πλεόνασμα της ενέργειας που προκύπτει κατά την αερόβια ή ανοξική αναπνοή χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς για την δέσμευση των φωσφορικών ριζών από την υγρή φάση. Η παραπάνω δέσμευση έχει αποτέλεσμα μια καθαρή μείωση στην τιμή των διαλυτών φωσφορικών ριζών στο υπό εξέταση δείγμα.

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα, παρουσία νιτρώδους αζώτου στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αναχαίτιση της δράσης των πολυφωσφορικών βακτηρίων σε αερόβιες ή ανοξικές συνθήκες η οποία εκφράζεται μέσω μείωσης της ταχύτητας δέσμευσης φωσφορικών ριζών. Ο βαθμός της αναχαίτισης είναι μεγαλύτερος όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου στο δείγμα.

Η εξέταση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια έγινε μέσω ενός συνόλου batch πειραμάτων. Σε κάθε πείραμα τρεις διαφορετικοί εργαστηριακοί περιέκτες που χρησιμοποιήθηκαν ως βιολογικοί αντιδραστήρες τροφοδοτούνταν με 560 mL ανάμεικτου υγρού ο καθένας. Η συλλογή του ανάμεικτου υγρού γινόταν κάθε φορά από τον αντιδραστήρα SBR στο τέλος της αναερόβιας φάσης λειτουργίας, έτσι ώστε να έχει πραγματοποιηθεί έκλυση φωσφορικών από τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

Στον πρώτο αντιδραστήρα εκτελείτο κάθε φορά το πείραμα αναφοράς (control). Στο control πείραμα προσδιοριζόταν ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου, απουσία τοξικής ουσίας (δηλαδή του νιτρώδους αζώτου), ώστε μετά το τέλος του πειράματος να γίνει υπολογισμός του βαθμού αναχαίτισης βάσει του πειράματος αναφοράς.

Στους άλλους δύο αντιδραστήρες γινόταν προσθήκη νιτρώδους νατρίου από πυκνό διάλυμα συγκέντρωσης 5000 mg/L, ώστε η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου στον αντιδραστήρα να είναι κάθε φορά η επιθυμητή για την εκτέλεση του πειράματος. Ο δεύτερος και ο τρίτος περιέκτης αποτελούν ουσιαστικά επανάληψη ο ένας του άλλου αφού και στους δύο διατηρούνταν οι ίδιες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος. Ο λόγος που επιλέχθηκε η παραπάνω διάταξη ήταν να εξασφαλιστεί έλεγχος της επαναληψημότητας των αποτελεσμάτων κάθε πειράματος.

Δείγμα ανάμεικτου υγρού όγκου 30 mL λαμβανόταν κάθε μισή ώρα και από τους τρεις αντιδραστήρες για ένα χρονικό διάστημα τεσσάρων ωρών. Η έναρξη της λήψης των δειγμάτων γινόταν με μια χρονική υστέρηση 5 λεπτών σε κάθε αντιδραστήρα ώστε να εξασφαλίζεται ο απαιτούμενος χρόνος δειγματοληψίας.

Σε κάθε δείγμα ύστερα από φυγοκέντρηση και διήθηση από μεμβράνη 0,45 μm γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών και του νιτρώδους αζώτου (μέτρηση NO₂-N μόνο στους αντιδραστήρες 2 και 3).

Λόγω της παρουσίας βακτηρίων οξείδωσης των νιτρωδών (NOB) στη βιομάζα, το νιτρώδες άζωτο οξειδωνόταν γρήγορα σε νιτρικό. Για να αντιμετωπιστεί το παραπάνω πρόβλημα και να διατηρηθεί η συγκέντρωση των νιτρωδών σχετικά σταθερή κατά την διάρκεια του πειράματος γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πυκνού διαλύματος νιτρωδών ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ο όγκος του διαλύματος καθώς και ο χρόνος προσθήκης επιλέγονταν ύστερα από προσδιορισμό του ρυθμού οξείδωσης των νιτρωδών σε νιτρικά που είχε πραγματοποιηθεί σε αντίστοιχο πείραμα μια ημέρα πριν την εκτέλεση του Batch πειράματος.

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLSS-MLVSS) υπολογιζόταν κάθε φορά από δείγμα που λαμβανόταν από τον αντιδραστήρα SBR στο τέλος της αναερόβιας φάσης λειτουργίας του πριν την μεταφορά του ανάμεικτου υγρού στους αντιδραστήρες.

Όλα τα πειράματα Batch διεξήχθησαν υπό σταθερό pH ώστε να εξασφαλιστεί ότι η δέσμευση φωσφορικών ριζών από την υγρή φάση οφείλεται σε βιολογική δραστηριότητα και όχι σε χημική κατακρήμνιση. Η διατήρηση σταθερής τιμής του pH γινόταν με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αραιού διαλύματος θειικού οξέος ή καυστικού νατρίου (H₂SO₄ και NaOH 0,1M).

Ένας ακόμα λόγος για την διατήρηση σταθερής τιμής pH σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων ήταν γιατί ίδια συγκέντρωση νιτρωδών προκαλεί διαφορετικό βαθμό αναχαίτισης για διαφορετικό pH. Το νιτρώδες άζωτο εμφανίζεται στα λύματα είτε με την μορφή των νιτρωδών (NO₂) είτε με τη μορφή του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (HNO₂). Όπως προκύπτει από πολλές ερευνητικές εργασίες ο πραγματικά τοξικός παράγοντας για τα πολυφωσφορικά βακτήρια είναι το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) που η συγκέντρωση του είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερα pH. Αναλυτική περιγραφή της χημικής συμπεριφοράς του νιτρώδους αζώτου στα λύματα έχει γίνει σε προηγούμενη ενότητα.

Η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν 20 \pm 2 ⁰C. Το διαλυτό οξυγόνο ελεγχόταν διαρκώς με οξυγονόμετρο και ήταν περίπου 3 mg/L. Προσδιορισμός επίσης γινόταν για την τιμή του δυναμικού οξειδωαναγωγής (ORP) με στόχο τον έλεγχο εξασφάλισης αερόβιων συνθηκών ενώ τιμές λαμβάνονταν και για την αγωγιμότητα του δείγματος η οποία ήταν μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου σε κάθε πείραμα όπως αναμενόταν.

Κατά την παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν 2 σειρές πειραμάτων ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Η πρώτη σειρά εκτελέστηκε σε σταθερό pH=8 ενώ η δεύτερη σε pH=7.



Σχήμα 10 Βιοαντιδραστήρες και όργανα ελέγχου Batch πειράματος



Σχήμα 11 Συνολική άποψη εκτέλεσης Batch πειραμάτων

3.3.3. Διερεύνηση της επίδρασης της αλατότητας στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα των Batch πειραμάτων τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4 που ακολουθεί, ο μέγιστος βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων για τιμή pH=8 πραγματοποιείται για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου ίση με 300 mg NO₂-N/L περίπου. Για την προσθήκη νιτρωδών στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε πυκνό διάλυμα νιτρώδους νατρίου συγκέντρωσης 5000 $\frac{mg NO_2 - N}{L}$ ενώ η συγκέντρωση του νιτρώδους νατρίου στο διάλυμα είναι 24650 $\frac{mg NAO_2 - N}{L}$. Η παραπάνω τιμή προκύπτει στοιχειομετρικά από τα ατομικά βάρη των στοιχείων της ένωσης.

Σε κάθε βιοαντιδραστήρα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα διαλύματος νιτρώδους νατρίου ώστε η συγκέντρωση των νιτρωδών στο ανάμεικτο υγρό να είναι $300 \frac{mg NO_2 - N}{L}$. Παρακάτω παρουσιάζεται ο αναλυτικός υπολογισμός του όγκου του πυκνού διαλύματος που προστέθηκε.

Ο όγκος του ανάμεικτου υγρού σε κάθε αντιδραστήρα ήταν 560 mL. Για την επίτευξη συγκέντρωσης νιτρωδών 300 $\frac{mg NO_2 - N}{L}$ θα πρέπει να προστεθούν 168 mg NO₂-N σε όρους μάζας σε κάθε αντιδραστήρα, αφού:

$$300 \ \frac{mg \ NO_2 - N}{L} \times 0,56 \ L = 168 \ mg \ NO_2 - N$$

Το πυκνό διάλυμα νιτρώδους νατρίου είχε συγκέντρωση 5000 $\frac{mg NO_2 - N}{L}$. Επομένως για παρουσία 168 mg NO₂-N σε όρους μάζας εντός του αντιδραστήρα θα πρέπει να προστεθούν:

$$\frac{168 \ mg \ NO_2 - N}{5000 \ \frac{mg \ NO_2 - N}{L}} = 33,6 \ mL$$

Η παραπάνω τιμή αντιστοιχεί περίπου στο 4% του συνολικού όγκου του ανάμεικτου υγρού στον αντιδραστήρα οπότε δεν θεωρείται ότι ο επιπλέον όγκος του διαλύματος που προστίθεται προκαλεί σημαντική μεταβολή στις συγκεντρώσεις των στοιχείων που περιέχονται.

Ύστερα από την προσθήκη του διαλύματος νιτρώδους νατρίου, η συνολική μάζα των διαλυτών στερεών στο ανάμεικτο υγρό ήταν:

$$33,6 mL \times 24650 \frac{mg NaNO_2}{L} = 830 mg NaNO_2$$

Και η συγκέντρωση τους ήταν:

$$C = \frac{830 \text{ mg NaNO}_2}{0,56 \text{ L}} = 1500 \frac{\text{mg NaNO}_2}{\text{L}} \pi \varepsilon \rho (\pi o v)$$

Λόγω της σημαντικής παρουσίας διαλυτών στερεών στο ανάμεικτο υγρό όπου πραγματοποιήθηκε το πείραμα Batch και όπου διαπιστώθηκε ο μέγιστος βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων, αποφασίστηκε η διεξαγωγή ακόμα ενός πειράματος ώστε να εξακριβωθεί αν η παρατηρούμενη αναχαίτιση οφείλεται αποκλειστικά στον εξεταζόμενο τοξικό παράγοντα για τα πολυφωσφορικά βακτήρια (FNA) ή υπάρχει κάποια αναχαίτιση λόγω υψηλής αλατότητας του διαλύματος.

Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδραστήρες όπου σε κάθε έναν προστέθηκαν 560 mL ανάμεικτου υγρού από τον αντιδραστήρα SBR στο τέλος της αναερόβιας φάσης λειτουργίας του. Ο πρώτος αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε ξανά ως πείραμα control ενώ στον δεύτερο προστέθηκαν 830 mg NaCl από πυκνό διάλυμα χλωριούχου νατρίου συγκέντρωσης 30000 mg/L που παρασκευάστηκε για τον σκοπό αυτό.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι όμοια με αυτή των υπόλοιπων πειραμάτων Batch. Η χρονική διάρκεια του πειράματος ήταν 2 ώρες υπό συνθήκες αερισμού. Δειγματοληψία γινόταν σε κάθε αντιδραστήρα ανά μισή ώρα λειτουργίας, ενώ η τιμή του pH διατηρήθηκε σταθερά ίση με 8. Ο λόγος διατήρησης σταθερής τιμής pH=8 ήταν αφενός να αποφευχθεί πιθανή αλλοίωση των τιμών λόγω χημικής κατακρήμνισης φωσφορικών αλλά και για να προσομοιωθούν οι συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος όπου παρατηρήθηκε η μέγιστη αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων στον μεγαλύτερο δυνατό βαθμό.

Τα αποτελέσματα όλων των Batch πειραμάτων που εκτελέστηκαν στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

3.4. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων

3.4.1. Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί ο προσδιορισμός της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου (NO₂-N) στον ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου, σε αερόβιες συνθήκες, από τα πολυφωσφορικά βακτήρια(PAOs). Για την ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηρίων χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας (SBR) σχεδιασμένος κατάλληλα ώστε να ενισχυθεί το ποσοστό πολυφωσφορικών βακτηρίων στη βιομάζα. Το σύστημα διατηρήθηκε από τον Οκτώβριο του 2016 έως και τον Μάιο του 2017.

Η διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στην ταχύτητα αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου έγινε μέσω ενός συνόλου πειραμάτων batch. Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR ενώ η συνολική διάρκεια κάθε πειράματος ήταν τέσσερις ώρες, όπως έχει παρουσιαστεί αναλυτικά σε προηγούμενη ενότητα.

Κατά την περίοδο λειτουργίας του συστήματος, τόσο στον αντιδραστήρα SBR αλλά και κατά την διεξαγωγή των batch πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές αναλύσεις στο εργαστήριο υγειονομικής τεχνολογίας της σχολής πολιτικών μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν και η διαδικασία που ακολουθήθηκε ορίζονται από την βιβλιογραφία (Standard Methods). Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν εργαστηριακά στη συνέχεια.

3.4.2. Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών στερεών (VSS)

Η διαδικασία προσδιορισμού των ολικών αιωρούμενων στερεών και των πτητικών στερεών περιλαμβάνει τα στάδια της διήθησης του δείγματος, της εξάτμισης, της καύσης και της ζύγισης.

Το στάδιο της διήθησης πραγματοποιείται με χρήση στρωματικών φίλτρων GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1,2 μm, κατάλληλα προετοιμασμένων για την εν λόγω διαδικασία. Το φίλτρο αρχικά τοποθετείται σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για 20 λεπτά περίπου έτσι ώστε να απομακρυνθεί πιθανή υγρασία. Στη συνέχεια τοποθετείται σε αφυγραντήρα για μερικά λεπτά και τέλος ζυγίζεται και καταγράφεται το βάρος του. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της ξήρανσης και της ζύγισης του, το φίλτρο τοποθετείται σε συσκευή διήθησης. Με το εφαρμοζόμενο κενό αέρος από τη συσκευή, δείγμα γνωστού όγκου -ύστερα από καλή ανάδευση- διέρχεται από το φίλτρο. Ο όγκος του δείγματος που επιλέγεται, εξαρτάται από την συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο δείγμα. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των TSS στο ανάμεικτο υγρό του αντιδραστήρα SBR αλλά και των αντιδραστήρων στα batch πειράματα ο όγκος του δείγματος που επιλέχθηκε ήταν 5 mL.

Μετά την ολοκλήρωση του σταδίου της διήθησης το φίλτρο τοποθετείται σε φούρνο θερμοκρασίας 103 έως 105 °C για μία ώρα έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ξήρανση του. Μετά το πέρας της μίας ώρας τοποθετείται ξανά στον αφυγραντήρα για μερικά λεπτά ώστε να κρυώσει και τέλος το φίλτρο ζυγίζεται.

Ο προσδιορισμός των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει μέσω της σχέσης:

$$MLSS \, \acute{\eta} \, TSS = \frac{(M_2 - M_1)}{V_{\delta\varepsilon(\gamma\mu\alpha\tau\sigma\varsigma}} \times 10^6 \, \left(\frac{mg}{L}\right)$$

όπου:

M₁ : Μάζα καθαρού φίλτρου (gr)

M₂ : Μάζα φίλτρου μετά τη διήθηση και την ξήρανση στους 103 °C (gr)

V : Όγκος δείγματος που διηθήθηκε (mL)



Σχήμα 12 Αφυγραντήρας και φούρνος θερμοκρασίας 105 °C για τον προσδιορισμό των TSS

Αφού ολοκληρωθεί ο προσδιορισμός των TSS ακολουθεί το στάδιο της καύσης ώστε να υπολογιστούν και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS). Το φίλτρο τοποθετείται σε κλίβανο θερμοκρασίας 550 °C για 15 λεπτά και έπειτα στον αφυγραντήρα ώστε να κρυώσει. Τέλος ζυγίζεται και καταγράφεται το βάρος του.

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των πτητικών αιωρούμενων στερεών VSS γίνεται μέσω της σχέσης:

$$MLVSS \, \eta \, VSS = \frac{(M_2 - M_3)}{V_{\delta \varepsilon (\gamma \mu \alpha \tau o \varsigma}} \times 10^6 \left(\frac{mg}{L}\right)$$

όπου:

 M_3 : Μάζα του φίλτρου μετά τους 550 °C (gr)



Σχήμα 13 Ζυγός ακριβείας και κλίβανος θερμοκρασίας 550 °C για τον προσδιορισμό των VSS

3.4.3. Προσδιορισμός του ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD

Το COD αποτελεί το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο για την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ενώσεων ενός δείγματος. Μέσω της μέτρησής του δύναται να προσδιοριστεί το οργανικό φορτίο των λυμάτων είτε αυτό είναι βιοαποικοδομήσιμο είτε όχι. Η μέθοδος στηρίζεται στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O, NH₄⁺¹, PO₄⁻³, SO₄⁻³ και του διχρωμικού ανιόντος (Cr⁺⁶) σε χρωμικό (Cr⁺³). Για την πραγματοποίηση της διεργασίας απαιτείται όξινο περιβάλλον με προσθήκη 50% H₂SO₄, παρουσία καταλύτη Ag₂SO₄, καθώς και χώνευση σε θερμοκρασία 150 °C για 2 ώρες.

Σε όλη την περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR για την καλλιέργεια πολυφωσφορικών βακτηρίων κρίθηκε απαραίτητος ο προσδιορισμός τόσο του ολικού όσο και του διαλυτού COD. Οι αναλύσεις αφορούσαν κυρίως δείγματα που λαμβάνονταν κατά την αναερόβια φάση λειτουργίας του συστήματος έτσι ώστε να εξακριβωθεί η δέσμευση διαλυτού COD σε αναερόβιες συνθήκες από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Μετρήσεις ολικού και διαλυτού COD πραγματοποιούνταν στην εκροή του συστήματος έτσι ώστε να υπάρχει καλύτερος έλεγχος της λειτουργίας του αλλά και κατά την διάρκεια των batch πειραμάτων.

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- Έτοιμα αντιδραστήρια COD της εταιρίας HACH με εύρος τιμών 15-150 mg L⁻¹ και 150-1000 mg L⁻¹
- Συσκευή χώνευσης της εταιρίας HACH

- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας HACH
- Συσκευή διήθησης για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD

Μεμβράνες Whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD
 Η διαδικασία σύμφωνα με τη μέθοδο APHA 5220 D:2012 περιλαμβάνει την τοποθέτηση 2 ml
 δείγματος στα φιαλίδια με τα έτοιμα αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του ολικού COD και 2 ml
 διηθημένου από μεμβράνη (0,45 μm) δείγματος για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD. Στη
 συνέχεια αφού ανακινηθούν τα φιαλίδια οδηγούνται σε συσκευή χώνευσης, όπου παραμένουν για
 2 ώρες στους 150 °C. Μετά το πέρας της χώνευσης και αφού τα φιαλίδια αποκτήσουν θερμοκρασία
 περιβάλλοντος τοποθετούνται σε φασματοφωτόμετρο, το οποίο αποδίδει τις συγκεντρώσεις κάθε
 δείγματος σε mg/L. Η παρουσία χλωριόντων προκαλεί παρεμβολή στη μέθοδο αυξάνοντας
 πλασματικά την μετρούμενη τιμή του COD.



Σχήμα 14 Συσκευή χώνευσης με χρονοδιακόπτη και φασματοφωτόμετρο LANGE DR/2800 που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD

3.4.4. Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου NH4-N

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου τόσο στα συνθετικά λύματα με τα οποία γινόταν η τροφοδοσία του συστήματος αλλά και στην εκροή ώστε να ελεγχθεί η λειτουργία των νιτροποιητικών βακτηρίων.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έγιναν με τη μέθοδο Nessler. Αρχικά, σε διηθημένο από μεμβράνες Whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm δείγμα, γινόταν απόσταξη ώστε να αφαιρεθεί το αμμωνιακό άζωτο από το διάλυμα.

Η απόσταξη της αμμωνίας συντελείται με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας (NH₃) που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα με την κατωτέρω αντίδραση:

Θερμότητα

NH₄⁺ -----> NH₃ (g) ↑ + H⁺

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

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

Στη συνέχεια, αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της απόσταξης και αφού το δείγμα αραιωθεί κατάλληλα, προστίθεται το αντιδραστήριο Nessler. Μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφεκίτρινου, σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση:

καφε-κίτρινο

Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της συγκέντρωσης αμμωνίας με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματογραφικά ο προσδιορισμός του συνολικού αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα.

Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου στα συνθετικά λύματα τροφοδοσίας γινόταν απόσταξη 5 mL διηθημένου δείγματος ενώ για τον προσδιορισμό της εκροής 40 mL. Στο αρχικό δείγμα γινόταν προσθήκη μερικών σταγόνων διαλύματος NaOH 6N ώστε να εξασφαλιστούν αναγωγικές συνθήκες. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετούνταν σε συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BUCHI 314 όπου μέσω απόσταξης μεταφερόταν σε κωνική φιάλη, η οποία περιείχε 10 ml βορικού οξέος. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας γινόταν μόνο όταν είχε ελεγχθεί (μέσω του test Nessler) ότι όλη η ποσότητα αμμωνίας από το αρχικό δείγμα έχει μεταφερθεί στην κωνική φιάλη.

Από το αποσταγμένο δείγμα μεταφέρεται κατάλληλη ποσότητα, αραιωμένη αν χρειάζεται, σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Στη συνέχεια στη φιάλη προστίθενται 2 mL αντιδραστηρίου Nessler. Το διάλυμα αφήνεται για χρόνο 15 λεπτών μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση του ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου με το αμμωνιακό άζωτο.

Τέλος σε κυψελίδα προστίθενται 10 mL δείγματος και μετράται στο φασματοφοτόμετρο στα 425 nm.

Παρουσία συγκεντρώσεων ασβεστίου και μαγνησίου στο δείγμα που είναι δυνατόν να προέρχονται από κακή ποιότητα του νερού που χρησιμοποιείται για τις αραιώσεις, δημιουργεί παρεμβολή στη μέθοδο. Η σκληρότητα του νερού αντιδρά με το αντιδραστήριο Nessler και δημιουργεί θολότητα που εμποδίζει την ακριβή μέτρηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων μπορούν να προστεθούν 1-2 σταγόνες Rochelle salt ή EDTA που δεσμεύουν την σκληρότητα και δεν επιτρέπουν την δημιουργία ιζημάτων.



Σχήμα 15 Συσκευή απόσταξης BUCHI K-314 και προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού και νιτρώδους αζώτου

3.4.5. Προσδιορισμός νιτρώδους αζώτου NO2-N και νιτρικού αζώτου NO3-N

Το νιτρώδες άζωτο NO₂-N όπως και το νιτρικό NO₃-N είναι αζωτούχες ενώσεις που βρίσκονται διαλυμένες στο υδάτινο περιβάλλον ή στα λύματα και αποτελούν συνήθως προϊόν οξείδωσης της αμμωνίας από αερόβια αυτοτροφικά βακτηρίδια σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

$$NH_4^+ + 3/2 O_2 -----> NO_2^- + 2H^+ + H_2O$$

Τα νιτρώδη στα επεξεργασμένα λύματα και στο υδάτινο περιβάλλον απαντώνται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις καθώς οξειδώνονται ταχύτατα σε νιτρικά σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

Κάτω από ανοξικές συνθήκες οι οξειδωμένες αυτές μορφές αζώτου μπορεί να αποτελέσουν αποδέκτη ηλεκτρονίων κατά την οξείδωση οργανικής ύλης από ετεροτροφικά βακτηρίδια και να αναχθούν σε αέριο άζωτο. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η απομάκρυνση αζώτου σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Απονιτροποίηση).

Όπως έχει αναφερθεί και νωρίτερα, αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στα πολυφωσφορικά βακτήρια σε αερόβιες συνθήκες. Μετρήσεις της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου έγιναν σε όλα τα πειράματα batch που εκτελέστηκαν ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός αναχαίτισης της ταχύτητας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Η διαδικασία εκτέλεσης των πειραμάτων καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται αναλυτικά σε επόμενη ενότητα.

Για την μέτρηση του NO₂-N, χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια Nitriver 3 της εταιρείας HACH. Ο προσδιορισμός της εκάστοτε συγκέντρωσης γίνεται φασματοφωτομετρικά, με προσθήκη του αντιδραστηρίου Nitriver 3 σε 10 mL κατάλληλα αραιωμένου δέιγματος. Το δείγμα μαζί με το αντιδραστήριο τοποθετείται σε κυψελίδα και αφήνεται να αντιδράσει για 20 λεπτά. Ύστερα από την αντίδραση το δείγμα παίρνει ένα ελαφρύ ροζ χρώμα που γίνεται περισσότερο έντονο όσο μεγαλύτερη είναι η περιεχόμενη συγκέντρωση νιτρωδών.

Παρεμβολές στη μέθοδο είναι δυνατόν να δημιουργούν ιόντα μετάλλων όπως ο σίδηρος ή ακόμα και υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου (NO₃-N >100 mg/L).

Μετρήσεις νιτρικού αζώτου πραγματοποιήθηκαν κατά διαστήματα στον αντιδραστήρα SBR ώστε να ελεγχθεί η λειτουργία της νιτροποίησης. Για την μέτρηση των νιτρικών χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα αντιδραστήρια της εταιρείας HACH τύπου LANGE LCK 339. Κατά την εκτέλεση της μεθόδου, 1 mL διηθημένου και κατάλληλα αραιωμένου (όποτε κρινόταν απαραίτητο) δείγματος προστίθεται στο έτοιμο φιαλίδιο. Στη συνέχεια 0,2 mL αντιδραστηρίου Α (παρέχεται συμπληρωματικά από την εταιρεία) προστίθενται επίσης στο φιαλίδιο και αφήνονται να αντιδράσουν για χρόνο 15 λεπτών. Μετά το πέρας του χρόνου, το φιαλίδιο μετράται στο φασματοφωτόμετρο.

3.4.6. Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου ΤΡ και ορθοφωσφορικών

Στον ολικό φωσφόρο περιλαμβάνονται τα ορθοφωσφορικά, οι πολυφωσφορικές αλυσίδες και ο οργανικός φωσφόρος που περιέχονται στα λύματα και προέρχονται στον μεγαλύτερο βαθμό από τις ανθρώπινες εκκρίσεις και τα απορρυπαντικά όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενη ενότητα. Για τον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου TP απαιτείται πρώτα η μετατροπή των σύνθετων ενώσεων (πολυφωσφορικά και οργανικός φωσφόρος) σε απλές (ορθοφωσφορικά) και στη συνέχεια η μέτρηση τους. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται μέσω του σταδίου της χώνευσης, του υπό εξέταση δείγματος.

Κατά το στάδιο της χώνευσης το δείγμα υπόκειται σε βρασμό παρουσία θειικού οξέος και ενός καταλύτη (ammonium persulfate). Κάτω από αυτές τις συνθήκες η οργανική ύλη οξειδώνεται σε CO₂ και H₂O, ενώ ο φωσφόρος που περιέχεται στην οργανική ύλη και στις πολυφωσφορικές αλυσίδες υδρολύεται σε ορθοφωσφορικά. Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών μπορεί στη συνέχεια να προσδιορισθεί με διάφορες φασματογραφικές μεθόδους.

Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος.

Σύμφωνα με την φασματοφωτομετρική μέθοδο ανάλυσης μολυβδαινικό αμμώνιο ((NH4)6MoO24) και τρυγικό κάλιο-αντιμόνιο (K(Sb)C4H4O6), αντιδρούν σε όξινο περιβάλλον με τα ορθοφωσφορικά για να δημιουργήσουν φωσφομολυβδαινικό οξύ σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

PO₄⁻³ + 12 (NH₄)₂MoO₄ + 24 H⁺ -----> (NH₄)₃PO₄.12MoO₃ + 21NH₄⁺ +12H₂O

Στη συνέχεια παρουσία ασκορβικού οξέος το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phosphomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο που δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης φωσφόρου για τιμές φωσφόρου 0,1 – 1,0 mg P/L. Στη συνέχεια με χρήση του φασματοφωτομέτρου και σε μήκος κύματος 890 nm υπολογίζεται η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου (πλέον με τη μορφή ορθοφωσφορικών) στο δείγμα.

Η ποσότητα του οργανικού φωσφόρου μπορεί να προσδιορισθεί στα περισσότερα δείγματα που δεν αναμένουμε χημική κατακρήμνιση φωσφόρου ως η διαφορά του ολικού φωσφόρου ενός δείγματος χωρίς διήθηση μείον τη συγκέντρωση ολικού φωσφόρου του ίδιου δείγματος αφού υποστεί διήθηση μέσω φίλτρων τύπου μεμβράνης με κενό πόρων 0,45 μm. Με παράκαμψη του σταδίου της χώνευσης και απευθείας διήθηση του δείγματος σε μεμβράνη 0,45 μm είναι δυνατός ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών ριζών στο δείγμα εφαρμόζοντας τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος. Με χώνευση διηθημένου δείγματος και στη συνέχεια εφαρμογή της μεθόδου του ασκορβικού οξέος προσδιορίζεται το σύνολο των ορθοφωσφορικών ριζών και των πολυφωσφορικών αλυσίδων.

Μετρήσεις ολικού φωσφόρου TP έγιναν στο ανάμεικτο υγρό του αντιδραστήρα SBR, στο τέλος της αερόβιας φάσης λειτουργίας με στόχο να προσδιοριστεί το ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα και με αυτόν τον τρόπο να επαληθευτεί η παρουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων στο σύστημα. Μετρήσεις των ορθοφωσφορικών έγιναν σε όλα τα πειράματα batch που εκτελέστηκαν ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

Για την μέτρηση του ολικού φωσφόρου στο ανάμεικτο υγρό του SBR σε δείγμα από Α.Υ. όγκου 10 mL γίνεται αραίωση στα 50 mL σε κωνική φιάλη των 125 mL ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της χώνευσης. Στη συνέχεια προστίθεται 1 mL θειικού οξέος 5 N και 0,4 gr καταλύτη (ammonium persulfate). Το δείγμα τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα και αρχίζει βρασμός. Όταν στην κωνική φιάλη μείνουν 10 mL από το αρχικό δείγμα η διαδικασία διακόπτεται και η φιάλη αφήνεται να κρυώσει. Στη συνέχεια προστίθεται μια σταγόνα phenolphthalein και πραγματοποιείται εξουδετέρωση του δείγματος με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας καυστικού νατρίου μέχρι το δείγμα να πάρει μια ελαφριά κόκκινη απόχρωση. Η διαδικασία της χώνευσης ολοκληρώνεται με αραίωση του δείγματος στα 100 mL και ακολουθεί η μέτρηση του, με εφαρμογή της μεθόδου του ασκορβικού οξέος.

Για την μέθοδο του ασκορβικού οξέος δείγμα κατάλληλου όγκου αραιώνεται σε ογκομετρική σφαιρική φιάλη των 50 mL έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση PO₄-P στο διάλυμα να κυμαίνεται μεταξύ 0,1 – 1 mg/l PO₄-P όπου αναμένεται γραμμική συσχέτιση απορροφητικότητας – συγκέντρωσης φωσφόρου όπως παρουσιάστηκε ανωτέρω. Στη συνέχεια 8 mL ανάμεικτων αντιδραστηρίων (mix) προστίθενται στο δείγμα και αφήνονται να αντιδράσουν για 10 λεπτά. Σε φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 890 nm γίνεται ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών ριζών

Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε αδιήθητο δείγμα που έχει υποστεί αρχικά χώνευση, ώστε να προσδιοριστεί ο ολικός φωσφόρος TP ή σε διηθημένο δείγμα χωρίς χώνευση για τον προσδιορισμό

των ορθοφωσφορικών. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, για την παρούσα διπλωματική εργασία, μετρήσεις ολικού φωσφόρου έγιναν στο ανάμεικτο υγρό του αντιδραστήρα SBR ενώ μετρήσεις μόνο των ορθοφωσφορικών έγιναν σε όλα τα batch πειράματα που εκτελέστηκαν.



Σχήμα 16 Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου ΤΡ και ορθοφωσφορικών με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος

3.4.7. Προσδιορισμός διαλυτού οξυγόνου (DO), pH, θερμοκρασίας (T) δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Ο προσδιορισμός του διαλυτού οξυγόνου (DO) γινόταν τόσο εντός του αντιδραστήρα SBR όσο και κατά την εκτέλεση των πειραμάτων batch. Στόχος της μέτρησης ήταν η εξακρίβωση της ορθής λειτουργίας του συστήματος (αναερόβια-αερόβια-ανοξική φάση λειτουργίας) αλλά και η εξασφάλιση αερόβιων συνθηκών εντός των αντιδραστήρων στα πειράματα batch. Για την μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε φορητό οξυγονόμετρο τύπου οχι 330i της εταιρείας WTW.

Η μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας ήταν ιδιαίτερα σημαντική για τον έλεγχο της καθημερινής λειτουργίας του συστήματος. Κατά την περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR έγινε προσπάθεια η τιμή του pH, κατά την έναρξη της αναερόβιας φάσης, να είναι περίπου 8 έτσι ώστε να ευνοείται η ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων όπως έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενη ενότητα. Ο έλεγχος της τιμής του pH και της θερμοκρασίας γινόταν επίσης και στα πειράματα batch μέσω φορητού πολύμετρου Multi 3410 της εταιρείας WTW.

Η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) ήταν πολύ σημαντική για τον έλεγχο των φάσεων λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR (αναερόβια-αερόβια-ανοξική φάση λειτουργίας). Τιμές του ORP επίσης λαμβάνονταν στα batch πειράματα ώστε να ελεγχθούν οι συνθήκες εκτέλεσης των πειραμάτων. Η μέτρηση της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) γινόταν με χρήση φορητού πολύμετρου Multi 3410 της εταιρείας WTW.

Τέλος, μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα πειράματα batch για την διερεύνηση της επίδρασης των νιτρωδών στα πολυφωσφορικά βακτήρια αλλά και στο πείραμα ελέγχου πιθανής αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων λόγω αλατότητας του διαλύματος. Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας γινόταν μέσω φορητής συσκευής μέτρησης αγωγιμότητας της εταιρείας HACH.



Σχήμα 17 Φορητή συσκευή μέτρησης της ηλ. Αγωγιμότητας (αριστερά), φορητό οξυγονόμετρο (κέντρο) και πολύμετρο μέτρησης pH, T και ORP (δεξιά)

4. Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η συμπεριφορά του νιτρώδους αζώτου ως αναχαιτιστικού παράγοντα στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Σε ένα σύνολο πειραμάτων σε αντιδραστήρες ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch), βιομάζα ικανή να απομακρύνει φωσφόρο βιολογικά εκτέθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου που παρέχονταν στο σύστημα από διάλυμα νιτρώδους νατρίου.

Η τιμή του pH διατηρήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αφενός για να εξαλειφθεί πιθανή μείωση της τιμής των ορθοφωσφορικών ριζών λόγω χημικής κατακρήμνισης και αφετέρου γιατί αλλαγή του pH μεταβάλει την ισορροπία της αντίδρασης του νιτρώδους αζώτου.

Σε ένα διάλυμα το νιτρώδες άζωτο μπορεί να εμφανίζεται με τη μορφή των νιτρωδών (NO₂) και με τη μορφή του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (HNO₂) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

 HNO_2 -----> $NO_2 + H^+$

Η σταθερά διάστασης της παραπάνω αντίδρασης είναι pK₃= 3,39 που πρακτικά σημαίνει ότι για τιμή pH= 3,39 το νιτρώδες άζωτο στο διάλυμα εμφανίζεται κατά 50% με τη μορφή του HNO₂ και το υπόλοιπο 50% με τη μορφή NO₂. Με την αύξηση της τιμής του pH η ισορροπία της αντίδρασης μεταφέρεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα να κυριαρχεί η μορφή νιτρωδών NO₂. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του pH τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των νιτρωδών και μικρότερη η συγκέντρωση του HNO₂. Το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) αποτελεί έναν πολύ σημαντικό τοξικό παράγοντα για τα πολυφωσφορικά βακτήρια πράγμα που σημαίνει ότι δεδομένη ποσότητα νιτρώδους αζώτου προκαλεί μεγαλύτερη αναχαίτιση για μικρότερη τιμή του pH.

Για την επίτευξη των στόχων της παρούσας εργασίας εκτελέστηκαν δύο σειρές πειραμάτων σε διαφορετικό pH η κάθε μία. Η πρώτη σειρά περιελάμβανε 6 πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου και τιμή pH=8 ενώ η δεύτερη περιελάμβανε 4 πειράματα σε τιμή pH=7 μιας και η μέγιστη αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων βακτηρίων είναι υψηλότερη σε χαμηλότερο pH.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από τα οποία εκτιμήθηκε ο βαθμός αναχαίτισης για την εκάστοτε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου ενώ οι πίνακες των αναλυτικών μετρήσεων δίνονται στο παράρτημα 1. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στο παράρτημα 1 επίσης παρατίθενται και οι συγκεντρώσεις των πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLVSS) βάσει των οποίων έγινε ο υπολογισμός των ρυθμών αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου σε κάθε πείραμα.

Αναλυτική παρουσίαση γίνεται και για τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη βιομάζα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας ώστε να εξακριβωθεί η παρουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων. Υπενθυμίζεται ότι η συγκεκριμένη βιομάζα χρησιμοποιήθηκε για την αρχική τροφοδοσία του αντιδραστήρα SBR όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος που εκτελέστηκε για την διερεύνηση της επίδρασης της αλατότητας του διαλύματος στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου.

4.2. Αναχαίτιση πολυφωσφορικών βακτηρίων για pH=8

Η πρώτη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε σταθερή τιμή pH=8 για διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου με σκοπό να προσδιοριστεί ο βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Οι συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου που εξετάστηκαν στην εν λόγω σειρά είναι: 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L, και 300 mg/L. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα για κάθε σειρά πειραμάτων.

Πρώτο πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 10 mg/L και pH=8

Το πρώτο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου NO₂-N = 10 mg/L. Στο Σχήμα 18 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από το συγκεκριμένο πείραμα.



Σχήμα 18 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 10 mg/L

Από το πείραμα Control υπολογίζεται ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια απουσία τοξικής ουσίας. Από τα άλλα δύο πειράματα υπολογίζεται ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου παρουσία νιτρώδους αζώτου. Το τρίτο πείραμα αποτελεί επανάληψη του δεύτερου κάθε φορά. Η απόκλιση που παρατηρείται στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου παρουσία τος παρατηρείται στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου παρουσία τος παραστηρείται στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου παρουσία νιτρώδους αζώτου. Το τρίτο πείραμα αποτελεί επανάληψη του δεύτερου κάθε φορά. Η απόκλιση που παρατηρείται στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου στο πείραμα control και στα δύο άλλα πειράματα εκφρασμένη σε ποσοστό επί τοις εκατό δηλώνει το βαθμό αναχαίτισης που προκαλεί η υπό εξέταση συγκέντρωση της τοξικής ουσίας. Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει:

• Πείραμα Control:

$$PUR = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{18.4 - 0.5\frac{mgPO_4 - P}{L}}{1 h} \times \frac{1}{MLVSS}$$

$$PUR = 17.9 \frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{2.32 \left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 7.7 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

Συγκέντρωση NO₂-N = 10 mg/L:

$$PUR_{in} = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{18.2 - 2.3 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{1h} \times \frac{1}{MLVSS}$$
$$PUR_{in} = 15.9 \frac{mg(PO_4 - P)}{L*h} \times \frac{1}{2.32 \left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 6.8 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS*h}$$

Βαθμός αναχαίτισης:

$$\frac{PUR - PUR_{in}}{PUR} = \frac{7.7 - 6.8}{7.7} = 12\%$$

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα πολυφωσφορικά βακτήρια, παρουσία νιτρώδους αζώτου με συγκέντρωση NO₂-N = 10 mg/L, αναχαιτίζονται κατά 12%.

Δεύτερο πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 25 mg/L και pH=8

Λόγω του αρκετά χαμηλού βαθμού αναχαίτισης στο πρώτο πείραμα αποφασίστηκε η εξέταση της συμπεριφοράς των πολυφωσφορικών βακτηρίων για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου NO₂-N = 25 mg/L. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης διερεύνησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 19.



Σχήμα 19 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 25 mg/L

Από το παραπάνω διάγραμμα υπολογίζονται οι ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου για το πείραμα Control και για τα δύο άλλα πειράματα ως ακολούθως:

• Πείραμα Control:

$$PUR = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{20.2 - 4.2 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{1.5 h} \times \frac{1}{MLVSS}$$
$$PUR = 10.7 \frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{2.5 \left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 4.3 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

Συγκέντρωση NO₂-N = 25 mg/L:

$$PUR_{in} = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{19 - 7.9 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{1.5 h} \times \frac{1}{MLVSS}$$
$$PUR_{in} = 7.4 \frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{2.5 \left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 2.96 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

Βαθμός αναχαίτισης:

$$\frac{PUR - PUR_{in}}{PUR} = \frac{4.3 - 2.96}{4.3} = 31\%$$

Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε πειραματικά για συγκέντρωση NO₂-N = 25 mg/L είναι 31%.

Τρίτο πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 50 mg/L και pH=8

Η χρονική διάρκεια του τρίτου πειράματος ήταν 2 ώρες λόγω τεχνικών προβλημάτων που παρουσιάστηκαν κατά την εκτέλεση του. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν σε αυτό το διάστημα ήταν αρκετά για τον ικανοποιητικό προσδιορισμό του βαθμού αναχαίτισης και παρουσιάζονται στο Σχήμα 20



Σχήμα 20 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 50 mg/L

• Πείραμα Control:

$$PUR = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{29 - 2\frac{mgPO_4 - P}{L}}{2,1667h} \times \frac{1}{MLVSS}$$

$$PUR = 12,46 \frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{3,25\left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 3.84 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

Συγκέντρωση NO₂-N = 50 mg/L:

$$PUR_{in} = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{26 - 13\frac{mg PO_4 - P}{L}}{2,083 h} \times \frac{1}{MLVSS}$$
$$PUR_{in} = 6.24\frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{3,25\left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 1.92\frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

Βαθμός αναχαίτισης:

$$\frac{PUR - PUR_{in}}{PUR} = \frac{3.84 - 1.92}{3.84} = 50\%$$

Ο βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων για συγκέντρωση NO₂-N = 50 mg/L υπολογίστηκε σε 50%.

> Τέταρτο batch με συγκέντρωση NO₂-N = 150 mg/L και pH=8

Το επόμενο πείραμα πραγματοποιήθηκε για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου NO₂-N = 150 mg/L. Στο Σχήμα 21 που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα για το συγκεκριμένο πείραμα.



Σχήμα 21 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 150 mg/L

Πείραμα Control:

$$PUR = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{19.5 - 0.72 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{2 h} \times \frac{1}{MLVSS}$$

$$PUR = 9.39 \frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{1.92\left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 4.89 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

• Συγκέντρωση NO₂-N = 150 mg/L:

$$PUR_{in} = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{17.5 - 12.4 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{2 h} \times \frac{1}{MLVSS}$$
$$PUR_{in} = 2.55 \frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{1.92 \left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 1.33 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

• Βαθμός αναχαίτισης:

$$\frac{PUR - PUR_{in}}{PUR} = \frac{4.89 - 1.33}{4.89} = 73\%$$

Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε πειραματικά για συγκέντρωση NO₂-N = 150 mg/L είναι 73%.

Πέμπτο πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 250 mg/L και pH=8

Στο παρακάτω Σχήμα 22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πέμπτου Batch πειράματος



Σχήμα 22 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 250 mg/L

Πείραμα Control:

$$PUR = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{19.3 - 2.4\frac{mg PO_4 - P}{L}}{1 h} \times \frac{1}{MLVSS}$$

$$PUR = 16.9 \frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{3.08 \left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 5.48 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

Συγκέντρωση NO₂-N = 250 mg/L:

$$PUR_{in} = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{18.9 - 9.5 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{4 h} \times \frac{1}{MLVSS}$$
$$PUR_{in} = 2.35 \frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{3.08 \left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 0.77 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

Βαθμός αναχαίτισης:

$$\frac{PUR - PUR_{in}}{PUR} = \frac{5.48 - 0.77}{5.48} = 86\%$$

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα πολυφωσφορικά βακτήρια, παρουσία νιτρώδους αζώτου με συγκέντρωση NO₂-N = 250 mg/L περίπου, αναχαιτίζονται κατά 86%. Η υψηλή συγκέντρωση νιτρωδών έχει ως αποτέλεσμα την πολύ υψηλή αναχαίτιση των PAOs.

Έκτο πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 300 mg/L και pH=8

Το τελευταίο πείραμα που εκτελέστηκε για τιμή pH=8 ήταν για συγκέντρωση NO₂-N = 300 mg/L μιας και καταγράφηκε η πλήρης αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων, καθώς δεν υπήρξε μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών με το χρόνο. Τα αποτελέσματα του τελευταίο πειράματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 23.



Σχήμα 23 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=8 και συγκέντρωση NO₂-N= 300 mg/L

4.3. Αναχαίτιση πολυφωσφορικών βακτηρίων για pH=7

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων εκτελέστηκε για τιμή pH=7. Οι συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου που εξετάστηκαν ήταν 5 mg/L, 10 mg/L, 25mg/L και 50 mg/L. Η μέγιστη αναχαίτιση πραγματοποιήθηκε για συγκέντρωση NO₂-N = 50 mg/L. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς πειραμάτων.

Πρώτο πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 5 mg/L και pH=7

Στο Σχήμα 24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πρώτου πειράματος της δεύτερης σειράς με συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου ίση με 5 mg/L.



Σχήμα 24 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=7 και συγκέντρωση NO₂-N= 5 mg/L

• Πείραμα Control:

Συ

$$PUR = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{28 - 1.2 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{1 h} \times \frac{1}{2.46} = 10.9 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

γκέντρωση NO₂-N = 5 mg/L:

$$PUR_{in} = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = 6.70 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

Βαθμός αναχαίτισης: $\frac{PUR - PUR_{in}}{PUR} = \frac{10.9 - 6.7}{10.9} = 40 \%$

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα ο βαθμός αναχαίτισης στο παραπάνω πείραμα είναι πολύ υψηλότερος σε σχέση με pH = 8 για την ίδια συγκέντρωση νιτρωδών (λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης HNO₂)

Δεύτερο πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 10 mg/L και pH=7

Στο Σχήμα 25 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δεύτερου Batch πειράματος για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου NO₂-N= 10 mg/L.



Σχήμα 25 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=7 και συγκέντρωση NO₂-N= 10 mg/L

• Πείραμα Control:

$$PUR = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{34 - 8.9 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{1.5 h} \times \frac{1}{MLVSS}$$
$$PUR = 16.7 \frac{mg(PO_4 - P)}{L * h} \times \frac{1}{2.2 \left(\frac{gVSS}{L}\right)} = 7.61 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

- Συγκέντρωση NO₂-N = 10 mg/L: $PUR_{in} = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = 3.57 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$
- Βαθμός αναχαίτισης: $\frac{PUR PUR_{in}}{PUR} = \frac{7.61 3.57}{7.61} = 53 \%$

Η εικόνα που παρουσιάστηκε στο πρώτο πείραμα επαληθεύεται και στο δεύτερο με τον βαθμό αναχαίτισης να είναι σημαντικά μεγαλύτερος σε pH=7 για ίδια συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου. Η εν λόγω διαφοροποίηση οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος.

Τρίτο πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 25 mg/L και pH=7

Στο Σχήμα 26 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του τρίτου Batch πειράματος για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου NO₂-N= 25 mg/L.



Σχήμα 26 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=7 και συγκέντρωση NO₂-N= 25 mg/L

• Πείραμα Control:

$$PUR = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{39.2 - 6.2 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{1.5 h} \times \frac{1}{3.02} = 7.28 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

• Συγκέντρωση NO₂-N = 10 mg/L:

$$PUR_{in} = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = 1.55 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

• Βαθμός αναχαίτισης:

$$\frac{PUR - PUR_{in}}{PUR} = \frac{7.28 - 1.55}{7.28} = 79\%$$

Τέταρτο Batch πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 50 mg/L και pH=7

Η μέγιστη αναχαίτιση του ρυθμού αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου στη δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου ίση με 50 mg/L που ήταν και η υψηλότερη συγκέντρωση που εξετάσθηκε. Στο Σχήμα 27 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του εν λόγω πειράματος.



Σχήμα 27 Αποτελέσματα Batch πειράματος για pH=7 και συγκέντρωση NO₂-N= 50 mg/L

Στον Πίνακας 5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των ρυθμών αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου, όπως προέκυψαν για τις διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου.

Πρώτη σειρά πειραμάτων pH=8					
Συγκέντρωση NO₂-N (mg/L)	Ρυθμός πειράματος Control (mg P/gr VSS-hr)	Ρυθμός παρουσία τοξικής ουσίας (mg P/gr VSS-hr)	Βαθμός Αναχαίτισης %		
10	7.70	6.80	12		
25	4.30	2.96	31		
50	3.84	1.92	50		
150	4.89	1.33	73		
250	5.48	0.77	86		
300	7.30	0.00	100		
Δεύτερη σειρά πειραμάτων pH=7					
Συγκέντρωση NO₂-N (mg/L)	Ρυθμός πειράματος Control (mg P/gr VSS-hr)	Ρυθμός παρουσία τοξικής ουσίας (mg P/gr VSS-hr)	Βαθμός Αναχαίτισης %		
5	10.89	6.48	40		
10	7.61	3.57	53		
25	7.28	1.55	79		
50	8.42	0.00	100		

Πίνακας 5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα Batch πειραμάτων

Με βάση τα δεδομένα από τον Πίνακας 5 σχεδιάζονται δύο διαγράμματα που δείχνουν την αναχαίτιση που υπολογίστηκε σε κάθε πείραμα συναρτήσει της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου. Το πρώτο διάγραμμα (Σχήμα 28) αναφέρεται στην πρώτη σειρά πειραμάτων με τιμή pH = 8 και το δεύτερο (Σχήμα 29) στην δεύτερη σειρά για τιμή pH = 7.






Σχήμα 29 Μεταβολή της Αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου (pH=7)

Η εικόνα που παρουσιάζεται και στα δύο παραπάνω σχήματα είναι ότι αρχικά υπάρχει μια περιοχή όπου ο βαθμός αναχαίτισης είναι ανάλογος της αύξησης της συγκέντρωσης των νιτρωδών. Η περιοχή αυτή και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να οριστεί από την αρχή των αξόνων έως και τη συγκέντρωση νιτρωδών όπου προκαλείται το 50% της αναχαίτισης(K_{NO2-N}). Για συγκεντρώσεις νιτρωδών που υπερβαίνουν την τιμή K_{NO2-N} ο βαθμός αναχαίτισης μοιάζει να αυξάνεται λογαριθμικά συναρτήσει της συγκέντρωσης των νιτρωδών.

Η συνολική εικόνα που προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα είναι ότι βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης των νιτρωδών μοιάζει να ακολουθεί μεταβολή αντίστοιχη του ρυθμού ανάπτυξης (μ) των μικροοργανισμών σε συνάρτηση με την αύξηση της συγκέντρωσης της τροφής τους, σε ένα σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Όπως είναι γνωστό η μεταβολή αυτή περιγράφεται επαρκώς από την κινητική Monod.

4.4. Αποτελέσματα πειραμάτων για την διερεύνηση της παρουσίας πολυφωσφορικών βακτηρίων στη βιομάζα της Ψυτάλλειας.

Για την επίτευξη των στόχων της παρούσας εργασίας κρίθηκε σκόπιμη η ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηρίων έτσι ώστε, μέσω ενός συνόλου πειραμάτων να διερευνηθεί η επίδραση του νιτρώδους αζώτου στην εν λόγω καλλιέργεια. Για τον παραπάνω σκοπό χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας SBR ο οποίος αρχικά τροφοδοτήθηκε με ανάμεικτο υγρό από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας και στην συνέχεια ελέγχθηκε η παρουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων στην συγκεκριμένη βιομάζα.

Ο έλεγχος της δυνατότητας αυξημένης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (EBPR) από την βιομάζα της Ψυτάλλειας έγινε μέσω δύο πειραμάτων Batch την δεύτερη και την τρίτη ημέρα λειτουργίας του συστήματος SBR. Τα αποτελέσματα από των δύο πειραμάτων παρουσιάζονται στη

συνέχεια ενώ οι αναλυτικοί πίνακες των μετρήσεων βάσει των οποίων προέκυψαν το $\Sigma_{\chi \eta \mu \alpha}$ 30 και το Σχήμα 31 παρουσιάζονται στο παράρτημα 1.



> Πρώτο πείραμα διερεύνησης την δεύτερη ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR

Σχήμα 30 Αποτελέσματα διερεύνησης παρουσίας πολυφωσφορικών βακτηρίων στη βιομάζα της Ψυτάλλειας την δεύτερη ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR

Δεύτερο πείραμα διερεύνησης την τρίτη ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR



Σχήμα 31 Αποτελέσματα διερεύνησης παρουσίας πολυφωσφορικών βακτηρίων στη βιομάζα της Ψυτάλλειας την τρίτη ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR

Το Σχήμα 30 και το Σχήμα 31 επιβεβαιώνουν την παρουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων στη βιομάζα της Ψυτάλλειας μιας και σε αναερόβιες συνθήκες παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ριζών με ταυτόχρονη μείωση του υποστρώματος (οξικό οξύ) ενώ με την έναρξη του αερισμού παρατηρείται σταδιακή μείωση των φωσφορικών ριζών. Η παραπάνω εικόνα αποτελεί τυπική συμπεριφορά πολυφωσφορικών βακτηρίων κατά την εναλλαγή αναερόβιων-αερόβιων συνθηκών.

Επίσης προκύπτει ότι κατά την αναερόβια έκλυση 10 mg/L φωσφορικών ριζών περίπου, καταναλώθηκαν 30 mg/L οξικού οξέος σε όρους COD. Συνεπώς ο λόγος ΔCOD που καταναλώνεται προς το ΔΡΟ₄-Ρ που εκλύεται είναι:

$$\frac{\Delta COD}{\Delta PO_4 - P} = \frac{30^{mg}/L}{10^{mg}/L} = 3$$

4.5. Διερεύνηση πιθανής αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων λόγω υψηλής αλατότητας του διαλύματος.

Όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 23 ο μέγιστος βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών στην πρώτη σειρά πειραμάτων (pH=8) πραγματοποιείται σε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου NO₂-N = 300 mg/L. Η παραπάνω συγκέντρωση επιτεύχθηκε με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος νιτρώδους νατρίου (NaNO₂) στους αντιδραστήρες όπου εκτελέστηκαν τα Batch πειράματα. Η συγκέντρωση του NaNO₂ συνολικά στο διάλυμα ήταν περίπου NaNO₂ = 1500 mg/L ώστε η συγκέντρωση του vιτρώδους αζώτου να είναι NO₂-N = 300 mg/L. Οι παραπάνω υπολογισμοί προκύπτουν στοιχειομετρικά από τα ατομικά βάρη των στοιχείων της ένωσης και έχουν παρουσιαστεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Λόγω της σημαντικής παρουσίας διαλυτών στερεών στο ανάμεικτο υγρό όπου πραγματοποιήθηκε το batch πείραμα και όπου διαπιστώθηκε ο μέγιστος βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων, αποφασίστηκε η διεξαγωγή ακόμα ενός πειράματος ώστε να εξακριβωθεί εάν η παρατηρούμενη αναχαίτιση οφείλεται αποκλειστικά στον τοξικό παράγοντα για τα πολυφωσφορικά βακτήρια ή υπάρχει και κάποια αναχαίτιση λόγω υψηλής συγκέντρωσης διαλυτών στερεών στο διάλυμα.

Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδραστήρες όπου σε κάθε έναν προστέθηκαν 560 mL ανάμεικτου υγρού από τον αντιδραστήρα SBR. Στον πρώτο αντιδραστήρα εκτελέστηκε το πείραμα Control ενώ στον δεύτερο προστέθηκαν 860 mg NaCl σε όρους μάζας ώστε η συγκέντρωση του χλωριούχου νατρίου να είναι NaCl = 1500 mg/L περίπου. Ουσιαστικά προστέθηκε ίδια μάζα διαλυτών στερεών με αυτήν που είχε το διάλυμα όταν καταγράφηκε ο μέγιστος βαθμός αναχαίτισης.

Στο Σχήμα 32 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το παραπάνω πείραμα.



Σχήμα 32 Διερεύνηση της επίδρασης της αλατότητας στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου

Οι ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου υπολογίζονται με βάση το παραπάνω σχήμα ως ακολούθως:

• Πείραμα Control:

$$PUR = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = \frac{36.9 - 6.1 \frac{mg PO_4 - P}{L}}{1.5 h} \times \frac{1}{2.85} = 7.20 \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

• Συγκέντρωση NaCl = 1500 mg/L:

$$PUR_{in} = \frac{\Delta(PO_4 - P)}{\Delta t} \times \frac{1}{MLVSS} = 6.53 \quad \frac{mg(PO_4 - P)}{gVSS * h}$$

Βαθμός αναχαίτισης:

$$\frac{PUR - PUR_{in}}{PUR} = \frac{7.20 - 6.53}{7.20} = 9\%$$

Όπως προέκυψε από το προηγούμενο πείραμα ο βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων λόγω της παρουσίας υψηλής συγκέντρωσης διαλυτών στερεών στο διάλυμα είναι της τάξης του 9%.

Στο Σχήμα 28 παρουσιάστηκε ότι ο βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των νιτρωδών μέχρι την τιμή εκείνη όπου επιτυγχάνεται το 50% της αναχαίτισης. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ο βαθμός αναχαίτισης μεταβάλλεται λογαριθμικά. Στην περιοχή του γραφήματος όπου παρατηρείται λογαριθμική μεταβολή και για συγκέντρωση νιτρωδών 300 mg/L ο βαθμός αναχαίτισης που υπολογίστηκε πειραματικά παρουσιάζεται ελαφρά μεγαλύτερος από την αναμενόμενη τιμή. Η παραπάνω απόκλιση θα μπορούσε να δικαιολογηθεί μερικώς από τα αποτελέσματα του Σχήμα 32. Ουσιαστικά εξάγεται το συμπέρασμα ότι για συγκέντρωση νιτρωδών 300 mg/L εκτός από την αναχαίτιση που οφείλεται στον εξεταζόμενο τοξικό παράγοντα για τα πολυφωσφορικά βακτήρια υπάρχει και μια μικρή αναχαίτιση που πραγματοποιείται ταυτόχρονα και οφείλεται στην υψηλή αλατότητα του διαλύματος.

4.6. Έλεγχος της δραστηριότητας της βιομάζας.

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι ανά τακτά χρονικά διαστήματα εκτελούνταν μεμονωμένα πειράματα σε αντιδραστήρες ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch), ώστε να ελεγχθεί η δραστηριότητα της βιομάζας του SBR. Η διεξαγωγή τους πραγματοποιήθηκε ανεξάρτητα από τα κύρια πειράματα για την διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στα πολυφωσφορικά βακτήρια, σε περιπτώσεις όπου μεσολαβούσε κάποιο σημαντικό χρονικό διάστημα ανάμεσα στα κύρια πειράματα. Με αυτόν τον τρόπο ήταν δυνατός ο έλεγχος της δραστηριότητας των PAOs, πριν την εκτέλεση πειράματος διερεύνησης. Στη συνέχεια, στο Σχήμα 33 που ακολουθεί θα παρουσιαστούν ενδεικτικά τα αποτελέσματα από ένα τέτοιο πείραμα.



Σχήμα 33 Πείραμα ελέγχου της δραστηριότητας της βιομάζας από τον αντιδραστήρα SBR

5. Μαθηματική προσομοίωση υπολογισμού του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων

5.1. Μοντέλο προσομοίωσης

Στα διαγράμματα του βαθμού αναχαίτισης συναρτήσει της συγκέντρωσης νιτρωδών που παρουσιάστηκαν νωρίτερα για τις δύο σειρές πειραμάτων που εκτελέστηκαν, διαπιστώθηκε ότι η μεταβολή του βαθμού αναχαίτισης σε σχέση με την συγκέντρωση των νιτρωδών παρουσιάζει αντίστοιχη εικόνα με αυτή που εμφανίζει ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών σε ένα σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Όπως είναι γνωστό η μεταβολή του ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών εξαρτάται από την συγκέντρωση του υποστρώματος που καταναλώνουν και περιγράφεται επαρκώς από την κινητική του Monod.

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται προσπάθεια προσομοίωσης του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων όταν αυτά εκτεθούν σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου. Η κινητική που θα εφαρμοστεί είναι τύπου Monod, για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, κατάλληλα τροποποιημένη ώστε να διευκολύνει την ζητούμενη προσομοίωση και έχει την ακόλουθη μορφή.

$$PUR = PUR_{max} \times \frac{K_{NO_2 - N}}{C_{NO_2 - N} + K_{NO_2 - N}}$$

Όπου:

PUR: Ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου για την εκάστοτε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου (mg P /gr Vss-hr)

PUR_{max}: Μέγιστος ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου όπως προκύπτει από τα Control πειράματα (mg P /gr Vss-hr)

C_{NO2-N} : Συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου (mg/L)

K_{NO2-N}: Συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου όπου ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου ισούται με το 50% του μέγιστου ρυθμού (50% Αναχαίτιση) (mg/L)

5.2. Υπολογισμός του Κ_{NO2-N}

5.2.1. Πρώτη σειρά πειραμάτων για pH = 8

Λογαριθμώντας τις τιμές των συγκεντρώσεων του νιτρώδους αζώτου που εξετάστηκαν στην πρώτη σειρά πειραμάτων σχεδιάζεται διάγραμμα συναρτήσει της παρατηρούμενης αναχαίτισης όπως φαίνεται στο Σχήμα 34. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχεδιασμό του διαγράμματος παρουσιάζονται στον επόμενο Πίνακας 6.

Πρώτη σειρά Πειραμάτων pH=8										
Συγκέντρωση NO ₂ -N (mg/L)	Log C	Ρυθμός πειράματος Control (mg P/gr VSS-hr)	Ρυθμός παρουσία τοξικής ουσίας (mg P/gr VSS-hr)	Βαθμός Αναχαίτισης %						
10	1.00	7.70	6.80	12						
25	1.40	4.30	2.96	31						
50	1.70	3.84	1.92	50						
150	2.18	4.89	1.33	73						
250	2.40	5.48	0.77	86						
300	2.48	7.30	0.00	100						

Πίνακας 6 Ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου παρουσία τοξικού παράγοντα για pH=8



Σχήμα 34 Λογάριθμος συγκέντρωσης νιτρώδους αζώτου – Αναχαίτιση % (pH=8)

Από το Σχήμα 34 προκύπτει ότι η μεταβολή του λογαρίθμου των συγκεντρώσεων είναι ανάλογη του ποσοστού αναχαίτισης. Η εξίσωση που περιγράφει την παραπάνω μεταβολή είναι:

$$Y = 56.631 \times \log C - 46.553$$

Για Υ=50 προκύπτει ότι:

$$\log C = \frac{50 + 46.553}{56.631} = 1.705 \Rightarrow$$
$$C = 50 \ mg/L$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου που προκαλεί το 50% της αναχαίτισης είναι:

$$K_{NO_2-N} = 50 \ mg/L$$

Προφανώς και η τιμή K_{NO_2-N} ήταν γνωστή μιας και έτυχε να έχει προσδιοριστεί πειραματικά κατά την εκτέλεση των πειραμάτων. Ο λόγος που έγινε ο παραπάνω αναλυτικός υπολογισμός είναι για να παρουσιαστεί η μεθοδολογία που θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε οποιαδήποτε σειρά πειραμάτων με άγνωστη την τιμή K_{NO_2-N} .

5.2.2. Δεύτερη σειρά πειραμάτων για pH = 7

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία που περιγράφηκε νωρίτερα υπολογίζεται η τιμή του K_{NO_2-N} για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων και τιμή pH = 7.

Δεύτερη σειρά Πειραμάτων pH=7										
Συγκέντρωση NO ₂ -N (mg/L)	Log C	Ρυθμός πειράματος Control (mg P/gr VSS-hr)	Ρυθμός παρουσία τοξικής ουσίας (mg P/gr VSS-hr)	Βαθμός Αναχαίτισης %						
5	0.70	10.89	6.48	40						
10	1.00	7.61	3.57	53						
25	1.40	7.28	1.55	79						
50	1.70	8.42	0.00	100						

Πίνακας 7 Ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου παρουσία τοξικού παράγοντα για pH=8



Σχήμα 35 Λογάριθμος συγκέντρωσης νιτρώδους αζώτου – Αναχαίτιση % (pH=7)

Από το Σχήμα 35 προκύπτει ότι η μεταβολή του λογαρίθμου των συγκεντρώσεων είναι ανάλογη του ποσοστού αναχαίτισης. Η εξίσωση που περιγράφει την παραπάνω μεταβολή είναι:

$$Y = 60.73 \times \log C - 4.8129$$

Για Υ=50 προκύπτει ότι:

$$\log C = \frac{50 + 4.8129}{60.73} = 0.903 \Rightarrow$$
$$C = 8 \, mg/L$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου που προκαλεί το 50% της αναχαίτισης για τιμή pH=7 είναι:

$$K_{NO_2-N} = 8 mg/L$$

5.3. Εφαρμογή εμπειρικού μοντέλου

Η σχέση που χρησιμοποιείται στην προσπάθεια μαθηματικής προσομοίωσης του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηριών όταν εκτεθούν σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου έχει την ακόλουθη μορφή:

$$PUR = PUR_{max} \times \frac{K_{NO_2 - N}}{C_{NO_2 - N} + K_{NO_2 - N}}$$

Ως μέγιστος ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR_{max}) θα χρησιμοποιηθεί ο ρυθμός που προσδιορίστηκε σε κάθε πείραμα control για την εκάστοτε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου που εξετάστηκε. Η τιμή της C_{NO2-N}θα είναι η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου σε κάθε πείραμα και K_{NO2-N}η συγκέντρωση των νιτρωδών η οποία συντελεί σε 50% αναχαίτιση της δραστηριότητας των πολυφωσφορικών βακτηρίων σε κάθε σειρά πειραμάτων.

5.3.1. Πρώτη σειρά πειραμάτων για pH=8

Στον παρακάτω Πίνακας 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου για την πρώτη σειρά πειραμάτων.

Πρώτη σειρά Πειραμάτων για pH=8											
Συγκέντρωση NO₂-N (mg/L)	Ρυθμός πειράματος Control (mg P/gr VSS-hr)	Θεωρητικό μοντέλο PUR = PUR _{max} * K/K+C	Θεωρητική Αναχαίτιση (%)	Αναχαίτιση που προσδιορίστηκε πειραματικά (%)							
10	7.70	6.42	16	12							
25	4.30	2.87	33	31							
50	3.84	1.92	50	50							
150	4.89	1.22	75	73							
250	5.48	0.91	83	86							
300	7.30	1.04	86	100							

Πίνακας 8 Υπολογισμός αναχαίτισης βάσει του θεωρητικού μοντέλου για pH=8

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στον Πίνακας 8 προκύπτει ότι ο προσδιορισμός του βαθμού αναχαίτισης που έγινε πειραματικά και του βαθμού αναχαίτισης που υπολογίστηκε με βάση το θεωρητικό μοντέλο παρουσιάζει πολύ μικρές αποκλίσεις που δεν ξεπερνούν το 4% όπως

φαίνεται και στο Σχήμα 36 που ακολουθεί. Θεωρείται λοιπόν ότι το παραπάνω μοντέλο μπορεί να προσδιορίσει αρκετά ικανοποιητικά τον βαθμό αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων για τιμή pH = 8 όταν αυτά εκτεθούν σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου 300 mg/L ο βαθμός αναχαίτισης που προσδιορίστηκε πειραματικά μάλλον δεν οφείλεται αποκλειστικά στο νιτρώδες άζωτο αλλά κατά ένα μικρό ποσοστό και στην υψηλή συγκέντρωση διαλυτών στερεών στο διάλυμα όπως παρουσιάστηκε σε προηγούμενη ενότητα. Συνεπώς η διαφορά του βαθμού αναχαίτισης στο θεωρητικό μοντέλο και στην πειραματική τιμή για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου 300 mg/L πιθανόν οφείλεται στο παραπάνω γεγονός.



Σχήμα 36 Απόκλιση θεωρητικών και Πειραματικών τιμών Αναχαίτισης pH=8

5.3.2. Δεύτερη σειρά πειραμάτων για pH=7

Στον παρακάτω Πίνακας 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου για την δεύτερη σειρά πειραμάτων.

	Δεύτερη σειρά Πειραμάτων pH=7											
Συγκέντρωση NO₂-N (mg/L)	Ρυθμός πειράματος Control (mg P/gr VSS-hr)	Θεωρητικό μοντέλο PUR = PUR _{max} *K/K+C	Θεωρητική Αναχαίτιση (%)	Αναχαίτιση που προσδιορίστηκε πειραματικά (%)								
5	10.89	6.70	39	40								
10	7.61	3.38	55	53								
25	7.28	1.76	76	79								
50	8.42	1.16	86	100								

Πίνακας 9 Υπολογισμός αναχαίτισης βάσει του θεωρητικού μοντέλου για pH=7

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του μοντέλου προσομοίωσης της αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων παρουσιάζουν πολύ μικρές αποκλίσεις σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν πειραματικά όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 37 που ακολουθεί. Θεωρείται λοιπόν ότι το παραπάνω μοντέλο προσομοίωσης περιγράφει ικανοποιητικά την συμπεριφορά των πολυφωσφορικών βακτηρίων όταν εκτεθούν σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου. Σημαντική απόκλιση παρατηρείται για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου 50 mg/L. Για την εν λόγω συγκέντρωση η αναχαίτιση που υπολογίστηκε πειραματικά είναι η μέγιστη ενώ το μοντέλο προσομοίωσης της τάξης του 86%. Ο λόγος όπου παρατηρείται η παραπάνω απόκλιση δεν ήταν δυνατό να το προσδιοριστεί.



Σχήμα 37 Απόκλιση θεωρητικών και Πειραματικών τιμών Αναχαίτισης pH=7

5.4. Εφαρμογή του μοντέλου με το FNA ως αναχαιτιστικό παράγοντα

Στο παραπάνω μοντέλο προσομοίωσης της αναχαίτισης εξετάζεται συνολικά η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου ως αναχαιτιστικός παράγοντας των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Η συγκεκριμένη προσέγγιση παρουσιάζει μια εξάρτηση του βαθμού αναχαίτισης με την μεταβολή του pH. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου όπου προκαλείται το 50% της αναχαίτισης (K_{NO2-N}) για τιμή pH=8 ισούται με 50 mg/L ενώ για pH=7 ισούται με 8 mg/L όπως έχει παρουσιαστεί νωρίτερα.

Για την ολοκληρωμένη εφαρμογή του παραπάνω μοντέλου προσομοίωσης στο εύρος διακύμανσης του pH σε ένα σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων όπου πραγματοποιείται βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης είναι απαραίτητη η διεξαγωγή ενός συνόλου επιπλέον πειραμάτων Batch σε διαφορετικές τιμές pH (εντός του εύρους λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος) ώστε μέσω αυτών να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της μεταβολής της τιμής της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου όπου προκαλείται κάθε φορά το 50% της αναχαίτισης (K_{NO2-N}). Η μεταβολή αυτή ενδεχομένως να μπορεί να περιγραφεί επαρκώς από έναν «διακόπτη» που μπορεί να προστεθεί στην κινητική τύπου Monod που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Σε κάθε περίπτωση κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω εργαστηριακή διερεύνηση ώστε να μπορέσουν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα.

Όπως έχει παρουσιαστεί και σε προηγούμενη ενότητα το νιτρώδες άζωτο σε ένα διάλυμα είναι δυνατόν να εμφανίζεται με τη μορφή των νιτρωδών (NO₂) και του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (HNO₂). Η συγκέντρωση καθεμιάς από τις δύο μορφές εξαρτάται από την τιμή του pH του διαλύματος. Έτσι όσο μικρότερη η τιμή του pH τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση των νιτρωδών. Υπάρχει πλήθος αναφορών που επισημαίνουν ότι ο κύριος αναχαιτιστικός παράγοντας για τα πολυφωσφορικά βακτήρια είναι το FNA σε σχέση με τα νιτρώδη όπως έχει παρουσιαστεί στο δεύτερο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας.

Στη συνέχεια γίνεται μια προσπάθεια προσομοίωσης του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων αντίστοιχη με αυτή που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Η μοναδική διαφορά είναι ότι στο μοντέλο προσομοίωσης χρησιμοποιείται αποκλειστικά η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος και όχι συνολικά το νιτρώδες άζωτο όπως έγινε στην παραπάνω προσέγγιση.

Η συγκέντρωση του FNA υπολογίζεται κάθε φορά βάσει της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου και εξαρτάται από το pH και την θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση που έχει προταθεί από τους Anthonisen, et al., (1976) και παρουσιάζεται στη συνέχεια:

$$FNA = \frac{C_{NO_2 - N}}{K_a \times 10^{pH}}$$

Όπου C_{NO2-N} είναι η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου (mg/L) και K_aη σταθερά διάστασης η οποία εξαρτάται από την θερμοκρασία και υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$K_a = e^{(\frac{-2300}{273+T})}$$

Στον Πίνακας 10 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του ελεύθερου νιτρώδες οξέος για τις δύο σειρές πειραμάτων που εκτελέστηκαν στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας όπως υπολογίστηκαν σύμφωνα με την παραπάνω σχέση.

Πρώτη σειρά Πειραμάτων για pH=8										
Συγκέντρωση NO₂-N (mg/L)	Θερμοκρασία διεξαγωγής πειράματος ([°] C)	K _a FNA (mg/L)		Αναχαίτιση που προσδιορίστηκε πειραματικά (%)						
10	22.40	0.000415	0.000241	12						
25	18.00	0.000369	0.000677	31						
50	19.00	0.000379	0.001318	50						
150	22.20	0.000413	0.003629	73						
250	22.20	0.000413	0.006049	86						
300	20.90	0.000399	0.007513	100						
	Δεύτερη σειρά Πει	ραμάτων γι	α pH=7							
5	21.70	0.000408	0.001226	40						
10	17.80	0.000367	0.002722	53						
25	21.80	0.000409	0.006113	79						
50	20.00	0.000390	0.012826	100						

П	ίνακας 1	0 Συ	γκεντρώ	σεις ελ	ιεύθερου	νιτρώδου	ς οξέος γ	για τις δ	δύο	σειρές	πειραμάτα	JN
							1 - 1 1 1					

Με βάση τα δεδομένα του πίνακας 10 σχεδιάζεται διάγραμμα όπου παρουσιάζεται ο βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος.



Σχήμα 38 Μεταβολή της Αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του Ελεύθερου Νιτρώδους Οξέος

Η εικόνα που παρουσιάζεται στο παραπάνω Σχήμα 38 είναι όμοια με αυτήν που περιγράφηκε νωρίτερα για την μεταβολή του βαθμού της αναχαίτισης συναρτήσει της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου (NO₂-N) και μοιάζει να περιγράφεται επαρκώς από κινητική τύπου Monod.

Το μοντέλο προσομοίωσης που θα εφαρμοστεί θα έχει την ακόλουθη μορφή:

$$PUR = PUR_{max} \times \frac{K_{FNA}}{C_{FNA} + K_{FNA}}$$

PUR: Ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου για την εκάστοτε συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος (mg P /gr Vss-hr)

PUR_{max}: Μέγιστος ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου όπως προκύπτει από τα Control πειράματα (mg P /gr Vss-hr)

C_{FNA} : Συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος (mg/L)

K_{FNA}: Συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος όπου ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου ισούται με το 50% του μέγιστου ρυθμού (50% Αναχαίτιση) (mg/L).

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου NO₂-N=300 mg/L παρατηρείται μέγιστος βαθμός αναχαίτισης της αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Όπως έχει αναλυθεί εκτενώς, για την συγκεκριμένη συγκέντρωση NO₂-N θεωρείται ότι η αναχαίτιση που προσδιορίστηκε πειραματικά, εκτός από τον εξεταζόμενο τοξικό παράγοντα, οφείλεται και σε έναν μικρό βαθμό στην υψηλή συγκέντρωση διαλυτών στερεών στο διάλυμα. Για

5.4.1. Υπολογισμός του Κ_{FNA}

Λογαριθμώντας τις τιμές των συγκεντρώσεων του ελεύθερου νιτρώδους οξέος του Πίνακας 10 σχεδιάζεται διάγραμμα των λογαρίθμων συναρτήσει της παρατηρούμενης αναχαίτισης όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 39. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχεδιασμό του διαγράμματος παρουσιάζονται στον πίνακα 8 που ακολουθεί.



Σχήμα 39 Λογάριθμος συγκέντρωσης ελεύθερου νιτρώδους οξέος – Αναχαίτιση %

Συγκέντρωση NO2-N (mg/L)	/τρωση FNA (mg/L) (mg/L) Log FNA		Αναχαίτιση που προσδιορίστηκε πειραματικά (%)
10	0.000241	-3.618560	12
25	0.000677	-3.169492	31
50	0.001318	-2.880217	50
150	0.003629	-2.440178	73
250	0.006049	-2.218329	86
5	0.001226	-2.911558	40
10	0.002722	-2.565071	53
25	0.006113	-2.213738	79
50	0.012826	-1.891892	100

Πίνακας 11 Λογάριθμος συγκέντρωσης του FNA

Από το Σχήμα 39 προκύπτει ότι η μεταβολή του λογαρίθμου των συγκεντρώσεων είναι ανάλογη του ποσοστού αναχαίτισης. Η εξίσωση που περιγράφει την παραπάνω μεταβολή είναι:

$$Y = 51.875 \times \log C + 196.03$$

Για Υ=50 προκύπτει ότι:

$$\log C = \frac{50 - 196.03}{51.875} = -2.815 \Rightarrow$$
$$C = 0.00153096 \ mg/L$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος που προκαλεί το 50% της αναχαίτισης είναι:

$$K_{FNA} = 0.00153096 \, mg/L$$

5.4.2. Μοντέλο Προσομοίωσης

Όπως παρουσιάστηκε και προηγουμένως η σχέση που θα χρησιμοποιηθεί στην προσπάθεια μαθηματικής προσομοίωσης του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηριών με το FNA ως αναχαιτιστικό παράγοντα έχει την ακόλουθη μορφή:

$$PUR = PUR_{max} \times \frac{K_{FNA}}{C_{FNA} + K_{FNA}}$$

Ως μέγιστος ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR_{max}) θα χρησιμοποιηθεί ο ρυθμός που προσδιορίστηκε σε κάθε πείραμα control για την εκάστοτε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου που εξετάστηκε. Η τιμή της C_{FNA} θα είναι η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος όπως υπολογίστηκε στον Πίνακας 10 και K_{FNA} η συγκέντρωση του FNA όπου προκαλείται το 50% της αναχαίτισης σε κάθε σειρά πειραμάτων.

Στον Πίνακας 12 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου προσομοίωσης για τις δύο σειρές πειραμάτων που εκτελέστηκαν.

	Πρώτη σειρά Πειραμάτων										
NO2-N (mg/L)	2-N FNA Ρυθμός 2-N FNA πειράματος g/L) (mg/L) Control (mg P/gr VSS-hr)		ΡυθμόςΘεωρητικόFNAπειράματοςμοντέλο PUR =(mg/L)Control (mg P/grPUR _{max} * K/K+C		Θεωρητική Αναχαίτιση (%)	Αναχαίτιση που προσδιορίστηκε πειραματικά (%)					
10	0.000241	7.70	6.65	14	12						
25	0.000677	4.30	2.98	31	31						
50	0.001318	3.84	2.06	46	50						
150	0.003629	4.89	1.45	70	73						
250	0.006049	5.48	1.11	80	86						
300	0.007513	7.30	1.24	83	100						
		Δεύτερι	η σειρά Πειραμάτων								
5	0.001226	10.89	6.05	44	40						
10	0.002722	7.61	2.74	64	53						
25	0.006113	7.28	1.46	80	79						
50	0.012826	8.42	0.90	89	100						

П ⁽	V		14 (0				
πινακας 12	ιπονολισποά	αναχαιτισης μ	δασει του	θεωρητικου	μοντελου με	ετο ΓΝΑ ω	ις αναχαιτιστικο	παραγοντα

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του μοντέλου προσομοίωσης της αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν πειραματικά όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 40 που ακολουθεί.



Σχήμα 40 Απόκλιση θεωρητικών και Πειραματικών τιμών Αναχαίτισης με το FNA ως αναχαιτιστικό παράγοντα

Η σημαντικότερη απόκλιση παρατηρείται για συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος FNA=0.007513 mg/L που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου NO₂-N=300 mg/L και είναι της τάξης του 17%. Όπως έχει αναλυθεί και προηγουμένως η συγκεκριμένη απόκλιση των θεωρητικών και πειραματικών τιμών αναχαίτισης πιθανόν οφείλεται στη συμβολή της υψηλής συγκέντρωσης διαλυτών στερεών στην μετρούμενη αναχαίτιση που προσδιορίστηκε πειραματικά.

Στις υπόλοιπες περιπτώσεις οι αποκλίσεις που παρουσιάστηκαν είναι σχετικά μικρές συνεπώς το εφαρμοζόμενο μοντέλο προσομοίωσης θεωρείται ότι περιγράφει ικανοποιητικά την αναχαίτιση στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου των πολυφωσφορικών βακτηρίων όταν αυτά εκτεθούν σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου.

6. Συμπεράσματα-Προτάσεις:

Η διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτηρία έλαβε χώρα στο εργαστήριο υγειονομικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. και περιελάμβανε τη διεξαγωγή ενός συνόλου batch πειραμάτων. Για την καλλιέργεια βιομάζας ικανής να πραγματοποιεί βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας SBR που λειτούργησε την περίοδο Οκτώβριος 2016 – Μάιος 2017 και τροφοδοτήθηκε αρχικά με ανάμεικτο υγρό από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας. Για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά λύματα συγκεκριμένης σύστασης όπως έχει παρουσιαστεί στο κεφάλαιο 3.

Η περίοδος λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR χωρίζεται σε 2 επιμέρους φάσεις. Η πρώτη φάση λειτουργίας, το διάστημα 15 Οκτωβρίου έως 30 Νοεμβρίου του 2016 , χαρακτηρίζεται από αδυναμία επίτευξης της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου και συνεπώς από συνολική αστοχία του συστήματος. Τα αίτια που οδήγησαν στην παραπάνω αστοχία έχουν αναλυθεί στο κεφάλαιο 3 και συνοψίζονται στην υψηλή συγκέντρωση ευκολοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου κατά την έναρξη του αναερόβιου κύκλου λειτουργίας αλλά και στην αδυναμία ελέγχου της μεταβολής του pH στον αντιδραστήρα το οποίο κυμάνθηκε σε εύρη τιμών ικανά να προκαλέσουν αναχαίτιση της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (pH<6,5 και pH>8,5).

Τα προβλήματα που οδήγησαν στην αρχική αστοχία του συστήματος αντιμετωπίστηκαν κατά την δεύτερη φάση λειτουργίας το διάστημα 1 Δεκεμβρίου έως και 25 Μαΐου του 2017, αφενός με εφαρμογή δύο ημερήσιων κύκλων λειτουργίας (αντί ενός στην πρώτη φάση) και αφετέρου με την αυτοματοποιημένη μείωση της έντασης του αερισμού δύο ώρες ύστερα από την έναρξη της αερόβιας φάσης σε κάθε κύκλο λειτουργίας. Οι βελτιώσεις στο νέο σύστημα εξασφάλισαν χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης ευκολοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου κατά τις αναερόβιες φάσεις λειτουργίας αλλά και σημαντικά μικρότερο εύρος διακύμανσης της τιμής του pH (7,8 < pH < 8,2). Οι παραπάνω ευνοϊκές συνθήκες οδήγησαν σύντομα στην επίτευξη της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Αφού διαπιστώθηκε η ικανότητα της βιομάζας να απομακρύνει φωσφόρο βιολογικά και επήλθαν σταθερές συνθήκες στο σύστημα ξεκίνησε η προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στην ταχύτητα αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Για τον σκοπό αυτό εκτελέστηκαν δύο σειρές πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch). Η πρώτη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε για σταθερή τιμή pH ίση με 8 και περιελάμβανε 6 πειράματα με συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L, και 300 mg/L. Η δεύτερη σειρά πειραμάτων εκτελέστηκαν ήταν 5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 50 mg/L, 50 mg/L, 50 mg/L, 50 mg/L, 7 ενώ οι συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου που εξετάστηκαν ήταν 5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L μιας και η μέγιστη αναχαίτιση του ρυθμού αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια σημειώθηκε σε συγκέντρωση NO₂-N = 50 mg/L, σημαντικά χαμηλότερη N = 300 mg/L όπως ήταν αναμενόμενο.

Σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR πέρα από τα κύρια πειράματα διερεύνησης πραγματοποιούνταν κατά καιρούς πειράματα batch με διάφορους σκοπούς όπως ο έλεγχος της

κατάστασης των πολυφωσφορικών βακτηρίων καθώς και ο προσδιορισμός πιθανής αναχαίτισης τους λόγω υψηλής συγκέντρωσης διαλυτών στερεών στο διάλυμα.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις δύο περιόδους λειτουργίας του αντιδραστήρα αλλά και από το σύνολο των πειραμάτων που εκτελέστηκαν εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Συγκέντρωση ευκολοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου σε όρους COD που υπερβαίνει τα 400 mg/L κατά την έναρξη της αναερόβιας φάσης του συστήματος δεν ευνοεί την ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών και είναι δυνατόν να οδηγήσει στην κυριαρχία νηματοειδών μικροοργανισμών στο σύστημα. Για την επίτευξη της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου κρίνεται απαραίτητο η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου στην αναερόβια φάση λειτουργίας να μην υπερβαίνει την ανωτέρω τιμή.
- Η εφαρμογή δύο ημερήσιων κύκλων λειτουργίας μείωσε σημαντικά την συγκέντρωση του οργανικού φορτίου σε όρους COD κατά την αναερόβια φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR οδηγώντας σε βελτιστοποίηση του συστήματος.
- Αδυναμία ελέγχου του εύρους διακύμανσης του pH σε τιμές μεγαλύτερες από 8,5 και μικρότερες από 6,5 θεωρείται ότι συνέβαλε στην αστοχία του συστήματος κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας.
- Κατά την εκτέλεση των batch πειραμάτων θα πρέπει η τιμή του pH να διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος και όχι μόνο κατά την στιγμή της δειγματοληψίας. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να εξαλειφθούν φαινόμενα χημικής κατακρήμνισης φωσφόρου που εκδηλώθηκαν κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του συστήματος και ενδεχομένως να αλλοιώνουν τις μετρήσεις αλλά και ο προσδιοριζόμενος βαθμός αναχαίτισης σε κάθε πείραμα να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο αντιπροσωπευτικός.
- Η μέγιστη αναχαίτιση του ρυθμού αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια πραγματοποιήθηκε για συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου ίση με 300 mg/L όταν η τιμή του pH ήταν 8 ενώ σε pH=7 η αντίστοιχη συγκέντρωση NO₂-N ήταν στα 50 mg/L.
- Η αναχαίτιση που παρατηρήθηκε για συγκέντρωση νιτρωδών 300 mg/L στην πρώτη σειρά πειραμάτων δεν οφείλεται αποκλειστικά στον εξεταζόμενο τοξικό παράγοντα αλλά υπάρχει μια συμβολή της τάξης του 9% που πραγματοποιείται λόγω υψηλής

συγκέντρωσης διαλυτών στερεών στον αντιδραστήρα όπου εκτελέστηκε το συγκεκριμένο πείραμα.

- Η απόκλιση που παρατηρείται στον πειραματικό προσδιορισμό του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων για συγκέντρωση νιτρωδών 300 mg/L και στο εμπειρικό μοντέλο προσομοίωσης που εφαρμόστηκε οφείλεται σε έναν βαθμό στην υψηλή συγκέντρωση διαλυτών στερεών του διαλύματος. Εάν υπήρχε η δυνατότητα απομόνωσης της παραπάνω αναχαίτισης λόγω υψηλής αλατότητας τότε το αποτέλεσμα της εφαρμογής του θεωρητικού μοντέλου, για την συγκεκριμένη συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου θα είχε ελάχιστη απόκλιση από την τιμή που προέκυψε πειραματικά.
- Ο βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου διαπιστώθηκε ότι δεν ακολουθεί γραμμική μεταβολή στο εύρος συγκεντρώσεων που εξετάστηκαν. Παρατηρήθηκε ότι ο βαθμός αναχαίτισης περιγράφεται από κινητική πρώτης τάξης έως ότου επιτευχθεί το 50% της αναχαίτισης ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η μεταβολή είναι λογαριθμική. Η συνολική εικόνα του βαθμού αναχαίτισης φαίνεται να ακολουθεί κινητική τύπου Monod.
- Όπως διαπιστώθηκε από το σύνολο των πειραμάτων που εκτελέστηκαν υπάρχει άμεση εξάρτηση του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων με την τιμή του pH όταν ο υπό εξέταση τοξικός παράγοντας είναι τα νιτρώδη (NO₂). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι δεδομένη συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου μπορεί να εμφανίζεται με την μορφή νιτρωδών και ελεύθερου νιτρώδους οξέος σε ένα διάλυμα. Η παρουσία είτε της μιας είτε της άλλης μορφής εξαρτάται από την τιμή του pH. Αύξηση της τιμής του pH οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρωδών και με δεδομένο ότι τα νιτρώδη δεν αποτελούν τον κύριο αναχαιτιστικό παράγοντα των πολυφωσφορικών βακτηρίων, η παρατηρούμενη αναχαίτιση είναι μικρότερη όταν αυξάνεται η τιμή του pH.
- Από τα δύο μοντέλα προσομοίωσης του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων που χρησιμοποιήθηκαν, στο πρώτο όπου τα νιτρώδη εξετάζονται ως αναχαιτιστικός παράγοντας απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση μέσω εκτέλεσης επιπλέον σειρών batch πειραμάτων σε διαφορετικές τιμές pH (εντός του εύρους λειτουργίας της μεθόδου βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου 6,5<pH<8,5) ώστε μέσω μιας σχέσης υπολογισμού της παραμέτρου K_{NO2-N} για τις διάφορες τιμές pH που ενδεχομένως θα προκύψει, το παραπάνω μοντέλο να περιγράφει επαρκώς την συμπεριφορά των πολυφωσφορικών βακτηρίων όταν εκτεθούν σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρωδών. Αντίθετα, στο δεύτερο μοντέλο προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε με το FNA ως αναχαιτιστικό παράγοντα απαλείφεται η εξάρτηση της παραμέτρου K_{NO2-N} από την τιμή του pH καθιστώντας την συγκεκριμένη προσέγγιση αρκετά πιο απλή και ικανή να περιγράψει την αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων χωρίς να χρειάζεται επιπλέον διερεύνηση.

- Ο σχεδιασμός ενός συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων αφυδάτωσης με εφαρμογή μεθόδων βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών από την γραμμή της ιλύος μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων προτείνεται να γίνεται σε τιμή pH περίπου 8 με όσο το δυνατόν μικρότερο εύρος διακύμανσης. Οι σημαντικότεροι λόγοι αυτής της επιλογής είναι αφενός ότι στην συγκεκριμένη τιμή τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχουν τη δυνατότητα να προσλαμβάνουν, σε αναερόβιες συνθήκες, οργανικό φορτίο ταχύτερα από τους άμεσους ανταγωνιστές τους (GAOs) και αφετέρου γιατί η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος είναι αρκετά χαμηλότερη με αποτέλεσμα να προκαλείται μικρότερη αναχαίτιση στην αερόβια δέσμευση φωσφόρου σε σχέση με χαμηλότερες τιμές pH για ίδιες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου. Επίσης, στην προτεινόμενη τιμή pH η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με χαμηλότερες τιμές pH γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στην αναχαίτιση των ΝΟΒ βακτηρίων και συνεπώς στην απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτροδωποίησης-απονιτρωδοποίησης σε ένα τέτοιο σύστημα κάτι όμως που απλά επισημαίνεται μιας και δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.
- Η εφαρμογή τουλάχιστον δύο ημερήσιων κύκλων λειτουργίας σε έναν αντιδραστήρα SBR για την βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών από την γραμμή επεξεργασίας της ιλύος κρίνεται απαραίτητη ώστε να αποφευχθεί πιθανή αστοχία του συστήματος. Ο βέλτιστος αριθμός των ημερήσιων κύκλων λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο περαιτέρω έρευνας ωστόσο σε καμία περίπτωση οι κύκλοι λειτουργίας δεν μπορεί να είναι λιγότεροι από δύο.
- Διαπιστώθηκε η παρουσία πολυφωσφορικών βακτηρίων στην βιομάζα της Ψυτάλλειας που χρησιμοποιήθηκε για την αρχική τροφοδοσία του αντιδραστήρα SBR. Η ανάπτυξη της συγκεκριμένης κατηγορίας μικροοργανισμών οφείλεται στην παρουσία αναερόβιου φρεατίου επιλογής στην είσοδο των βιολογικών αντιδραστήρων της εν λόγω εγκατάστασης με στόχο τον έλεγχο της νηματοειδούς διόγκωσης και όχι καθαρά την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

Προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση:

- Εκτέλεση πειραμάτων σε διαφορετικές τιμές pH εντός του εύρους λειτουργίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (6,5<pH<8,5) με στόχο να μελετηθεί η συμπεριφορά των πολυφωσφορικών βακτηρίων σε όλα τα πιθανά εύρη τιμών pH. Από την συγκεκριμένη διερεύνηση ενδεχομένως να προκύψει μια σχέση υπολογισμού της παραμέτρου K_{NO2-N} για τις διάφορες τιμές pH και συνεπώς το θεωρητικό μοντέλο με τα νιτρώδη ως αναχαιτιστικό παράγοντα που προτάθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία να περιγράφει επαρκώς την αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηρίων.
- Διερεύνηση της δυνατότητας βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με τα νιτρώδη ως αποδέκτη ηλεκτρονίων (ανοξικές συνθήκες) σε ένα σύστημα επεξεργασίας σταγγιδίων καθώς και την επίδραση αυτών στην εν λόγω διεργασία.
- Εξέταση πιθανής αναχαίτισης του ρυθμού αναερόβιας έκλυσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων διαφορετικών αναχαιτιστικών παραγόντων όπως η ελεύθερη αμμωνία που είναι δυνατόν να εμφανιστεί σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ένα σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων αφυδάτωσης.
- Διερεύνηση της συμπεριφοράς ενός συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων αφυδάτωσης, εργαστηριακής κλίμακας και μελέτη της αναχαίτισης των πολυφωσφορικών στις δυναμικές συνθήκες που επικρατούν σε ένα τέτοιο σύστημα.

Βιβλιογραφία

Ahn J [et al.] Metabolic behavior of denitrifying phosphate-accumulating organisms under nitrate and nitrite electron acceptor conditions [Article] // Biosci. Bioeng. - 2001.

Andreadakis A. [et al.] Greywater Characterization and Treatment [Conference]. - Thessaloniki : [s.n.], 2015.

Anthonisen C A [et al.] Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [Article] // Water Pollut. Control. - 1976.

Dong Li [et al.] Long term operation of continuous-flow system with enhanced biological phosphorus removal granules at different COD loading [Article] // Bioresource Technology. - Beijing : [s.n.], 2016.

Faradji C. and De Boer M. How the great phosphorus shortage could leave us short of food [Report]. - 2016.

Frison Nicola [et al.] Nutrient removal via nitrite from reject water and polyhydroxyalkanoate (PHA) storage during nitrifying conditions [Article] // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. - 2014. - 10 : Vol. 90.

Gilbert P.A. and DeJong A.L. The use of phosphate in detergents and possible replacements for phosphate [Book Section] // Phosphorus in the Environment: Its Chemistry and Biochemistry / book auth. Porter Ruth and Fitzsimons David. - 1978.

Henze M [et al.] Wastewater Treatment Biological and Chemical Processes [Book]. - Berlin : Springer, 2001.

Jenkins David, Richard Michael G. and Daigger Glen T. Manual on Causes and Control of Activated Sludge Bulking, Foaming, and Other Solids Separation Problems 3rd Edition [Book]. - 2004.

Jonsson H. [et al.] Guidelines on the Use of Urine and Faeces in Crop Production [Report]. - Stockholm, Sweden : EcoSanRes Publications Series, 2004.

Malekjahani Seyed The Effects Of Ph On Enhanced Biological Phosphorus Removal (ebpr) With Propionic Acid As The Dominant Volatile Fatty Acid (vfa) [Report]. - Orlando, Florida : [s.n.], 2006.

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

Moussa M.S. [et al.] Long Term effects of Salt on Activity, Population Structure and Floc Characteristics in Enriched Bacterial Cultures of Nitrifiers [Article] // Water Research. - 2006.

Musvoto V E [et al.] Filamentous organism bulking in nutrient removal activated sludge systems the effect of nitrate and nitrite. [Article] // Water SA. - 1999.

Pijuan M, Ye L and Yuan Z Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of poly-phosphate accumulating organisms [Article] // Water Res. - 2010.

Runge-Metzger A. Closing The Cycle: Obstacles To Efficient P Management For Improved Global Food Security [Article] // SCOPE 54 -Phosphorus in the Global Environment - Transfers, Cycles and Management. - 1995.

Saito T, Brdjanovic D and M.C.M. van Loosdrecht Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulatingorg organisms [Article] // Water research. - 2004.

Sedlak I.Richard Phosphorus and Nitrogen Removal From Municipal Wastewater Principles and Practíce [Book]. - New York : Lewis Publishers, 1991.

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

Smil V. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences [Article] // Annual Review of Energy and the Environment. - 2000.

Steen Ingrid Phosphorus availability in the 21st Century: management of a nonrenewable resource [Article] // Phosphorus and Potassium. - 1998.

U.S. Geological Survey MINERAL COMMODITY SUMMARIES [Book]. - 2016.

Uygur A Specific nutrient removal rates in saline wastewater treatment using sequencing batch reactor [Article] // Proc. Bio. - 2006.

Vesilind Aarne Wastewater treatment plant design [Book]. - [s.l.] : IWA, 2003.

Vuuren D.P. Van, Bouwmana A. F. and Beusen A. H.W. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion [Article] // Global Environmental Change. - 2010.

Welles Laurens Enhanced Biological Phosphorus Removal Metabolic Insights and Salinity Effects [Book]. - Delft : [s.n.], 2015.

Yarbrough M J, Rake B J and Eagon G R Bacterial inhibitory effects of nitrite inhibition of activetransport, but not of group translocation, and of intracellular enzymes [Article] // Appl. Environ. Microb.. - 1980.

Yuan G Z, Pijuan M and Zhou Y Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms [Article] // Biotechnol. Bioeng. - 2007.

Zhou Y [et al.] Response of poly-phosphate accumulating organisms to free nitrous acid inhibition under anoxic and aerobic conditions [Article] // Bioresour. Technol.. - 2012.

Ανδρεαδάκης Α. and Γαβαλάκη Ε. Μεταβολικές διεργασίες στους αγωγούς αποχέτευσης και επιπτώσεις στην επεξεργασία λυμάτων [Book Section]. - 2015.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: Συγκεντρωτικοί πίνακες αποτελεσμάτων πειραμάτων διερεύνησης

Πρώτη σειρά πειραμάτων για pH=8

Batch Control										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND			
0:00:00	Αερόβια	-	18.40	7.96	150	22.10	-			
0:30:00	Αερόβια	-	7.30	7.96	190	22.50	1.96			
1:00:00	Αερόβια	-	0.50	8.00	188	22.80	-			
1:30:00	Αερόβια	-	<0.5	8.00	203	22.90	1.97			
2:00:00	Αερόβια	-	<0.5	8.02	220	23.00	-			
3:00:00	Αερόβια	-	-	-	-	-	-			
4:00:00	Αερόβια	-	-	-	-	-	-			

Πρώτο Batch πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 10 mg/L και pH=8

	Batch 2 Παρουσία NO₂-N											
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO2 -N (mg/L)				
0:00:00	Αερόβια	-	18.20	8.00	140	22.10	-	9.70				
0:30:00	Αερόβια	-	9.60	8.00	175	22.50	2.01	-				
1:00:00	Αερόβια	-	2.30	8.00	170	22.60	-	8.00				
1:30:00	Αερόβια	-	0.40	8.00	170	22.80	2.04	-				
2:00:00	Αερόβια	-	<0.4	7.98	220	22.90	-	8.00				
3:00:00	Αερόβια	-	<0.4	7.98	220	23.00	2.13	-				
4:00:00	Αερόβια	-	-	-	-	-	-	-				

Batch 3 Παρουσία ΝΟ2-Ν Επαναληπτικό											
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO ₂ -N (mg/L)			
0:00:00	Αερόβια	-	19.40	7.98	160	22.00	-	9.90			
0:30:00	Αερόβια	-	9.50	7.98	175	22.30	2.00	-			
1:00:00	Αερόβια	-	2.80	8.01	174	22.20	-	8.60			
1:30:00	Αερόβια	-	0.50	8.00	200	22.30	2.07	-			
2:00:00	Αερόβια	-	<0.5	8.00	220	22.30	-	8.00			
3:00:00	Αερόβια	-	<0.5	7.98	210	22.40	2.16	-			
4:00:00	Αερόβια	-	-	-	-	-	-	-			

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά					
Δείγμα	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)			
Α.Υ. Batch πειράματος	2560	2320			

\triangleright	Δεύτερο Batch πείραμα μ	ιε συγκέντρωση	$NO_2 - N = 25$	mg/L και pH=8
------------------	-------------------------	----------------	-----------------	---------------

Batch Control							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND
0:00:00	Αερόβια	-	20.20	7.90	130	18.00	-
0:30:00	Αερόβια	-	16.70	7.95	150	17.90	2.30
1:00:00	Αερόβια	-	8.90	8.00	160	17.80	-
1:30:00	Αερόβια	-	4.20	7.98	155	17.60	2.35
2:00:00	Αερόβια	-	1.70	8.00	160	17.50	-
3:00:00	Αερόβια	-	0.65	8.00	140	17.30	2.39
4:00:00	Αερόβια	-	<0.65	7.98	155	17.20	-

	Batch 2 Παρουσία NO ₂ -N							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND	NO ₂ -N (mg/L)
0:00:00	Αερόβια	-	19.00	8.00	110	17.90	-	25.00
0:30:00	Αερόβια	-	17.20	8.00	130	17.90	2.54	-
1:00:00	Αερόβια	-	11.50	8.00	180	17.90	-	22.00
1:30:00	Αερόβια	-	7.90	7.98	150	17.60	2.61	-
2:00:00	Αερόβια	-	5.60	8.00	160	17.50	-	21.00
3:00:00	Αερόβια	-	2.90	8.00	160	17.20	2.62	-
4:00:00	Αερόβια	-	1.60	7.98	156	19.20	-	21.00

	Batch 3 Παρουσία NO₂ -N Επαναληπτικό							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO ₂ -N (mg/L)
0:00:00	Αερόβια	-	18.80	8.00	110	17.90	-	26.00
0:30:00	Αερόβια	-	16.00	8.01	135	17.70	2.60	-
1:00:00	Αερόβια	-	11.80	7.95	175	17.50	-	26.00
1:30:00	Αερόβια	-	8.50	8.00	160	17.30	2.70	-
2:00:00	Αερόβια	-	6.50	7.95	140	17.20	-	25.50
3:00:00	Αερόβια	-	4.00	7.95	157	17.00	2.73	-
4:00:00	Αερόβια	-	3.00	7.96	150	17.00	-	25.40

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά					
Δείγμα	MLSS	MLVSS			
	(mg/L)	(mg/L)			
Α.Υ. Batch πειράματος 2800 2500					

\succ Τρίτο Batch πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 50 mg/L και pH=8

			Batch (Control				
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	
0:00:00	Αερόβια	-	29.00	7.93	-12	21.60	2.52	
0:40:00	Αερόβια	-	12.80	8.02	135	21.80	2.40	
1:10:00	Αερόβια	-	5.80	7.98	200	22.20	2.35	
1:40:00	Αερόβια	-	2.60	8.03	180	22.30	2.35	
2:10:00	Αερόβια	-	2.00	7.95	180	22.10	2.34	
			Batch 2	Παρουσία	α NO ₂ -N		-	-
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND	NO ₂ -N (mg/L)
0:05:00	Αερόβια	-	26.00	7.95	-10	19.60	2.48	52.00
0:35:00	Αερόβια	-	19.80	8.06	124	19.70	2.65	45.00
1:05:00	Αερόβια	-	18.00	7.98	200	19.80	2.55	42.50
1:35:00	Αερόβια	-	15.60	7.93	165	19.80	2.57	39.00
2:05:00	Αερόβια	-	13.00	8.00	170	19.90	-	34.50
	1	Batc	h 3 Παρου	σία NO ₂ -N	Επαναληπ	τικό	1	[
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND	NO ₂ -N (mg/L)
0:00:00	Αερόβια	-	26.40	7.96	30	18.40	2.52	57.00
0:30:00	Αερόβια	-	21.90	8.00	120	18.50	2.76	42.50
1:00:00	Αερόβια	-	19.50	8.00	120	18.00	2.58	42.50
1:30:00	Αερόβια	-	16.20	8.01	110	17.90	2.75	39.00
2:00:00	Αερόβια	-	13.10	7.97	110	17.80	2.58	38.00
Ολικά και	ι πτητικά α	ωρούμενα	α στερεά					
Δεί	ίγμα	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)					
Α.Υ. πειρά	Batch ιματος	3520	3250					

> 1	Γέταρτο Batch	πείραμα με	συγκέντρωση	$NO_2 - N = 1$.50 mg/L και pH=8
-----	---------------	------------	-------------	----------------	-------------------

	Batch Control							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	
0:00:00	Αερόβια	241	19.50	8.03	54	23.10	-	
0:30:00	Αερόβια	-	12.30	8.06	111	24.40	2.79	
1:00:00	Αερόβια	-	6.20	8.00	120	24.80	2.83	
1:30:00	Αερόβια	-	2.50	7.98	140	25.00	2.85	
2:00:00	Αερόβια	-	0.72	7.99	155	25.00	2.84	
3:00:00	Αερόβια	-	<0.7	7.96	168	23.00	2.78	
4:00:00	Αερόβια	30.2	<0.7	8	180	22.00	-	

	Batch 2 Παρουσία NO ₂ -N							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO2 -N (mg/L)
0:00:00	Αερόβια	433	17.50	8.02	64	22.80	-	156.00
0:30:00	Αερόβια	-	14.50	8.06	100	22.80	3.94	145.00
1:00:00	Αερόβια	-	14.40	7.96	120	23.00	3.91	-
1:30:00	Αερόβια	-	13.90	8.00	120	23.00	3.81	120.00
2:00:00	Αερόβια	-	12.40	7.93	150	23.00	4.00	137.00
3:00:00	Αερόβια	-	10.70	7.95	160	22.90	4.26	145.00
4:00:00	Αερόβια	60	9.00	8.03	140	22.50	-	160.00

	Batch 3 Παρουσία NO2 - Ν Επαναληπτικό							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO ₂ -N (mg/L)
0:00:00	Αερόβια	428	17.20	8.02	70	21.70	-	156.00
0:30:00	Αερόβια	-	16.40	8.08	101	21.70	3.87	146.50
1:00:00	Αερόβια	-	16.10	8.04	140	22.00	3.88	132.50
1:30:00	Αερόβια	-	15.40	7.96	120	22.20	3.88	122.50
2:00:00	Αερόβια	-	14.50	8.00	145	22.40	4.03	139.50
3:00:00	Αερόβια	-	13.20	7.90	151	21.40	4.22	139.00
4:00:00	Αερόβια	51	10.50	8.00	176	20.70	-	155.00

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά						
Δείγμα	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)				
A.Y. Batch	2000	1020				
πειράματος	2000	1920				

	Batch Control											
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND					
0:00:00	Αερόβια	-	19.30	8.00	170	22.20	2.47					
0:30:00	Αερόβια	-	9.90	8.00	150	22.60	-					
1:00:00	Αερόβια	-	2.40	8.03	165	22.40	2.50					
1:30:00	Αερόβια	-	<0.65	7.92	180	22.50	-					
2:00:00	Αερόβια	-	<0.5	8.01	175	22.70	2.58					
3:00:00	Αερόβια	-	<0.5	7.98	120	22.80	-					
4:00:00	Αερόβια	-	<0.5	8.00	110	22.80	2.58					

\triangleright	Πέμπτο Batch 7	τείραμα με σι	νκέντοωση NO	-N = 250 mg	/L και pH=8
-	nep/tto button /	cepapa pe oc	,	211 200 1118	y = wat pit 0

	Batch 2 Παρουσία NO2-N										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO2 -N (mg/L)			
0:00:00	Αερόβια	-	18.90	8.00	80	22.20	4.21	225.00			
0:30:00	Αερόβια	-	15.80	8.08	120	22.40	-	223.00			
1:00:00	Αερόβια	-	15.30	7.97	131	22.30	4.34	220.00			
1:30:00	Αερόβια	-	14.60	8.00	150	22.40	-	228.00			
2:00:00	Αερόβια	-	12.80	8.04	-	22.40	4.54	238.00			
3:00:00	Αερόβια	-	10.60	7.95	100	22.50	-	258.00			
4:00:00	Αερόβια	-	9.50	8.00	110	22.50	4.71	260.00			

	Batch 3 Παρουσία ΝΟ2-Ν Επαναληπτικό											
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO2 -N (mg/L)				
0:00:00	Αερόβια	-	19.20	8.00	80	22.20	4.28	235.00				
0:30:00	Αερόβια	-	15.80	7.99	110	22.20	-	232.00				
1:00:00	Αερόβια	-	15.70	7.99	115	21.80	4.29	223.00				
1:30:00	Αερόβια	-	15.00	8.02	146	21.80	-	239.00				
2:00:00	Αερόβια	-	13.70	8.08	-	21.80	4.48	255.00				
3:00:00	Αερόβια	-	11.80	7.96	100	21.80	-	265.00				
4:00:00	Αερόβια	-	9.80	8.02	100	21.60	4.88	270.00				

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά						
Δείγμα	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)				
A.Y. Batch	2490	2080				
πειράματος	5460	5060				

\sim Exto batch helpupu pe obykev (puol NO2-N = 500 mg/ E kut ph	\triangleright	۶	Έκτο Batch πείραμα	ι με συγκέντρωσr	NO ₂ -N = 300 ا) mg/L και pH=
--	------------------	---	--------------------	------------------	----------------------------	----------------

	Batch Control											
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND					
0:00:00	Αερόβια	-	71.50	8.00	170	20.60	-					
0:30:00	Αερόβια	-	56.10	7.96	150	21.00	5.87					
1:00:00	Αερόβια	-	42.30	8.01	158	21.10	-					
1:30:00	Αερόβια	-	32.10	7.97	140	21.30	5.88					
2:00:00	Αερόβια	-	24.70	8.01	165	21.50	-					
3:00:00	Αερόβια	-	14.50	7.98	230	21.80	5.92					
4:00:00	Αερόβια	-	9.40	8.00	230	21.80	-					

	Batch 2 Παρουσία NO₂ -N										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO2 -N (mg/L)			
0:00:00	Αερόβια	-	58.50	8.05	145	20.10	-	310.00			
0:30:00	Αερόβια	-	59.00	8.00	130	20.40	7.89	305.00			
1:00:00	Αερόβια	-	57.50	7.95	125	20.60	-	295.00			
1:30:00	Αερόβια	-	58.50	8.03	130	20.80	8.00	290.00			
2:00:00	Αερόβια	-	57.70	7.98	122	21.00	-	287.50			
3:00:00	Αερόβια	-	58.00	8.03	180	21.20	8.11	290.00			
4:00:00	Αερόβια	-	56.80	8.01	160	21.10	-	285.00			

	Batch 3 Παρουσία ΝΟ2-Ν Επαναληπτικό											
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO ₂ -N (mg/L)				
0:00:00	Αερόβια	-	59.70	8.02	130	20.10	-	305.00				
0:30:00	Αερόβια	-	62.00	8.03	115	20.10	7.94	315.00				
1:00:00	Αερόβια	-	59.50	8.00	120	20.10	-	300.00				
1:30:00	Αερόβια	-	60.00	8.00	120	20.30	8.01	-				
2:00:00	Αερόβια	-	60.70	8.01	122	20.40	-	297.50				
3:00:00	Αερόβια	-	58.60	8.00	160	20.40	8.12	300.00				
4:00:00	Αερόβια	-	57.80	8.04	150	20.10	-	290.00				

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά							
Δείγμα	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)					
A.Y. Batch	4500	2000					
πειράματος	4500	3000					

Δεύτερη σειρά πειραμάτων για pH=7

	Batch Control											
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND					
0:00:00	Αερόβια	-	28.00	7.00	-	21.50	-					
0:30:00	Αερόβια	-	13.70	7.00	200	22.00	1.74					
1:00:00	Αερόβια	-	1.20	7.00	210	22.30	-					
1:30:00	Αερόβια	-	0.00	7.01	205	22.70	1.78					
2:00:00	Αερόβια	-	-	6.95	220	23.00	-					
3:00:00	Αερόβια	-	-	7.03	210	22.40	1.81					
4:00:00	Αερόβια	-	-	-	-	-	-					

Πρώτο Batch πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 5 mg/L και pH=7

	Batch 2 Παρουσία NO ₂ -N										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND	NO2 -N (mg/L)			
0:00:00	Αερόβια	-	27.50	7.02	-	21.60	-	5.25			
0:30:00	Αερόβια	-	18.50	7.01	170	22.00	1.85	-			
1:00:00	Αερόβια	-	11.00	6.98	180	22.50	-	6.00			
1:30:00	Αερόβια	-	5.80	7.02	176	23.00	1.92	-			
2:00:00	Αερόβια	-	1.80	6.95	190	22.50	-	5.25			
3:00:00	Αερόβια	-	-	6.99	198	21.80	1.94	-			
4:00:00	Αερόβια	-	-	7.02	195	21.00	-	-			

Batch 3 Παρουσία NO2-N Επαναληπτικό										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO₂ -N (mg/L)		
0:00:00	Αερόβια	-	27.30	7.01	-	21.70	-	4.95		
0:30:00	Αερόβια	-	18.10	7.02	165	22.00	1.87	-		
1:00:00	Αερόβια	-	11.90	7.00	185	22.10	-	5.75		
1:30:00	Αερόβια	-	6.30	6.98	190	22.40	1.90	-		
2:00:00	Αερόβια	-	2.90	7.03	183	21.80	-	5.00		
3:00:00	Αερόβια	-	-	7.00	190	21.30	1.92	-		
4:00:00	Αερόβια	-	-	6.97	-	20.80	-	-		

Ολικά και	πτητικά αιωρο	ούμενα στερεά				
Δείγμα MLSS (mg/L) MLVSS (mg/L)						
Α.Υ. Batch πειράματος	2720	2520				
Α.Υ. Batch πειράματος	2600	2400				

Batch Control										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND			
0:00:00	Αερόβια	-	34.00	7.00	154	17.30	-			
0:30:00	Αερόβια	-	26.00	6.99	180	17.30	2.29			
1:00:00	Αερόβια	-	16.80	7.00	190	17.60	-			
1:30:00	Αερόβια	-	8.90	6.90	190	17.70	2.41			
2:00:00	Αερόβια	-	3.30	6.98	170	17.90	-			
3:00:00	Αερόβια	-	0.30	6.90	180	18.00	2.42			
4:00:00	Αερόβια	-	-	-	-	-	-			

> Δεύτερο Batch πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 10 mg/L και pH=7

Batch 2 Παρουσία NO ₂ -N									
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	pH ORP (mV)		COND	NO2 -N (mg/L)	
0:00:00	Αερόβια	-	32.70	7.01	130	17.10	-	7.50	
0:30:00	Αερόβια	-	28.20	7.00	175	17.30	2.23	-	
1:00:00	Αερόβια	-	22.90	6.98	170	17.50	-	9.00	
1:30:00	Αερόβια	-	18.40	6.98	180	17.70	2.24	-	
2:00:00	Αερόβια	-	13.10	7.00	150	17.80	-	13.00	
3:00:00	Αερόβια	-	5.80	6.99	160	18.00	2.31	-	
4:00:00	Αερόβια	-	2.50	7.00	185	18.00	-	13.00	

Batch 3 Παρουσία NO2-N Επαναληπτικό									
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	T⁰C	COND	NO₂ -N (mg/L)	
0:00:00	Αερόβια	-	33.30	7.00	120	17.10	-	10.20	
0:30:00	Αερόβια	-	31.00	7.00	165	17.10	2.21	-	
1:00:00	Αερόβια	-	25.00	6.98	155	17.20	-	8.00	
1:30:00	Αερόβια	-	21.80	6.98	162	17.30	2.38	-	
2:00:00	Αερόβια	-	17.60	7.01	135	17.40	-	12.80	
3:00:00	Αερόβια	-	10.50	6.96	150	17.40	2.46	-	
4:00:00	Αερόβια	-	6.00	7.02	185	17.40	-	11.00	

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά							
Δείγμα	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)					
A.Y. Batch	2490	2200					
πειράματος	2480	2200					

Batch Control										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND			
0:00:00	Αερόβια	-	39.20	7.02	180	21.00	-			
0:30:00	Αερόβια	-	27.80	7.07	190	21.30	2.10			
1:00:00	Αερόβια	-	18.50	7.01	135	21.50	-			
1:30:00	Αερόβια	-	6.20	7.01	208	21.80	2.14			
2:00:00	Αερόβια	-	0.30	7.00	130	22.00	-			
3:00:00	Αερόβια	-	0.15	7.00	180	22.20	-			
4:00:00	Αερόβια	-	-	7.00	200	22.30	2.25			

\blacktriangleright Τρίτο Batch πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 25 mg/L και pH=7

Batch 2 Παρουσία NO ₂ -N									
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND	NO ₂ -N (mg/L)	
0:00:00	Αερόβια	-	38.40	7.04	-	21.20	-	29.00	
0:30:00	Αερόβια	-	35.30	7.00	140	21.60	2.27	-	
1:00:00	Αερόβια	-	33.70	7.02	100	21.80	-	26.00	
1:30:00	Αερόβια	-	32.30	7.00	142	22.00	2.35	-	
2:00:00	Αερόβια	-	30.70	7.00	110	22.20	-	24.00	
3:00:00	Αερόβια	-	23.10	6.99	120	22.40	-	-	
4:00:00	Αερόβια	-	20.00	6.99	155	22.60	2.43	21.00	

Batch 3 Παρουσία NO2-N Επαναληπτικό										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	pH ORP (mV)		COND	NO ₂ -N (mg/L)		
0:00:00	Αερόβια	-	42.00	7.01	-	21.20	-	29.00		
0:30:00	Αερόβια	-	37.10	7.01	100	21.50	2.28	-		
1:00:00	Αερόβια	-	35.30	7.03	115	21.50	-	26.50		
1:30:00	Αερόβια	-	34.10	7.01	120	21.80	2.33	-		
2:00:00	Αερόβια	-	33.50	6.99	105	22.00	-	23.50		
3:00:00	Αερόβια	-	27.40	6.99	115	22.10	-	-		
4:00:00	Αερόβια	-	21.00	6.99	135	22.30	2.42	21.00		

Ολικά και	πτητικά αιωρ	ούμενα στερεά				
Δείγμα MLSS (mg/L) MLVSS (mg/L)						
A.Y. Batch	3540	2920				
A.Y. Batch						
πειράματος	3780	3120				

Batch Control										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND			
0:00:00	Αερόβια	-	49.30	7.00	-	19.00	-			
0:30:00	Αερόβια	-	37.00	6.99	230	19.20	2.46			
1:00:00	Αερόβια	-	24.50	7.01	225	19.60	-			
1:30:00	Αερόβια	-	13.70	7.03	250	19.90	2.50			
2:00:00	Αερόβια	-	5.60	7.01	230	20.10	-			
3:00:00	Αερόβια	-	0.50	7.03	220	20.20	2.58			
4:00:00	Αερόβια	-	-	-	-	-	-			

\blacktriangleright Τέταρτο Batch πείραμα με συγκέντρωση NO₂-N = 50 mg/L και pH=7

	Batch 2 Παρουσία NO ₂ -N										
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	T⁰C	COND	NO ₂ -N (mg/L)			
0:00:00	Αερόβια	-	42.00	7.00	-	19.10	-	49.00			
0:30:00	Αερόβια	-	42.50	6.99	200	19.40	2.90	-			
1:00:00	Αερόβια	-	41.50	7.00	210	19.70	-	44.50			
1:30:00	Αερόβια	-	41.20	7.01	195	20.00	2.95	-			
2:00:00	Αερόβια	-	40.70	7.02	170	20.30	-	38.80			
3:00:00	Αερόβια	-	41.80	6.99	190	20.50	2.99	-			
4:00:00	Αερόβια	-		6.98	150	20.80	-	-			

Batch 3 Παρουσία NO₂-N Επαναληπτικό								
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO2 -N (mg/L)
0:00:00	Αερόβια	-	38.30	7.00	-	19.10	-	50.00
0:30:00	Αερόβια	-	40.00	7.01	181	19.30	2.28	-
1:00:00	Αερόβια	-	40.20	6.96	110	19.60	-	45.00
1:30:00	Αερόβια	-	40.00	7.00	170	19.80	2.33	-
2:00:00	Αερόβια	-	40.20	6.98	171	20.00	-	-
3:00:00	Αερόβια	-	41.40	6.96	166	20.20	-	-
4:00:00	Αερόβια	-	40.20	6.97	170	20.40	2.42	51.00

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά						
Δείγμα MLSS (mg/L) MLVSS (mg/L)						
Α.Υ. Batch πειράματος	3480	2800				
Α.Υ. Batch πειράματος	3500	2840				

Πίνακες αποτελεσμάτων batch πειραμάτων για την διερεύνηση της παρουσίας πολυφωσφορικών βακτηρίων στη βιομάζα της Ψυτάλλειας.

1°Πείραμα Batch							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND
0:00:00	Αναερόβια	280	33.8	7.72	70	19.20	2.70
0:30:00	Αναερόβια	270	39.7	7.65	10	19.10	2.70
1:00:00	Αναερόβια	255	43	7.70	-10	19.00	2.70
1:30:00	Αναερόβια	250	43.6	7.68	-10	18.90	2.70
2:00:00	Αναερόβια	250	44.2	7.65	-10	18.80	2.70
2:30:00	Αερόβια	-	42	7.65	200	18.80	2.68
3:00:00	Αερόβια	-	40.5	7.65	180	18.80	2.65
4:00:00	Αερόβια	-	34.8	7.60	210	18.80	2.66
5:00:00	Αερόβια	-	34.2	7.62	190	18.80	2.66
24:00:00	Αερόβια	-	22	7.65	200	19	2.66

> Πρώτο πείραμα διερεύνησης την δεύτερη ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά						
Δείγμα	Δείγμα MLSS (mg/L) MLVSS (mg/L)					
A.Y. Batch	2240	2000				
πειράματος	2000					

\triangleright	Δεύτερο πείραμα	διερεύνησης	την τρίτη ημέρα λ	λειτουργίας του	αντιδραστήρα SBR
------------------	-----------------	-------------	-------------------	-----------------	------------------

2° Πείραμα Batch							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND
0:00:00	Αναερόβια	152	33	7.60	80	20.10	2.60
0:30:00	Αναερόβια	136	38	7.70	40	19.90	2.60
1:00:00	Αναερόβια	129	40.2	7.64	20	19.60	2.60
1:30:00	Αναερόβια	123	41	7.65	10	19.40	2.60
2:00:00	Αναερόβια	119	42	7.65	20	19.20	2.60
3:00:00	Αερόβια	-	34	7.65	250	19.00	2.57
4:00:00	Αερόβια	-	30.5	7.60	240	18.80	2.60
5:00:00	Αερόβια	-	28.9	7.68	250	18.70	2.55
24:00:00	Αερόβια	-	19	7.60	280	19.00	2.45

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά					
Δείγμα MLSS (mg/L) MLVSS (mg/L)					
A.Y. Batch	2200	1050			
πειράματος	2200	1850			
Πίνακας αποτελεσμάτων batch πειράματος για την διερεύνηση πιθανής αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων λόγω υψηλής αλατότητας του διαλύματος.

Batch Control							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND
0:00:00	Αερόβια	-	36.90	8.00	160	19.10	-
0:30:00	Αερόβια	-	29.70	8.01	175	19.30	3.10
1:00:00	Αερόβια	-	14.50	7.96	190	19.60	-
1:30:00	Αερόβια	-	6.10	8.00	-	20.00	3.01
2:00:00	Αερόβια	-	1.50	8.00	170	20.10	-

Batch 2 Παρουσία NaCl							
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰С	COND
0:00:00	Αερόβια	-	35.70	8.00	155	19.00	-
0:30:00	Αερόβια	-	31.00	8.02	177	19.20	5.20
1:00:00	Αερόβια	-	16.50	8.00	170	19.60	-
1:30:00	Αερόβια	-	7.80	8.02	184	19.90	5.05
2:00:00	Αερόβια	-	2.00	8.00	155	20.00	-

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά							
Δείγμα	MLVSS (mg/L)						
A.Y. Batch	3020	2850					

Πίνακας αποτελεσμάτων batch πειράματος για τον έλεγχο της κατάστασης της βιομάζας.

Πείραμα Batch									
Χρόνος (min)	Συνθήκες	COD _{διαλ} (mg/L)	PO₄-P (mg/L)	рН	ORP (mV)	т⁰с	COND	NO ₃ -N	NO ₂ -N
0:00:00	Αναερόβια	226	5.9	7.90	100	20.8	-	2.44	-
0:30:00	Αναερόβια	172	24	7.96	90	20.9	2.55	0.00	0.00
1:00:00	Αναερόβια	140	32.5	7.90	60	20.8	2.51	-	-
1:30:00	Αναερόβια	120	35.7	7.90	50	20.9	2.51	-	-
2:00:00	Αναερόβια	120	35.8	7.90	50	20.9	2.51	-	-
4:30:00	Αερόβια	-	7	7.90	240	21.3	2.51	-	-
5:30:00	Αερόβια	-	4	7.90	250	21.0	2.51	-	-
6:30:00	Αερόβια	-	2	7.90	260	20.8	2.51	-	-

Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά						
Δείγμα	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)				
Α.Υ. Batch πειράματος	3000	2700				