



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Πειραματική διερεύνηση της επίδρασης του
ελεύθερου νιτρώδους οξέος στις διεργασίες
νιτροποίησης/απονιτροποίησης και
νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης»**

Νικόλαος Πεταλάς

Επιβλέπων Καθηγητής:

**Συμεών Μαλαμής,
Επίκουρος Καθηγητής**

Αθήνα, Νοέμβριος 2018

Ευχαριστίες

Μετά την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν κατά τη διάρκεια εκπόνησής της.

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή κ.Συμεών Μαλαμή που μου εμπιστεύτηκε την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας. Η επιστημονική του καθοδήγηση, και η διάθεσή του για συνεργασία συνέβαλαν καταλυτικά στην ολοκλήρωσή της.

Εξαιρετικά σημαντική ήταν η βοήθεια του Υ.Δ. Βαγγέλη Στατήρη καθώς επίσης και του συνεργάτη του Ε.Υ.Τ. Νίκου Κουρή που με καθοδηγούσαν και με συμβούλευαν καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω, επίσης, όλους τους υπόλοιπους εργαζόμενους στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας για το κλίμα συνεργασίας και την προθυμία τους να με βοηθήσουν σε κάθε δυσκολία που αντιμετώπισα.

Τέλος να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Δανιήλ Μαμάη και τον επίκουρο καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο οι οποίοι θα βρίσκονται στην τριμελή επιτροπή εξέτασης της διπλωματικής μου.

Πεταλάς Νικόλαος

Σεπτέμβριος, 2018

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η αποτελεσματικότητα του ρυθμού οξείδωσης της αμμωνίας υπό την ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων ελεύθερου νιτρώδους οξέος, (FNA). Εξετάστηκε η αποδοτικότητα δύο συστημάτων, που χρησιμοποιούσαν διαφορετικές μεθόδους απομάκρυνσης του αζώτου. Η πρώτη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με βιομάζα που προερχόταν από έναν πιλοτικό αντιδραστήρα διαλείποντως έργου (SBR) ο οποίος λειτουργούσε πιλοτικά στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας για την επεξεργασία στραγγιδίων αφυδάτωσης, τα οποία χαρακτηρίζονταν από υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και χαμηλή συγκέντρωση οργανικού άνθρακα. Ο αντιδραστήρας SBR για την απομάκρυνση του αζώτου χρησιμοποιεί τη μέθοδο νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης. Η δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε από βιομάζα που προερχόταν από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας και απομάκρυνε το άζωτο με τη συμβατική μέθοδο νιτροποίησης-απονιτροποίησης. Σκοπός της εργασίας ήταν η εξακρίβωση του ποσοστού αναχαίτισης του ρυθμού οξείδωσης της αμμωνίας σε κάθε σύστημα υπό την παρουσία συγκεκριμένων συγκεντρώσεων ελεύθερου νιτρώδους οξέος και της σύγκρισης των δύο διαφορετικών μεθόδων απομάκρυνσης του αζώτου.

Τα πειράματα διακοπτόμενης λειτουργίας, batch, που απαιτήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας από τις 1/4/2018 έως και τις 25/8/2018. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρία διαφορετικά pH (7, 7.5, 8) για συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος (0.0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.08) mgHNO₂/L. Για κάθε πείραμα που πραγματοποιούνταν σε ένα από τα παραπάνω pH, χρησιμοποιούνταν πέντε περιέκτες για να επιτευχθεί κάθε μία από τις παραπάνω συγκεντρώσεις. Η πρώτη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με εγκλιματισμένη βιομάζα, σε υψηλές συγκεντρώσεις FNA, από τον αντιδραστήρα SBR και η δεύτερη σειρά πειραμάτων έγινε με μη εγκλιματισμένη βιομάζα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με δύο επαναλήψεις για να ενισχυθεί η αξιοπιστία τους. Στα πειράματα που έλαβαν χώρα με βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR η αρχική συγκέντρωση της αμμωνίας ήταν 270(mg/L), ενώ τα πειράματα με την βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας έγιναν με αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 60(mg/L). Επίσης πραγματοποιήθηκαν ορισμένα πειράματα απονιτρωδοποίησης για τον έλεγχο του αντιδραστήρα SBR και τέσσερις χαρακτηρισμοί των στραγγιδίων αφυδάτωσης που τον τροφοδοτούσαν.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προέκυψε ότι η βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR έχει μεγαλύτερες ανοχές στις συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) σε σχέση με τη βιομάζα από το κλασικό σύστημα νιτροποίησης-απονιτροποίησης της Ψυττάλειας.

Πιο συγκεκριμένα η βιομάζα του αντιδραστήρα SBR αναχαιτίστηκε κατά 50% σε συγκεντρώσεις 0.05, 0.04 και 0.035 (mgHNO₂/L) στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα pH 7, 7.5 και 8 αντίστοιχα. Η βιομάζα που προερχόταν από ΕΕΛ της Ψυττάλειας αναχαιτίστηκε κατά 50% σε συγκεντρώσεις 0.04, 0.017 και 0.01 (mgHNO₂/L) στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα pH 7, 7.5 και 8 αντίστοιχα.

Abstract

This dissertation studies the effectiveness of the rate at which ammonia (NH_3) oxidizes to nitrite and/or nitrate in biological reactors where large concentrations of free nitrous acid (FNA) are experienced. We examined the efficiency of two systems, which used different methods for biological nitrogen removal. The first series of experiments was conducted with biomass taken from a pilot scale sequencing batch reactor (SBR) which operates at the wastewater treatment plant of Psyttalia and is used for processing the sludge reject water after the dewatering process. This liquid stream is characterized by high concentrations of ammonia and low concentrations of organic carbon. The SBR utilizes the nitrification/denitrification process for removing ammonia from the reject water. The second series of experiments was conducted with biomass originating from the wastewater treatment plant in Psyttalia where the conventional nitrification-denitrification process is applied to remove nitrogen. The aim of this dissertation was to determine the effect of free nitrous acid (FNA) on the nitrification and nitritation rate of biomass acclimatized and non-acclimatized biomass to elevated FNA concentrations.

The batch experiments that were required for this project were conducted in the Laboratory of Sanitary Engineering of the NTUA, dating from 1/4/2018 to 25/8/2018. The experiments were run in three different basic environments (pH 7, 7.5 and 8) for varying concentrations of free nitrous acid (0.00, 0.01, 0.02, 0.03 and 0.08 mg of HNO_2 / L). The first series of experiments was performed using biomass acclimatized to FNA from the pilot SBR, while for the second series we used biomass which was not acclimatized to the FNA from the wastewater treatment plant of Psyttaleia. All of the experiments were conducted in duplicates to enhance their accuracy and the credibility of our results. For the first series (SBR biomass) the initial concentration of ammonia was 270 (mgN/L), while for the second series (Psyttaleia WWTP) it was 60 (mgN/L).

The results of the experiments revealed that biomass from the SBR reactor has higher tolerances in free nitrous acid (FNA) concentrations than biomass from the traditional nitrification-denitrification system of Psyttalia.

Specifically, the SBR reactor biomass was inhibited by 50% at concentrations of 0.05, 0.04 and 0.035 (mg HNO_2 / L) at the experiments which performed at pH 7, 7.5 and 8, respectively. Biomass from the WWTP of Psyttalia was inhibited by 50% at concentrations of

0.04, 0.017 and 0.01 (mgHNO₂ / L) at the experiments which performed at pH 7, 7.5 and 8 respectively.

Περιεχόμενα

1.Εισαγωγή.....	14
2. Βιολογική απομάκρυνση αζώτου από στραγγίδια έργων αφυδάτωσης λύος.....	16
2.1Φορτίο αζώτου στα λύματα.....	16
2.2 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου	17
2.2.1Νιτροποίηση-απονιτροποίηση.....	17
2.2.1.1. Νιτροποίηση.....	17
2.2.1.2 Απονιτροποίηση.....	19
2.2.2 Νιτρωδοποίηση-Απονιτρωδοποίηση.....	20
2.2.2.1 Νιτρωδοποίηση.....	20
2.2.2.2 Απονιτρωδοποίηση.....	21
2.2.3. Αναερόβια οξείδωση αμμωνίας` (ANAMMOX).....	22
2.3 Στραγγίδια έργων επεξεργασίας λύος.....	23
2.4 Επεξεργασία στραγγιδίων για την απομάκρυνση αζώτου με τη μέθοδο νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης.....	25
2.4.1Κινητική νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης.....	26
2.4.2Παράμετροι που επηρεάζουν τη νιτρωδοποίηση- νιτροποίηση.....	28
2.4.2.1Επίδραση της θερμοκρασίας.....	28
2.4.2.2 Επίδραση του pH.....	30
2.4.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου.....	33
2.4.2.4 Επίδραση του SRT.....	34
2.4.2.5Επίδραση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας(FA).....	35
2.4.2.6Επίδραση της συγκέντρωσης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος(FNA).....	36
2.5 Λειτουργία συστημάτων SBR.....	37
3.Πειραματικό Πρωτόκολλο.....	39
3.1 Εισαγωγή.....	39
3.2 Εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα.....	40
3.3Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων.....	43
3.3.1Προσδιορισμός των TSS και VSS.....	43
3.3.2Προσδιορισμός του ολικού και διαλυτούCOD.....	45
3.3.3Προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου DO.....	46
3.3.4Προσδιορισμός του θερμοκρασίας καιpH.....	47
3.3.5Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου.....	47
3.3.6Προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου NO ₃ -N.....	49

3.3.7	Προσδιορισμός του νιτρώδους αζώτου NO ₂ -N.....	50
3.4	Πειραματικές μέθοδοι	50
3.4.1	Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτρωδοποίησης	50
4.	Παρουσίαση και ανάλυση αποτελεσμάτων.....	52
4.1	Εισαγωγή.....	52
4.2	Βιομάζα από πιλοτικό σύστημα SBR.....	53
4.2.1	Ρυθμοί και αναχαιτίσεις βακτηρίων AOB για pH=7.....	53
4.2.2	Ρυθμοί και αναχαιτίσεις βακτηρίων AOB για pH=7,5.....	57
4.2.3	Ρυθμοί και αναχαιτίσεις βακτηρίων AOB για pH=8.....	59
4.3	Βιομάζα από ΕΕΛ Ψυττάλειας.....	61
4.3.1	Ρυθμοί και αναχαιτίσεις βακτηρίων νιτροποίησης για pH=7.....	61
4.3.2	Ρυθμοί και αναχαιτίσεις βακτηρίων νιτροποίησης για pH=7,5.....	63
4.3.3	Ρυθμοί και αναχαιτίσεις βακτηρίων νιτροποίησης για pH=8.....	65
4.4	Παρουσίαση συγκεντρωτικών διαγραμμάτων	67
4.4.1	Βιομάζα από SBR.....	67
4.4.2	Βιομάζα από ΕΕΛ ΨΥΤΤΑΛΕΙΑΣ	68
4.5	Σύγκριση ίδιας βιομάζας σε διαφορετικά pH	69
5.	Μαθηματική προσομοίωση υπολογισμού του βαθμού αναχαιτίσης των AOB βακτηριών	70
5.1	Μοντέλο προσομοίωσης.....	70
5.2	Μοντέλο για την βιομάζα του SBR αντιδραστήρα.....	71
5.2.1	Υπολογισμός του συντελεστή K για pH=7, με βάση τοFNA και με βάση τα NO ₂ -N	71
5.2.1.1	Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαιτίσης στο pH=7	73
5.2.2	Υπολογισμός του K για pH=7.5, με βάση τοFNA και με βάση τα NO ₂ -N	75
5.2.2.1	Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαιτίσης στο pH=7.5	77
5.2.3	Υπολογισμός του K για pH=8 με βάση τοFNA και με βάση τα NO ₂ -N.....	79
5.2.3.1	Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαιτίσης στο pH=8	81
5.3	Μοντέλο για την βιομάζα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας	83
5.3.1	Υπολογισμός του K για pH=7, με βάση τοFNA και με βάση τα NO ₂ -N.....	83
5.3.1.1	Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαιτίσης στο pH=7	85
5.3.2	Υπολογισμός του K για pH=7.5, με βάση τοFNA και με βάση τα NO ₂ -N.....	87

5.3.2.1 Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαίτισης στο pH=7.5	89
5.3.3 Υπολογισμός του K για το pH=8, με βάση το FNA και με βάση τα NO ₂ -N	91
5.3.3.1 Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαίτισης στο pH=8	93
6. Συμπεράσματα	96

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1 Κύκλος αζώτου (Y.-H. Ahn, 2006)	17
Εικόνα 2 Εξίσωση νιτροδοποίησης (Y.-H. Ahn, 2006)	20
Εικόνα 3 Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό νιτροδοποίησης (Guo et al., 2010)	29
Εικόνα 4 Επίδραση θερμοκρασίας στον ρυθμό νιτροδοποίησης (Guo et al., 2010)	29
Εικόνα 5 Επίδραση θερμοκρασίας στον ρυθμό νιτροποίησης (Antonίου, 1989)	30
Εικόνα 6 Επίδραση pH στον ρυθμό νιτροδοποίησης (Jianlo et al., 2004)	31
Εικόνα 7 Επίδραση pH στον ρυθμό της νιτροδοποίησης (Jianlo et al., 2004)	32
Εικόνα 8 Επίδραση pH στον ρυθμό νιτροποίησης (Ruiz et al., 2003)	32
Εικόνα 9 Επίδραση οξυγόνου στον ρυθμό νιτροδοποίησης (Ciudad et al., 2004)	33
Εικόνα 10 Επίδραση οξυγόνου στον ρυθμό νιτροποίησης (Ruiz et al., 2003)	34
Εικόνα 11 Εγκατάσταση πιλοτικού αντιδραστήρα SBR στην Ψυττάλεια	41
Εικόνα 12 Βασικά μέρη πιλοτικού συστήματος	41
Εικόνα 13 εξοπλισμός για υπολογισμό TSS, VSS	45
Εικόνα 14 εξοπλισμός για τον υπολογισμό του COD	46
Εικόνα 15 συσκευή προσδιορισμού του DO	46
Εικόνα 16 συσκευή προσδιορισμού του pH, θερμοκρασίας	47
Εικόνα 17 συσκευή απόσταξης και διήθησης	49

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Συγκέντρωση NO ₂ -N σε συνάρτηση με τον χρόνο για διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτροδών σε pH=7 (πρώτη επανάληψη)	54
Διάγραμμα 2 Συγκέντρωση NO ₂ -N σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτροδών σε pH=7 (δεύτερη επανάληψη)	55
Διάγραμμα 3 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR ₂₀ συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=7 για βιομάζα του από τον SBR	56
Διάγραμμα 4 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαίτισης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7, για τη βιομάζα από τον SBR	57
Διάγραμμα 5 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR ₂₀ συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=7.5 για βιομάζα του από τον SBR	58
Διάγραμμα 6 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαίτισης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7.5, για τη βιομάζα από τον SBR	58
Διάγραμμα 7 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR ₂₀ συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=8 για βιομάζα του από τον SBR	60

Διάγραμμα8 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαίτισης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=8, για τη βιομάζα από τον SBR	60
Διάγραμμα9 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR_{20} συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=7 για τη βιομάζα της Ψυττάλειας	62
Διάγραμμα10 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαίτισης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7, για τη βιομάζα από την Ψυττάλεια	62
Διάγραμμα11 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR_{20} συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=7.5 για τη βιομάζα της Ψυττάλειας	64
Διάγραμμα12 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαίτισης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7.5, για τη βιομάζα από την Ψυττάλεια	64
Διάγραμμα13 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR_{20} συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=8 για τη βιομάζα της Ψυττάλειας	66
Διάγραμμα14 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαίτισης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=8, για τη βιομάζα από την Ψυττάλεια	66
Διάγραμμα15 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR_{20} συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7, 7.5, 8, αντιδραστήρας SBR	67
Διάγραμμα16 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροποίησης AUR_{20} συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7, 7.5, 8, βιομάζα Ψυττάλειας	68
Διάγραμμα17 Αναχαίτιση με FNA με γραμμικές και λογαριθμικές γραμμές τάσεις	Error!
Bookmark not defined.	
Διάγραμμα 18 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του $\log(FNA)$, για pH=7 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR	72
Διάγραμμα19 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του $\log(NO_2-N)$, για pH=7 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR	73
Διάγραμμα20 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαίτισης της νιτροδοποίησης σε pH=7, για αντιδραστήρα SBR.....	74
Διάγραμμα21 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση τα NO_2-N) αναχαίτισης της νιτροδοποίησης σε pH=7, για αντιδραστήρα SBR.....	75
Διάγραμμα22 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του $\log(FNA)$, για pH=7.5 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR.....	76
Διάγραμμα23 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του $\log(NO_2-N)$, για pH=7.5 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR	77
Διάγραμμα24 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαίτισης της νιτροδοποίησης σε pH=7.5, για αντιδραστήρα SBR.....	78
Διάγραμμα25 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση τα NO_2-N) αναχαίτισης της νιτροδοποίησης σε pH=7.5, για αντιδραστήρα SBR.....	79
Διάγραμμα26 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του $\log(FNA)$, για pH=8 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR	80
Διάγραμμα27 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του $\log(NO_2-N)$, για pH=8 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR	80
Διάγραμμα28 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαίτισης της νιτροδοποίησης σε pH=8, για αντιδραστήρα SBR.....	82
Διάγραμμα29 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση τα NO_2-N) αναχαίτισης της νιτροδοποίησης σε pH=8, για αντιδραστήρα SBR.....	82

Διάγραμμα30 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτρωδοποίησης συναρτήσει του $\log(\text{FNA})$, για $\text{pH}=7$ σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	84
Διάγραμμα31 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτρωδοποίησης συναρτήσει του $\log(\text{NO}_2\text{-N})$, για $\text{pH}=7$ σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	84
Διάγραμμα32 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαίτισης της νιτροποίησης σε $\text{pH}=7$, για βιομάζα από την Ψυττάλεια	86
Διάγραμμα33 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση τα $\text{NO}_2\text{-N}$) αναχαίτισης της νιτροποίησης σε $\text{pH}=7$, για βιομάζα από την Ψυττάλεια	87
Διάγραμμα34 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτρωδοποίησης συναρτήσει του $\log(\text{FNA})$, για $\text{pH}=7.5$ σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	88
Διάγραμμα35 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτρωδοποίησης συναρτήσει του $\log(\text{NO}_2\text{-N})$, για $\text{pH}=7.5$ σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	89
Διάγραμμα36 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαίτισης της νιτροποίησης σε $\text{pH}=7.5$, για βιομάζα από την Ψυττάλεια	90
Διάγραμμα37 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση τα $\text{NO}_2\text{-N}$) αναχαίτισης της νιτροποίησης σε $\text{pH}=7.5$, για βιομάζα από την Ψυττάλεια	91
Διάγραμμα38 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτρωδοποίησης συναρτήσει του $\log(\text{FNA})$, για $\text{pH}=8$ σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	92
Διάγραμμα39 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτρωδοποίησης συναρτήσει του $\log(\text{NO}_2\text{-N})$, για $\text{pH}=8$ σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	93
Διάγραμμα40 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαίτισης της νιτροποίησης σε $\text{pH}=8$, για βιομάζα από την Ψυττάλεια	94
Διάγραμμα41 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση τα $\text{NO}_2\text{-N}$) αναχαίτισης της νιτροποίησης σε $\text{pH}=8$, για βιομάζα από την Ψυττάλεια	95

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας1 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR_{20} και αναχαίτισή του από νιτρώδη.....	54
Πίνακας2 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR_{20} και αναχαίτισή του από νιτρώδη σε $\text{pH}=7$ (δεύτερη επανάληψη)	55
Πίνακας3 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR_{20} και αναχαίτισή του από νιτρώδη για $\text{pH}=7$ σε βιομάζα από αντιδραστήρα SBR.....	56
Πίνακας 4 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR_{20} και αναχαίτισή του από νιτρώδη για $\text{pH}=7,5$ σε βιομάζα από αντιδραστήρα SBR.....	58
Πίνακας5 ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR_{20} και αναχαίτισή του από νιτρώδη για $\text{pH}=8$ σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR.....	59
Πίνακας6 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR_{20} και αναχαίτισή του από νιτρώδη για $\text{pH}=7$ σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	61
Πίνακας7 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR_{20} και αναχαίτισή του από νιτρώδη για $\text{pH}=7$ σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	63
Πίνακας8 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR_{20} και αναχαίτισή του από νιτρώδη για $\text{pH}=7$ σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	65
Πίνακας9 Ρυθμός νιτρωδοποίησης ίδιας βιομάζας σε $\text{pH}=7$ και $\text{pH}=8$	69
Πίνακας10 Ρυθμός νιτρωδοποίησης ίδιας βιομάζας σε $\text{pH}=7$ και $\text{pH}=8$, με συγκέντρωση $95(\text{mgNO}_2\text{-N/L})$	69

Πίνακας 11 Υπολογισμός αναχαιτίσης της νιτρωδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=7 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR	72
Πίνακας12 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO ₂ -N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης του SBRpH=7.....	73
Πίνακας13 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτρωδοποίησης στη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR για pH=7	74
Πίνακας14 Υπολογισμός αναχαιτίσης της νιτρωδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=7.5 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR	76
Πίνακας15υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO ₂ -N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης του SBRpH=7.5.....	77
Πίνακας16 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτρωδοποίησης στη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR για pH=7.5	78
Πίνακας 17 Υπολογισμός αναχαιτίσης της νιτρωδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=8 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR	79
Πίνακας18 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO ₂ -N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης του SBRpH=8.....	81
Πίνακας19 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτρωδοποίησης στη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR για pH=8	81
Πίνακας 20 Υπολογισμός αναχαιτίσης της νιτρωδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=7 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	83
Πίνακας21 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO ₂ -N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης της ΨυττάλειaspH=7	85
Πίνακας22 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτροποίησης στη βιομάζα της ΨυττάλειaspH=7	85
Πίνακας23 Υπολογισμός αναχαιτίσης της νιτρωδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=7.5 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	88
Πίνακας24 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO ₂ -N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης της ΨυττάλειaspH=7.5	89
Πίνακας25 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτροποίησης στη βιομάζα της ΨυττάλειaspH=7.5	90
Πίνακας26 Υπολογισμός αναχαιτίσης της νιτρωδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=8 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια	92
Πίνακας27 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO ₂ -N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης της ΨυττάλειaspH=8	93
Πίνακας28 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτροποίησης στη βιομάζα της ΨυττάλειaspH=8	94

1.Εισαγωγή

Όλες οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργούν πλέον, περιλαμβάνουν σύστημα για την επεξεργασία της λύσης που παράγεται. Κατά την επεξεργασία της λύσης με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας, τη σταθεροποίηση και την υγειονομοποίησή της πραγματοποιούνται οι διεργασίες της πάχυνσης, της αναερόβιας χώνευσης, της αφυδάτωσης, της ξήρανσης κ.α. Από τις παραπάνω διεργασίες και πιο συγκεκριμένα από την αναερόβια χώνευση και αφυδάτωση δημιουργείται ένα ρεύμα στραγγιδίων με υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου.

Τα παραγόμενα στραγγίδια αφυδάτωσης συνήθως επιλέγεται να επανακυκλοφορηθούν στην είσοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας των λυμάτων δημιουργώντας συχνά προβλήματα υπερφόρτισης λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων αζώτου και του χαμηλού βιοδιασπώμενου οργανικού φορτίου που περιέχουν. Έτσι έχει δημιουργηθεί η ανάγκη να επεξεργάζονται πριν την επανακυκλοφορία τους στην είσοδο της εγκατάστασης.

Μία από τις πιο γνωστές μεθόδους για την επεξεργασία τους είναι η μέθοδος της νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης. Πρόκειται για μία διεργασία κατά την οποία το ποσοστό του αερισμού και της προσθήκης εξωτερικής πηγής οργανικού άνθρακα που απαιτείται είναι μειωμένο κατά πολύ σε σχέση με την συμβατική νιτροποίηση-απονιτροποίηση.

Σύμφωνα με την παραπάνω διεργασία επιλέγεται να αναπτυχθούν μόνο τα AOB βακτήρια της νιτροποίησης για να επιτευχθεί η οξειδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη και να αναχαιτιστούν τα NOB βακτήρια τα οποία οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά. Εν τέλει με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η μείωση του ποσοστού που απαιτείται σε οξυγόνο.

Η διεργασία της νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης για την απομάκρυνση του αζώτου συνήθως εφαρμόζεται σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR). Στην παρούσα εργασία διερευνάται η βιομάζα ένας τέτοιου αντιδραστήρα SBR κατά πόσο μπορεί να απομακρύνει φορτία αζώτου σε συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων ελεύθερου νιτρώδους οξέος. Για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα SBR χρησιμοποιήθηκαν στραγγίδια αφυδάτωσης από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας με στόχο την απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου. Η βιομάζα που αναπτύχθηκε στον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε σε εργαστηριακά πειράματα με σκοπό την εξέταση της ικανότητάς της να επεξεργαστεί υψηλά φορτία αμμωνίας σε διάφορες συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος. Η ίδια εξέταση

έγινε και με βιομάζα από τις δεξαμενές αερισμού της Ψυττάλειας ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα.

Σκοπός της εργασίας ήταν να εξακριβωθεί η αποτελεσματικότητα μιας εγκλιματισμένης σε FNA βιομάζας ως προς την απομάκρυνση του αζώτου έναντι μιας μη εγκλιματισμένης βιομάζας, εξετάζοντας διαφορετικές συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος, το οποίο αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα της νιτρωδοποίησης και της νιτροποίησης.

Στην εργασία περιλαμβάνονται έξι κεφάλαια τα οποία παρουσιάζονται κατά σειρά.

1. Το Κεφάλαιο 1 περιλαμβάνει την παραπάνω εισαγωγή στην οποία γίνεται μια παρουσίαση του σκοπού της εργασίας.
2. Το Κεφάλαιο 2 περιλαμβάνει το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο αναλύονται η παρουσία του αζωτούχου φορτίου στα λύματα και πιο συγκεκριμένα στα στραγγίδια που προκύπτουν από την επεξεργασία της λύσης. Επίσης παρουσιάζονται Οι βιολογικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνσή του, οι τεχνολογίες μέσω των οποίων εφαρμόζονται οι παραπάνω μέθοδοι και οι συγκρίσεις όλων των παραπάνω για την επιλογή του πιο κατάλληλου συστήματος.
3. Το κεφάλαιο 3 περιλαμβάνει την περιγραφή του αντιδραστήρα SBR που χρησιμοποιήθηκε, τα υλικά και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για να πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες εργαστηριακές αναλύσεις και τέλος τις διαδικασίες των πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εποπτεία του συστήματος (ρυθμοί νιτρωδοποίησης- απονιτρωδοποίησης).
4. Το Κεφάλαιο 4 περιλαμβάνει την παρουσίαση και τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα.
5. Το Κεφάλαιο 5 περιλαμβάνει μια προσπάθεια μαθηματικής προσομοίωσης του βαθμού αναχαιτίσης της νιτρωδοποίησης και της νιτροποίησης με την εφαρμογή ενός θεωρητικού μοντέλου και την σύγκριση αυτού με τις πραγματικές τιμές.
6. Το Κεφάλαιο 6 περιλαμβάνει την σύνοψη των τελικών συμπερασμάτων που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των πειραμάτων όσο αναφορά την επίδραση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος στην διαδικασία της νιτρωδοποίησης και της νιτροποίησης.

2. Βιολογική απομάκρυνση αζώτου από στραγγίδια έργων αφυδάτωσης ιλύος

2.1 Φορτίο αζώτου στα λύματα

Στα υγρά απόβλητα περιέχονται διάφορα θρεπτικά στοιχεία τα οποία επηρεάζουν άλλοτε λιγότερο και άλλοτε περισσότερο τις βιοχημικές αντιδράσεις που συντελούνται σε αυτά. Το άζωτο είναι ένα τέτοιο στοιχείο το οποίο έχει καθοριστικό ρόλο σε διάφορες βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα υγρά απόβλητα. Το άζωτο εμφανίζεται στα αστικά λύματα με την μορφή του οργανικού αζώτου και της αμμωνίας, ενώ δεν περιέχονται συνήθως νιτρικά και νιτρώδη .

Το οργανικό άζωτο κατά κύριο λόγο παρουσιάζεται με την μορφή ουρίας και πρωτεϊνών, το οποίο όμως συχνά υδρολύεται και αμμωνιοποιείται, μετατρέπεται σε αμμωνιακό άζωτο. Το αμμωνιακό άζωτο ανάλογα με το pH του διαλύματος εμφανίζεται ως αμμωνιακό ιόν (NH_4^+) ή αμμωνία (NH_3). Πιο συγκεκριμένα, όταν στα λύματα κυριαρχούν όξινες ή ουδέτερες συνθήκες (pH=6 ή pH=7) τότε η αμμωνία εμφανίζεται σχεδόν εξολοκλήρου ως αμμωνιακό ιόν αντίθετα όσο το Ph αυξάνεται και ξεπερνάει το 8 παρατηρείται συσσώρευση ελεύθερης αμμωνίας (Ανδρεαδάκης, 1986). Έχει παρατηρηθεί ότι το άζωτο στα λύματα κατανέμεται σε οργανικό κατά 40% και σε αμμωνιακό κατά 60% λόγω της υδρόλυσης και της αμμωνιοποίησης που υφίσταται. Να σημειωθεί ότι οι οξειδωμένες μορφές του αζώτου νιτρικά και νιτρώδη δεν εντοπίζονται στα ανεπεξέργαστα λύματα αλλά παράγονται κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων σε αερόβιες συνθήκες. Η συγκέντρωση του οργανικού αζώτου που αποτελεί και την αρχική μορφή από την οποία παράγονται όλες οι υπόλοιπες μορφές του, εντοπίζεται στα αστικά λύματα με συγκέντρωση 40-80 (mgN/L) ή (10-14 gr ανά κάτοικο ανά ημέρα)(Ανδρεαδάκης, 1986). Επίσης τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου και συγκεκριμένα αυτά που προέρχονται από βιομηχανίες παρασκευής λιπασμάτων, επεξεργασίας κρεάτων και γάλακτος, διυλιστηρίων και απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων.

Η περιεκτικότητα των λυμάτων σε άζωτο αποτελεί ένα καθοριστικό παράγοντα για την επιλογή της σωστής μεθόδου βιοαποικοδόμησης των αποβλήτων αφού το άζωτο αποτελεί συστατικό του κυτταροπλάσματος. Για τον προσδιορισμό του το αζώτου διακρίνεται σε ολικό άζωτο, ολικό άζωτο κατά kjendal, νιτρικό και νιτρώδες άζωτο και αμμωνιακό άζωτο.

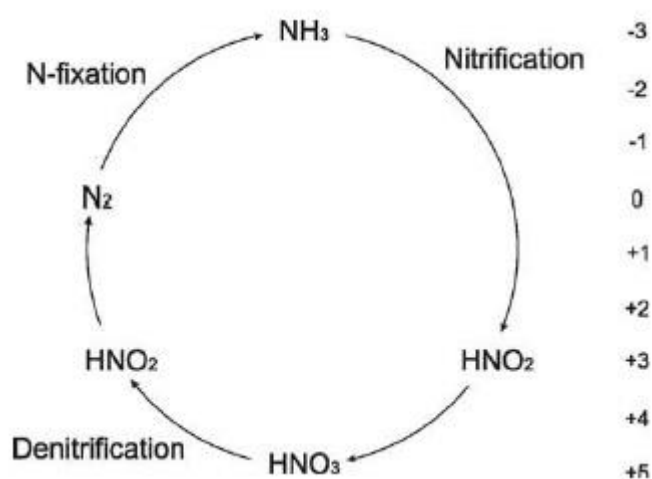
Τέλος να σημειωθεί ότι τα ευρωπαϊκά όρια που έχουν οριστεί για την συγκέντρωση της αμμωνίας στην έξοδο της επεξεργασίας των αποβλήτων είναι πολύ μικρά διότι μπορεί να

προκαλέσει εν δυνάμει ευτροφισμό στον αποδέκτη καθώς και θνησιμότητα των υδρόβιων οργανισμών ως τοξική ουσία (Ανδρεαδάκης, 1986;Pitman, 1999).

2.2 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου

2.2.1Νιτροποίηση-απονιτροποίηση

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος για να απομακρυνθεί το άζωτο από τα λύματα είναι η μέθοδος της νιτροποίησης-απονιτροποίησης. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται από μεγάλες εγκαταστάσεις για να επεξεργαστούν κυρίως αστικά λύματα και όχι για να απομακρυνθούν μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου-αμμωνίας από στραγγίδια που προκύπτουν από την επεξεργασία της ιλύος. Στο σχήμα περιγράφεται ο κύκλος του αζώτου όταν για την απομάκρυνση του χρησιμοποιείται η διεργασία της νιτροποίησης-απονιτροποίησης.



Εικόνα 1 Κύκλος αζώτου(Y.-H. Ahn, 2006)

2.2.1.1. Νιτροποίηση

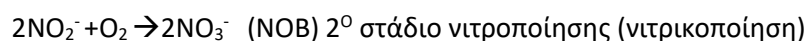
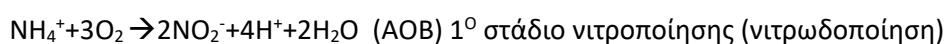
Νιτροποίηση είναι η βιολογική διαδικασία κατά την οποία η αμμωνία (NH_3) ή το αμμωνιακό ιόν (NH_4^+) οξειδώνεται σε νιτρικό άζωτο ($\text{NO}_3\text{-N}$). Η διαδικασία αυτή χωρίζεται σε 2 στάδια με την παραγωγή ενός ενδιάμεσου χημικού προϊόντος του νιτρώδους αζώτου ($\text{NO}_2\text{-N}$). Παρακάτω θα αναλυθούν αυτά τα δύο στάδια της νιτροποίησης με την σειρά που πραγματοποιούνται (Nancharaiah,2016).

Στο πρώτο στάδιο (νιτρώδοποίηση) η αμμωνία κάτω από αερόβιες συνθήκες μετατρέπεται από αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς σε νιτρώδες αζώτο ($\text{NO}_2\text{-N}$). Ουσιαστικά τα AOB (ammonia oxidizing bacteria) χρησιμοποιούν την αμμωνία ως πηγή

ενέργειας και την οξειδώνουν σε νιτρώδη, το οξυγόνο που τους παρέχεται έχει το ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων στην οξειδοαναγωγική σχέση που περιγράφει τη διαδικασία (Ahn,2006). Συνήθως τα βακτήρια που επιτελούν την παραπάνω διαδικασία είναι τα Nitrosomonas, βέβαια υπάρχουν και άλλα είδη τα οποία μπορούν να επιτελέσουν την ίδια διαδικασία (RittmannBE,2001). Να σημειωθεί ότι το οξύ που παράγεται από την παραπάνω αντίδραση καταναλώνει μέρος της αλκαλικότητας των λυμάτων (USEPA,1993).

Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας της νιτροποίησης (νιτρικοποίηση) υπό την παρουσία αερόβιων συνθηκών το νιτρώδες άζωτο ($\text{NO}_2\text{-N}$) που παράγεται κατά το πρώτο στάδιο, οξειδώνεται με τη σειρά του σε νιτρικό άζωτο ($\text{NO}_3\text{-N}$). Και αυτή η διαδικασία υλοποιείται από αυτοτροφικούς οργανισμούς τους NOB (nitrite oxidizing bacteria). Τα πιο συνηθισμένα βακτηρία που πραγματοποιούν την νιτρικοποίηση είναι τα Nitrobacter, βέβαια έχουν παρατηρηθεί και άλλα βακτήρια τα οποία μπορούν να επιτελέσουν την ίδια διαδικασία (RittmannBE,2001).

Όπως είναι κατανοητό από τα προαναφερθέντα, για να πραγματοποιηθεί η πλήρης νιτροποίηση πρέπει να υπάρχουν και οι 2 ομάδες των βακτηρίων AOB και NOB. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν κάθε στάδιο αλλά και την συνολική διεργασία παραθέτονται παρακάτω (Nancharaiiah,2016)



Ακολουθεί η συνολική αντίδραση της οξείδωσης της αμμωνίας



Με βάση την συνολική αντίδραση που περιγράφει την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρικά προκύπτει ότι για την οξείδωση 1 g NH_4^+ απαιτούνται 4,57 g O_2 . Από αυτά τα 3,43 g O_2 χρησιμοποιούνται για την οξείδωση αμμωνίας σε νιτρώδη και τα υπόλοιπα 1,14 g O_2 για την οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά (Nancharaiiah,2016).

Συμπληρώνοντας το παραπάνω σχόλιο που είχε γίνει προηγουμένως 7,07 g αλκαλικότητας καταναλώνονται από την πλήρη οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρικά με αποτέλεσμα να μειώνεται το pH του διαλύματος κατά την διαδικασία.

Κάτι σημαντικό το οποίο πρέπει να αναφερθεί για την νιτροποίηση είναι ότι μπορεί να αναχαιτιστεί η λειτουργία των βακτηρίων που υλοποιούν τα παραπάνω 2 στάδια υπό

διάφορες συνθήκες. Συγκεκριμένα διάφορες χημικές ουσίες όπως η αμμωνία, η ελεύθερη αμμωνία, τα νιτρώδη και το ελεύθερο νιτρώδες οξύ μπορούν να προκαλέσουν αναχαιτίση. Επίσης λειτουργικές παράμετροι του συστήματος όπως το pH, η θερμοκρασία (Ye και Thomas, 2001) και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (Fitzgerald et al., 2015) μπορούν να αποτελέσουν αναχαιτιστικό παράγοντα.

2.2.1.2 Απονιτροποίηση

Η απονιτροποίηση αποτελεί συνέχεια της νιτροποίησης ώστε από την αμμωνία να καταλήξουμε στο αέριο άζωτο. Πρόκειται για τη διαδικασία κατά την οποία το νιτρικό άζωτο υπό ανοξικές συνθήκες μετατρέπεται σε αέριο άζωτο N_2 (gas). Για την μετατροπή αυτή είναι υπεύθυνα ορισμένα ετεροτροφικά βακτήρια τα οποία χρησιμοποιούν τον οργανικό άνθρακα των λυμάτων ως πηγή ενέργειας και ως αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά (Ahn, 2006).

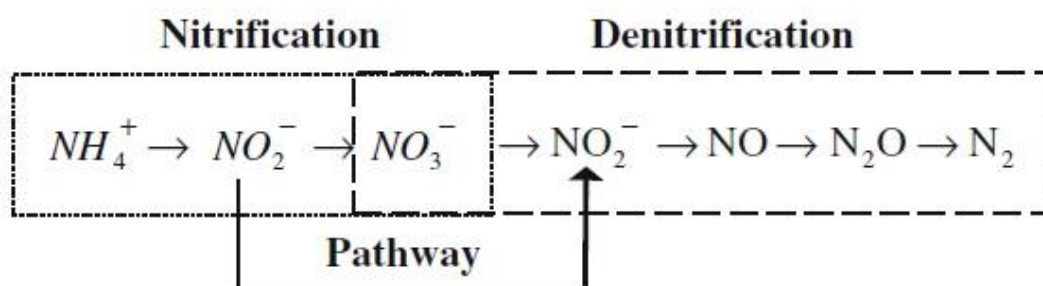
Συνήθως αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται από απονιτροποιητικά βακτήρια είτε Gram αρνητικά (π.χ. *Pseudomonas*, *Thiobacillus*), είτε Gram θετικά (π.χ. *Bacillus*) (Zumft, 1992).

Στην απονιτροποίηση υπάρχουν 2 κατηγορίες ενζύμων τα αφομοιωτικά και τα μη αφομοιωτικά. Τα αφομοιωτικά ένζυμα είναι αυτά που ενδοπαράγουν από τα NO_3 το οργανικό άζωτο που είναι χρήσιμο για την ανάπτυξη του κυτταροπλάσματος τους (βιοσύνθεση). Τα μη αφομοιωτικά φροντίζουν για την παρατηρούμενη απονιτροποίηση κατά την οποία παράγονται τα παρακάτω παράγωγα (NO , N_2O , N_2), προτιμάται η παραγωγή μοριακού αζώτου για την ελάχιστη περιβαλλοντική υποβάθμιση (Ανδρεαδάκης, 1986). Για να συμβεί η παραπάνω διαδικασία θα πρέπει φυσικά να υπάρχει η κατάλληλη πηγή και ποσότητα άνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί ως ενέργεια. Πολλές φορές κρίνεται απαραίτητος ο εμπλουτισμός με εξωτερική πηγή άνθρακα ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητοί ρυθμοί απονιτροποίησης. Πιο συγκεκριμένα για την αναγωγή 1 g νιτρικού αζώτου απαιτούνται 2,86 g βιοδιασπώμενου COD. Όμως υπολογίζοντας και την σύνθεση νέου κυτταροπλάσματος για την διαδικασία της απονιτροποίησης ο απαιτούμενος λόγος COD/νιτρικό άζωτο είναι μεγαλύτερος από 4-5 (Ανδρεαδάκης, 1986).

Να σημειωθεί ότι κατά την απονιτροποίηση ανακτάται μέρος της αλκαλικότητας του διαλύματος που καταναλώθηκε, όμως όχι στον ίδιο βαθμό αλλά περίπου το 50% αυτής που καταναλώθηκε.

2.2.2 Νιτρωδοποίηση-Απονιτρωδοποίηση

Η κλασική μέθοδος της νιτροποίησης-απονιτροποίησης χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα σε πάρα πολλές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ανά τον κόσμο, ώστε να προστατεύονται οι υδάτινοι αποδέκτες. Η μέθοδος αυτή απαιτεί μεγάλες ποσότητες οξυγόνου και εύκολα βιοδιασπώμενου άνθρακα όπως έχει αναφερθεί στην προηγούμενη ενότητα. Το πρόβλημα αυτό γίνεται πιο έντονο όταν πρέπει να επεξεργαστούν στραγγίδια τα οποία έχουν προκύψει από την επεξεργασία της ιλύος, τα οποία έχουν χαμηλό φορτίο εύκολα βιοδιασπώμενου άνθρακα και μεγάλες συγκεντρώσεις αμμωνίας, όπως θα αναλυθεί στην επόμενη ενότητα (Surmacz- Gorskaetal. 1997; Hellingaetal. 1998). Έτσι παρουσιάστηκε η ανάγκη να χρησιμοποιηθούν νέες πιο οικονομικές μέθοδοι για την απομάκρυνση του αζώτου. Μία από αυτές είναι η μέθοδος της νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης. Η αποτελεσματικότητα της βασίζεται στο γεγονός ότι το ενδιάμεσο προϊόν που παράγεται κατά την νιτροποίηση είναι τα νιτρώδη τα οποία αποτελούν ενδιάμεσο στάδιο και της απονιτροποίησης (Ferhan, 1996 ;Fdz-Polancoetal. 1996;Ahn 2006).Στην εικόνα 2 που ακολουθεί γίνεται κατανοητό ποιό βήμα είναι κοινό σε κάθε διαδικασία και εν τέλει παραλείπεται.



Εικόνα 2 Εξίσωση νιτρωδοποίησης (Y.-H. Ahn, 2006)

2.2.2.1 Νιτρωδοποίηση

Η νιτρωδοποίηση περιλαμβάνει μόνο το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης το οποίο υλοποιείται από τα αυτότροφα βακτήρια (AOB) σε αερόβιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα τα βακτήρια (AOB) οξειδώνουν την αμμωνία (NH_3)σε νιτρώδη (NO_2-N), ενώ το επόμενο στάδιο της οξείδωσης των νιτρωδών (NO_2-N) σε νιτρικά (NO_3-N) παραλείπεται.

Όπως γίνεται αντιληπτό για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο πρέπει τα βακτήρια (NOB) να αναχαιτιστούν με κάποιο τρόπο ενώ παράλληλα τα βακτήρια (AOB) πρέπει να μην επηρεαστούν. Παρακάτω ακολουθούν κάποιες στρατηγικές για την επίτευξη της μερικής νιτροποίησης, μέσω της αναχαίτισης των (NOB). Η χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου μπορεί να αναχαιτίσει τους (NOB), αφού η (AOB) είναι πιο ανθεκτικοί σε χαμηλές συγκεντρώσεις

οξυγόνου (Picioareanuetal., 1997), παράλληλα όμως μπορεί να δημιουργηθούν πιο αργοί ρυθμοί οξείδωσης της αμμωνίας σε νιτρώδη (Ciudadetal., 2005). Ακόμα το pH και η θερμοκρασία αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα για τις συγκεντρώσεις του (FNA) και (FA)τα οποία με τη σειρά τους επηρεάζουν τα NOB βακτήρια περισσότερο από τα AOB (Peng and Zhu, 2006). Η θερμοκρασία αποτελεί έναν ακόμη καθοριστικό παράγοντα αφού όπως έχει παρατηρηθεί η αύξηση της θερμοκρασίας διευκολύνει την υπερίσχυση των (AOB) έναντι των (NOB) (Bougardetal., 2006). Η ηλικία της ιλύος μπορεί να αποτελέσει και αυτή έναν παράγοντα έκπλυσης των (NOB) (Yuan and Oleszkiewicz, 2011).

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η μείωση του οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση της αμμωνίας κατά 25% σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο νιτροποίησης (Pollice et al., 2002). Άλλα πλεονεκτήματα είναι η παραγωγή μικρότερων ποσοτήτων βιομάζας και οι ταχύτεροι ρυθμοί ανάπτυξης των μικροοργανισμών (Pollice et al., 2002).

Τέλος να σημειωθεί ότι η συσσώρευση των νιτρωδών σε ένα σύστημα που εφαρμόζεται η μέθοδος της νιτρωδοποίησης μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της βιομάζας, αφού σε μεγάλες συγκεντρώσεις τα νιτρώδη είναι τοξικά για τα βακτήρια AOB. Μάλιστα με αφορμή αυτό εξετάζεται η τοξικότητα του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) στα βακτήρια AOB στην συγκεκριμένη εργασία. Επίσης προβλήματα δημιουργούνται και στα πολυφωσφορικά βακτήρια (PAOs)(Zhou et al., 2011, 2010),λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων FNA, τα οποία είναι υπεύθυνα για την απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα.

2.2.2.2 Απονιτρωδοποίηση

Η ολική απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου απαιτεί μετά την νιτρωδοποίηση (οξείδωση αμμωνίας σε νιτρώδη) την αναγωγή των νιτρωδών σε αέριο άζωτο, η οποία γίνεται μέσω της απονιτρωδοποίησης. Η διεργασία αυτή απαιτεί ανοξικές συνθήκες και την ύπαρξη εύκολα βιοδιασπώμενου οργανικού άνθρακα. Μάλιστα οι απαιτήσεις σε οργανικό άνθρακα είναι κατά 40% μειωμένες σε σχέση με την κλασική απονιτροποίηση (Yongzhen Peng and Guibing Zhu,2006)

Το κυριότερο πλεονέκτημα της απονιτρωδοποίησης έναντι της κλασικής απονιτροποίησης είναι ότι ο οργανικός άνθρακας που χρησιμοποιείται ως δότης ηλεκτρονίων για τη διαδικασία είναι μειωμένος κατά 40%, κάνοντας την μέθοδο αυτή πιο οικονομική.

Με τη διαδικασία της απονιτροδοποίησης ανακτάται ένα μέρος της αλκαλικότητας που έχει καταναλωθεί κατά την νιτροδοποίηση.

2.2.3. Αναερόβια οξείδωση αμμωνίας (ANAMMOX)

Πέραν της συνηθισμένης μεθόδου (νιτροποίησης-απονιτροποίησης) έχουν ανακαλυφθεί-επινοηθεί και άλλες εναλλακτικές βιολογικές διαδικασίες για την απομάκρυνση της αμμωνίας από τα λύματα. Μία από αυτές είναι η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (Anammox) από αυτότροφα βακτήρια τα οποία χρησιμοποιούν τα νιτρώδη ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Τα βακτήρια που επιτελούν την αναερόβια οξείδωση ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των Planctomycetales. Έχουν ταυτοποιηθεί πέντε γένη ικανά να επιτελέσουν την διαδικασία της αναερόβιας οξείδωσης του αζώτου, το *Candidatus Brocadia*, *Candidatus Kuenenia*, *Candidatus Jettenia*, *Candidatus Scalindua* και *Candidatus Anammoxoglobus* (Kuenen, 2008). Τα νιτρώδη μπορούν να προκύψουν είτε από μερική νιτροποίηση (Cao et al., 2015; Ma et al., 2013b; Ma et al., 2011), είτε από μερική απονιτροποίηση (Cao et al., 2013a; Du et al., 2014; Du et al., 2015). Όπως γίνεται αντιληπτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αλληλουχία νιτροδοποίηση- αναερόβια οξείδωση Anammox ή μερική απονιτροποίηση- αναερόβια οξείδωση anammox με την πρώτη να αποτελεί πολύ οικονομική περίπτωση αφού δεν απαιτείται σε κανένα από τα δύο στάδια να προστεθεί αερισμός για τα βακτήρια. Η αντίδραση που περιγράφει την αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (Anammox) είναι σύμφωνα με τους De Pra et al. (2016) η παρακάτω :



Λόγω της βραδείας ταχύτητας ανάπτυξης και της χαμηλής απόδοσης των βακτηρίων anammox, η διαδικασία anammox περιορίζεται σε συγκεκριμένες συνθήκες. Επιλέγεται συνήθως η επεξεργασία θερμών λυμάτων (> 30 °C) με υψηλή περιεκτικότητα σε αμμώνιο (500-1500 mg / L NH₄⁺ -N) σύμφωνα με τους (Jenni et al., 2014, Kuenen, 2008).

Ο μεγάλος χρόνος διπλασιασμού των βακτηρίων Anammox και άρα ο μεγάλος χρόνος παραμονής των βακτηρίων που πρέπει να επιτευχθεί στον αντιδραστήρα δυσκολεύει τη διαδικασία Anammox. Έχει υπολογιστεί ότι ο χρόνος διπλασιασμού σε ευνοϊκή θερμοκρασία (30°C) είναι περίπου 15-30 μέρες (Lotti et al., 2015) ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (12,5°C) ξεπερνάει τις 79 ημέρες (Laurení et al., 2015). Για αυτό ένας τρόπος ανάπτυξης και λειτουργίας τέτοιου συστήματος είναι οι αντιδραστήρες SBR.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί και στη συγκέντρωση των νιτρωδών, η οποία μπορεί να γίνει τοξική σε μεγάλες συγκεντρώσεις για τα βακτήρια *Anaerobaculum*, όπως διαπιστώθηκε από τον (Lotti et al., 2012).

2.3 Στραγγίδια έργων επεξεργασίας ιλύος

Η ιλύς που συσσωρεύεται στους πυθμένες των δεξαμενών πρωτοβάθμιας και τελικής καθίζησης έχει χαρακτηριστικά τα οποία δεν επιτρέπουν την απευθείας διάθεση της σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Πιο συγκεκριμένα χαρακτηρίζεται από μεγάλες ποσότητες εύκολα βιοδιασπώμενου οργανικού υλικού, υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών και μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό 97-98% το οποίο την καθιστά ιδιαίτερα ρευστή και παράλληλα με την διαφυγή του μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών (Ανδρεαδάκης, 1986).

Για τους παραπάνω λόγους απαιτείται μια επεξεργασία της ιλύος πριν την απόρριψη της. Η επεξεργασία αυτή περιλαμβάνει την απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσοστού του νερού σε πρώτη φάση με πάχυνση και σε δεύτερη φάση με αφυδάτωση. Επίσης είναι απαραίτητη και η σταθεροποίηση της ιλύος δηλαδή η διάσπαση του εύκολα βιοδιασπώμενου οργανικού φορτίου, ώστε να μειωθούν οι οσμές και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί.

Κατά την διαδικασία της πάχυνσης στόχος είναι η απομάκρυνση ενός τμήματος του νερού από την ιλύ και η ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών, ώστε η διαδικασία της σταθεροποίησης να είναι πιο οικονομική, ειδικά όταν πρόκειται για αναερόβια χώνευση. Βέβαια όταν η συγκέντρωση των στερεών μετά την καθίζηση στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας ή τελικής (μετά την κύρια επεξεργασία) καθίζησης είναι πάνω από 4-5% δεν είναι απαραίτητη η πάχυνση πριν την σταθεροποίηση. Η πάχυνση μπορεί να επιτευχθεί με βαρύτητα, με τράπεζες πάχυνσης, με φυγοκέντρηση και με επίπλευση. Η βαρυτική είναι η πιο οικονομική και ενδείκνυται για πρωτοβάθμια λάσπη, ενώ οι υπόλοιπες μηχανικές μέθοδοι είναι πιο αποτελεσματικές σε περίπτωση αμιγούς βιολογικής ιλύος (Ανδρεαδάκης, 1986).

Η σταθεροποίηση της ιλύος σκοπό έχει την απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών για την αποφυγή της μικροβιακής μόλυνσης και την μείωση του ποσοστού των οργανικών στερεών που κυμαίνεται από 65-75% σε ιλύς προερχόμενες τόσο από πρωτοβάθμια όσο και από τελική καθίζηση. Η σταθεροποίηση της παχυμένης ιλύος μπορεί να γίνει με χημικές και βιολογικές διαδικασίες. Οι χημικές διαδικασίες περιλαμβάνουν την προσθήκη ασβέστη και αύξησης του pH, κάτι το οποίο δεν

απομακρύνει το οργανικό φορτίο απλώς αδρανοποιεί τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Αντίθετα βιολογικές διαδικασίες, αερόβια και αναερόβια χώνευση, επιτυγχάνουν την απομάκρυνση οργανικού φορτίου και παθογόνων μικροοργανισμών. Η αερόβια χώνευση επιλέγεται για μικρές εγκαταστάσεις (αρκετά δαπανηρή λόγω αερισμού που απαιτείται), ενώ η αναερόβια συναντάται σε πιο μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας (Ανδρεαδάκης,1986).

Το τρίτο στάδιο πριν την διάθεση στους ΧΥΤΑ ή την επαναχρησιμοποίηση είναι η αφυδάτωση της ιλύος για τον διαχωρισμό του νερού από τα στερεά, όσο γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό. Μετά την σταθεροποίηση η ιλύς έχει συγκέντρωση στερεών περίπου 4-5% ενώ μετά την αφυδάτωση το ποσοστό κυμαίνεται από 18-35%. Να σημειωθεί ότι το αποτέλεσμα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της ιλύος και τη μέθοδο αφυδάτωσης. Η αφυδάτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με κλίνες ξήρανσης είτε με μηχανικά μέσα. Πλέον οι κλίνες ξήρανσης δεν χρησιμοποιούνται και έχουν αντικατασταθεί από μηχανικά μέσα, διότι απαιτούν συγκριτικά πολύ μικρότερη έκταση και δεν επηρεάζονται από τις κλιματολογικές συνθήκες.

Όπως είναι κατανοητό η απομάκρυνση της υγρασίας από την ιλύ με τις παραπάνω 2 μεθόδους δημιουργεί ένα ρεύμα στραγγιδίων κατά την πάχυνση και ένα άλλο κατά την αφυδάτωση. Το περιεχόμενο των στραγγιδίων ως προς τα χαρακτηριστικά του μεταβάλλεται ανάλογα με τα την μέθοδο επεξεργασίας (σταθεροποίησης) που έχει χρησιμοποιηθεί πριν την αφύγρυνση αλλά και την προέλευση της λάσπης (πρωτοβάθμια, τελική καθίζηση, κλπ).

Τα στραγγίδια που μας ενδιαφέρουν περισσότερο διότι δημιουργούν το κύριο πρόβλημα με την επανακυκλοφορία τους στην είσοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας είναι αυτά τα οποία έχουν υποστεί αναερόβια χώνευση και μετά αφυδάτωση. Πιο συγκεκριμένα το ρεύμα στραγγιδίων που προκύπτει μετά την αφυδάτωση κατά την επανακυκλοφορία του δημιουργεί το 15-20% της συνολικής φόρτισης του αμμωνιακού αζώτου που εισέρχεται στην εγκατάσταση, παρά το γεγονός ότι η παροχή του είναι μόλις το 3% της εισερχόμενης παροχής λυμάτων στην εγκατάσταση (Gustavsson, 2010).

Κατά την αναερόβια χώνευση το οργανικό φορτίο της ιλύος διασπάται και το αζωτούχο φορτίο που περιέχεται στις πρωτεΐνες διαλυτοποιείται (Zanetti et al., 2012). Αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι τα στραγγίδια να έχουν χαμηλό λόγο COD/N (Gustavsson, 2010).

Το ρεύμα αυτών των στραγγιδίων συνήθως επανακυκλοφορείται στην είσοδο της εγκατάστασης με αποτέλεσμα να δημιουργείται πρόβλημα στην λειτουργία της ΕΕΛ (Gustavsson, 2010). Για το λόγο αυτό προτείνεται η προεπεξεργασία τους πριν την επανακυκλοφορία (Zanetti et al., 2012).

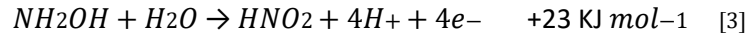
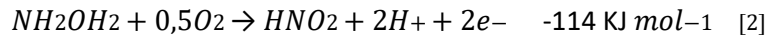
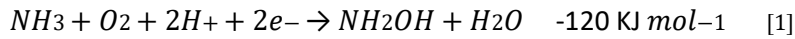
2.4 Επεξεργασία στραγγιδίων για την απομάκρυνση αζώτου με τη μέθοδο νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης

Τα στραγγίδια που προκύπτουν από την αφυδάτωση της ιλύος, η οποία έχει υποστεί αναερόβια χώνευση για να σταθεροποιηθεί, περιέχουν υψηλό αμμωνιακό φορτίο. Έτσι η επεξεργασία τους καθίσταται αρκετά δαπανηρή με την κλασική μέθοδο νιτροποίησης-απονιτροποίησης, αφού απαιτείται η παροχή σημαντικών ποσοτήτων οξυγόνου για την νιτροποίηση και προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα για την απονιτροποίηση.

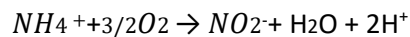
Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η ανάγκη εύρεσης νέων τρόπων επεξεργασίας των παραπάνω στραγγιδίων, πιο οικονομικών σε σχέση με την συμβατική μέθοδο. Μία τέτοια μέθοδος είναι η εφαρμογή της νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης, η οποία απαιτεί έως και 25% λιγότερο οξυγόνο (Pollice et al., 2002) στο στάδιο της νιτρωδοποίησης και 40% λιγότερο οργανικό άνθρακα κατά την απονιτρωδοποίηση (Yongzhen Peng, 2006).

Η νιτρωδοποίηση επιτυγχάνεται με την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των NOB βακτηρίων ώστε να μην οξειδώνονται τα νιτρώδη, που παράγονται από τα AOB βακτήρια σε νιτρικά. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα για να συμβεί αυτό μπορούν να ακολουθηθούν διάφορες στρατηγικές μεμονωμένα ή συνδυαστικά. Η μερική νιτροποίηση μπορεί να επιτευχθεί μέσω του ελέγχου παραμέτρων όπως το pH, η θερμοκρασία, η ηλικία της ιλύος η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, της ελεύθερης αμμωνίας, του ελεύθερου νιτρώδους οξέος κ.α. Προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι αυτοί οι παράμετροι μπορεί να επηρεάσουν και την απόδοση των AOB βακτηρίων τα οποία απλώς είναι πιο ανθεκτικά αλλά όχι άτρωτα απέναντι στην μεταβολή αυτών των παραμέτρων.

Η οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη γίνεται σε 2 στάδια με ενδιάμεσο προϊόν την υδροξυλαμίνη (NH_2OH) (Shigian Ge et al., 2015). Στο πρώτο στάδιο η αμμωνία καταλύεται μέσω των ενζύμων ammonia monoxygenase (AMO) σε υδροξυλαμίνη [1]. Στο δεύτερο στάδιο η υδροξυλαμίνη οξειδώνεται μέσω κατάλυσης από τα ένζυμα hydroxylamine oxidoreductase (HAO) σε νιτρώδη [2]. Ένα από τα άτομα οξυγόνου στο (NO_2) προέρχεται από το νερό και ένα από το οξυγόνο [3] (Shigian Ge et al., 2015). Ακολουθούν οι αντιδράσεις που περιγράφουν την παραπάνω διαδικασία.



Η γενική εξίσωση που περιγράφει την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη είναι η παρακάτω:



Από την εξίσωση που περιγράφει την οξείδωση συνολικά φαίνεται ότι παράγονται 2 mol H⁺ (Gustavsson, 2010). Η πτώση του pH που θα προκληθεί από το H⁺ μπορεί να προκαλέσει μείωση της απόδοσης των AOB, για αυτό πρέπει να αποκατασταθεί αυτή η μείωση. Η αποκατάσταση μπορεί να γίνει με προσθήκη χημικών, με την εναλλαγή σε απονιτρωδοποίηση στην οποία παράγεται αλκαλικότητα ή με συνδυασμό των παραπάνω.

Η νιτρωδοποίηση όπως έχει προαναφερθεί απαιτεί την ύπαρξη ανοξικών συνθηκών και διαθέσιμου οργανικού άνθρακα ώστε να γίνει η μετατροπή των νιτρωδών σε αέριο άζωτο. Η διαδικασία εκτελείται από ετεροτροφικά βακτήρια.

2.4.1 Κινητική νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης

Η κινητική ανάπτυξης των βακτηρίων νιτρωδοποίησης σχετίζεται άμεσα με περιοριστικούς παράγοντες όπως το αμμωνιακό άζωτο, η συγκέντρωση οξυγόνου, η θερμοκρασία, το pH κτλπ. Η κινητική ανάπτυξης των βακτηρίων νιτρωδοποίησης, τα οποία οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο σε νιτρώδη του αζώτου μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σχέση (Ανδρεαδάκης, 1986).

$$\mu_n = (\mu_{nm} * N) / (K_n + N) - K_{dn}, \text{ όπου:}$$

μ_n : ειδικός ρυθμός ανάπτυξης νιτρωδοποιητικών βακτηρίων (d⁻¹)

μ_{nm} : μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων (g νέων κυττάρων / g κυττάρων * d⁻¹)

N : συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου (mg * L⁻¹)

K_n : συντελεστής ημικορεσμού αμμωνιακού αζώτου, συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στο 50% του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης μ_{nm} (mg * L⁻¹)

K_{dn} : συντελεστής ενδογενούς αποσύνθεσης των νιτροδοποιητικών βακτηρίων ($gVSS/gVSS \cdot d^{-1}$)

Η ανάπτυξη των βακτηρίων νιτροδοποίησης εξαρτάται και από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου όπως προαναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, έτσι η εξίσωση ανάπτυξης μετασχηματίζεται ως εξής (Ανδρεαδάκης, 1986).

$$\mu_n = (\mu_{nm} \cdot N) / (K_n + N) \cdot (DO / (K_o + DO)) - K_{dn}, \text{ όπου:}$$

DO : η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου ($mg \cdot L^{-1}$)

K_o : συντελεστής ημικορεσμού για το οξυγόνο ($mg \cdot L^{-1}$)

Η θερμοκρασία είναι άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει την κινητική ανάπτυξης των μικροοργανισμών νιτροδοποίησης. Πιο συγκεκριμένα επηρεάζει το μέγιστο ειδικό ρυθμό ανάπτυξης, όπως φαίνεται από τις παρακάτω σχέσεις (Ανδρεαδάκης, 1986)

$$\mu_{nmT} = \mu_{nm20} \cdot \exp(K_n(T-15)), \text{ όπου:}$$

μ_{nmT} : η μέγιστη ειδική ταχύτητα ανάπτυξης σε θερμοκρασία T ($^{\circ}C$)

μ_{nm20} : η μέγιστη ειδική ταχύτητα ανάπτυξης σε θερμοκρασία $20^{\circ}C$ (τυπική τιμή $0,18 d^{-1}$)

T: θερμοκρασία ($^{\circ}C$)

K_n : σταθερά που κυμαίνεται μεταξύ 0,095 και 0,12 (τυπική τιμή 0,116)

Η κινητική ανάπτυξης των βακτηρίων απονιτροδοποίησης σχετίζεται άμεσα με περιοριστικούς παράγοντες όπως τα νιτρώδη του αζώτου, η συγκέντρωσή του εύκολα βιοδιασπώμενου οργανικού φορτίου, η θερμοκρασία, το pH κλπ. Η κινητική ανάπτυξης των βακτηρίων απονιτροδοποίησης, τα οποία οξειδώνουν τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο του μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σχέση (Ανδρεαδάκης, 1986).

$$\mu_H = (\mu_{Hm} \cdot S_{NO}) / (K_{NO} + S_{NO}) \cdot (S / (K_S + S)) - K_{dn}, \text{ όπου:}$$

μ_H : ειδικός ρυθμός ανάπτυξης απονιτροδοποιητικών βακτηρίων (d^{-1})

μ_{Hm} : μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των απονιτροδοποιητικών βακτηρίων (g νέων κυττάρων / g κυττάρων $\cdot d^{-1}$)

S_{NO} : συγκέντρωση νιτρωδών του αζώτου ($mg \cdot L^{-1}$)

K_{NO} : συντελεστής ημικορεσμού νιτρώδους αζώτου, συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου στο 50% του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης μ_{nm} ($mg \cdot L^{-1}$)

DO: η συγκέντρωση του εύκολα βιοδιασπώμενου οργανικού φορτίου ($mg \cdot L^{-1}$)

K_o : συντελεστής ημικορεσμού για το εύκολα βιοδιασπώμενο οργανικό φορτίο ($mg \cdot L^{-1}$)

K_{dn} : συντελεστής ενδογενούς αποσύνθεσης των απονιτροδοποιητικών βακτηρίων ($gVSS/gVSS \cdot d^{-1}$)

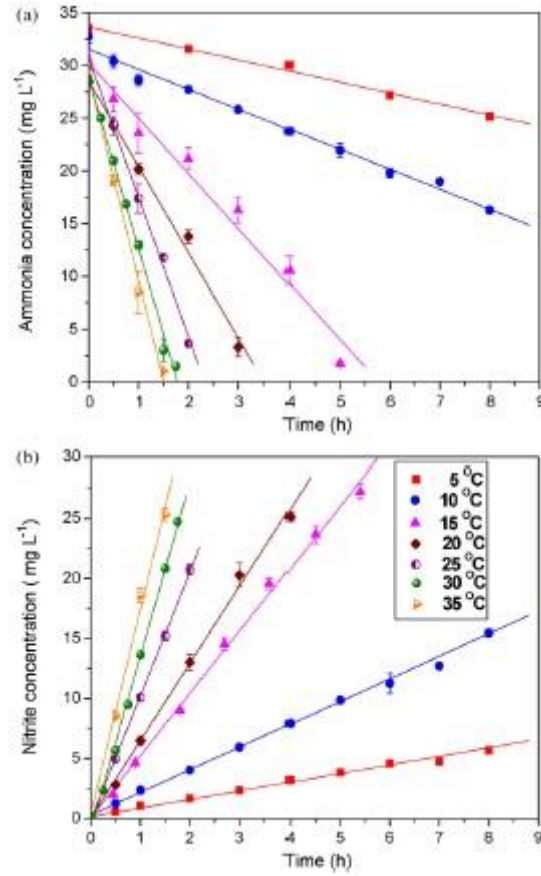
2.4.2 Παράμετροι που επηρεάζουν τη νιτροδοποίηση- νιτροποίηση

2.4.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

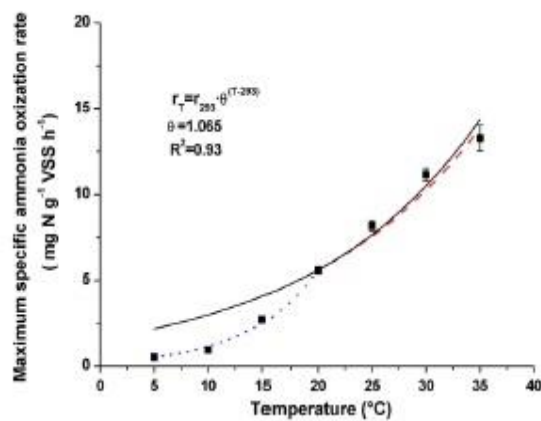
Νιτροδοποίηση

Υπάρχουν πολύ παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό οξείδωσης της αμμωνίας σε νιτρώδη μέσω των AOB βακτηρίων. Ένας από αυτούς είναι και η θερμοκρασία η οποία μπορεί να επηρεάσει με τις μεταβολές της τον ρυθμό οξείδωσης της αμμωνίας. Σύμφωνα με διάφορους ερευνητές έχει προκύψει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί την αύξηση του ρυθμού νιτροδοποίησης, κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και στην παρούσα εργασία και για αυτό όλοι οι ρυθμοί νιτροδοποίησης είναι διορθωμένοι στους 20 °C όπως θα γίνει αντιληπτό στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων. Πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με τον Groenewegetal, (1994) για μεταβολή της θερμοκρασίας από 10°C σε 30°C ο ρυθμός νιτροδοποίησης έγινε 3 φορές μεγαλύτερος. Ακόμα ο Noutsopoulos et al., (2018) παρατήρησαν τον διπλασιασμό του ρυθμού νιτροδοποίησης από τους 15°C στους 30°C. Επίσης οι Kim et al., (2008) παρατήρησαν σε ίδια μεταβολή θερμοκρασίας αύξηση του ρυθμού κατά 5,3 φορές και οι Wang and Yang, (2008) σε μεταβολή από 12°C σε 30°C αύξηση κατά 4,5 φορές. Τέλος οι Guo et al., (2010) στην ίδια θερμοκρασία παρατήρησαν αύξηση του ρυθμού κατά 12 φορές. Να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία μπορεί να αναχαιτίσει πλήρως την διαδικασία σε θερμοκρασίες υπό των 5°C και σε μεγαλύτερες των 45°C (Guo et al., 2010), ενώ σημειώνει ότι οι ρυθμοί στις χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι τους 10 °C είναι πολύ χαμηλοί κάτι το οποίο φαίνεται και από το γράφημα που παρατίθεται. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τον Guo et al., (2010) οι ρυθμοί κατανάλωσης της αμμωνίας είναι πιο ευαίσθητοι στις μεταβολές της θερμοκρασίας στο εύρος 5 με 20°C παρά στο εύρος 20 με 30°C. Τέλος να επισημανθεί ότι η μείωση της θερμοκρασίας στα παραπάνω πειράματα που αναφέρθηκαν δεν είχε καμιά επίπτωση στην διαδικασία της νιτροδοποίησης αφού η συγκέντρωση των νιτρώδων βρισκόταν από 90% και πάνω σε ορισμένες περιπτώσεις και 95%. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η θερμοκρασία επηρεάζει

το ρυθμό νιτρωδοποίησης, όμως η μεταβολή της θερμοκρασίας των λυμάτων είναι ασύμφορη οικονομικά για αυτό δίνεται πιο πολύ βάση στους άλλους παράγοντες για την βελτιστοποίηση του ρυθμού της νιτρωδοποίησης.



Εικόνα 3 Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό νιτρωδοποίησης(Guoetal., 2010)



Εικόνα 4 Επίδραση θερμοκρασίας στον ρυθμό νιτρωδοποίησης (Guoetal., 2010)

Νιτροποίηση

Η θερμοκρασία όπως αναλύθηκε προηγουμένως στην νιτροποίηση έτσι και στην νιτροποίηση αποτελεί σημαντικό περιοριστικό παράγοντα αφού μπορεί να επηρεάσει αρκετά τον ρυθμό της νιτροποίησης με την μεταβολή της. Ομοίως με την νιτροποίηση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της νιτροποίησης σε θερμοκρασίες μικρότερες των 5°C και μεγαλύτερες των 60°C, αφού εκτελείται εν μέρη από τα ίδια βακτήρια. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1°C προκαλεί την αύξηση του ρυθμού νιτροποίησης κατά 10% (Λυμπεράτος, 2001). Ο μεγαλύτερος ρυθμός νιτροποίησης παρατηρείται στους 30°C (Shammas, 1995), ενώ κάτω από τους 15°C παρατηρείται μεγάλη μείωση και συγκεκριμένα στους 12°C υπάρχει 50% αναχαίτηση της νιτροποίησης. Τέλος να σημειωθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον ρυθμό της ανάπτυξης των βακτηρίων νιτροποίησης σύμφωνα με τον Antoniou (1989).

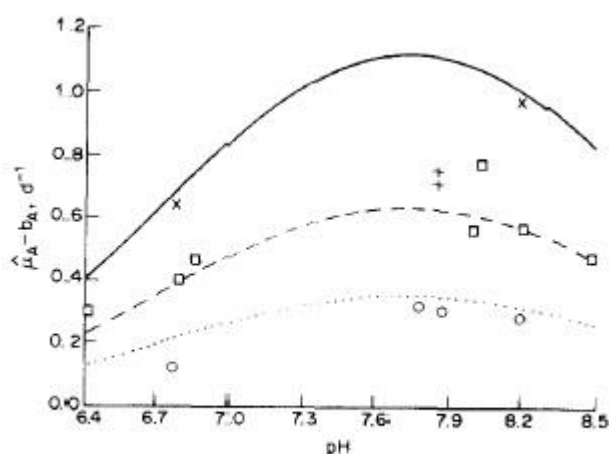


Fig. 3. Effective maximum specific growth rate as a function of pH for $T = 15^{\circ}\text{C}$ (○), 20°C (□) and 25°C (×). The

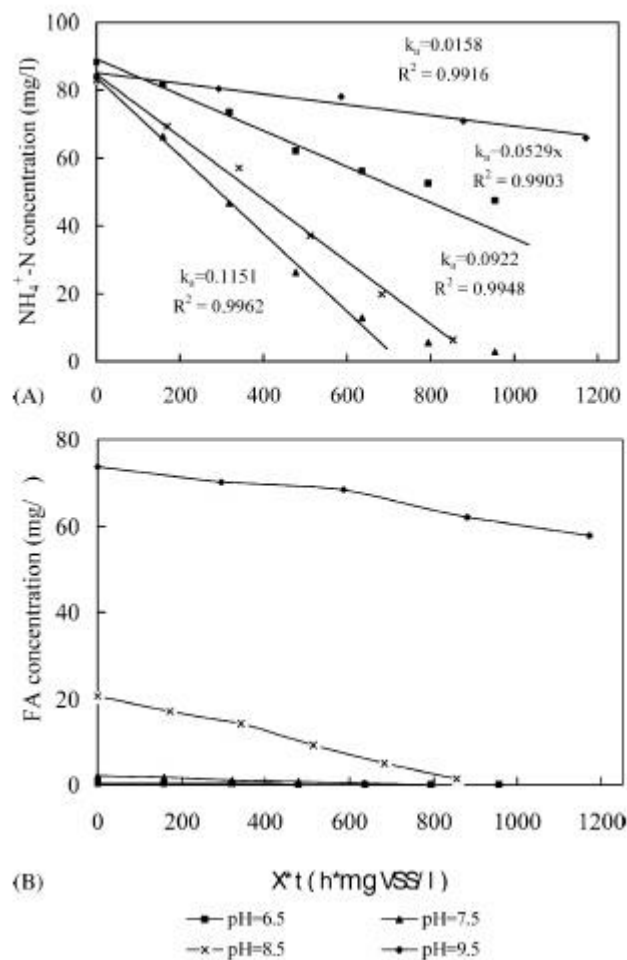
Εικόνα 5 Επίδραση θερμοκρασίας στον ρυθμό νιτροποίησης (Antoniou, 1989)

2.4.2.2 Επίδραση του pH

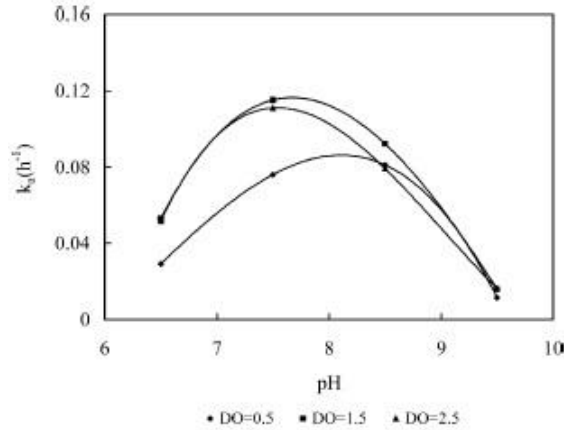
Νιτροποίηση

Το pH των λυμάτων επηρεάζει τη διεργασία της νιτροποίησης με άμεσο και έμμεσο τρόπο, αφού η μεταβολή του pH αλλάζει την αναλογία μεταξύ (FA και $\text{NH}_4\text{-N}$) και (FNA και $\text{NO}_2\text{-N}$) των οποίων οι υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να αποτελέσουν αναχαιτιστικό παράγοντα για τα βακτήρια της νιτροποίησης. Οι Jianlog et al., (2004) παρατήρησαν ότι με σταθερή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου $1,5 \text{ mg/L}^{-1}$ όσο το pH μεταβάλλεται ο ρυθμός νιτροποίησης μεταβάλλεται με τον μέγιστο ρυθμό να επιτυγχάνεται για $\text{pH}=7,5$

και τον δεύτερο μεγαλύτερο για pH=8.5, (Εικόνα 6). Σημειώνεται ότι με την αύξηση από 7.5 σε 8.5 αυξήθηκε αρκετά το FA το οποίο αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα για την νιτροδοποίηση. Επίσης παρατήρησε ότι σε διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου ο μέγιστος ρυθμός οξείδωσης της αμμωνίας ήταν περίπου στο pH=8. Ακόμη στην μελέτη του Zhang et al., (2015) σε αντιδραστήρα SBR προέκυψε ότι το επιθυμητό εύρος pH για τα βακτήρια (AOB) είναι 7.5-8.5. Τέλος σε έρευνα των Grundit και Dalhammar, (2001) παρατηρήθηκε ότι η δραστηριότητα των βακτηρίων νιτροδοποίησης μειώθηκε κατά 20% από την μεταβολή του pH από 8 σε 6.7 και 9.1.



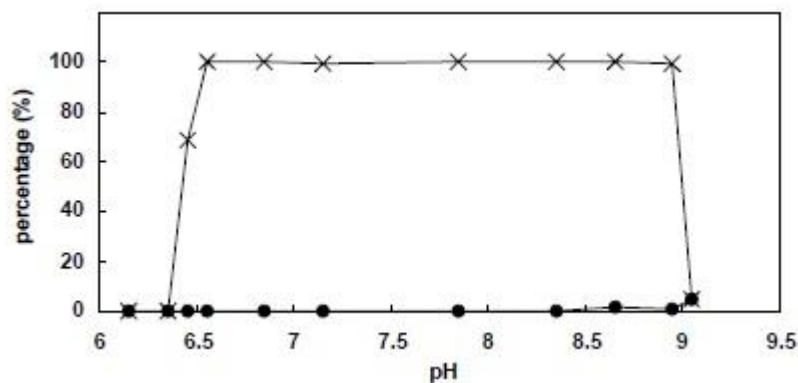
Εικόνα 6 Επίδραση pH στον ρυθμό νιτροδοποίησης (Jianlogetal.,2004)



Εικόνα 7 Επίδραση pH στον ρυθμό της νιτροδοποίησης (Jianlogetal.,2004)

Νιτροποίηση

Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της νιτροποίησης είναι το pH των λυμάτων. Από πειράματα που διεξήχθησαν από τους Ruiz et al., (2003) παρατηρήθηκε ότι όταν η συγκέντρωση οξυγόνου ήταν σταθερά ρυθμισμένη στα $5,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ και μεταβλήθηκε το pH δεν υπήρξε μεταβολή στον ρυθμό νιτροποίησης. Πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με τους Ruiz et al., (2003) είναι εφικτό να έχουμε πλήρη νιτροποίηση μεταξύ των 6,45 και 8,95, ενώ έξω από αυτά τα εύρη αναχαιτίζονται τόσο τα βακτήρια νιτροδοποίησης όσο και τα βακτήρια νιτροποίησης, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8. Επίσης σύμφωνα με τον Ανδρεαδάκης, (2011) για pH μεταξύ 7,2 και 9 πραγματοποιείται ο μέγιστος ρυθμός νιτροποίησης ενώ για τιμές εκτός του εύρους 6 με 10 επέρχεται πλήρης αναστολή. Τέλος και από τους Han et al., (2010) υποστηρίχθηκε ότι ευνοϊκό pH για την νιτροποίηση είναι το pH=8. Στην Εικόνα 8 παρουσιάζεται η επίδραση του pH στην οξείδωση της αμμωνίας, όπου με (x) αναπαρίσταται το ποσοστό κατανάλωσης της αμμωνίας και με (•) το ποσοστό συγκέντρωσης των νιτροδών σύμφωνα με τους Ruiz et al., (2003).

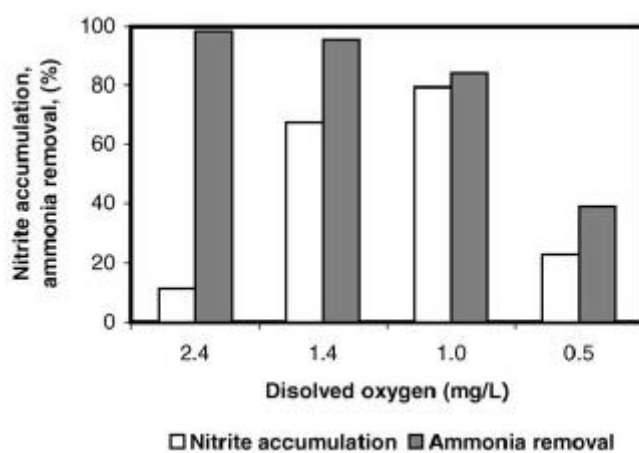


Εικόνα 8 Επίδραση pH στον ρυθμό νιτροποίησης (Ruizetal., 2003)

2.4.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου

Νιτρωδοποίηση

Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στα λύματα αποτελεί έναν παράγοντα-στρατηγική ο οποίος χρησιμοποιείται για να επιτευχθεί η νιτρωδοποίηση (Ruiz et al., 2003). Όταν επιλέγεται η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου για να επιτευχθεί η νιτρωδοποίηση πρέπει η συγκέντρωσή του να βρίσκεται στο εύρος μεταξύ 0,5 και 2 mg*L⁻¹ διότι σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις αναχαιτίζεται πλήρως η διεργασία της νιτρωδοποίησης και σε υψηλότερες ευνοείται η νιτροποίηση. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου επηρεάζει και τον ρυθμό νιτρωδοποίησης. Πιο συγκεκριμένα οι Ciudad et al.,(2004) παρατήρησαν ότι σε αντιδραστήρα ενεργού ιλύος με σταθερές συνθήκες καθώς μειώνεται η συγκέντρωση διαλυτού οξυγόνου αυξάνεται η συγκέντρωση νιτρωδών με μέγιστη συγκέντρωση νιτρωδών για 1 mg*L⁻¹ διαλυμένο οξυγόνο αλλά μειωμένη απομάκρυνση αμμωνίας. Για αυτό ως βέλτιστη επιλέγεται η συγκέντρωση νιτρωδών για 1,4 mg*L⁻¹ διαλυμένου οξυγόνου και 95% απομάκρυνση αμμωνίας (Εικόνα 9). Το παρακάτω Διάγραμμα από τους Ciudad et al., (2004) περιγράφει την επίδραση του οξυγόνου στον ρυθμό οξείδωσης της αμμωνίας και στη συγκέντρωση νιτρωδών.



Εικόνα 9 Επίδραση οξυγόνου στον ρυθμό νιτρωδοποίησης (Ciudadetal., 2004)

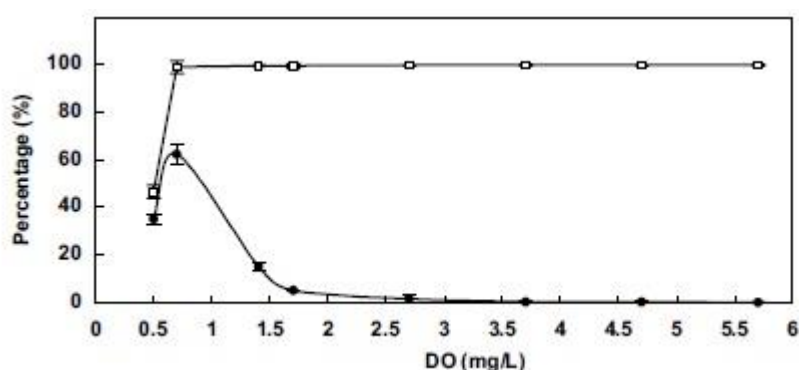
Επίσης στην έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Jianlog et al., (2004) παρατηρήθηκε μέγιστη συγκέντρωση νιτρωδών για 1,5 mg*L⁻¹ συγκέντρωση οξυγόνου σε θερμοκρασία 30°C και pH= 7,5. Οι Ruiz et al., (2003) παρατήρησαν ότι σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις οξυγόνου από 1,4 mg*L⁻¹ συσσωρεύονται νιτρώδη με την μέγιστη συγκέντρωση νιτρωδών να επιτυγχάνεται για 0,7 mg*L⁻¹.

Από τις προηγούμενες αναφορές δεν προκύπτει κάποια συγκεκριμένη τιμή για την οποία επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός νιτρωδοποίησης αλλά ο γενικός κανόνας είναι ότι

καθώς η συγκέντρωση οξυγόνου μειώνεται η ο ρυθμός νιτροδοποίησης αυξάνεται μέχρι ένα σημείο και μετά αρχίζει η αναχαίτιση της νιτροδοποίησης λόγω έλλειψης οξυγόνου.

Νιτροποίηση

Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στα λύματα αποτελεί άλλον ένα παράγοντα που επηρεάζει την αποδοτικότητα των βακτηρίων κατά την νιτροποίηση. Η ρυθμός νιτροποίησης δεν επηρεάζεται προοδευτικά από την μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου αλλά απότομα, προκύπτει ολική αναχαίτιση των νιτροποιητικών βακτηρίων της πλήρους νιτροποίησης. Πιο συγκεκριμένα οι Ruiz et al., (2003) υποστήριξαν ότι το εύρος συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στο οποίο επιτυγχάνεται πλήρης νιτροποίηση είναι μεταξύ $5,7-2,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Σε πιο χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου $1,7-0,7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ αρχίζει να παρατηρείται η συγκέντρωση νιτροδών που σημαίνει ότι πλέον η διαδικασία έχει μετατραπεί σε νιτροδοποίηση. Επίσης και ο Ανδρεαδάκης, (2011) υποστηρίζει ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου πρέπει να είναι τουλάχιστον $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ για να αποφευχθεί η αναστολή αλλά και η μείωση του ρυθμού της νιτροποίησης, λόγω έλλειψης οξυγόνου. Στην Εικόνα 10 απεικονίζεται η συσχέτιση της νιτροποίησης με την αυξομείωση του διαλυμένου οξυγόνου. Με (◻) απεικονίζεται το ποσοστό της αμμωνίας που οξειδώνεται και με (•) απεικονίζεται η συγκέντρωση των νιτροδών (Ruiz et al., 2003).



Εικόνα 10 Επίδραση οξυγόνου στον ρυθμό νιτροποίησης(Ruiz et al., 2003)

2.4.2.4 Επίδραση του SRT

Νιτροδοποίηση

Η ηλικία της ιλύος αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για την νιτροδοποίηση, διότι με την κατάλληλη επιλογή της μπορεί να επιτευχθεί η νιτροδοποίηση και επίσης να αποτελέσει ρυθμιστικό παράγοντα της ταχύτητας της νιτροδοποίησης. Σύμφωνα με τους Pollice et al., (2002) για νιτροδοποίηση η οποία επιτεύχθηκε με περιορισμό του οξυγόνου η ηλικία ιλύος για την οποία επιτεύχθηκε ο μέγιστος ρυθμός νιτροδοποίησης ήταν $\text{SRT}=3 \text{ d}$

και ο ρυθμός $AUR = 22.9 \text{ mgNH}_4\text{-N}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$. Στην ίδια έρευνα δοκιμάστηκε και με περιοριστικό παράγοντα την ηλικία υλός η προσπάθεια νιτροδοποίησης η οποία επιτεύχθηκε για $SRT = 10 \text{ d}$ με $AUR = 25.8 \text{ mgNH}_4\text{-N}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$. Η ίδια άποψη προέκυψε και από την έρευνα των Changyong et al, (2011), στην οποία παρατηρήθηκε ότι όσο η ηλικία της υλός αυξανόταν μειωνόταν η απόδοση της νιτροδοποίησης. Επίσης παρατήρησαν ότι για να επιτευχθεί νιτροδοποίηση ο βέλτιστος χρόνος παραμονής των στερεών είναι οι 10 με 20 ημέρες.

Νιτροποίηση

Για την επίτευξη της νιτροποίησης απαιτείται η ύπαρξη 2 ομάδων βακτηρίων, οι AOB που επιτελούν την νιτροδοποίηση και οι NOB που επιτελούν την νιτρικοποίηση. Δεν έχουν γίνει έρευνες για το ποια είναι η βέλτιστη ηλικία της υλός ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος ρυθμός νιτροποίησης αυτό όμως το οποίο πρέπει να δοθεί βάση είναι ότι σε μικρά $SRT = 10\text{-}15$ ημερών "ξεπλένονται" τα NOB βακτήρια από τη βιομάζα και η διαδικασία μετατρέπεται σε νιτροδοποίηση.

2.4.2.5 Επίδραση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας (FA)

Νιτροδοποίηση

Η συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) στα λύματα είναι ένας παράγοντας που μπορεί να προκαλέσει μείωση του ρυθμού νιτροδοποίησης ακόμα και πλήρη αναχαίτιση σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Η αμμωνία (NH_3) σε ένα διάλυμα μπορεί να εμφανίζεται και με τη μορφή ελεύθερης αμμωνίας (FA), όπως αναφέρεται από τους Jianlog et al., (2004) καθώς όσο το pH αυξάνεται η αμμωνία απαντάται στο διάλυμα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις με τη μορφή ελεύθερης αμμωνίας. Με την έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Jianlog et al., (2004) διαπιστώθηκε ότι για συγκέντρωση $FA = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ και $\text{pH} = 8,5$ προκύπτει 20% αναχαίτιση στον ρυθμό νιτροδοποίησης σε σχέση με τη μηδενική συγκέντρωση FA και $\text{pH} = 7,5$, ενώ για συγκέντρωση $FA = 73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ και $\text{pH} = 9,5$ προκύπτει 80% αναχαίτιση του ρυθμού, ένα μέρος της αναχαίτισης ευθύνεται και στο πολύ υψηλό pH (θερμοκρασία 30°C). Τέλος να σημειωθεί ότι ο Park, (2009) ανέλυσε πως αυτό που προκαλεί την αναχαίτιση της οξείδωσης της αμμωνίας είναι το FA και όχι η συνολική αμμωνία.

Νιτροποίηση

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας στα λύματα επηρεάζει τον ρυθμό της νιτροποίησης σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με την μερική νιτροποίηση επειδή τα NOB βακτήρια εμφανίζουν μικρότερη ανοχή στις συγκεντρώσεις FA. Οι Park et al.

(2009) παρατήρησαν αναχαίτιση 67 % σε συγκέντρωση $FA=2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ και 80% αναχαίτιση σε συγκέντρωση $FA=4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ σε $pH=8$.

2.4.2.6 Επίδραση της συγκέντρωσης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA)

Νιτρωδοποίηση

Η συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) στα λύματα είναι ένας παράγοντας που μπορεί να προκαλέσει μείωση του ρυθμού νιτρωδοποίησης ακόμα και πλήρη αναχαίτιση σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Επίσης η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος αποτελεί μια στρατηγική για την επίτευξη της μερικής νιτροποίησης, αφού για συγκέντρωση μέχρι $0,02\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{HNO}_2\text{-N}$) επιτυγχάνεται αναχαίτιση των NOB βακτηρίων χωρίς να επηρεάζονται τα AOB βακτήρια, σε μεγάλο βαθμό (Yan Zhou, 2011). Τα νιτρώδη (NO_2) σε ένα διάλυμα μπορεί να εμφανίζονται και με τη μορφή ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA), όπως αναφέρεται από τον Park, (2009) ενώ όσο το pH μειώνεται το νιτρώδες άζωτο απαντάται στο διάλυμα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις με τη μορφή ελεύθερου νιτρώδους αζώτου. Από την έρευνα που πραγματοποίησε ο Park, (2009) προέκυψε ότι για συγκέντρωση $0,2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ FNA (HNO_2) προκαλείται 20% αναχαίτιση ενώ για $0,4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ FNA (HNO_2) προκαλείται 40% αναχαίτιση σε θερμοκρασία 27°C και $pH=7$. Στην έρευνα που πραγματοποίησε ο Park (2009) η βιομάζα ήταν προερχόμενη από αντιδραστήρα SBR. Σύμφωνα με τον Hellinga et al., (1999) συγκέντρωση $0,2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (FNA) $\text{HNO}_2\text{-N}$ προκαλεί 50% αναχαίτιση των AOB. Ο Jimenez et al., (2012) υποστήριξε ότι 50% αναχαίτιση των AOB βακτηρίων επιτεύχθηκε σε συγκέντρωση $0,013\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (FNA) $\text{HNO}_2\text{-N}$, ενώ για συγκέντρωση $0,001\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (FNA) $\text{HNO}_2\text{-N}$ επιτεύχθηκε 20% αναχαίτιση σε $pH=8$ και θερμοκρασία 20°C . Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε από τον Jimenez et al. (2012) προερχόταν από πιλοτικό αντιδραστήρα που λειτουργούσε στο Carraxet WWTP για την απομάκρυνση οργανικών υλικών και θρεπτικών ουσιών. Να σημειωθεί ότι ο Park, (2009) ανέλυσε πως αυτό που προκαλεί την αναχαίτιση της οξειδωσης της αμμωνίας είναι το FNA και όχι το νιτρώδες άζωτο. Μία άλλη παρατήρηση που έγινε από τον Yang et al., (2003) είναι ότι πολλές φορές σε μια βιομάζα μπορεί να παρατηρηθεί αναχαίτιση η οποία σταδιακά θα εξαλειφθεί και η βιομάζα θα αρχίσει να επανέρχεται στους αρχικούς ρυθμούς της. Ένας τρόπος που προτείνεται από τον Yan Zhou, (2011) για την μείωση του FNA είναι η αύξηση του pH, αναφέροντας συγκεκριμένα ότι η αύξηση από 7 σε 8 μπορεί να προκαλέσει έως και 90% μείωση της συγκέντρωσης του FNA. Ακόμα η συγκέντρωση του FNA σε συνδιασμό με τον περιορισμό στην ποσότητα του ανόργανου άνθρακα έχει παρατηρηθεί ότι μειώνει τον ρυθμό νιτρωδοποίησης σύμφωνα με τον Tora et al., (2010), ενώ ο Vadivelu et al., (2006) υποστηρίζει το ανάποδο. Οι διαφορές που προκύπτουν μεταξύ των διάφορων μελετητών

όπως υποστηρίζεται από τον Yan Zhou et al., (2011) είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών ειδών μέσα σε ένα γένος τα οποία έχουν διαφορετικές ανοχές στις συγκεντρώσεις του FNA.

Νιτροποίηση

Η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος μπορεί να προκαλέσει την αναχαίτιση της πλήρους νιτροποίησης από πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Αυτό ωφείλεται στο γεγονός ότι η μία από τις 2 ομάδες βακτηρίων που απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία είναι αρκετά ευαίσθητη στην παρουσία συγκεντρώσεων FNA. Ο Park, (2009) αναφέρει ότι τα NOB βακτήρια αρχίζουν να αναχαιτίζονται σε συγκέντρωση $0,01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (FNA) $\text{HNO}_2\text{-N}$ ενώ για $0,023 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (FNA) $\text{HNO}_2\text{-N}$ έχουν αναχαιτιστεί πλήρως. Ακόμα ο Vadivelu et al., (2006b) παρατήρησε ότι 50% αναχαίτιση πραγματοποιήθηκε για $0,0175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (FNA) $\text{HNO}_2\text{-N}$ και 100% αναχαίτιση για $0,023 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (FNA) $\text{HNO}_2\text{-N}$. Τέλος και ο Yan Zhou et al., (2011) παρατήρησε ότι σε συγκέντρωση $0,02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (FNA) $\text{HNO}_2\text{-N}$ προκαλείται πλήρης αναχαίτιση των NOB βακτηρίων.

2.5 Λειτουργία συστημάτων SBR

Οι αντιδραστήρες SBR, συστήματα εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας, χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων με επιτυχία. Επίσης, συχνά χρησιμοποιούνται από μικρούς οικισμούς διότι μπορούν να ανταπεξέλθουν σε διακυμάνσεις παροχών και ρυπαντικών φορτίων (Ανδρεαδάκης, 1986). Τα τελευταία χρόνια δοκιμάζεται και η επεξεργασία στραγγιδίων από έργα ιλύος, τα οποία έχουν υποστεί σταθεροποίηση και υδρόλυση και περιέχουν μεγάλες ποσότητες διαλυμένου αζώτου και φωσφόρου.

Το κύριο χαρακτηριστικό των SBR αντιδραστήρων είναι ότι συνδυάζουν όλες τις διαδικασίες σε κοινή δεξαμενή, χρησιμοποιώντας διαφορετικές φάσεις για την κάθε διαδικασία, (Ανδρεαδάκης, 1986). Στην πρώτη φάση η δεξαμενή λειτουργεί, αφού πληρωθεί ως αντιδραστήρας ενεργού ιλύος χωρίς την εκροή λυμάτων. Σε αυτή τη φάση η βιομάζα με τη βοήθεια ανάδευσης και αερισμού επιτυγχάνει νιτροποίηση ή νιτρωδοποίηση και σε περιόδους διακοπής του αερισμού επιτυγχάνονται ανοξικές συνθήκες για την πραγματοποίηση απονιτροποίησης ή απονιτρωδοποίησης ώστε να απομακρυνθούν τα νιτρικά ή νιτρώδη που έχουν παραχθεί από την διαδικασία της νιτροποίησης ή νιτρωδοποίησης. Στην δεύτερη φάση πάλι χωρίς εκροή λυμάτων διακόπτεται η ανάδευση και ο αερισμός με αποτέλεσμα η βιομάζα να καθιζάνει στον πυθμένα υπό συνθήκες ηρεμίας. Στην τρίτη φάση απομακρύνεται υπό συνθήκες ηρεμίας το επεξεργασμένο

υπερκείμενο υγρό με τη βοήθεια αντλίας, ενώ υπάρχει και η δυνατότητα απομάκρυνσης της περισσεύουσα ιλύς.

Οι αντιδραστήρες SBR επιλέγονται συνήθως για να εφαρμοστεί η μέθοδος νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης για την απομάκρυνση αζώτου. Η επίτευξη της έκπλυσης των NOB βακτηρίων σύμφωνα με τους Gali et al., (2007) επιτυγχάνεται με τις υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας, την τιμή του pH, και των εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας του αντιδραστήρα και όχι με τους χαμηλούς χρόνους παραμονής της ιλύος (Gustavsson et al., 2010). Τέλος η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα για την επίτευξη των επιθυμητών ρυθμών νιτρωδοποίησης. Η ποιότητα και η ποσότητα των διαθέσιμων πηγών άνθρακα αποτελεί τον κύριο παράγοντα για την επίτευξη των επιθυμητών ρυθμών απονιτρωδοποίησης σύμφωνα με τους Frison et al., (2013). Σύμφωνα με τον Gustavsson, (2010) πιθανοί ρυθμοί νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης είναι 1,2-1,4 KgN/m³*d και 1,4-2,2 KgN/m³*d αντίστοιχα.

Το μεγάλο πλεονέκτημα το οποίο διαθέτουν οι αντιδραστήρες SBR είναι η δυνατότητα παρακολούθησης του αντιδραστήρα σε πραγματικό χρόνο και η δυνατότητα εναλλαγής φάσεων λειτουργίας ώστε να επιτευχθούν οι ρυθμοί νιτρωδοποίησης- απονιτρωδοποίησης που επιθυμούνται. Αυτό στο οποίο πρέπει να δωθεί βάση για να μην αναχαιτιστούν μερικώς ή πλήρως τα βακτήρια νιτρωδοποίησης είναι η συσσώρευση των νιτρωδών και το χαμηλό pH. Το pH των λυμάτων του αντιδραστήρα μειώνεται κατά την νιτρωδοποίηση από την κατανάλωση της αλκαλικότητας και αυξάνεται μέσω της απονιτρωδοποίησης στην οποία επανακτάται ένα μέρος αυτής, περίπου το 50 %.

3. Πειραματικό Πρωτόκολλο

3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται η τάση να ερευνοούνται συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης των θρεπτικών από τα στραγγίδια που παράγονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Κατά την επεξεργασία της λύσης στο στάδιο της αναερόβιας ή αερόβιας θερμοφιλικής χώνευσης προκαλείται η διαλυτοποίηση και έκλυση σημαντικού μέρους του οργανικού αζώτου από το εσωτερικό των μικροοργανισμών στα στραγγίδια που παράγονται με τη μορφή αμμωνίας.

Η περιεκτικότητα των στραγγιδίων σε άζωτο και φώσφορο συχνά είναι τόσο μεγάλη που η επανακυκλοφορία τους στην είσοδο των αερόβιων δεξαμενών αυξάνει το φορτίο των θρεπτικών κατά 10-30% δημιουργώντας συχνά προβλήματα υπερφόρτισης της εγκατάστασης. Το φορτίο αυτό μπορεί να διαταράξει την εύρυθμη λειτουργία του συστήματος και να κάνει την εγκατάσταση να λειτουργεί στα όρια σχεδιασμού της.

Η μόνη λύση για το παραπάνω πρόβλημα είναι η επεξεργασία των στραγγιδίων πριν την επανακυκλοφορία τους με διάφορες μεθόδους βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου.

Τα συστήματα αυτά βασίζονται στην απλότητα και το χαμηλό ενεργειακό κόστος κατά την λειτουργία τους. Όσον αναφορά τους τρόπους απομάκρυνσης του αζώτου προτιμούνται οι εναλλακτικές μέθοδοι και όχι η συμβατική μέθοδος νιτροποίησης-απονιτροποίησης. Μεγάλο ενδιαφέρον φαίνεται να παρουσιάζει η μέθοδος της νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης.

Για την απομάκρυνση του αζώτου από τα στραγγίδια μέσω της νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης τα οφέλη είναι ότι χρησιμοποιείται λιγότερο οξυγόνο κατά το στάδιο του αερισμού διότι το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$) οξειδώνεται σε νιτρώδες άζωτο ($\text{NO}_2\text{-N}$) και η διεργασία σταματάει εκεί, χωρίς τα νιτρώδη να οξειδώνονται σε νιτρικά. Επίσης απαιτείται μικρότερη ποσότητα προσθήκης εξωτερικής πηγής άνθρακα στο στάδιο της απονιτρωδοποίησης σε σύγκριση με τη συμβατική απονιτροποίηση. Οι δύο παραπάνω λόγοι την καθιστούν πιο οικονομική και ελκυστική από τη συμβατική νιτροποίηση-απονιτροποίηση.

Η εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις FNA βιομάζα προήλθε από πιλοτικό αντιδραστήρα SBR ο οποίος βρίσκεται στην ΕΕΛ Ψυττάλειας και είχε ως στόχο την επεξεργασία στραγγιδίων που προέρχονται από την αφυδάτωση ιλύος. Στον SBR εφαρμοζόταν η διεργασία της νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης και ως εκ τούτου η βιομάζα του ήταν εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος. Ως γνωστών η συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος επηρεάζει την αποδοτικότητα της νιτρωδοποίησης μέχρι και στο βαθμό πλήρης αναχαίτισης για αυτό έγιναν πειράματα με διάφορες συγκεντρώσεις ώστε να ελεγχθεί η αναχαίτιση που προκαλεί στην βιομάζα του συστήματος.

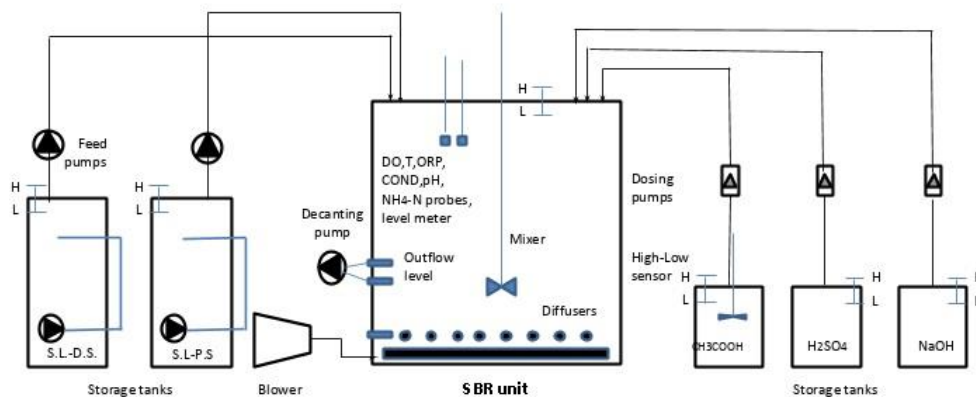
Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται λεπτομερώς ο αντιδραστήρας SBR που χρησιμοποιήθηκε και οι διάφοροι κύκλοι λειτουργίας που επιλέχθηκαν. Επίσης γίνεται αναφορά στα υλικά και τις μεθόδους ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση των batch πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Τέλος αναλύεται ο τύπος και η διαδικασία των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και ο σκοπός του καθενός.

3.2 Εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα

Το πιλοτικό σύστημα SBR από το οποίο προήλθε η εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις FNA βιομάζα λειτουργεί στην ΕΕΛ Ψυττάλειας και έχει ως στόχο την απομάκρυνση θρεπτικών ουσιών από τα στραγγίδια αφυδάτωσης μέσω της διεργασίας της νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης. Ο αντιδραστήρας SBR επεξεργάζεται τα στραγγίδια που προέρχονται από την αφυδάτωση της ιλύος για να απομακρύνει βιολογικά το άζωτο και τον φώσφορο και στη συνέχεια να επανακυκλοφορήσει τα επεξεργασμένα στραγγίδια στην είσοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας της Ψυττάλειας.



Εικόνα 11 Εγκατάσταση πιλοτικού αντιδραστήρα SBR στην Ψυτάλεια



Εικόνα 12 Βασικά μέρη πιλοτικού συστήματος

Ο SBR είναι μια ορθογώνια δεξαμενή με μέγιστο ενεργό όγκο 9 m^3 . Για την κάλυψη των απαιτήσεων οξυγόνου του συστήματος έχει εγκατασταθεί σύστημα αερισμού με διαχυτήρες φυσαλίδων στον πυθμένα. Ο SBR είναι επίσης εξοπλισμένος με μια συσκευή ανάμειξης χαμηλής ταχύτητας για να παρέχει την απαιτούμενη ανάμιξη της βιομάζας. Η τροφοδοσία του SBR με τα στραγγιδια αφυδάτωσης, που επεξεργάζεται και με τα στραγγιδια πάχυνσης, που χρησιμοποιούνται ως πηγή άνθρακα γίνεται από δύο διαφορετικές δεξαμενές αποθήκευσης 8 m^3 η κάθε μία. Υπάρχουν δύο αντλίες οι οποίες τροφοδοτούν τις δεξαμενές αποθήκευσης στραγγιδίων με ποσότητα στραγγιδίων επαρκή για 2 μέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα τουλάχιστον. Κάθε μία από αυτές τις δεξαμενές

αποθήκευσης είναι εφοδιασμένη με συσκευή ανάδευσης, η οποία φροντίζει για τη συνεχή ανάμειξη του περιεχομένου της δεξαμενής. Η οργανική ύλη η οποία απαιτείται για την απονιτροποίηση δίνεται ως οξικό νάτριο αλλά και από τα στραγγίδια της πάχυνσης τα οποία περιέχουν εύκολα βιοδιασπώμενο COD. Τα στραγγίδια αυτά συμβάλλουν με το να παρέχουν εύκολα βιοδιασπώμενη πηγή άνθρακα και να μην χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες οξικού οξέος για να απομακρυνθούν τα θρεπτικά συστατικά από τα στραγγίδια αφυδάτωσης κατά το στάδιο της απονιτροποίησης.

Η πιλοτική μονάδα περιλαμβάνει επίσης 3 δεξαμενές αποθήκευσης για χημικές ουσίες. Οι δύο από αυτές (όγκου 1 m³ η καθεμία) μαζί με τις δοσομετρικές αντλίες ανήκουν στο σύστημα ελέγχου του pH το οποίο έχει εγκατασταθεί για να παρέχει οξύ (υπό τη μορφή θεικού οξέος) ή βάση (με τη μορφή υδροξειδίου του νατρίου) για τη διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα. Η τρίτη δεξαμενή αποθήκευσης(όγκου 1 m³) είναι για το διάλυμα οξικού οξέος (με τη μορφή οξικού νατρίου) που προστίθεται στον αντιδραστήρα για να καλύψει τις απαιτήσεις βιοδιασπώμενου οργανικού άνθρακα. Εκτός από τη δεξαμενή αποθήκευσης του οξικού οξέος, το εξωτερικό σύστημα οργανικού άνθρακα αποτελείται από μια ρυθμιζόμενη δοσομετρική αντλία που μεταφέρει το διάλυμα οξικού νατρίου στον SBR. Όλες οι δεξαμενές αποθήκευσης είναι εξοπλισμένες με κατάλληλους διακόπτες στάθμης για ασφάλεια.

Ο SBR είναι εξοπλισμένος με όργανα (probes) για τον προσδιορισμό του pH, ORP, DO, της θερμοκρασίας, της αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης NH₄-N, NO₂-N / NO_x-N σε πραγματικό χρόνο. Όλα τα παραπάνω όργανα καταλήγουν σε έναν κοινό πίνακα, ο οποίος συνδέεται με το PLC της μονάδας.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR (από διάφορες λειτουργικές περιόδους) για την εξέταση της επίδρασης του FNA σε μια εγκλιματισμένη βιομάζα.

Το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ) λειτουργεί από το 1994 και σήμερα είναι σε πλήρη λειτουργία. Η επεξεργασία λυμάτων στο ΚΕΛΨ περιλαμβάνει προεπεξεργασία, πρωτοβάθμια επεξεργασία και προχωρημένη δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία με απομάκρυνση αζώτου με την κλασική μέθοδο νιτροποίησης-απονιτροποίησης, επεξεργασία ιλύος και συμπαραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας.

Πρόκειται για μια από τις μεγαλύτερες ΕΕΛ στην Ευρώπη, με δυναμικότητα κάλυψης πληθυσμού 5.600.000 κατοίκων. Η μέση παροχή των εισερχόμενων λυμάτων είναι της τάξεως των 730.000 m³/d.

Η πορεία πεξεργασίας των λυμάτων αρχίζει στις εγκαταστάσεις του Ακροκεράμου, με απομάκρυνση των βαρέων στερεών, εσχάρωση, εξάμμωση και απόσμηση. Τα προεπεξεργασμένα λύματα μεταφέρονται με υποθαλάσσιους αγωγούς στην Ψυττάλεια. Στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης συλλέγεται η πρωτοβάθμια ιλύς. Με την προχωρημένη δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία με το σύστημα της ενεργού ιλύος επιτυγχάνεται απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και σημαντική ελάττωση του αζώτου με την κλασική μέθοδο νιτροποίησης-απονιτροποίησης. Η επεξεργασμένη εκροή της ΕΕΛ επιτυγχάνει μείωση του οργανικού φορτίου των λυμάτων κατά 93% περίπου και του αζώτου κατά 80%.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε και βιομάζα από τους βιοαντιδραστήρες ενεργού ιλύος της ΕΕΛ Ψυττάλειας. Η δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε 6 διαφορετικές ημερομηνίες ενώ τα πειράματα πραγματοποιούνταν άμεσα.

3.3 Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων

3.3.1 Προσδιορισμός των TSS και VSS

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS και των πτητικών αιωρούμενων στερεών VSS χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός, φούρνος καύσης στερεών (103-105 °C), φούρνος καύσης στερεών (550 °C), συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού, ξηραντήρας με κατάλληλο αφυγραντικό μέσο, φίλτρα διήθησης whatman GF/C διαμέτρου 47mm, pore diameter 1,2 μm, πλαστικοί ουροσυλέκτες, πιπέτα και ανοξείδωτες μεταλλικές λαβίδες.

Ο προσδιορισμός των TSS και VSS θα γίνει σύμφωνα με τη μέθοδο 2540D του standard methods for the examination of water and waste water, 22nd edition, 2012.

Η διαδικασία της ανάλυσης περιλαμβάνει την τοποθέτηση ενός καινούργιου φίλτρου με χρήση λαβίδας σε ένα αλουμινόχαρτο και τη μεταφορά του στον φούρνο (103-105 °C) που θα παραμείνει για 60 λεπτά. Κατόπιν μεταφέρεται στον ξηραντήρα για 10 λεπτά μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα ζυγίζεται στον ηλεκτρονικό ζυγό και

σημειώνεται η τιμή ως ζύγιση_{αρχική}. Στην συνέχεια το φίλτρο τοποθετείται με τη λαβίδα στην συσκευή διήθησης, η οποία συνδέεται με την αντλία κενού. Με την πιπέτα αντλείται ποσότητα μέχρι 5 ml από τον πλαστικό ογκομετρικό που φυλάσσεται το δείγμα αφού πρώτα ανακινήθει για να ομογενοποιηθεί και διηθείται. Μετά από κάθε διήθηση η συσκευή ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Το φίλτρο αφαιρείται με την βοήθεια της λαβίδας και τοποθετείται στο αλουμινόχαρτο και μετά στο φούρνο των (103-105 °C) για 60 λεπτά. Για 10 λεπτά μεταφέρεται στον ξηραντήρα μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και μετά ζυγίζεται. Η τιμή σημειώνεται ως ζύγιση₁₀₃. Εν συνεχεία τυλίγεται μέσα σε αλουμινόχαρτο και τοποθετείται στον φούρνο των (550 °C) για χρονικό διάστημα 15 λεπτών. Μετά το πέρας του χρόνου βγαίνει από τον φούρνο με τη βοήθεια της λαβίδας και τοποθετείται στον ξηραντήρα για να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Το φίλτρο βγαίνει από το αλουμινόχαρτο και ζυγίζεται με την μέτρηση να καταγράφεται ως ζύγιση₅₅₀. Όλες οι ζυγίσεις έχουν μονάδες γραμμαρίων και η μέτρηση της πιπέτας είναι σε ml. Γενικά αποφεύγεται να ανοιχθούν οι φούρνοι κατά τους χρόνους στους οποίους τα φίλτρα βρίσκονται εντός αυτών και ελέγχεται η θερμοκρασία τους να είναι σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας αυτή που επιθυμούμε. Παρακάτω ακολουθούν οι σχέσεις υπολογισμού της συγκέντρωσης των TSS και VSS.

$$TSS(\text{mg/L}) = (\text{ζύγιση}_{105} - \text{ζύγιση}_{\text{αρχική}}) * 10^6 / V_{\text{δείματος}}$$

$$VSS(\text{mg/L}) = (\text{ζύγιση}_{105} - \text{ζύγιση}_{550}) * 10^6 / V_{\text{δείματος}}$$

ζύγιση₅₅₀, ζύγιση₁₀₅, ζύγιση_{αρχική}, (σε gr) και V_{δείματος} (σε ml)

Παρακάτω ακολουθεί ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των TSS, VSS από αριστερά προς τα δεξιά εικονίζονται ηλεκτρονικός ζυγός, φούρνος 105°C, ξηραντήρας και φούρνος 550°C.



Εικόνα 13 Εξοπλισμός για υπολογισμό TSS, VSS

3.3.2 Προσδιορισμός του ολικού και διαλυτού COD

Το COD είναι το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων ενός δείγματος και ο υπολογισμός του βασίζεται στην μέθοδο Closed Reflux Colorimetric Method του standard methods for the examination of water and waste water, 22nd edition, 2012.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του COD στα στραγγίδια πάχυνσης, αφυδάτωσης και στα πειράματα απονιτρωδοποίησης ήταν τα αντιδραστήρια της εταιρείας HACK με εύρος τιμών 15-150 (mg/L) και 150-1000 (mg/L), συσκευή χώνευσης φιαλιδίων της εταιρείας HACK, φορητό φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACK, γυάλινους ογκομετρικούς κυλίνδρους και φιάλες, πιπέτα, συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μεμβράνες διήθησης 0,45mm, συσκευή φυγοκέντρησης.

Μπορεί να μετρηθεί το COD ολικό και διαλυτό σε ένα δείγμα με τη μόνη διαφορά στη διαδικασία ότι το διαλυτό πρέπει πρώτα να διηθηθεί διαμέσου μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm. 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 με την παρουσία καταλύτη Ag₂SO₄, καθώς και χώνευση σε θερμοκρασία 150 βαθμούς Celsius για 2 ώρες.

Η διαδικασία περιλαμβάνει την τοποθέτηση 2 ml από το δείγμα στα φιαλίδια με τα έτοιμα αντιδραστήρια και στην συνέχεια την πολύ καλή ανακίνηση τους πριν την τοποθέτηση στον χωνευτή για 2 ώρες στους 150 °C. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου τα φιαλίδια τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο. Λόγο του barcode που διαθέτουν τα φιαλίδια αναγνωρίζονται από την συσκευή και αποδίδεται η συγκέντρωση του

κάθε δείγματος σε (mg/L). Αν έχει γίνει κάποια αραιώση προηγουμένως η συγκέντρωση αυτή πολλαπλασιάζεται με την αραιώση. Παρακάτω ακολουθεί ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του COD από αριστερά προς τα δεξιά εικονίζονται συσκευή χώνευσης COD, φασματοφωτόμετρο.



Εικόνα 14 εξοπλισμός για τον υπολογισμό του COD

3.3.3 Προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου DO

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου που έπρεπε να γίνει στην διάρκεια των χαρακτηρισμών και στην διάρκεια των batch πειραμάτων νιτροδοποίησης πραγματοποιήθηκε με την χρήση του φορητού οξυγονόμετρου Multi 3410 της εταιρείας WTW, το οποίο έδινε και την τιμή της θερμοκρασίας. Για να προκύψει σωστή μέτρηση πρέπει το διάλυμα να βρίσκεται σε συνεχή ανάμιξη. Παρακάτω ακολουθεί φωτογραφία με την Συσκευή προσδιορισμού του DO και της θερμοκρασίας.



Εικόνα 15 συσκευή προσδιορισμού του DO

3.3.4 Προσδιορισμός του θερμοκρασίας και pH

Η τιμή του pH για τα πειράματα νιτρωδοποίησης και απονιτρωδοποίησης έπρεπε να διατηρείται σταθερή για αυτό απαιτούνταν συνεχείς μετρήσεις και διόρθωση του με προσθήκη βάσης ή οξέος. Η μέτρηση του pH έγινε με την χρήση του φορητού pHμετρου τύπου 315i της εταιρείας WTW. Το συγκεκριμένο όργανο προσδιόριζε και την τιμή της θερμοκρασίας και χρησιμοποιούνταν ως επαλήθευση της τιμής που υπολόγιζε το οξυγονόμετρο. Για να προκύψει σωστή μέτρηση πρέπει το διάλυμα να βρίσκεται σε συνεχή ανάμιξη. Στην φωτογραφία που ακολουθεί εικονίζεται η συσκευή προσδιορισμού του pH και της θερμοκρασίας.



Εικόνα 16 συσκευή προσδιορισμού του pH, θερμοκρασίας

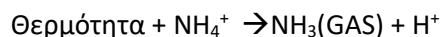
3.3.5 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου

Το άζωτο εμφανίζεται στα ανεπεξέργαστα λύματα με την μορφή αμμωνίας και οργανικού αζώτου. Στην προκειμένη περίπτωση μας ενδιέφερε η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου και χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Nessler για τον προσδιορισμό του.

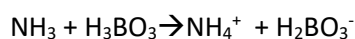
Ο εξοπλισμός που απαιτούνταν για την μέθοδο ήταν φασματοφωτόμετρο HACK DR/2800, συσκευή απόσταξης BUCHI, γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης, stand κυλινδρικών φιαλών απόσταξης, γυάλινες κωνικές φιάλες των 250ml, πιπέτα, γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι και γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 50ml, συσκευή διήθησης με αντλία κενού και μεμβράνες whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm. Από διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν NaOH κανονικότητας 6N, βορικό οξύ 20grH₃BO₃ διαλυμένο σε 1lt απιονισμένο νερό και αντιδραστήριο nessler.

Το διάλυμα αρχικά διηθείται με την χρήση των μεμβρανών whatman που προαναφέρθηκαν. Στη συνέχεια προστίθεται με πιπέτα ποσότητα από 5 έως 50 ml διηθημένου δείγματος σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης και σε κωνική φιάλη προστίθεται 10

ml βορικού οξέος από το διάλυμα που προαναφέρθηκε. Αρχίζοντας την απόσταξη με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα συντελείται η παρακάτω αντίδραση.



Λόγο της οποίας το διάλυμα αρχίζει να γίνεται όξινο και πιθανόν η αντίδραση να σταματήσει. Για το λόγο αυτό προστίθεται 2 σταγόνες καυστικό νάτριο NaOH κανονικότητας 6N για την διατήρηση του pH σε τιμές 9,5 στην κυλινδρική φιάλη απόσταξης πριν αρχίσει η διαδικασία. Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος που έχει τοποθετηθεί στην κωνική φιάλη όπως προαναφέρθηκε στην έξοδο της απόσταξης. Η αμμωνία αντιδρά με το βορικό οξύ και παράγεται αμμώνιο όπως φαίνεται στην κάτωθι αντίδραση.



Αφού συλλεχθεί ποσότητα 150 ml επιβεβαιώνεται ότι έχει συλλεχθεί η ποσότητα όλης της αμμωνίας με ένα τεστ κατά το οποίο 1 σταγόνα Nessler προστίθεται σε 3 σταγόνες αποσταγμένου δείγματος που παραλαμβάνονται από το σωληνάκι εξόδου της συσκευής. Αν οι 3 σταγόνες συλλεγμένου δείγματος δεν έχουν πάρει καθόλου κίτρινο χρώμα μετά την προσθήκη του Nessler επιβεβαιώνουμε ότι έχει συλλεχθεί όλη η αμμωνία, σε διαφορετική περίπτωση συνεχίζεται την απόσταξη. Μετά το τέλος της απόσταξης σημειώνουμε τον όγκο του αποσταγμένου δείγματος $V_{\text{αποστάγματος}}$. Από την κωνική φιάλη που έχει συλλεχθεί το απόσταγμα μεταφέρουμε 50 ml (ή μικρότερη ποσότητα και αραιώνεται με απιονισμένο νερό στα 50ml σε σφαιρική ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Έπειτα προστίθενται 2 ml Nessler reagent και αναδεύεται καλά. Μετά το πέρασ 10 λεπτών μετράται η απορρόφηση που προκαλεί το δείγμα σε μήκος κύματος $\lambda=425$ αφού πρώτα έχει μηδενιστεί η δέσμη με απιονισμένο νερό. Για τον προσδιορισμό της τιμής του αμμωνιακού αζώτου έχει κατασκευαστεί η καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτόμετρου που ακολουθεί.

$$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{αρχική}}(\text{mg/L}) = \alpha * \text{abs}_{\text{δείγματος}} + \beta$$

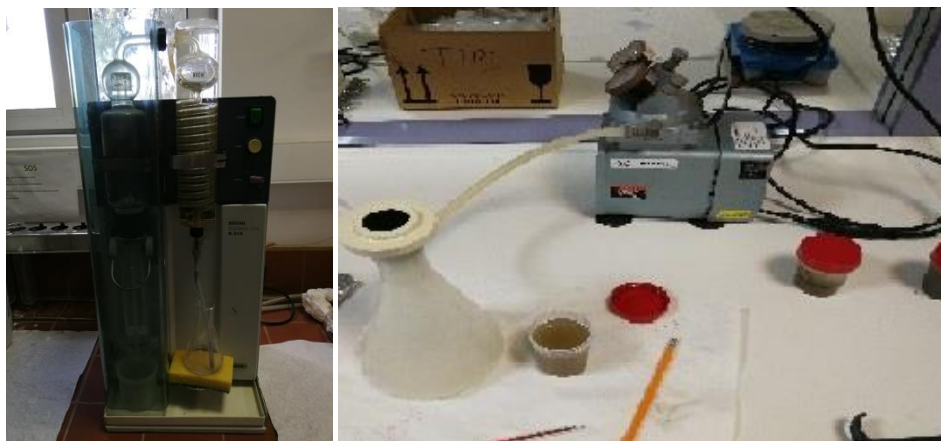
Στη συνέχεια υπολογίζεται η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο αρχικό δείγμα από την παρακάτω σχέση.

$$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{τελική}}(\text{mg/L}) = \text{NH}_4\text{-N}_{\text{αρχική}} * \text{αραίωση} * V_{\text{αποστάγματος}} / V_{\text{δείγματος}}$$

$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{αρχική}}$: η αραιωμένη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στα δείγματα

$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{τελική}}$: η αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στα δείγματα

Πριν την έναρξη της απόσταξης των δειγμάτων γίνεται ένας καθαρισμός της συσκευής απόσταξης με απιονισμένο νερό αντί για δείγμα. Έπειτα μετράται ένα τυφλό δείγμα (blank- H_2O , μηδενική συγκέντρωση αμμωνίας) και ένα standard (με γνωστή συγκέντρωση αμμωνίας) για να ελεγχθεί η σωστή λειτουργία της συσκευής. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται η συσκευή απόσταξης BUCHIK-314 και η συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού.



Εικόνα 17 συσκευή απόσταξης και διήθησης

3.3.6 Προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου NO_3-N

Το νιτρικό άζωτο NO_3-N είναι μια αζωτούχα ένωση που βρίσκεται διαλυμένη στα λύματα και συνήθως αποτελεί προϊόν της οξείδωσης της αμμωνίας. Για την εκτέλεση των μετρήσεων των νιτρικών χρησιμοποιήθηκαν φασματοφωτόμετρο HACKDR2800, πιπέτα, γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι 50 ml, γυάλινες φιάλες των 50 ml, συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού και μεμβράνες whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm . Από αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα φιαλίδια της LANGE με barcode LCK 339 και το περιεχόμενο στη συσκευασία διάλυμα A.

Αρχικά το δείγμα διηθείται με τη χρήση των μεμβρανών και της συσκευής διήθησης. Από το διήθημα με την πιπέτα συλλέγεται ποσότητα 1ml και προστίθεται στο έτοιμο φιαλίδιο LCK 339 επίσης προστίθεται 0,2 ml από το διάλυμα A που βρίσκεται μέσα τη συσκευασία με τα φιαλίδια. Στη συνέχεια ανακινείται καλά και έπειτα από 15 λεπτά μετράται στο φασματοφωτόμετρο, το οποίο μας αποδίδει κατευθείαν τη συγκέντρωση σε (mg/L). Πολλές φορές το διήθημα που προκύπτει χρειάζεται να αραιωθεί διότι εκτιμάται ότι δεν θα βρίσκεται εντός των ορίων που μετράνε τα έτοιμα φιαλίδια. Αν έχει γίνει αραιώση τότε η συγκέντρωση που αποδίδεται από το φασματοφωτόμετρο πολλαπλασιάζεται με την αραιώση για να προκύψει το τελικό αποτέλεσμα.

3.3.7 Προσδιορισμός του νιτρώδους αζώτου NO₂-N

Το νιτρώδες NO₂-N άζωτο αποτελεί προϊόν της οξειδωσης της αμμωνίας το οποίο συνήθως μετατρέπεται σε νιτρικά NO₃-N πολύ γρήγορα με την διαδικασία της νιτροποίησης. Στην περίπτωση της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε να γίνει μερική νιτροποίηση (νιτρωδοποίηση) οπότε τα νιτρώδη δεν μετατρέπονταν σε νιτρικά και η μέτρηση τους ήταν απαραίτητη στα πειράματα batch για τον προσδιορισμό του AUR. Ο εξοπλισμός που χρειάστηκε ήταν ίδιος με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε για το νιτρικό άζωτο και από αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν Nitriver 3 της HACK.

Για να υπολογιστεί η συγκέντρωση αφού το δείγμα διηθηθεί και γίνει η κατάλληλη αραιώση που απαιτείται σε 10 ml από αυτό προστίθεται το αντιδραστήριο σε μορφή σκόνης και ανακινείται καλά μέχρι να διαλυθεί πλήρως η σκόνη. Το δείγμα τοποθετείται μαζί με το αντιδραστήριο σε κυψελίδα στην οποία παραμένει για 20 λεπτά και κατόπιν μετράται στο φασματοφωτόμετρο αφού πρώτα γίνει μηδενισμός με δείγμα. Η τιμή που αποδίδεται από το φασματοφωτόμετρο είναι η συγκέντρωση του δείγματος σε (mg/L).

3.4 Πειραματικές μέθοδοι

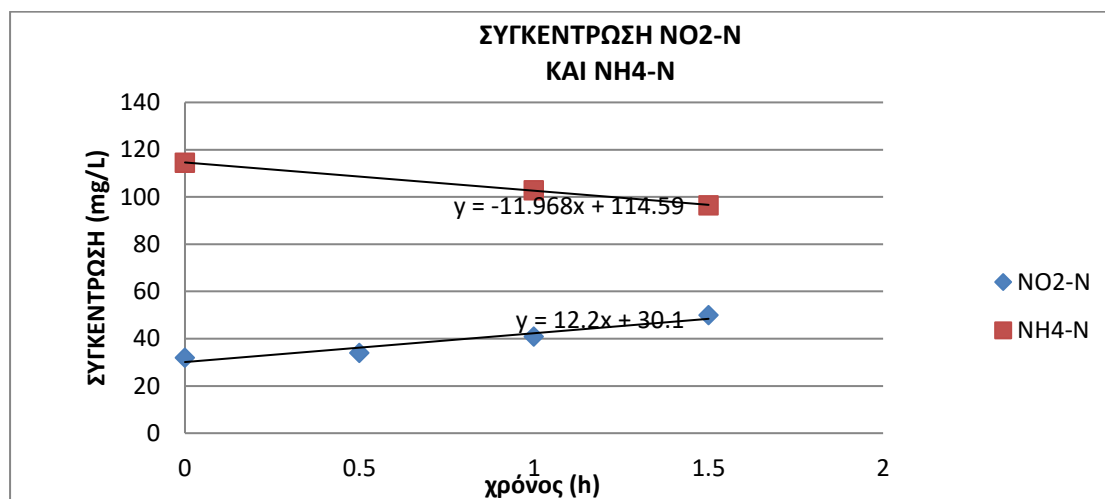
3.4.1 Προσδιορισμός της ταχύτητας νιτρωδοποίησης

Ο αντιδραστήρας SBR που λειτουργεί πιλοτικά στην Ψυττάλεια για την επεξεργασία των στραγγιδίων αφυδάτωσης μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η επίδραση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος στη διαδικασία της νιτρωδοποίησης. Για το λόγο αυτό έγιναν αρκετά batch πειράματα με σκοπό να παρακολουθηθεί η αντίδραση των αυτοτροφικών βακτηρίων στις διάφορες συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος.

Όλα τα πειράματα έγιναν με βιομάζα από τον ίδιο αντιδραστήρα SBR προσομοιώνοντας τις διαφορετικές συγκεντρώσεις που επιθυμούνταν να μελετηθούν και σε διαφορετικά pH. Τα πειράματα που έγιναν για να προσδιορισθεί ο ρυθμός νιτρωδοποίησης ήταν τύπου batch δηλαδή διακοπτόμενης ροής και ακολουθήθηκε σε όλα η ίδια μεθοδολογία.

Ο εξοπλισμός που απαιτείται για την πραγματοποίηση των πειραμάτων με σκοπό τον υπολογισμό του AUR είναι γυάλινοι περιέκτες 1 λίτρου, πλαστικοί ουροσυλλέκτες συσκευή φυγοκέντρησης και ο,τι απαιτείται για την μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου και νιτρώδους αζώτου.

Τα αυτοτροφικά βακτήρια για να οξειδώσουν το αμμωνιακό άζωτο $\text{NH}_4\text{-N}$ σε νιτρώδες άζωτο $\text{NO}_2\text{-N}$ πρέπει να βρίσκονται σε αερόβιες συνθήκες για αυτό στους περιέκτες 1 λίτρου που γίνονται τα πειράματα τοποθετείται συνεχής αερισμός και ανάδευση με την βοήθεια αεραντλίας και μαγνητικής συσκευής ανάδευσης. Τα πειράματα διαρκούν 3 ώρες και γίνονται 4 δειγματοληψίες των 30 ml σε κάθε περιέκτη, τη στιγμή της δειγματοληψίας σημειώνεται η θερμοκρασία και η συγκέντρωση οξυγόνου. Το pH στον περιέκτη διατηρείται σταθερό σε όλη τη διάρκεια του πειράματος διότι η μεταβολή του επηρεάζει την συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος, όπως θα εξηγηθεί στο επόμενο κεφάλαιο. Κάθε δειγματοληψία που γίνεται φυγοκεντρείται και διηθείται χρησιμοποιώντας μεμβράνες με διάμετρο πόρων 0,45 μm και μετράτε η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου και του νιτρώδους αζώτου. Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα που παρατίθεται η κλίση της ευθείας μείωσης της συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου είναι παρόμοια με την κλίση της ευθείας αύξησης της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου, με τη μικρή αυτή διαφορά να οφείλεται στην κατανάλωση αμμωνιακού αζώτου για την παραγωγή μικροοργανισμών. Από την κλίση των ευθειών αυτών υπολογίζεται ο ρυθμός νιτρωδοποίησης. Στην αρχή κάθε πειράματος υπολογίζονται τα ολικά αιωρούμενα στερεά TSS και τα πτητικά στερεά VSS, ώστε ο ρυθμός νιτρωδοποίησης να αναχθεί σε αυτή την μορφή ($\text{mgNO}_2\text{-N/gVSS/h}$) ή ($\text{mgNH}_4\text{-N/gVSS/h}$). Ακολουθεί γράφημα προσδιορισμού της ταχύτητας νιτρωδοποίησης σε πείραμα batch.



Εικόνα18 Διάγραμμα υπολογισμού ταχύτητας νιτρωδοποίησης

4. Παρουσίαση και ανάλυση αποτελεσμάτων

4.1 Εισαγωγή

Στην συγκεκριμένη εργασία εξετάστηκε κατά πόσο μπορεί να επηρεαστεί η συμπεριφορά των βακτηρίων που επιτελούν τη διεργασία της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης και νιτροποίησης-απονιτροποίησης υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) και νιτρώδων ($\text{NO}_2\text{-N}$). Τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch). Σε πρώτη φάση χρησιμοποιήθηκε βιομάζα εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις FNA. Η εν λόγω βιομάζα προερχόταν από πιλοτικό αντιδραστήρα SBR ο οποίος λειτουργεί στην ΕΕΛ Ψυττάλειας στο πλαίσιο Ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος με σκοπό την απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου από στραγγίδια που προέρχονται από την αφυδάτωση της ιλύος μέσω της διεργασίας της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης. Σε δεύτερη φάση χρησιμοποιήθηκε μη εγκλιματισμένη βιομάζα προερχόμενη από τους βιοαντιδραστήρες της ΕΕΛ Ψυττάλειας που απομακρύνει την αμμωνία μέσω της διεργασίας της συμβατικής νιτροποίησης-απονιτροποίησης.

Σε κάθε πείραμα το pH διατηρήθηκε σταθερό διότι η μεταβολή του αλλάζει την συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος. Το νιτρώδες άζωτο μπορεί να εντοπίζεται με τη μορφή νιτρώδων είτε με τη μορφή ελεύθερου νιτρώδους οξέος. Για $\text{pH}=3,39$ το νιτρώδες άζωτο βρίσκεται κατά 50% σε μορφή ελεύθερου νιτρώδους οξέος και κατά 50% σε νιτρώδη. Όσο το pH ενός διαλλείματος αυξάνεται το ελεύθερο νιτρώδες οξύ μειώνεται και τα νιτρώδη αυξάνονται.

Στα πλαίσια της εργασίας, τα πειράματα έγιναν σε 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις FNA σε κάθε pH, με την μια από τις πέντε να είναι η μηδενική συγκέντρωση ώστε να προκύψει η νιτροδοποιητική/νιτροποιητική ικανότητα των δυο συστημάτων χωρίς την επίδραση του FNA. Τα πειράματα έγιναν σε 3 διαφορετικά pH (7 - 7,5 - 8) και όλα έγιναν τουλάχιστον 2 φορές για να ενισχυθεί η αξιοπιστία τους. Κάθε πείραμα είχε διάρκεια 3 ώρες και πραγματοποιούντουσαν 4 δειγματοληψίες από κάθε αντιδραστήρα στην διάρκεια αυτή.

Στην ενότητα αυτή της εργασίας παρέχονται όλα τα στοιχεία τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να προκύψουν οι ρυθμοί οξειδωσης της αμμωνίας, οι αναχαιτίσεις τους και τα γραφήματα που χρειάζονται για να γίνουν αντιληπτά τα αποτελέσματα.

Συνολικά τα πειράματα που θα παρουσιαστούν είναι 6 με βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR και 6 με βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας.

4.2 Βιομάζα από πιλοτικό σύστημα SBR

4.2.1 Ρυθμοί και αναχαιτίσεις βακτηρίων AOB για pH=7

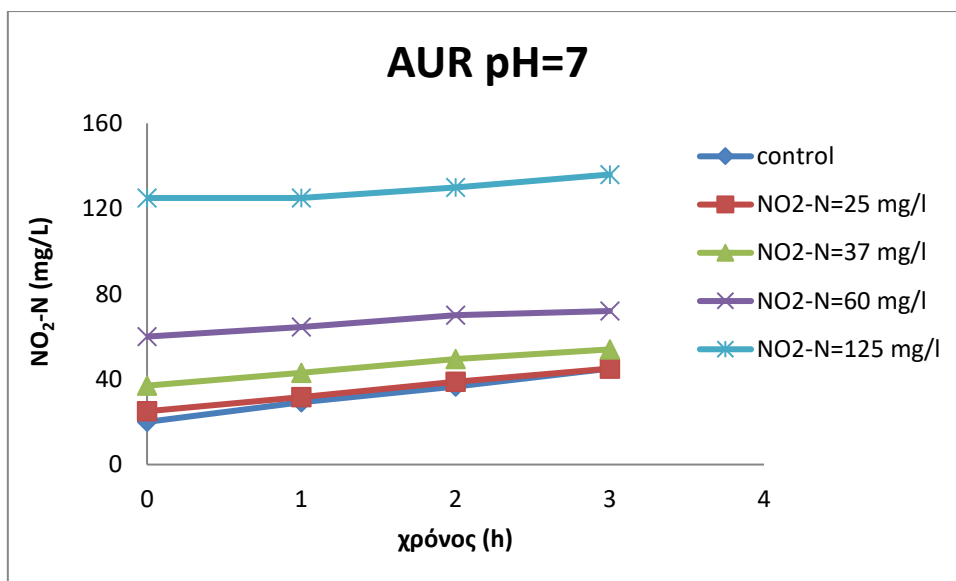
Στο pH=7 οι συγκεντρώσεις νιτρωδών που χρησιμοποιήθηκαν για να επιτευχθούν οι αρχικές συγκεντρώσεις FNA με τις οποίες επιλέχθηκε να αρχίζουν τα πειράματα προσδιορισμού του ρυθμού νιτρωδοποίησης ήταν με αύξουσα σειρά A=25(mgNO₂-N/L), B=37(mgNO₂-N /L), Γ=60(mgNO₂-N /L), Δ=125(mgNO₂-N /L). Παρακάτω θα παρουσιαστούν αναλυτικά οι υπολογισμοί των ρυθμών κατανάλωσης της αμμωνίας. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε και το πείραμα αναφοράς (control) στο οποίο η αρχική συγκέντρωση NO₂-N ήταν μηδενική.

Από το πείραμα αναφοράς προέκυψε ο ρυθμός κατανάλωσης της αμμωνίας από τα βακτήρια AOB απουσία του αναχαιτιστικού παράγοντα. Ο ρυθμός υπολογίζεται από την σχέση (1) και διορθώνεται στους 20°C χρησιμοποιώντας την σχέση (2). Να σημειωθεί ότι δεν έχει χρησιμοποιηθεί η μείωση του αμμωνιακού αζώτου NH₄-N για τον υπολογισμό του ρυθμού αλλά η αύξηση των νιτρωδών (NO₂-N). Η διαφορά που ωστόσο προκύπτει στους ρυθμούς είναι πολύ μικρή και οφείλεται στο γεγονός ότι ένα μικρό ποσοστό της αμμωνίας χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς για σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Η αναχαιτίση υπολογίζεται με τη σχέση (3) χρησιμοποιώντας κάθε φορά τον ρυθμό μίας διαφορετικής συγκέντρωσης και το ρυθμό του control.

$$(1) \quad AUR = \frac{\Delta(NH_4-N)}{\Delta t} * \frac{1}{MLVSS} \text{ , μονάδες } \left(\frac{mg(NH_4-N)}{gr(VSS)*hour} \right)$$

$$(2) \quad AUR_{20} = \frac{AUR}{1,026^{(T_{average}-20)}} \text{ , όπου } T_{average}: \text{ μέση θερμοκρασία πειράματος}$$

$$(3) \quad Inhibition = \frac{AUR_{20control} - AUR_{20}}{AUR_{20control}}$$

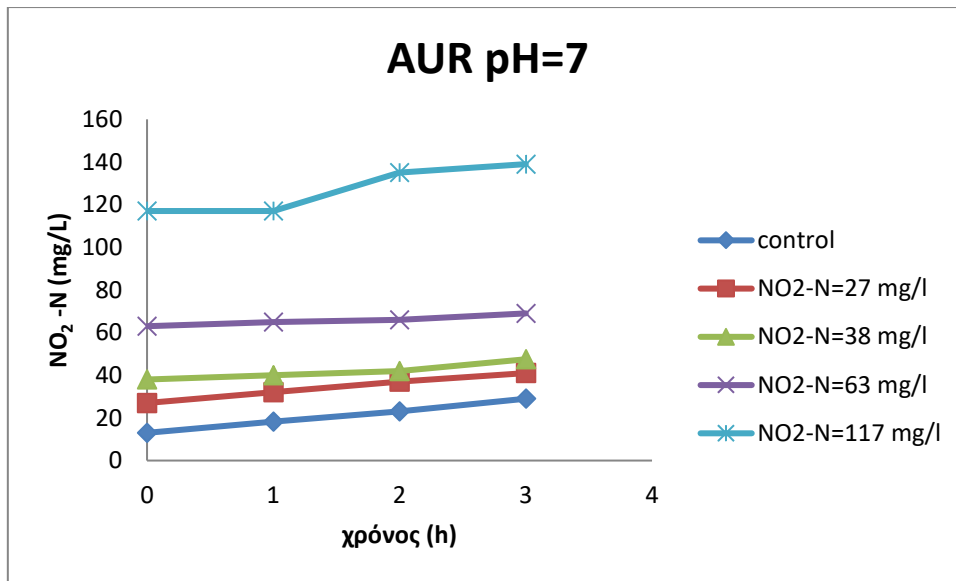


Διάγραμμα1 Συγκέντρωση NO₂-N σε συνάρτηση με τον χρόνο για διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρωδών σε pH=7 (πρώτη επανάληψη)

Πίνακας1 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR₂₀ και αναχαίτισή του από νιτρώδη

	25 (mgNO ₂ -N/L)	37 (mgNO ₂ -N/L)	60 (mgNO ₂ -N/L)	125 (mgNO ₂ -N/L)	0 (mgNO ₂ -N/L)
VSS (mg/L)	1887,5	1887,5	1887,5	1887,5	1887,5
AUR(mgNH ₄ N/gVSS/h)	3,6	3,0	2,2	2,0	4,4
AUR _{20°C}	3,1	2,7	2,0	1,8	3,9
Αναχαίτιση (%)	19,9%	30,8%	49,7%	54,0%	-

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δεύτερου πειράματος στο pH=7 με τις ίδιες συγκεντρώσεις (duplicate), τα αποτελέσματα έχουν προκύψει με τον ίδιο ακριβώς τρόπο για οικονομία χρόνου δε θα αναλυθεί εκ νέου ο υπολογισμός τους.



Διάγραμμα2 Συγκέντρωση NO₂-N σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρωδών σε pH=7 (δεύτερη επανάληψη)

Πίνακας2Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR₂₀ και αναχαιτίσης του από νιτρώδησεpH=7 (δεύτερη επανάληψη)

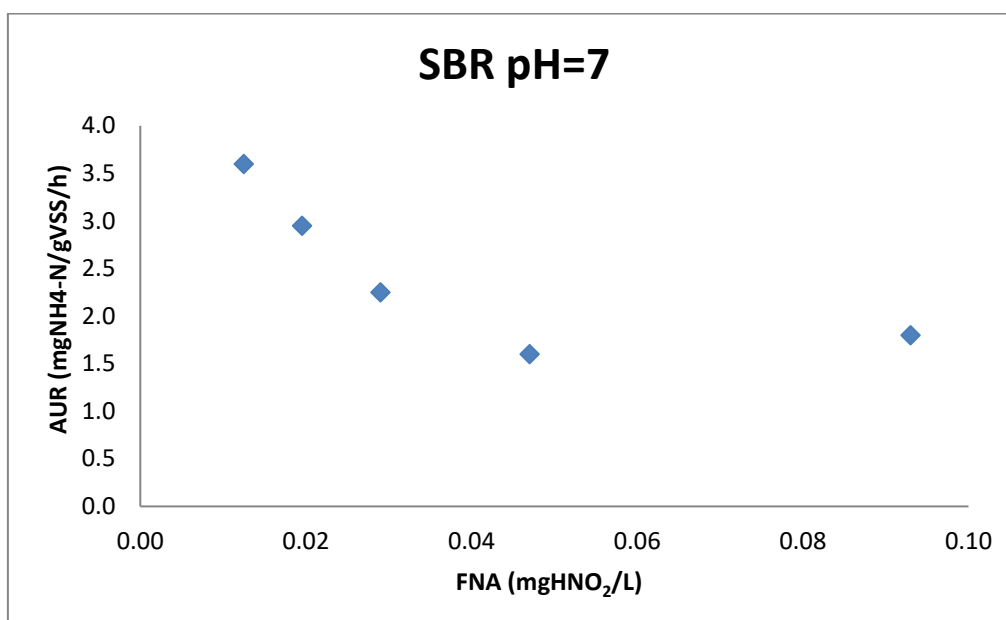
	25 (mgNO ₂ -N/L)	37 (mgNO ₂ -N/L)	60 (mgNO ₂ -N/L)	125 (mgNO ₂ -N/L)	0 (mgNO ₂ -N/L)
VSS (mg/L)	1450	1450	1450	1450	1450
AUR(mgNH ₄ N/h/gVSS)	3,2	2,1	1,3	5,8	3,6
AUR _{20oC}	2,8	1,8	1,1	5,1	3,2
Αναχαιτίση (%)	12,3 %	43,1 %	64,0 %		-

Ο Πίνακας 3 και τα Διαγράμματα 3, 4 που ακολουθούν παρουσιάζουν τα αποτελέσματα και των 2 πειραμάτων στο pH =7 για όλες τις συγκεντρώσεις (Α, Β, Γ, Δ, C) και δίνουν μια συνολική εικόνα για τους ρυθμούς και τις αναχαιτίσεις που παρατηρηθήκαν χρησιμοποιώντας τους μέσους όρους των τιμών από τα 2 πειράματα. Στον πίνακα 3 παρουσιάζεται ακόμη το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) σε όρους (mgHNO₂/L) το οποίο έχει υπολογιστεί από τις ακόλουθες αναλυτικές σχέσεις συναρτήσε του pH, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των νιτρωδών του ανάμεικτου υγρού.

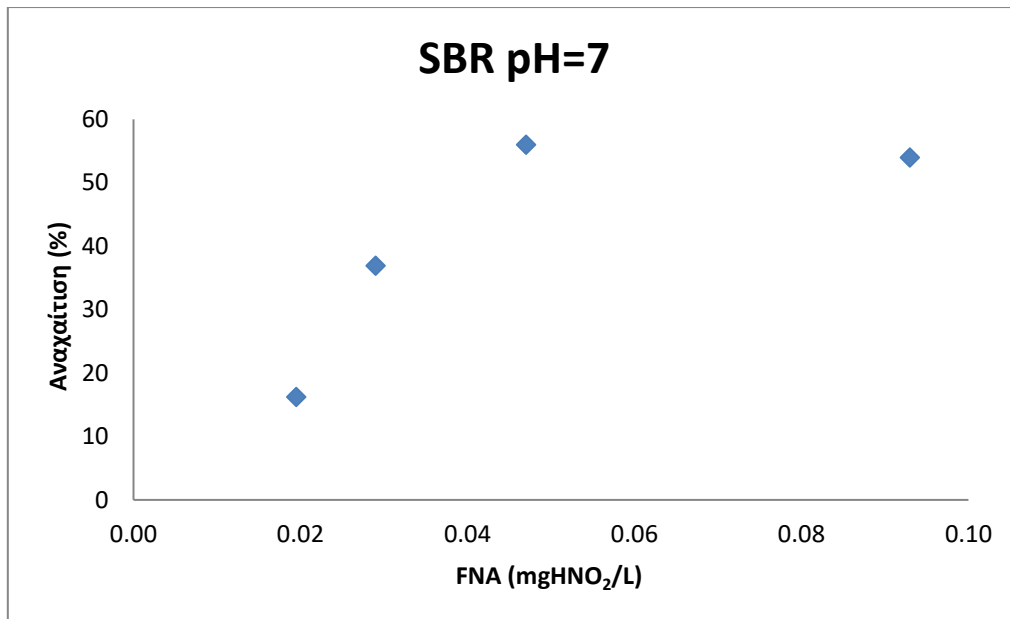
$$FNA = 47 * \frac{NO2 - N}{14 * EXP\left(\frac{-2300}{273+T(\text{Celsius})}\right) * (10^{pH})}$$

Πίνακας3 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR₂₀ και αναχαίτισή του από νιτρώδη για pH=7 σε βιομάζα από αντιδραστήρα SBR

pH=7	NO ₂ -N (mg/L)	FNA(mg/L)	AUR ₂₀ (mgNH ₄ -N/gVSS/h)	Αναχαίτιση (%)
Control	16,5	0,013	3,6	
A	26,0	0,020	3,0	16,25
B	37,5	0,029	2,3	36,90
Γ	61,5	0,047	1,6	56,00
Δ	121,0	0,093	1,8	54,00



Διάγραμμα3 Απεικόνισητου ρυθμού νιτρωδοποίησης AUR₂₀ συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=7 για βιομάζα του από τον SBR



Διάγραμμα 4 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαιτίσης συναρτήσεως της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7, για τη βιομάζα από τον SBR

Στο Διάγραμμα 4 παρατηρείται ότι μέχρι την συγκέντρωση 0,05 mgHNO₂/L η αναχαιτίση ακολουθεί μια γραμμική καμπύλη και φτάνει μέχρι ένα ποσοστό περίπου 50% αναχαιτίσης σε σχέση με το πείραμα αναφοράς. Στη συνέχεια η αναχαιτίση φαίνεται να μην αυξάνεται άλλο παραμένοντας σε παρόμοια επίπεδα ακόμη και για συγκεντρώσεις FNA κοντά στα 0,1 mgHNO₂/L.

4.2.2 Ρυθμοί και αναχαιτίσεις βακτηρίων AOB για pH=7,5

Σε όλα τα pH σκοπός ήταν να επιτευχθούν οι ίδιες συγκεντρώσεις FNA όσο αυτό ήταν δυνατό ώστε να μπορεί να εξετασθεί η επίδραση του pH και όχι μόνο του FNA. Με την αύξηση του pH πρέπει να αυξηθεί και η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου ώστε η συγκέντρωση του FNA να παραμείνει σταθερή. Οι 5 συγκεντρώσεις νιτρωδών που χρησιμοποιήθηκαν για να επιτευχθούν οι συγκεντρώσεις FNA που είχαν επιλεγθεί ως αρχικές ήταν με αύξουσα σειρά: A=42(mgNO₂-N/L), B=90(mgNO₂-N/L), Γ=140(mgNO₂-N/L), Δ=320(mgNO₂-N/L), Control=18(mgNO₂-N/L) στο πρώτο πείραμα στο pH=7,5. Στο δεύτερο πείραμα (duplicate) οι συγκεντρώσεις ήταν με αύξουσα σειρά A=48,5(mgNO₂-N/L), B=97(mgNO₂-N/L), Γ=151(mgNO₂-N/L), Δ=350(mgNO₂-N/L), Control=0,8(mgNO₂-N/L)

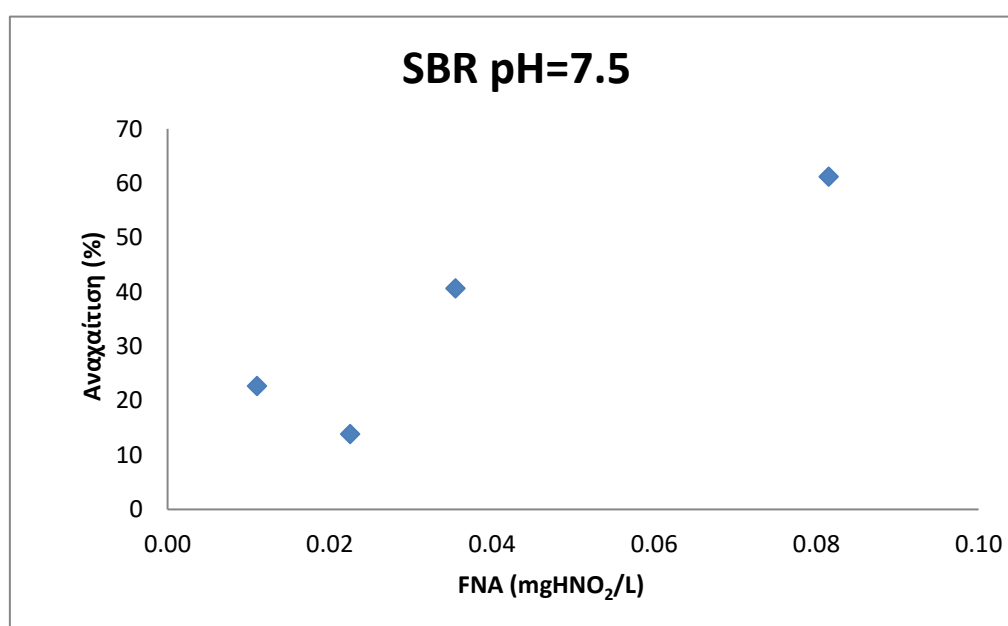
Οι ρυθμοί οξείδωσης της αμμωνίας, οι αναχαιτίσεις και τα Διαγράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται ως ο μέσος όρος αυτών των 2 πειραμάτων και δε θα γίνει αναλυτικός υπολογισμός και ξεχωριστή παρουσίαση τους. Στον πίνακα 4 και στα

Διαγράμματα 5, 6 που ακολουθούν δίνεται μια συνολική εικόνα των ρυθμών νιτρωδοποίησης και των ποσοστιαίων αναχαίτισεων που προέκυψαν.

Πίνακας 4 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR_{20} και αναχαίτισή του από νιτρώδη για $pH=7,5$ σε βιομάζα από αντιδραστήρα SBR

$pH=7,5$	NO_2-N (mg/L)	FNA(mg/L)	AUR_{20} (mgNH ₄ -N/gVSS/h)	Αναχαίτιση (%)
Control	9,4	0,002	4,1	
A	45,0	0,011	3,2	22,70
B	93,5	0,023	3,5	13,85
Γ	145,0	0,036	2,4	40,65
Δ	335,0	0,082	1,6	61,20

Διάγραμμα5 Απεικόνιστου ρυθμού νιτρωδοποίησης AUR_{20} συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, $pH=7.5$ για βιομάζα του από τον SBR



Διάγραμμα6 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαίτισης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για $pH=7.5$, για τη βιομάζα από τον SBR

Η αναχαίτιση στο Διάγραμμα 6 φαίνεται να είναι ανάλογη με την αύξηση της συγκέντρωσης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος μέχρι να επιτευχθεί 50% αναχαίτιση για

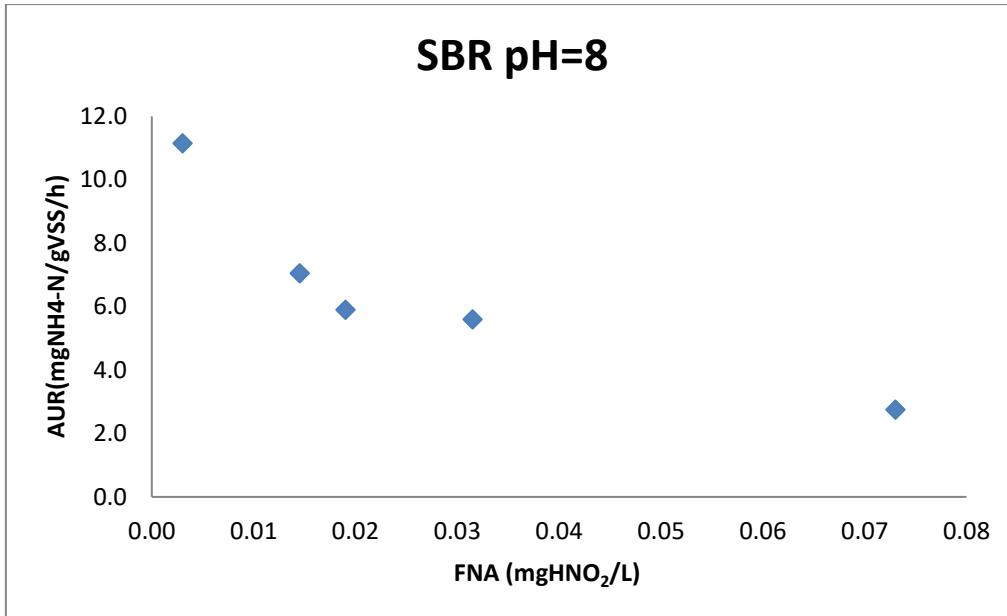
συγκέντρωση 0,04 mgHNO₂/L. Στη συνέχεια η καμπύλη ακολουθεί μια λογαριθμική πορεία για περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος.

4.2.3 Ρυθμοί και αναχαίτισης βακτηρίων AOB για pH=8

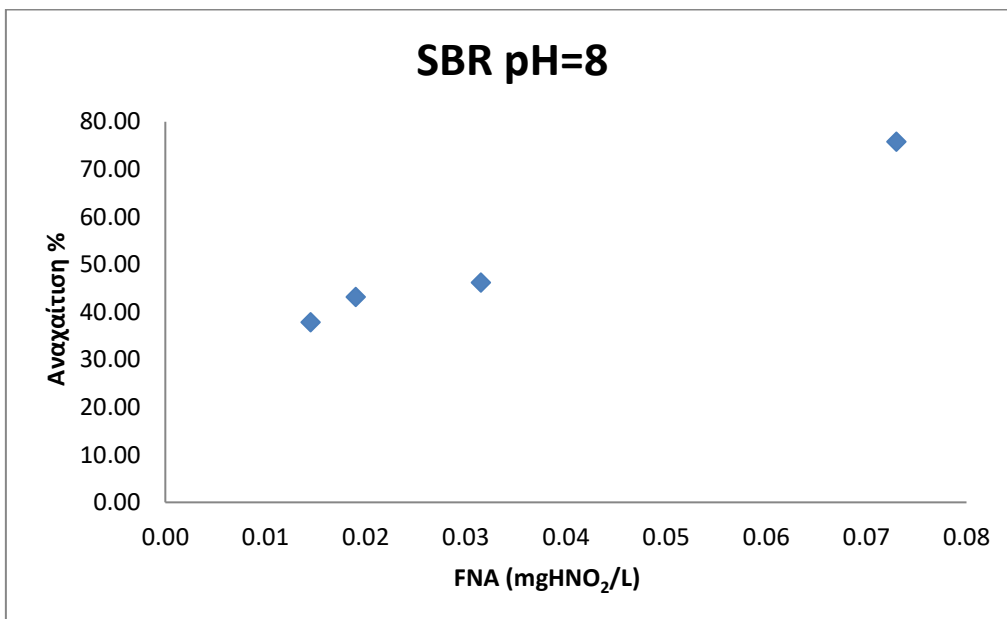
Με την ίδια λογική που αναλύθηκε για τα πειράματα σε pH=7,5 ομοίως στο pH=8 χρησιμοποιήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου ώστε να επιτευχθούν οι συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) που είχαν επιλεχθεί. Οι 5 συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για να ικανοποιείται η παραπάνω συνθήκη ήταν με αύξουσα σειρά: A=202(mgNO₂-N/L), B=285(mgNO₂-N/L), Γ=422(mgNO₂-N/L), Δ=990(mgNO₂-N/L), Control=50(mgNO₂-N/L) στο πρώτο πείραμα στο pH=7,5. Στο δεύτερο πείραμα (duplicate) οι συγκεντρώσεις ήταν με αύξουσα σειρά A=211(mgNO₂-N/L), B=263(mgNO₂-N/L), Γ=470(mgNO₂-N/L), Δ=1050(mgNO₂-N/L), Control=25(mgNO₂-N/L). Στον Πίνακα 5 και τα Διαγράμματα 7, 8 που ακολουθούν παρουσιάζεται η συνολική εικόνα του ρυθμού νιτρωδοποίησης και της αναχαίτισης από τις συγκεντρώσεις του FNA.

Πίνακας5 ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR₂₀ και αναχαίτισή του από νιτρώδη για pH=8 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR

pH=8	NO ₂ -N (mg/L)	FNA(mg/L)	AUR ₂₀ (mgNH ₄ -N/gVSS/h)	Αναχαίτιση (%)
Control	37,5	0,003	11,2	-
A	206,0	0,015	7,1	37,85
B	274,0	0,019	5,9	43,20
Γ	446,0	0,032	5,6	46,20
Δ	1030,0	0,073	2,8	75,80



Διάγραμμα7 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR₂₀ συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=8 για βιομάζα του από τον SBR



Διάγραμμα8 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαίτισης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=8, για τη βιομάζα από τον SBR

Στο Διάγραμμα 8 διακρίνεται ότι στην συγκέντρωση 0,035 (mgHNO₂/L) προκαλείται 50% αναχαίτιση. Η καμπύλη που ακολουθεί η αναχαίτιση είναι ανάλογη της αύξησης της συγκέντρωσης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος σε όλη τη διάρκεια της. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι η συγκέντρωση του FNA που προκαλεί αναχαίτιση περίπου 50 % μειώνεται, όσο το pH αυξάνεται. Συγκεκριμένα η τιμή που προκαλεί 50% αναχαίτιση είναι ίση με 0.05, 0.040, 0.035 (mgHNO₂/L) για τα αντίστοιχα pH=7, 7.5, 8. Η σταδιακή μείωση

του FNA που απαιτείται για την επίτευξη 50% αναχαίτισης όσο αυξάνεται το pH υποδηλώνει ότι και τα νιτρώδη επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την διαδικασία της νιτρωδοποίησης.

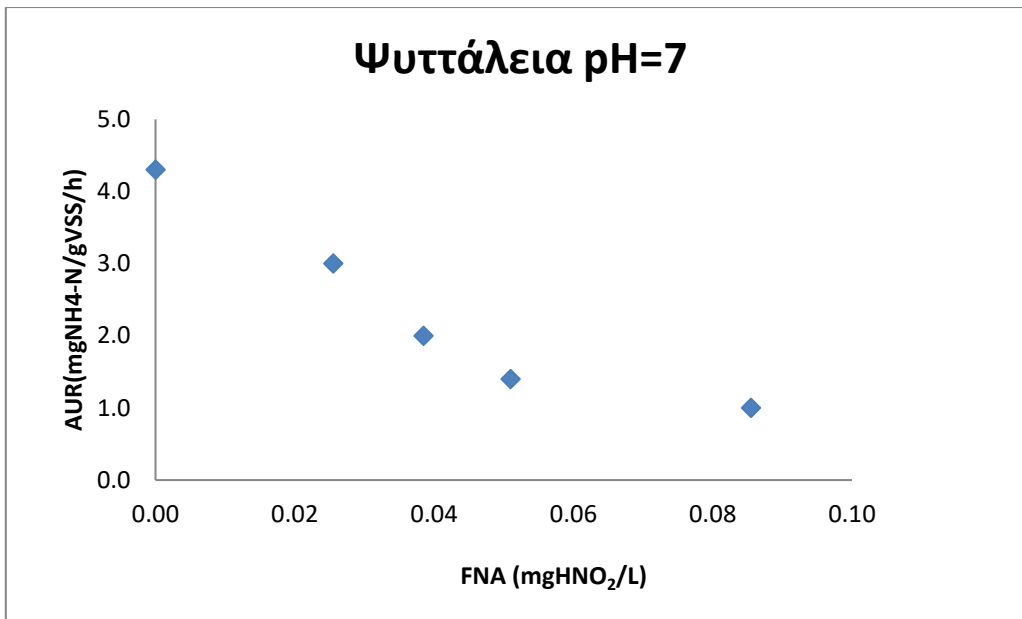
4.3 Βιομάζα από ΕΕΛ Ψυττάλειας

4.3.1 Ρυθμοί και αναχαίτισεις βακτηρίων νιτροποίησης για pH=7

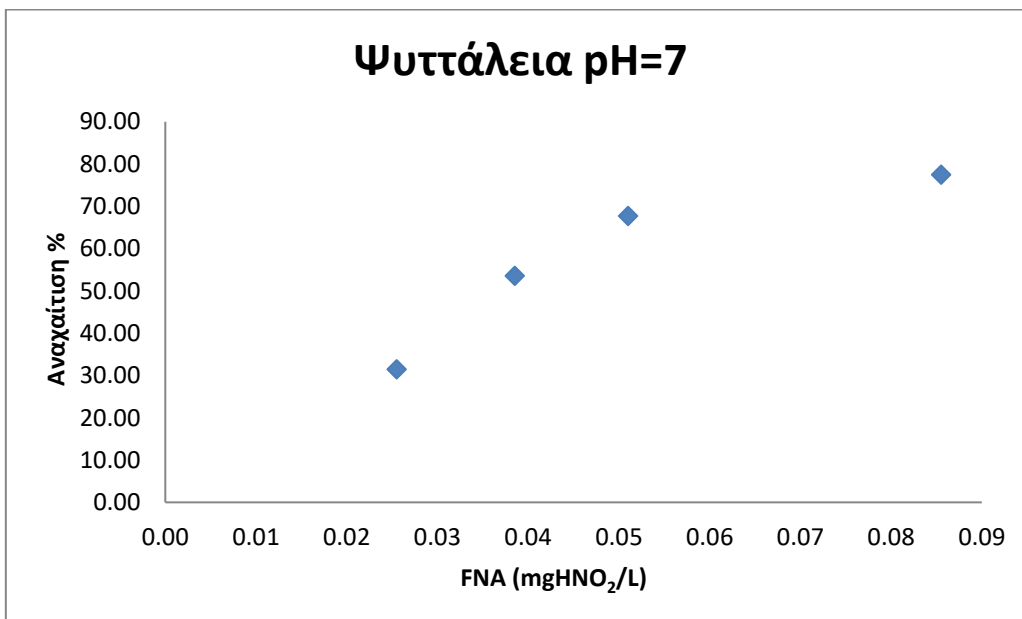
Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη βιομάζα που προερχόταν από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας είχαν σκοπό να συγκριθούν με τα αντίστοιχα που πραγματοποιήθηκαν στη βιομάζα του SBR. Επομένως, έγινε η επιλογή των ίδιων αρχικών συγκεντρώσεων FNA που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της εγκληματισμένης βιομάζας. Οι 5 συγκεντρώσεις νιτρωδών που χρησιμοποιήθηκαν για να επιτευχθούν οι αρχικές συγκεντρώσεις FNA που είχαν επιλεχθεί ήταν με αύξουσα σειρά : A=37,22(mgNO₂-N/L), B=53(mgNO₂-N/L), Γ=74,5(mgNO₂-N/L), Δ=123(mgNO₂-N/L), Control=1,22(mgNO₂-N/L) για pH=7. Στο δεύτερο πείραμα (duplicate) οι συγκεντρώσεις ήταν με αύξουσα σειρά A=33,4(mgNO₂-N/L), B=54,4(mgNO₂-N/L), Γ=66,5(mgNO₂-N/L), Δ=112(mgNO₂-N/L), Control=0(mgNO₂-N /L). Να σημειωθεί ότι σε αυτά τα πειράματα ο ρυθμός νιτροποίησης μετρήθηκε αυτή τη φορά με βάση τη μείωση του αμμωνιακού αζώτου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό και την παρουσίαση των αποτελεσμάτων είναι ίδια με αυτή των πειραμάτων του SBR. Ακολουθεί ο Πίνακας 6 και Διαγράμματα 9, 10 για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας6 Ρυθμός νιτρωδοποίησης AUR₂₀ και αναχαίτισή του από νιτρώδη για pH=7 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια

pH=7	NO ₂ -N (mg/L)	FNA(mg/L)	AUR ₂₀ (mgNH ₄ -N/gVSS/h)	Αναχαίτιση (%)
Control	0,5	0,000	4,3	
A	35,3	0,026	3,0	31,50
B	53,7	0,039	2,0	53,60
Γ	70,5	0,051	1,4	67,70
Δ	117,5	0,086	1,0	77,50



Διάγραμμα9 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR₂₀ συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=7 για τη βιομάζα της Ψυττάλειας



Διάγραμμα10 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαιτίσης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7, για τη βιομάζα από την Ψυττάλεια

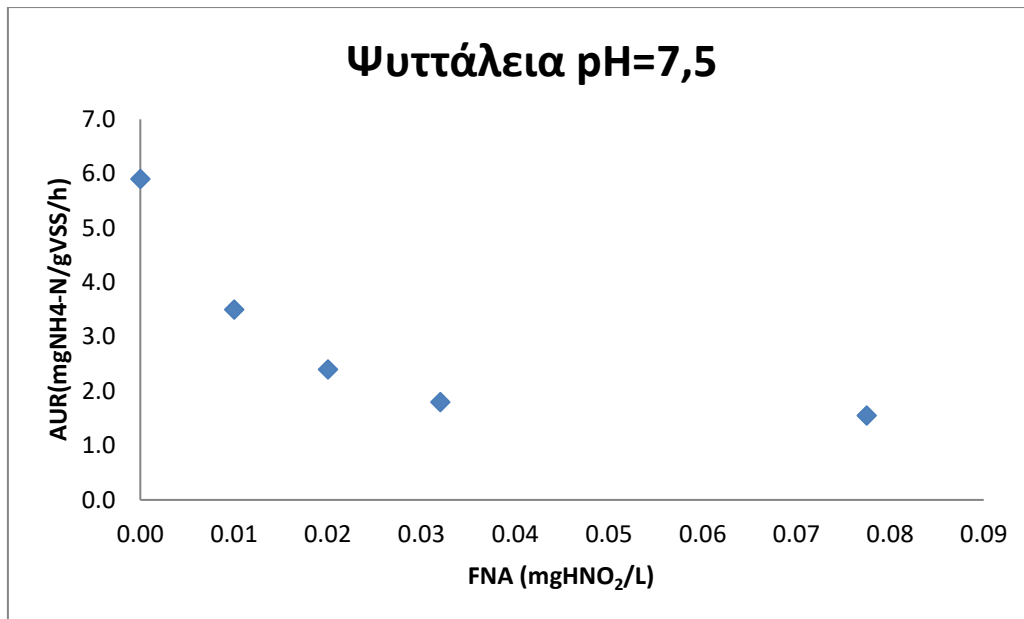
Στο Διάγραμμα 10 παρατηρείται ότι μέχρι την συγκέντρωση 0,04 mgHNO₂/L στην οποία επιτυγχάνεται 50 % αναχαιτίση η καμπύλη που ακολουθείται είναι γραμμική ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η καμπύλη γίνεται λογαριθμική.

4.3.2 Ρυθμοί και αναχαιτίσεις βακτηρίων νιτροποίησης για pH=7,5

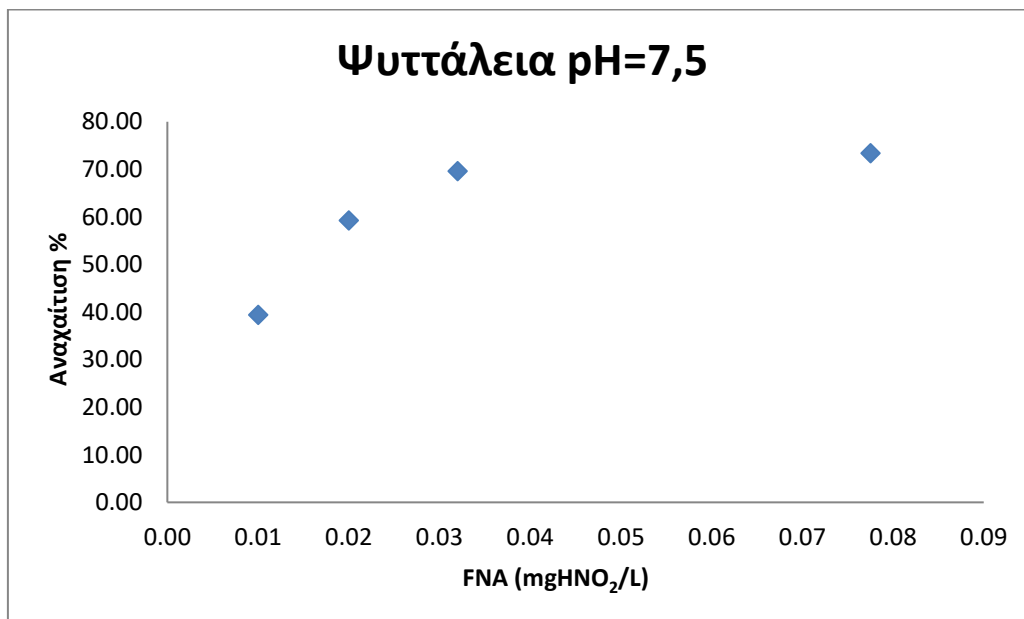
Σε όλα τα pH σκοπός ήταν να επιτευχθούν οι ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις FNA, επομένως με την αύξηση του pH θα έπρεπε να αυξηθεί η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου ώστε η συγκέντρωση του FNA να παραμείνει σταθερή. Οι 5 συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν με αύξουσα σειρά : A=44,4(mg/L), B=91(mg/L), Γ=146(mg/L), Δ=372(mg/L), C=0(mg/L) στο πρώτο πείραμα στο pH=7,5. Στο δεύτερο πείραμα (duplicate) οι συγκεντρώσεις ήταν με αύξουσα σειρά A=44,2(mg/L), B=88(mg/L), Γ=146(mg/L), Δ=320(mg/L), C=0,28(mg/L). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ακολουθούν στον Πίνακα 7 και τα Διαγράμματα 11, 12

Πίνακας7 Ρυθμός νιτροποίησης AUR₂₀ και αναχαιτίσή του από νιτρώδη για pH=7 σε βιομάζα από την Ψυτάλεια

pH=7,5	NO ₂ -N (mg/L)	FNA(mg/L)	AUR ₂₀ (mgNH ₄ -N/gVSS/h)	Αναχαιτίση (%)
Control	0,0	0,000	5,9	
A	44,3	0,010	3,5	39,45
B	89,5	0,020	2,4	59,30
Γ	143,5	0,032	1,8	69,65
Δ	346,0	0,078	1,6	73,40



Διάγραμμα11 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR₂₀ συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=7.5 για τη βιομάζα της Ψυττάλειας



Διάγραμμα12 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαιτίσης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7.5, για τη βιομάζα από την Ψυττάλεια

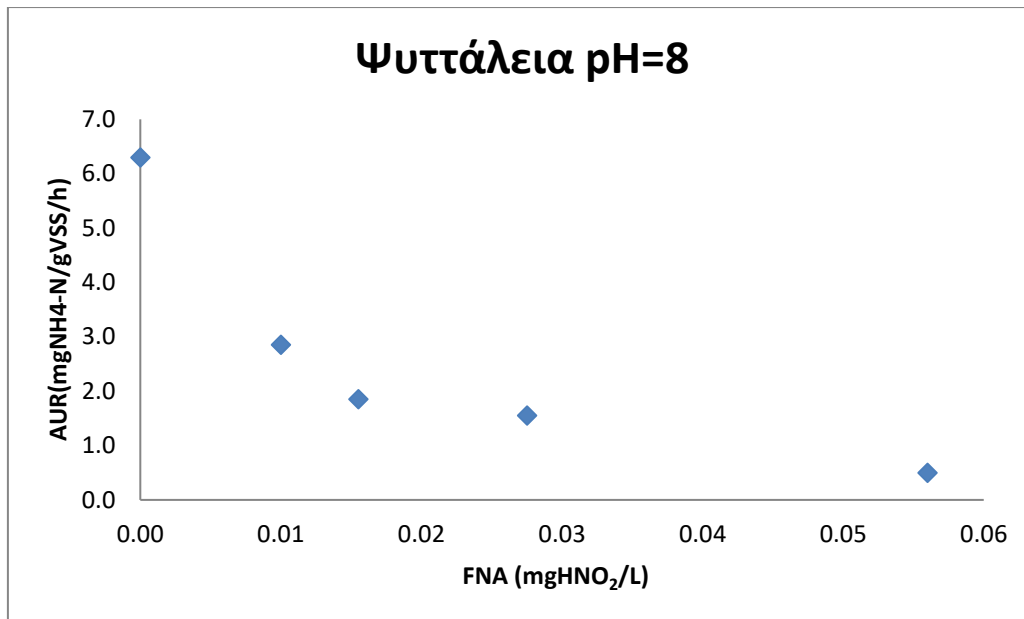
Στο Διάγραμμα 12 γίνεται αντιληπτό ότι στην συγκέντρωση περίπου 0,017 (mgHNO₂/L) προκαλείται 50% αναχαιτίση. Η καμπύλη που ακολουθεί η αναχαιτίση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί λογαριθμική.

4.3.3 Ρυθμοί και αναχαίτισεις βακτηρίων νιτροποίησης για pH=8

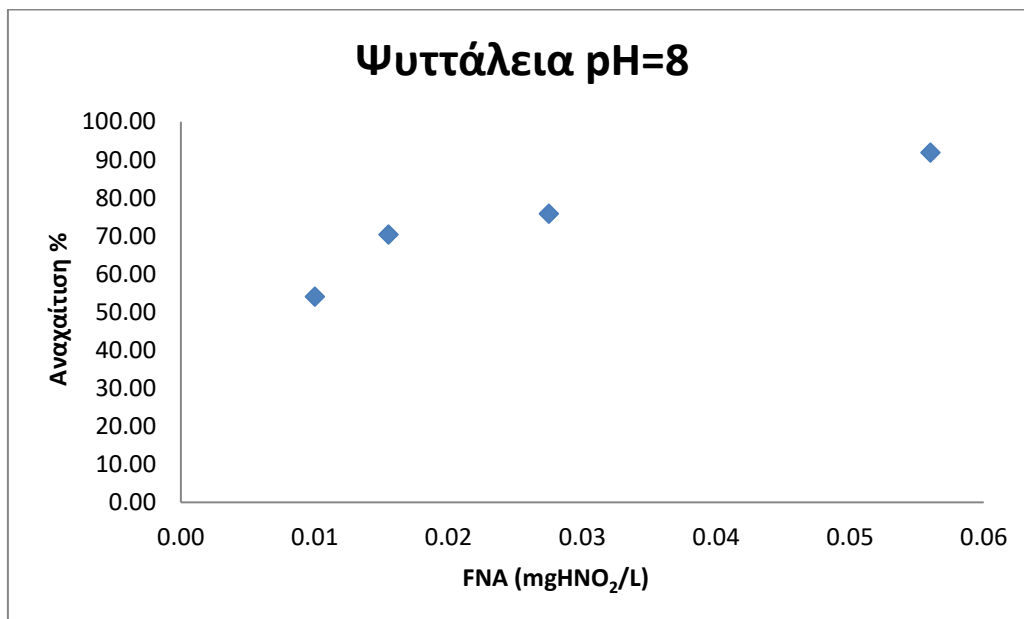
Με την ίδια λογική που χρησιμοποιήθηκε στο pH=7,5 ομοίως στο pH=8 πρέπει να αυξηθούν πάλι οι συγκεντρώσεις του νιτρώδους αζώτου για να διατηρηθεί το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) στις συγκεντρώσεις που είχαν επιλεγθεί ως αρχικές. Οι 5 συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν με αύξουσα σειρά: A=136(mgNO₂-N/L), B=246(mgNO₂-N/L), Γ=382(mgNO₂-N/L), Δ=760(mgNO₂-N/L), Control=0,5(mgNO₂-N/L) στο πρώτο πείραμα στο pH=7,5. Στο δεύτερο πείραμα (duplicate) οι συγκεντρώσεις ήταν με αύξουσα σειρά A=147(mgNO₂-N/L), B=212(mgNO₂-N/L), Γ=408(mgNO₂-N/L), Δ=845(mgNO₂-N/L), Control=9,6(mgNO₂-N/L). Ο Πίνακας 8 και τα Διαγράμματα 13, 14 που ακολουθούν βοηθούν στην συνολική απεικόνιση των ρυθμών νιτροποίησης και των αναχαίτισεων που παρατηρήθηκαν στα πειράματα.

Πίνακας 8 Ρυθμός νιτροποίησης AUR₂₀ και αναχαίτισή του από νιτρώδη για pH=7 σε βιομάζα από την Ψυτάλεια

pH=8	NO ₂ -N (mg/L)	FNA(mg/L)	AUR ₂₀ (mgNH ₄ -N/gVSS/h)	Αναχαίτιση (%)
Control	5,0	0,000	6,3	
A	141,5	0,010	2,9	54,05
B	229,0	0,016	1,9	70,40
Γ	395,0	0,028	1,6	75,85
Δ	802,5	0,056	0,5	91,95



Διάγραμμα13 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροδοποίησης AUR₂₀ συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, pH=8 για τη βιομάζα της Ψυττάλειας



Διάγραμμα14 Απεικόνιση ποσοστιαίας αναχαίτισης συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=8, για τη βιομάζα από την Ψυττάλεια

Στο Διάγραμμα 14 φαίνεται ότι η αναχαίτιση ακολουθεί από την αρχή λογαριθμική καμπύλη. Παρατηρείται πολύ υψηλή αναχαίτιση περίπου (50%) για συγκέντρωση FNA= 0,01 mgHNO₂/L.

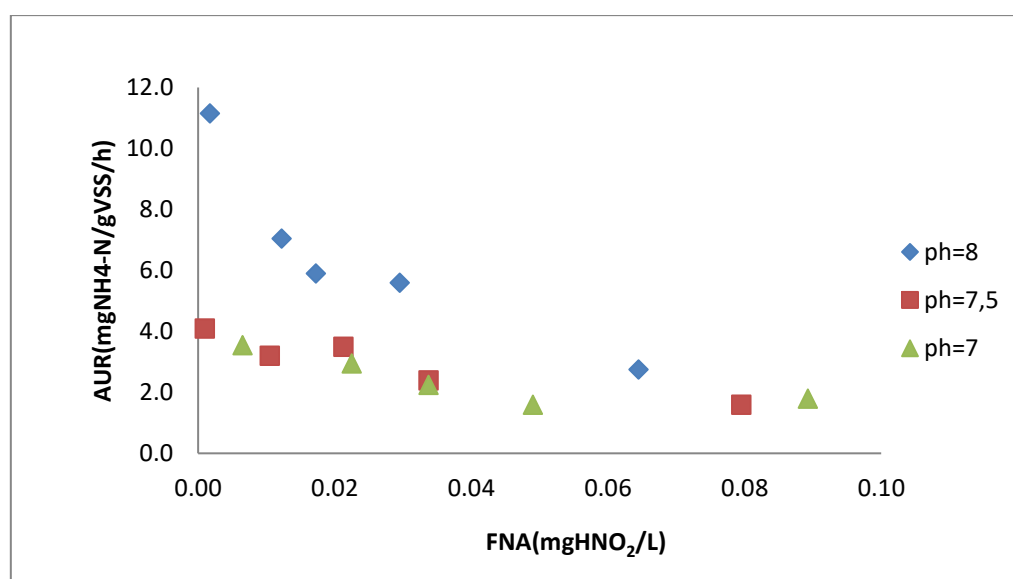
Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι η συγκέντρωση που προκαλεί αναχαίτιση 50% μειώνεται, όσο το pH αυξάνεται. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις του FNA που προκαλούν

περίπου 50% αναχαίτιση είναι ίσες με 0.04, 0.017, 0.01 (mgHNO₂/L) για τα αντίστοιχα pH=7, 7.5, 8. Η σταδιακή μείωση του FNA που απαιτείται για την επίτευξη 50% αναχαίτισης όσο αυξάνεται το pH υποδηλώνει ότι και τα νιτρώδη επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την διεργασία της νιτρωδοποίησης. Όπως ήταν αναμενόμενο οι συγκεντρώσεις που προκαλούν αναχαίτιση 50% στον αντιδραστήρα SBR είναι πιο υψηλές σε σχέση με αυτές της Ψυττάλειας. Για pH=7 στον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση που προκάλεσε 50% αναχαίτιση είναι η K=0,05 (mgHNO₂/L) ενώ στην Ψυττάλεια είναι K=0,04 (mgHNO₂/L). Για pH=7,5 στον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση είναι K=0,04 (mgHNO₂/L) ενώ στην Ψυττάλεια είναι K=0,017 (mgHNO₂/L). Για pH=8 στον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση είναι K=0,035 (mgHNO₂/L) ενώ στην Ψυττάλεια είναι K=0,01 (mgHNO₂/L)

4.4 Παρουσίαση συγκεντρωτικών διαγραμμάτων

Ακολουθούν δύο διαγράμματα στα οποία συνοψίζονται οι ρυθμοί νιτρωδοποίησης-νιτροποίησης σε κάθε pH για κάθε συγκέντρωση FNA για την εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη, σε υψηλές συγκεντρώσεις FNA, βιομάζα.

4.4.1 Βιομάζα από SBR

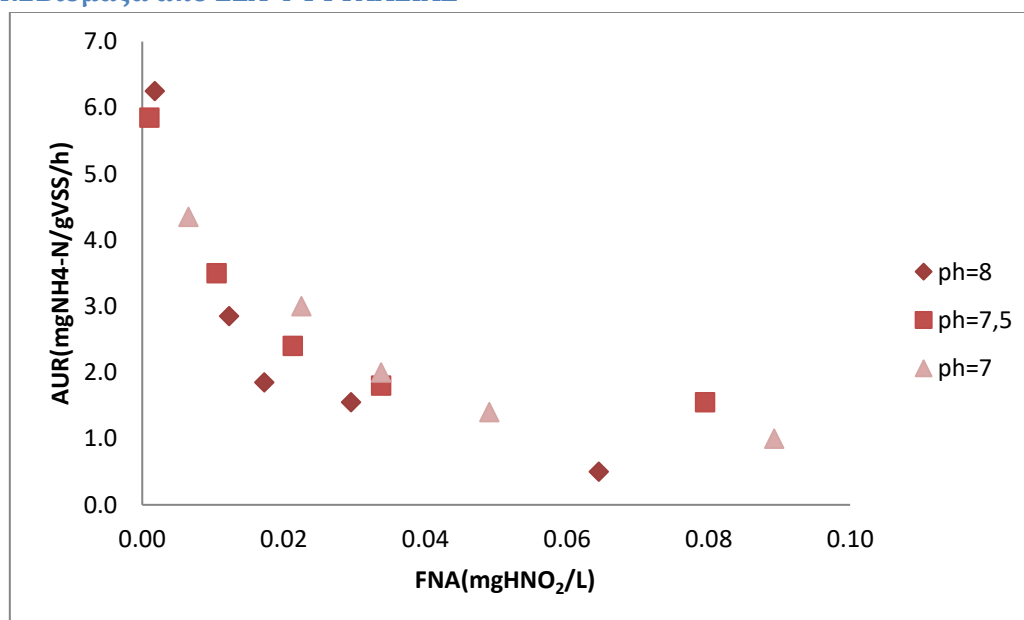


Διάγραμμα 15 Απεικόνιση του ρυθμού νιτρωδοποίησης AUR₂₀ συναρτήσεως αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7, 7.5, 8, αντιδραστήρας SBR

Τα Διαγράμματα 3,5,7 συνοψίζονται στο Διάγραμμα 15. Γίνεται αντιληπτό ότι η βιομάζα στην οποία έγιναν τα πειράματα προέρχεται από διαφορετικές περιόδους λειτουργίας του αντιδραστήρα. Αυτό είναι κατανοητό από τις μεγάλες διαφορές στους ρυθμούς νιτρωδοποίησης των control πειραμάτων σε κάθε pH. Συγκεκριμένα μεγάλη

διαφορά παρουσιάζουν τα πειράματα που έγιναν σε pH 8 σε σχέση με αυτά που έγιναν σε pH 7 και 7,5. Αυτό δεν μας επιτρέπει την περαιτέρω σύγκριση μεταξύ των ρυθμών, όμως ένα γενικό σχόλιο το οποίο μπορεί να γίνει είναι ότι ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις FNA η βιομάζα του SBR μπορεί να διατηρήσει την νιτροδοποιητική της ικανότητα σε κάποιο βαθμό. Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι σε συγκέντρωση FNA=0,07 mgHNO₂/L ο ρυθμός νιτροδοποίησης είναι 2,8 mgNH₄-N/gVSS/h ενώ σε συγκέντρωση FNA=0,08 και 0,09 mgHNO₂/L είναι περίπου 2 mgNH₄-N/gVSS/h

4.4.2 Βιομάζα από ΕΕΛ ΨΥΤΤΑΛΕΙΑΣ



Διάγραμμα 16 Απεικόνιση του ρυθμού νιτροποίησης AUR₂₀ συναρτήσεως αντίστοιχης συγκέντρωσης FNA, για pH=7, 7.5, 8, βιομάζα Ψυττάλειας

Η ίδια λογική που ακολουθήθηκε στο παραπάνω Διάγραμμα 15 για τον αντιδραστήρα SBR ακολουθήθηκε και στη διαμόρφωση του αντίστοιχου Διαγράμματος 16 που αφορά τη βιομάζα της Ψυττάλειας. Οι ρυθμοί νιτροποίησης που προέκυψαν σε κάθε pH δεν μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους διότι η βιομάζα προέρχεται από διαφορετικές περιόδους λειτουργίας. Βέβαια οι διαφορές μεταξύ των ρυθμών νιτροποίησης στα πειράματα αναφοράς δεν είναι τόσο έντονες όσο αυτές που παρατηρήθηκαν στις διαφορετικές φάσεις λειτουργίας του SBR. Ένα γενικό σχόλιο που μπορεί να γίνει είναι ότι ο ρυθμός νιτροποίησης της βιομάζας της Ψυττάλειας μειώνεται πολύ (0,5- 1,2 mgNH₄-N/gVSS/h) σε μεγάλες συγκεντρώσεις FNA. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων σε κάθε pH παρουσιάζουν

μία σχετική ομοιομορφία, ενώ ελάχιστη διαφορά παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για pH=7. Για μηδενική συγκέντρωση FNA ο ρυθμός νιτροποίησης είναι υψηλός, 4-6 mgNH₄-N/gVSS/h, όμως με μικρή συγκέντρωση FNA=0,01(mg/L)) κατευθείαν μειώνεται κάτω από 3,5(mgNH₄-N/grVSS/hr).

4.5 Σύγκριση ίδιας βιομάζας σε διαφορετικά pH

Πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα χρησιμοποιώντας την ίδια βιομάζα κάθε φορά στους επιμέρους αντιδραστήρες των πειραμάτων για να εξετασθεί η τυχόν διαφοροποίηση των ρυθμών νιτροποίησης με βάση το pH. Στο πρώτο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 2 αντιδραστήρες με βιομάζα σε pH=7 (A) και σε pH=8 (B) με συγκέντρωση νιτροδών του αζώτου (NO₂-N) σχεδόν μηδενική. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται στον πίνακα 9. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό και τη διόρθωση του AUR είναι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχή του κεφαλαίου για την αντίστοιχη διαδικασία.

Πίνακας9 Ρυθμός νιτροποίησης ίδιας βιομάζας σε pH=7 και pH=8

	A (pH=7)	B (pH=8)
VSS (mg/L)	2662,5	2662,5
AUR (mgNH ₄ -N/gVSS/h)	7,45	8,63
AUR ₂₀	6,11	7,19
Απόκλιση %	-15%	-

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και στο δεύτερο πείραμα με ίδια βιομάζα σε δυο διαφορετικούς αντιδραστήρες με pH=7 (A) και με pH=8 (B) και συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου(NO₂-N) c=95 ((mg/L)), με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον πίνακα.

Πίνακας10 Ρυθμός νιτροποίησης ίδιας βιομάζας σε pH=7 και pH=8, με συγκέντρωση 95(mgNO₂-N/L)

	A (pH=7)	B (pH=8)
VSS (mg/L)	3437,5	3437,5
FNA (mgHNO ₂ /L)	0,068	0,007
AUR	5,41	8,12

(mgNH ₄ -N/gVSS/h)		
AUR ₂₀	4,35	6,43
Απόκλιση %	-32%	-

Στην πρώτη περίπτωση χωρίς την ύπαρξη νιτρωδών στο διάλυμα παρατηρήθηκε μια διαφορά 15% στον ρυθμό νιτρωδοποίησης με μεγαλύτερο ρυθμό αυτόν στο pH=8, ενώ στην δεύτερη περίπτωση που είχαν προστεθεί και νιτρώδη στους αντιδραστήρες η διαφορά μεγάλωσε σε 32%. Σημειώνεται βέβαια ότι η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος δεν είναι ίδια και στους 2 αντιδραστήρες, οπότε για το δεύτερο πείραμα δεν μπορεί να είναι ξεκάθαρο πόσο οφείλεται μόνο το pH για αυτή την αύξηση.

5.Μαθηματική προσομοίωση υπολογισμού του βαθμού αναχαίτισης των AOB βακτηριών

5.1 Μοντέλο προσομοίωσης

Με αφορμή το γεγονός ότι η αύξηση της αναχαίτισης παρουσιάζει ομοιότητες με την ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε ένα σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Αναπτύχθηκε ένα θεωρητικό μοντέλο υπολογισμού της αναχαίτισης κατά το οποίο χρησιμοποιήθηκε η κινητική Monod για την προσομοίωση του ρυθμού AUR. Στη συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζεται μια τροποποίηση της κινητικής Monod με σκοπό να προσομοιαστεί ο βαθμός αναχαίτισης των AOB σε πρώτη φάση με περιοριστικό παράγοντα τις συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) και σε δεύτερη φάση ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία για τις συγκεντρώσεις των νιτρωδών(NO₂-N). Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε είναι της μορφής:

$$(1) \quad AUR = AUR_{max} * \frac{K}{C+K}$$

Όπου :

AUR: θεωρητικός ρυθμός οξείδωσης της αμμωνίας για δεδομένη συγκέντρωση FNA (mgNH₄-N/(gVSS*h))

AUR_{max}: μέγιστος ρυθμός οξείδωσης της αμμωνίας όπως προκύπτει από την συγκέντρωση control στα πειράματα που διεξήχθησαν (mgNH₄-N/(gVSS*h))

K: συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος για την οποία ο ρυθμός οξείδωσης της αμμωνίας γίνεται ίσος με το 50% του μεγίστου ρυθμού (AURmax)(mg/L)

C: συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος (mg/L)

Το νιτρώδες άζωτο σε ένα διάλυμα είναι δυνατόν να εμφανίζεται ως νιτρώδη (NO₂) και ως ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA). Το πώς θα μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις των παραπάνω 2 μορφών του νιτρώδους αζώτου, εξαρτάται άμεσα από το pH του διαλύματος το οποίο έχει αναλυθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκέντρωση των νιτρωδών που προκαλεί 50% αναχαίτιση, μεγαλώνει όσο αυξάνεται το pH ενώ η συγκέντρωσή του (FNA) που προκαλεί 50% αναχαίτιση μειώνεται. Για το λόγο αυτό το μοντέλο υπολογίστηκε και με τους 2 περιοριστικούς παράγοντες.

5.2 Μοντέλο για την βιομάζα του SBR αντιδραστήρα

5.2.1 Υπολογισμός του συντελεστή K για pH=7, με βάση το FNA και με βάση τα NO₂-N FNA

Αρχικά λογαριθμίστηκε ο άξονας των συγκεντρώσεων του ελεύθερου νιτρώδους οξέος στο Διάγραμμα 4, στο οποίο απεικονιζόταν η αναχαίτιση που προκλήθηκε στις συγκεντρώσεις FNA που είχαν επιλεγεί ως αρχικές για να πραγματοποιηθούν τα πειράματα για pH=7 και εγκληματισμένη βιομάζα, με σκοπό να δημιουργηθεί το Διάγραμμα 18. Από το Διάγραμμα 18 προκύπτει μια γραμμή τάσης η οποία περιγράφει την σχέση μεταξύ της αναχαίτισης και του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος. Πρόκειται για μια γραμμική σχέση της μορφής :

$$(2) \quad Y = A * \log C + B$$

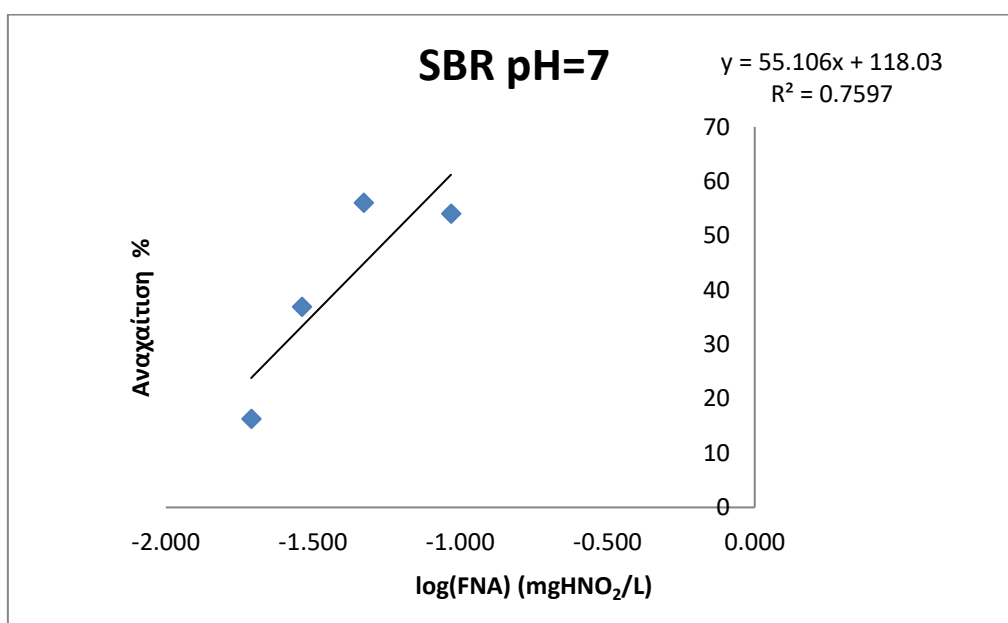
Λύνοντας τη σχέση για Y=50 ως προς C τότε προκύπτει η συγκέντρωση για την οποία προκαλείται 50 % αναχαίτιση των AOB βακτηρίων. Η συγκέντρωση αυτή ουσιαστικά είναι το K της παραπάνω σχέσης (1) που περιγράφηκε.

NO₂-N

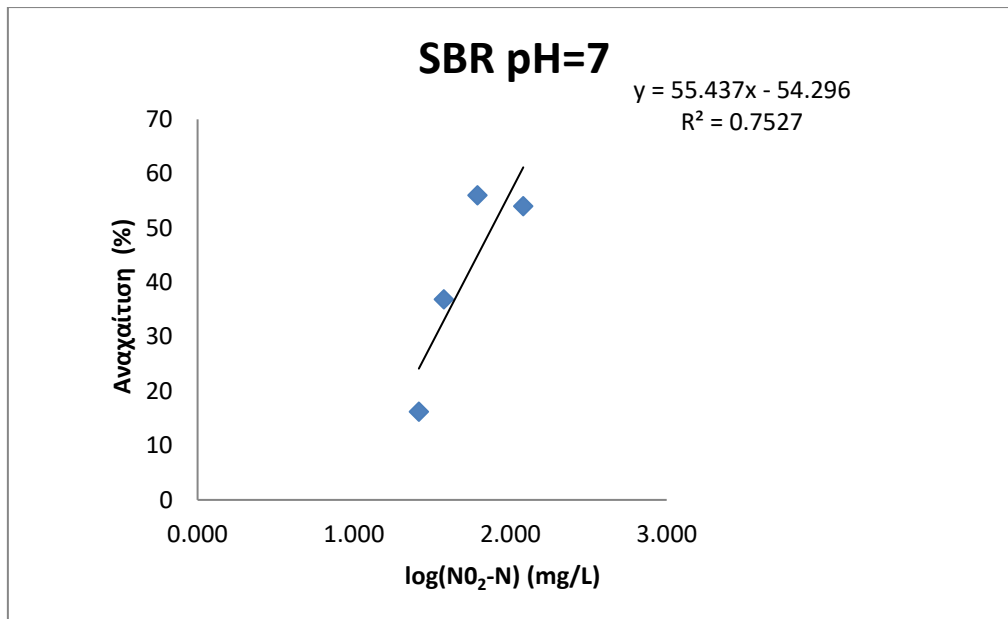
Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και με βάση τις συγκεντρώσεις των νιτρωδών και δημιουργήθηκε το Διάγραμμα 19 για το οποίο υπολογίστηκε ξεχωριστός συντελεστής K ακριβώς με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω. Ακολουθεί ο Πίνακας 11 που είναι βασισμένα τα Διαγράμματα 18 και 19.

Πίνακας 11 Υπολογισμός αναχαίτισης της νιτροδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=7 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR

pH	FNA(mg/L)	log(FNA)	NO ₂ -N (mg/L)	log(NO ₂ -N)	Αναχαίτιση (%)
7	0,0195	-1,710	26	1,415	16,25
	0,029	-1,538	37,5	1,574	36,9
	0,047	-1,328	61,5	1,789	56
	0,093	-1,032	121	2,083	54



Διάγραμμα 17 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του log(FNA), για pH=7 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR



Διάγραμμα18 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτρωδοποίησης συναρτήσεϊ του log(NO₂-N), για pH=7 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR

Λύνοντας τις παραπάνω 2 εξισώσεις που φαίνονται στα Διαγράμματα 18, 19, όπως αναλύθηκε παραπάνω, προκύπτουν οι τιμές K. Στον πίνακα 12 που ακολουθεί φαίνονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας.

Πίνακας12 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO₂-N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαίτισης του SBRpH=7

FNA	A	55,11	NO₂-N	A	55,44
	B	118,03		B	-54,30
	Y=50 -->logc =	-1,23		Y=50 -->logc =	1,88
	K	0,06		K	76,09

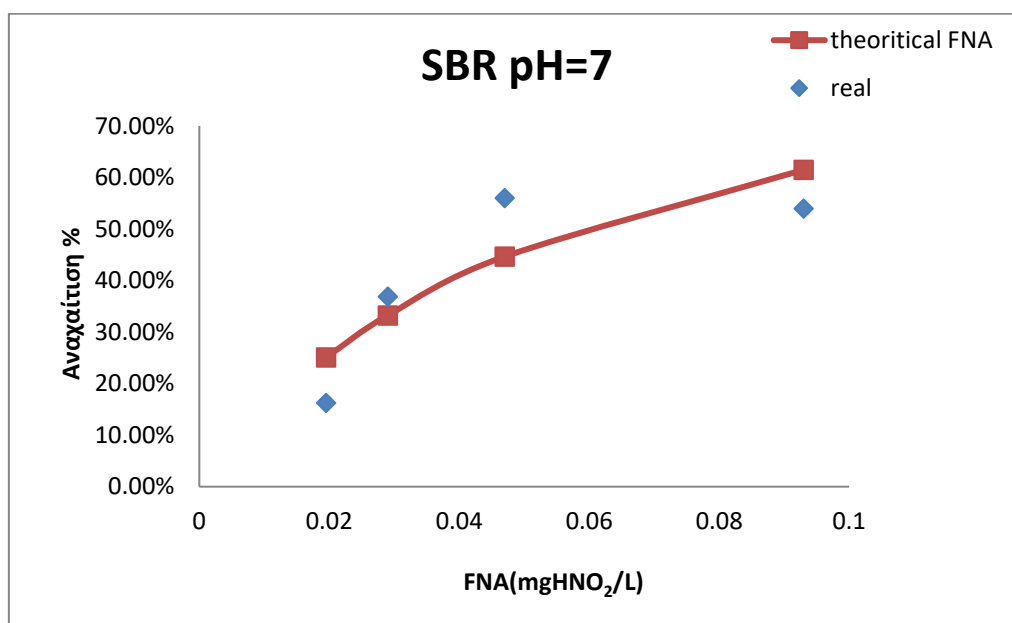
5.2.1.1 Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαίτισης στο pH=7

Σύμφωνα με τις τιμές του K που προσδιορίστηκαν, θα προκύψουν οι θεωρητικές τιμές AUR για κάθε συγκέντρωση χρησιμοποιώντας την σχέση (1). Με το γνωστό τρόπο που έχει αναφερθεί (στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων) θα υπολογιστεί η αναχαίτιση κάθε θεωρητικής τιμής AUR από την AUR_{max}, που είναι ο Μ.Ο των ρυθμών νιτρωδοποίησης των control. Παρατίθεται ο Πίνακας 13 με τις θεωρητικές τιμές αναχαίτισης για τους δυο διαφορετικούς τρόπους προσέγγισης της.

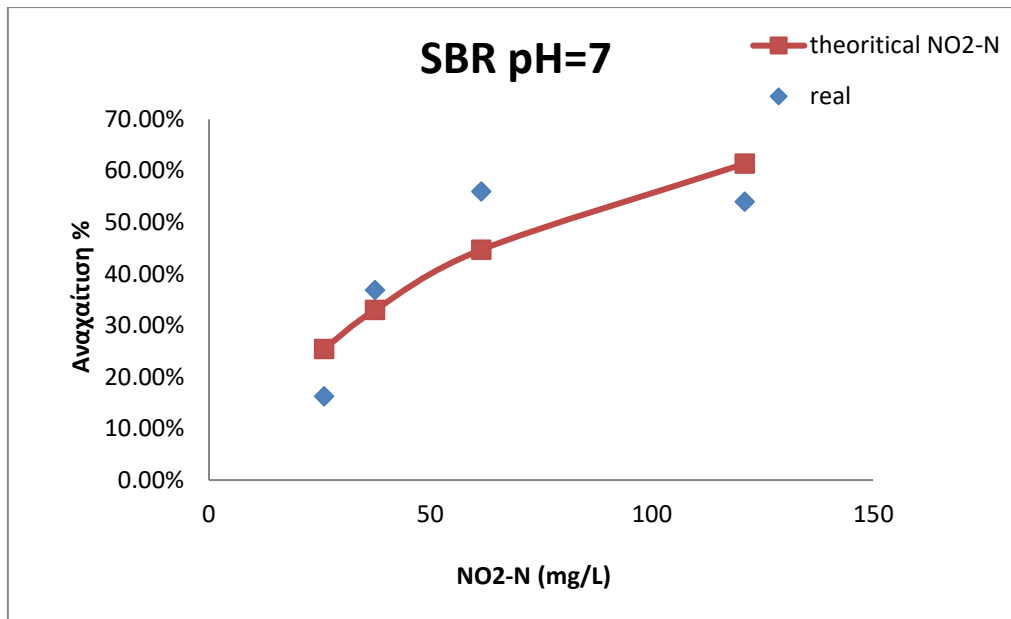
Πίνακας13 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτροδοποίησης στη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR για pH=7

FNA (mg/L)	LOG(FNA)	NO2-N (mg/L)	log(NO2-N)	Παρατηρούμενη αναχαιτίση (%)	AUR Πείραμα Αναφοράς (mgNH4-N/grVSS/h)	Υπολογιζόμενη αναχαιτίση βάσει FNA	Υπολογιζόμενη αναχαιτίση βάσει NO ₂ N
0,0195	-1,710	26	1,415	16,25%	3,55	25,07%	25,47%
0,029	-1,538	37,5	1,574	36,90%		33,23%	33,01%
0,047	-1,328	61,5	1,789	56,00%		44,65%	44,70%
0,093	-1,032	121	2,083	54,00%		61,48%	61,39%

Ακολουθούν τα Διαγράμματα 20, 21 με την θεωρητική και την πραγματική αναχαιτίση και για τις 2 προσεγγίσεις ώστε να υπάρχει μια επιπλέον οπτική σύγκριση.



Διάγραμμα19 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαιτίσης της νιτροδοποίησης σε pH=7, για αντιδραστήρα SBR



Διάγραμμα 20 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής (με βάση τα NO₂-N) αναχαιτίσης της νιτροδοποίησης σε pH=7, για αντιδραστήρα SBR

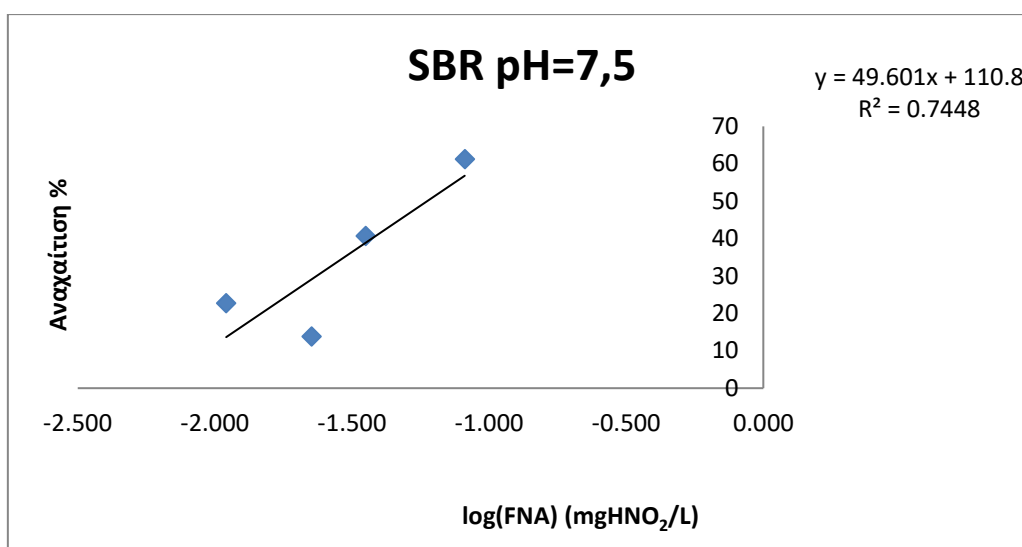
Στα Διαγράμματα 20, 21 παρουσιάζονται ταυτόχρονα η θεωρητική και η πραγματική καμπύλη αναχαιτίσης της νιτροδοποίησης στο pH=7 για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις FNA και νιτροδών που δοκιμάστηκαν. Το Διάγραμμα 20 αντιστοιχεί στο μοντέλο που βασίζεται στις συγκεντρώσεις FNA και το Διάγραμμα 21 αντιστοιχεί στο μοντέλο που βασίζεται στις συγκεντρώσεις NO₂-N. Ο συντελεστής προσδιορισμού που συσχετίζει τις εκτιμώμενες με τις πραγματικές τιμές ήταν ικανοποιητικός, $R^2=0,75$. Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση που προκαλεί 50% αναχαιτίση είναι $K=0,06 \text{ mgHNO}_2/\text{L}$ και $K=76,09 \text{ mgNO}_2\text{-N}/\text{L}$ αντίστοιχα. Η πραγματική τιμή που διαπιστώθηκε από τα πειράματα ήταν περίπου $K=0,05 \text{ mgHNO}_2/\text{L}$. Η απόκλιση των πραγματικών αναχαιτίσεων από τις θεωρητικές κυμάνθηκε μεταξύ 11-25% για αναχαιτίσεις μεγαλύτερες από 30%. Για αναχαιτίσεις μικρότερες από 30% η απόκλιση ήταν μεγαλύτερη και έφτασε το 35%. Επίσης δεν εντοπίστηκε κάποια σημαντική διαφορά στα θεωρητικά ποσοστά αναχαιτίσης που υπολογίστηκαν με βάση το FNA και με βάση τα NO₂-N.

5.2.2 Υπολογισμός του K για pH=7.5, με βάση το FNA και με βάση τα NO₂-N

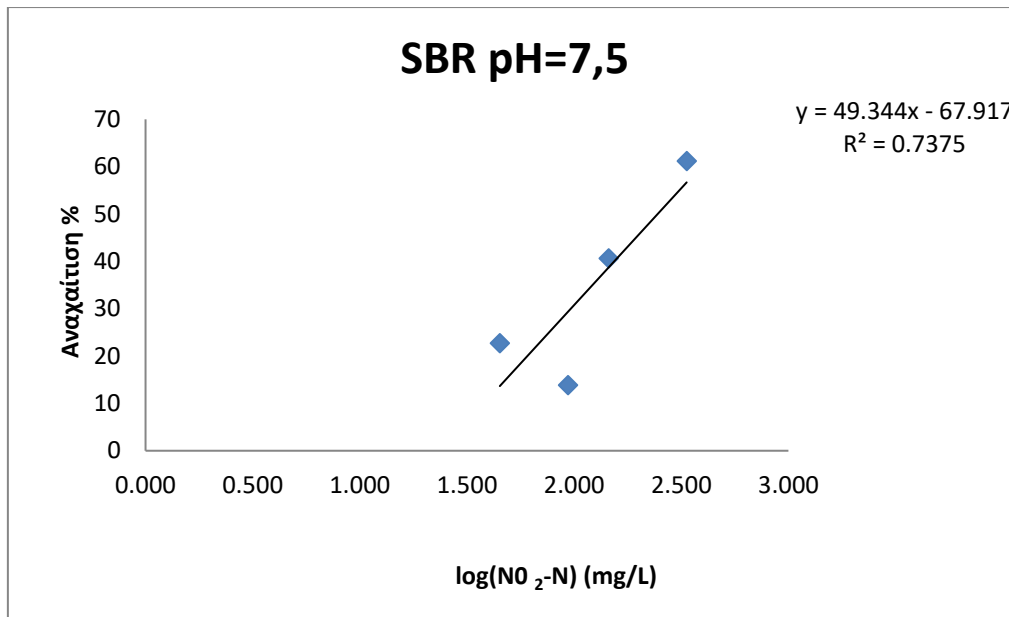
Για τον υπολογισμό του αντίστοιχου συντελεστή K για pH=7.5 ακολουθήθηκε ίδια διαδικασία η οποία παρουσιάστηκε αναλυτικά προηγουμένως. Αρχικά σχηματίστηκαν τα Διαγράμματα 22, 23 αναχαιτίσης-συγκέντρωσης, όπως φαίνονται παρακάτω για να προκύψουν οι γραμμές τάσης.

Πίνακας14 Υπολογισμός αναχαίτισης της νιτρωδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=7.5 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR

pH	FNA (mg/L)	log(FNA)	NO2-N (mg/L)	log(NO2-N)	Inhibition (%)
7,5	0,011	-1,959	45	1,653	22,7
	0,0225	-1,648	93,5	1,971	13,85
	0,0355	-1,450	145	2,161	40,65
	0,0815	-1,089	335	2,525	61,2



Διάγραμμα21 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτρωδοποίησης συναρτήσει του log(FNA), για pH=7.5 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR



Διάγραμμα22 Ποσοστιαία αναχαιτίση νιτροδοποίησης συναρτήσει του log(NO₂-N), για pH=7.5 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR

Λύθηκαν οι γραμμικές σχέσεις που συνδέουν τα δύο μεγέθη των διαγραμμάτων για $Y=50$ ώστε να προκύψουν οι συγκεντρώσεις που προκαλούν 50% αναχαιτίση. Οι τιμές των K που βρέθηκαν φαίνονται στον πίνακα 15.

Πίνακας15υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO₂-N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης του SBRpH=7.5

FNA	A	49,60	NO₂-N	A	49,34
	B	110,80		B	-67,92
	Y=50 -->logc =	-1,23		Y=50 -->logc =	2,39
	K	0,06		K	245,30

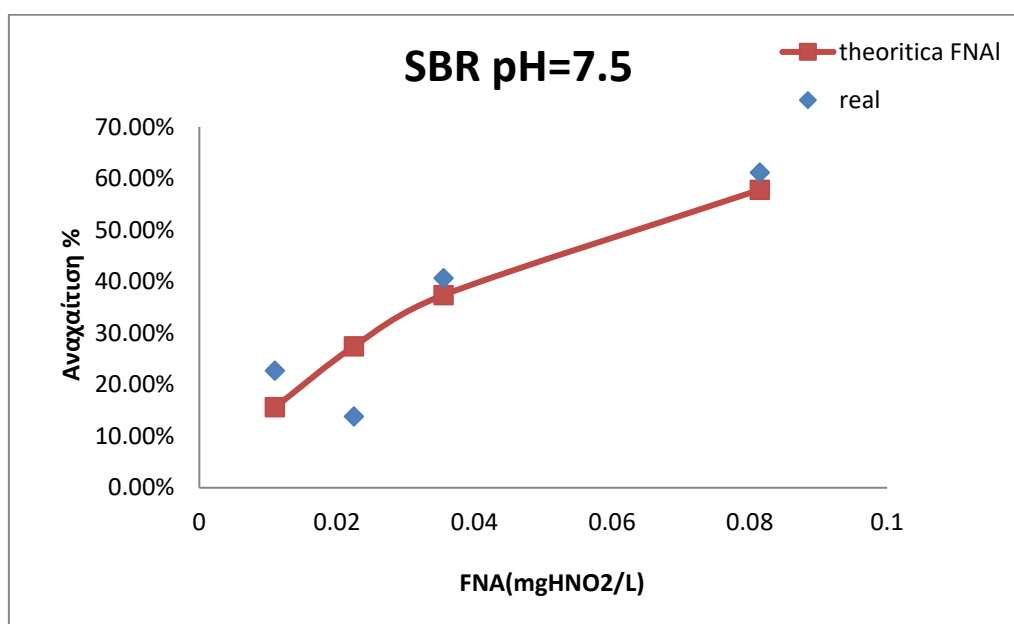
5.2.2.1Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαιτίσης στο pH=7.5

Χρησιμοποιήθηκε και πάλι η σχέση (1) για τον υπολογισμό των θεωρητικών αναχαιτίσεων σε κάθε συγκέντρωση και για τις 2 περιπτώσεις. Στον πίνακα 16 παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

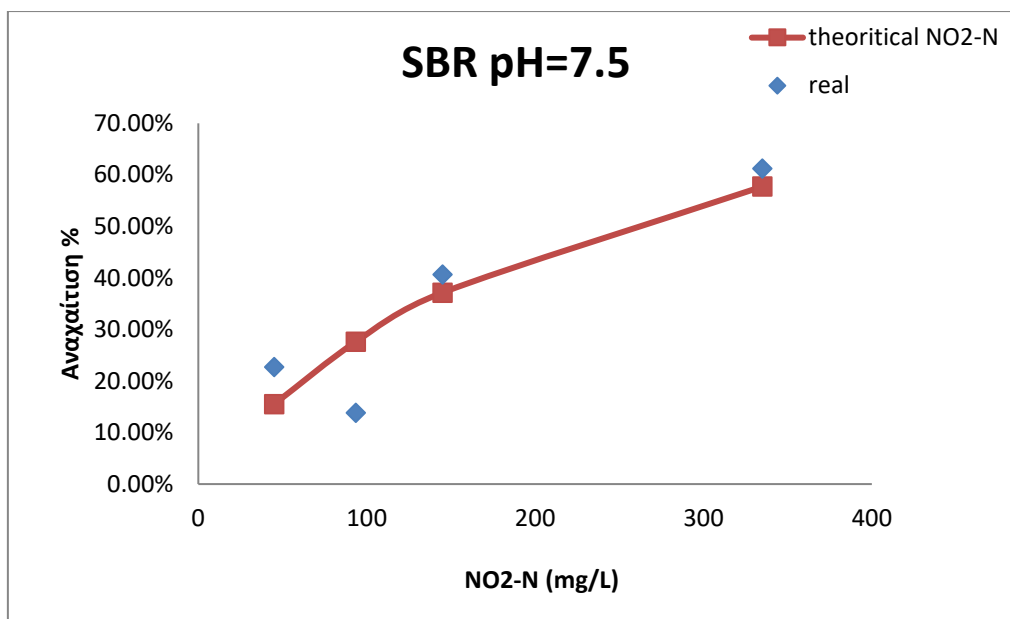
Πίνακας16 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτροδοποίησης στη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR για pH=7.5

FNA (mg/L)	LOG(FNA)	NO2-N (mg/L)	log(NO2-N)	Παρατηρούμενη αναχαιτίση (%)	AUR Πείραμα Αναφοράς (mgNH4-N/grVSS/h)	Υπολογιζόμενη αναχαιτίση βάσει FNA	Υπολογιζόμενη αναχαιτίση βάσει NO ₂ N
0,011	-1,959	45	1,653	22,70%	4,1	15,61%	15,50%
0,0225	-1,648	93,5	1,971	13,85%		27,45%	27,60%
0,0355	-1,450	145	2,161	40,65%		37,38%	37,15%
0,0815	-1,089	335	2,525	61,20%		57,82%	57,73%

Τα Διαγράμματα 24, 25 απεικονίζουν τα δεδομένα του πίνακα 16 με σκοπό να γίνουν πιο αντιληπτές οι διαφορές μεταξύ του θεωρητικού μοντέλου και της πραγματικότητας και στις 2 περιπτώσεις.



Διάγραμμα23 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαιτίσης της νιτροδοποίησης σε pH=7.5, για αντιδραστήρα SBR



Διάγραμμα 24 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής (με βάση τα NO₂-N) αναχαιτίσης της νιτροδότησης σε pH=7.5, για αντιδραστήρα SBR

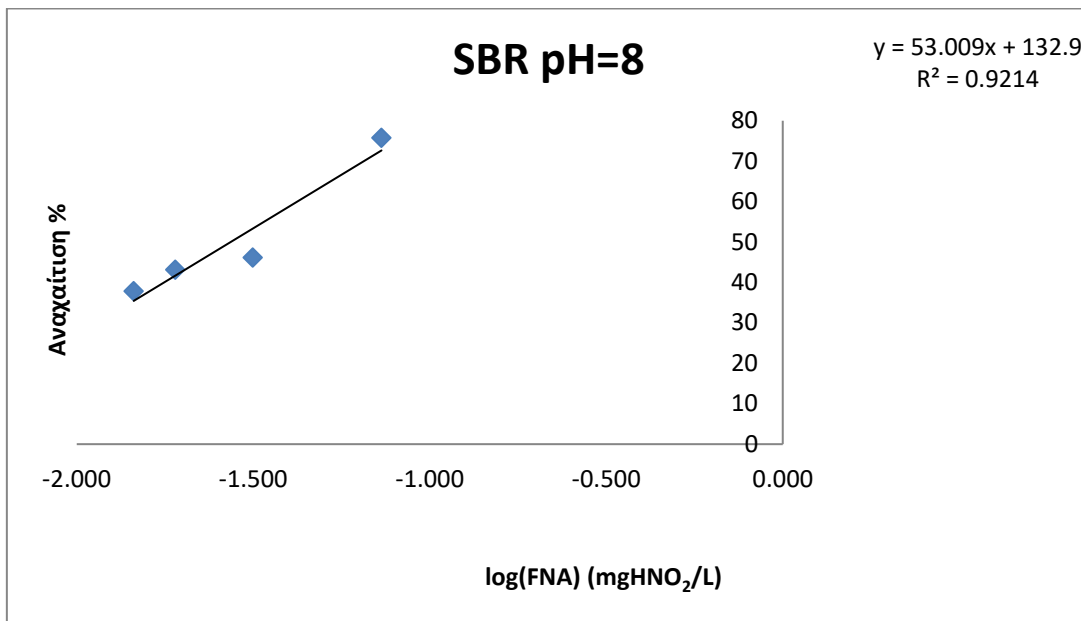
Στα Διαγράμματα 24, 25 παρουσιάζονται ταυτόχρονα η θεωρητική και η πραγματική καμπύλη αναχαιτίσης της νιτροδότησης στο pH=7.5 για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις FNA και NO₂-N που δοκιμάστηκαν. Ο συντελεστής προσδιορισμού που συσχετίζει τις εκτιμώμενες με τις πραγματικές τιμές ήταν ικανοποιητικός, $R^2=0,74$. Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση που προκαλεί 50% αναχαιτίση είναι $K=0,06$ (mgHNO₂/L) και $K=245,3$ (mgNO₂-N/L) αντίστοιχα. Η πραγματική τιμή που διαπιστώθηκε από τα πειράματα ήταν $K=0,04$ (mgHNO₂/L). Η απόκλιση των πραγματικών αναχαιτίσεων από τις θεωρητικές δεν ξεπέρασε το 5-8% για αναχαιτίσεις πάνω από 30% ενώ για πιο μικρές αναχαιτίσεις η απόκλιση ήταν περίπου 40-45%. Επίσης δεν εντοπίστηκε κάποια σημαντική διαφορά μεταξύ των θεωρητικών ποσοστών αναχαιτίσης που υπολογίστηκαν με βάση το FNA και με βάση τα NO₂-N.

5.2.3 Υπολογισμός του K για pH=8 με βάση το FNA και με βάση τα NO₂-N

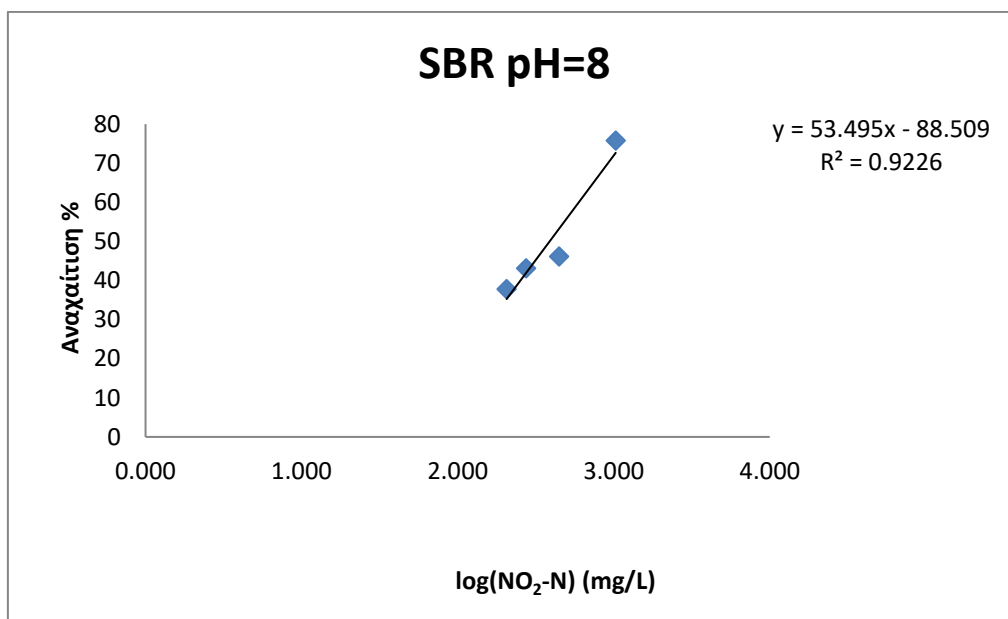
Ακολουθείται και πάλι όμοια διαδικασία ώστε να προκύψουν από τα Διαγράμματα αναχαιτίσης-συγκέντρωσης οι γραμμές τάσεις.

Πίνακας 17 Υπολογισμός αναχαιτίσης της νιτροδότησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτροδών για pH=8 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR

pH	FNA (mg/L)	log(FNA)	NO ₂ -N (mg/L)	log(NO ₂ -N)	Inhibition (%)
8	0,0145	-1,839	206	2,314	37,85
	0,019	-1,721	274	2,438	43,2
	0,03	-1,502	446	2,649	46,2
	0,073	-1,137	1030	3,013	75,8



Διάγραμμα25 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του log(FNA), για pH=8 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR



Διάγραμμα26 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του log(NO₂-N), για pH=8 σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR

Λύθηκαν οι γραμμικές σχέσεις που συνδέουν τα 2 μεγέθη των διαγραμμάτων 26, 27 για $Y=50$ ώστε να προκύψουν οι συγκεντρώσεις που προκαλούν 50% αναχαίτιση. Οι τιμές των K που βρέθηκαν φαίνονται στον πίνακα 18.

Πίνακας18 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO2-N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης του SBRpH=8

FNA	A	53,01	NO2-N	A	53,49
	B	132,90		B	-88,51
	Y=50 -->logc =	-1,56		Y=50 -->logc =	2,59
	K	0,03		K	388,32

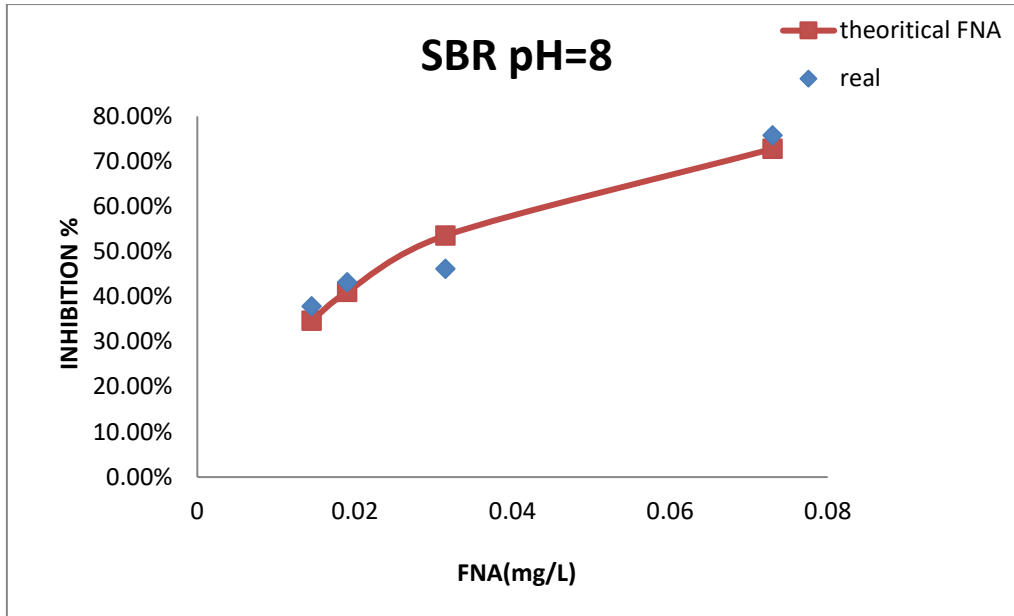
5.2.3.1 Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαιτίσης στο pH=8

Χρησιμοποιήθηκε και πάλι η σχέση (1) για τον υπολογισμό των θεωρητικών αναχαιτίσεων σε κάθε συγκέντρωση και για τις 2 περιπτώσεις. Στον πίνακα 19 παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

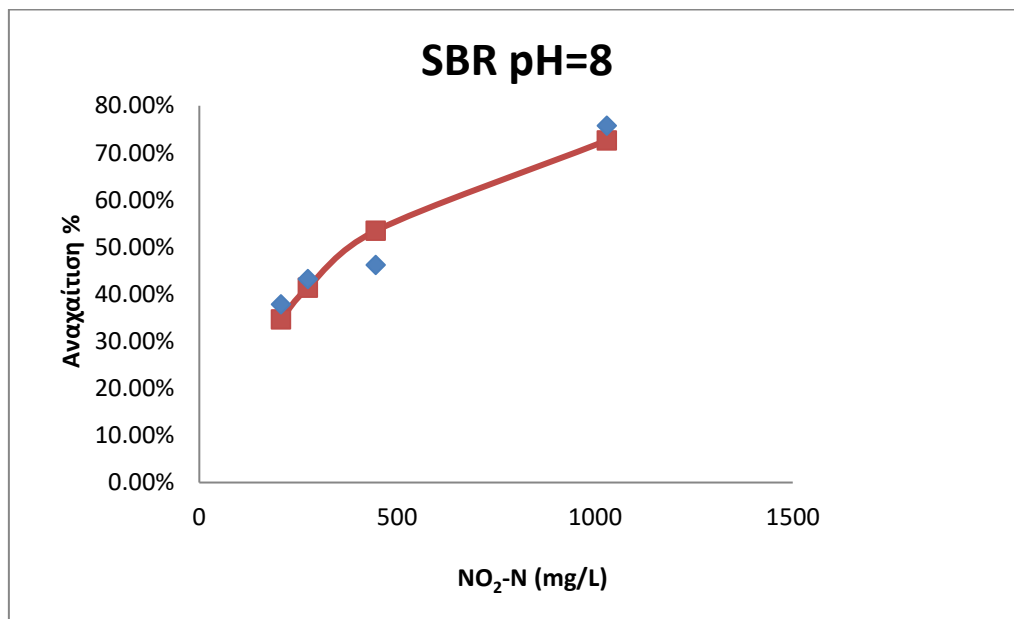
Πίνακας19 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτροδοποίησης στη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR για pH=8

FNA (mg/L)	LOG(FNA)	NO2-N (mg/L)	log(NO2-N)	Παρατηρούμενη αναχαιτίση (%)	AUR Πείραμα Αναφοράς (mgNH4-N/grVSS/h)	Υπολογιζόμενη αναχαιτίση βάσει FNA	Υπολογιζόμενη αναχαιτίση βάσει NO ₂ N
0,0145	-1,83863	206	2,31386722	37,85%	11,15	34,69%	34,66%
0,019	-1,72125	274	2,437750563	43,20%		41,04%	41,37%
0,0315	-1,50169	446	2,649334859	46,20%		53,58%	53,46%
0,073	-1,13668	1030	3,012837225	75,80%		72,79%	72,62%

Τα Διαγράμματα 28, 29 απεικονίζουν τα δεδομένα του πίνακα 19 με σκοπό να γίνουν πιο αντιληπτές οι διαφορές μεταξύ του θεωρητικού μοντέλου και των αποτελεσμάτων των πραγματικών πειραμάτων και στις 2 περιπτώσεις.



Διάγραμμα27 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαίτισης της νιτροδοποίησης σε pH=8, για αντιδραστήρα SBR



Διάγραμμα28 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση τα NO₂-N) αναχαίτισης της νιτροδοποίησης σε pH=8, για αντιδραστήρα SBR

Στα Διαγράμματα 28, 29 παρουσιάζονται ταυτόχρονα η θεωρητική και η πραγματική καμπύλη αναχαίτισης της νιτροδοποίησης στο pH=8 για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις FNA που δοκιμάστηκαν. Ο συντελεστής προσδιορισμού που συσχετίζει τις εκτιμώμενες με τις πραγματικές τιμές ήταν ο πιο ικανοποιητικός που επιτεύχθηκε στην εφαρμογή του

θεωρητικού μοντέλου για την βιομάζα του SBR, $R^2=0,922$. Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση που προκαλεί 50% αναχαίτιση είναι $K=0,03$ (mgHNO₂/L) και $K=388$ (mgNO₂-N/L). Η πραγματική τιμή που διαπιστώθηκε από τα πειράματα είναι $K=0,035$ (mgHNO₂/L). Η απόκλιση των πραγματικών αναχαίτισεων από τις θεωρητικές κυμάνθηκε μεταξύ 4-13%. Η εφαρμογή του μοντέλου στο pH=8 είχε την μικρότερη απόκλιση σε σχέση με τα άλλα δύο pH 7, 7.5. Επίσης δεν εντοπίστηκε κάποια σημαντική διαφορά στα θεωρητικά ποσοστά αναχαίτισης που υπολογίστηκαν με βάση το FNA και με βάση τα NO₂-N, όπως άλλωστε επισημάνθηκε και στις προηγούμενες εφαρμογές του θεωρητικού μοντέλου.

5.3 Μοντέλο για την βιομάζα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας

Το αντίστοιχο μοντέλο αναπτύχθηκε και για την μη εγκλιματισμένη βιομάζα της Ψυττάλειας στην οποία πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχα πειράματα με παρόμοιες συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος και νιτρωδών στα pH (7- 7,5- 8). Το μοντέλο εφαρμόστηκε 2 φορές με περιοριστικό παράγοντα την πρώτη φορά την συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος και έπειτα με περιοριστικό παράγοντα την συγκέντρωση των νιτρωδών. Η αφορμή για την ανάπτυξη του μοντέλου είναι το γεγονός ότι για αναχαίτιση μέχρι 50% παρατηρείται γραμμική σχέση μεταξύ συγκεντρώσεων-αναχαίτισεων ενώ στην συνέχεια η σχέση αυτή εξελίσσεται σε λογαριθμική. Αναμένεται λοιπόν να περιγράφεται και η αναχαίτιση του AUR από την κινητική Monod. Παρακάτω θα ακολουθήσει μια προσπάθεια τροποποίησης της κινητικής Monod με σκοπό να προσομοιαστεί ο βαθμός αναχαίτισης των νιτροποιητικών βακτηρίων. Η διαδικασία που θα ακολουθηθεί και οι τύποι που θα χρησιμοποιηθούν είναι ίδιοι με παραπάνω.

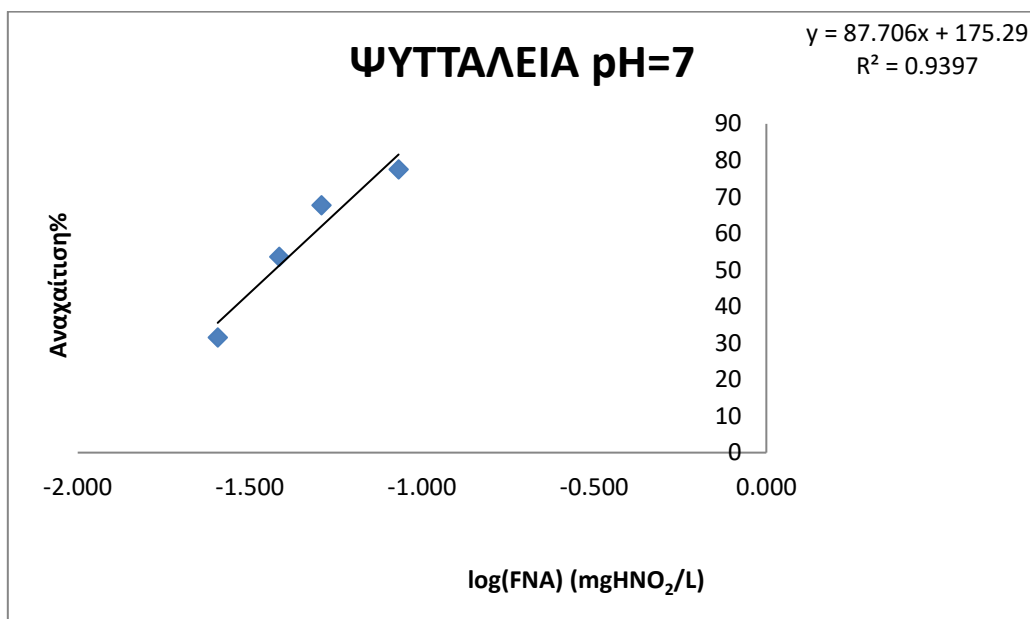
5.3.1 Υπολογισμός του K για pH=7, με βάση το FNA και με βάση τα NO₂-N

Αρχικά σχηματίστηκαν από τα δεδομένα του πίνακα 20 τα Διαγράμματα 30, 31 αναχαίτισης-συγκέντρωσης, όπως φαίνονται παρακάτω για να προκύψουν οι γραμμές τάσης.

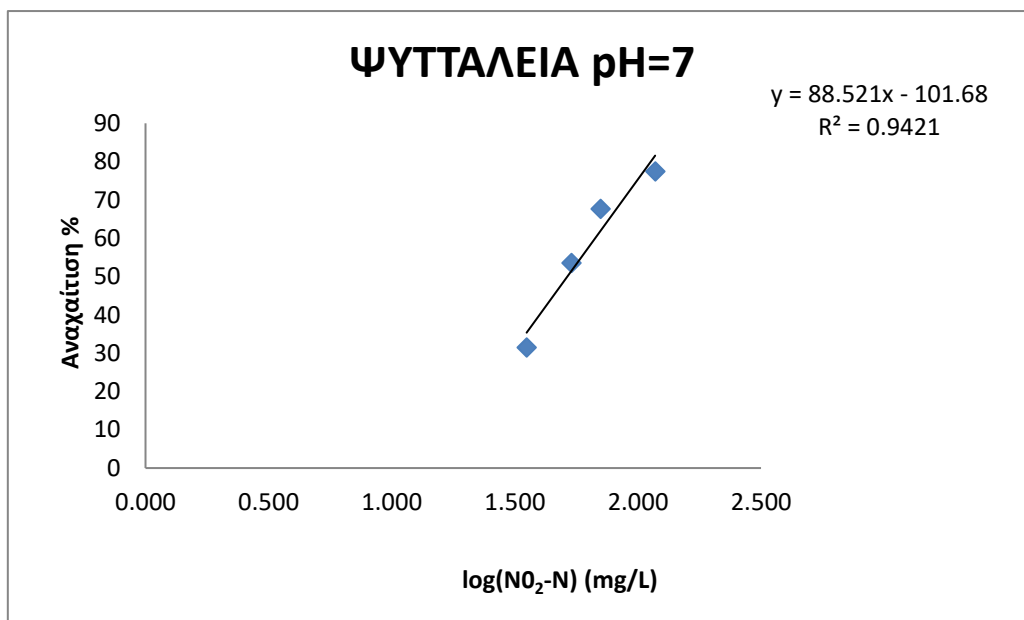
Πίνακας 20 Υπολογισμός αναχαίτισης της νιτρωδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=7 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια

pH	FNA (mg/L)	log(FNA)	NO ₂ -N (mg/L)	log(NO ₂ -N)	Inhibition (%)
7	0,0255	-1,593	35,31	1,548	31,5
	0,0385	-1,415	53,7	1,730	53,6

	0,051	-1,292	70,5	1,848	67,7
	0,0855	-1,068	117,5	2,070	77,5



Διάγραμμα29 Ποσοστιαία αναχαιτίση νιτροδοποίησης συναρτήσει του log(FNA), για pH=7 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια



Διάγραμμα30 Ποσοστιαία αναχαιτίση νιτροδοποίησης συναρτήσει του log(NO2-N), για pH=7 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια

Λύνοντας τις παραπάνω 2 εξισώσεις που φαίνονται στα Διαγράμματα 30, 31, όπως αναλύθηκε στην αρχή του κεφαλαίου 5, προκύπτουν οι τιμές K. Στον πίνακα 21 που ακολουθεί φαίνονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας.

Πίνακας21 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO₂-N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαίτισης της Ψυττάλειας pH=7

FNA	A	87,71	NO ₂ -N	A	88,52
	B	175,29		B	-101,68
	logc =	-1,43		logc =	1,71
	K	0,04		K	51,70

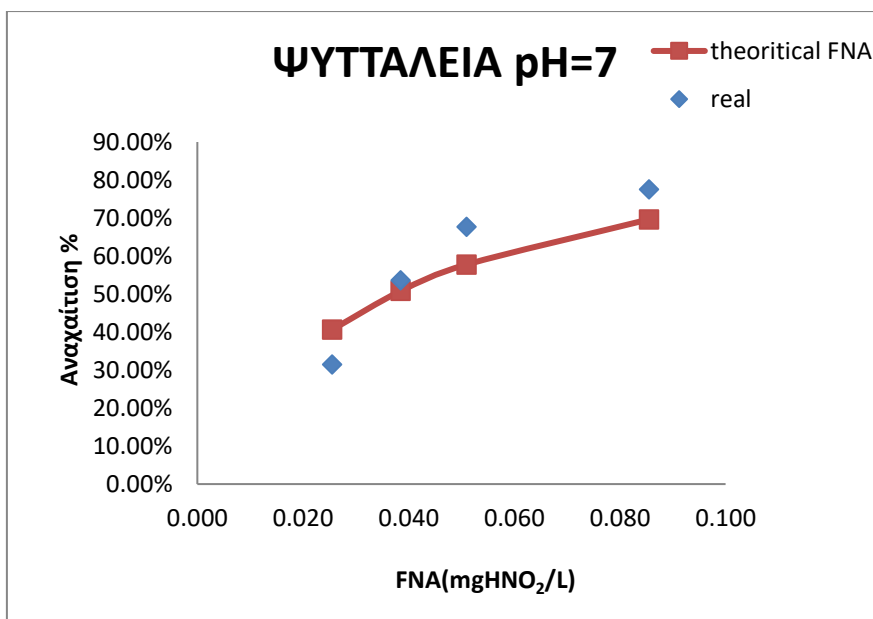
5.3.1.1 Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαίτισης στο pH=7

Στον πίνακα 22 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου και για τις δύο περιπτώσεις περιοριστικών παραγόντων FNA και NO₂-N.

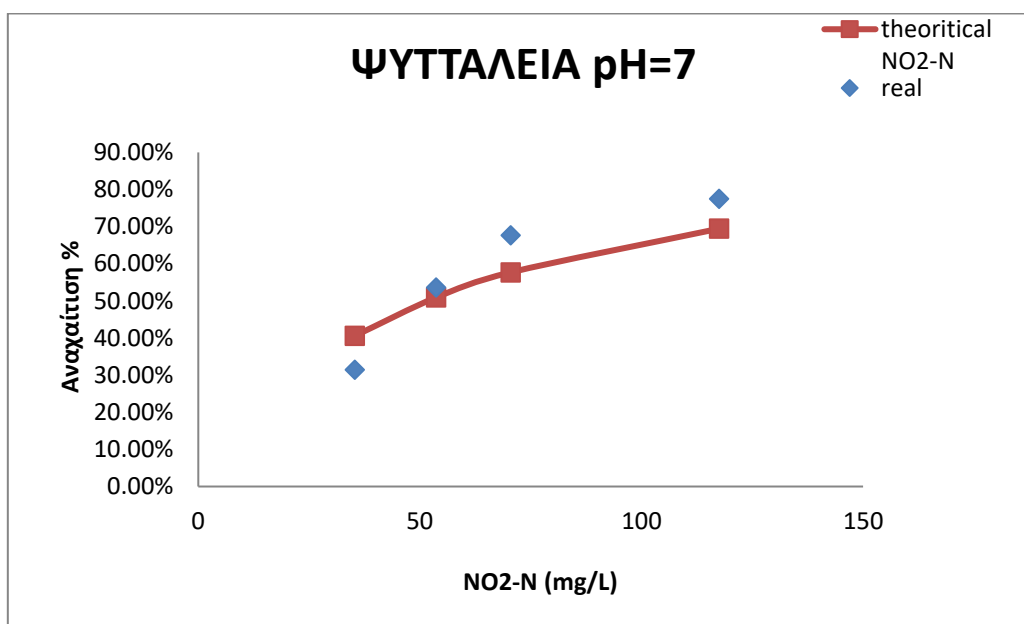
Πίνακας22 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαίσεων νιτροποίησης στη βιομάζα της Ψυττάλειας για pH=7

FNA (mg/L)	LOG(FNA)	NO ₂ -N (mg/L)	log(NO ₂ -N)	Παρατηρούμενη αναχαίτιση (%)	AUR Πείραμα Αναφοράς (mgNH ₄ -N/grVSS/h)	Υπολογιζόμενη αναχαίτιση βάσει FNA	Υπολογιζόμενη αναχαίτιση βάσει NO ₂ N
0,026	-1,593	35,31	1,548	31,50%	3,55	40,62%	40,58%
0,039	-1,415	53,7	1,730	53,60%		50,80%	50,95%
0,051	-1,292	70,5	1,848	67,70%		57,77%	57,69%
0,086	-1,068	117,5	2,070	77,50%		69,63%	69,45%

Ακολουθούν τα Διαγράμματα 32, 33 που απεικονίζουν την σύγκριση θεωρητικών και πραγματικών τιμών αναχαίτισης για κάθε μια από τις δύο περιπτώσεις ξεχωριστά.



Διάγραμμα31 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαιτίσης της νιτροποίησης σε pH=7, για βιομάζα από την Ψυτάλεια



Διάγραμμα32 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση τα NO₂-N) αναχαιτίσης της νιτροποίησης σε pH=7, για βιομάζα από την Ψυττάλεια

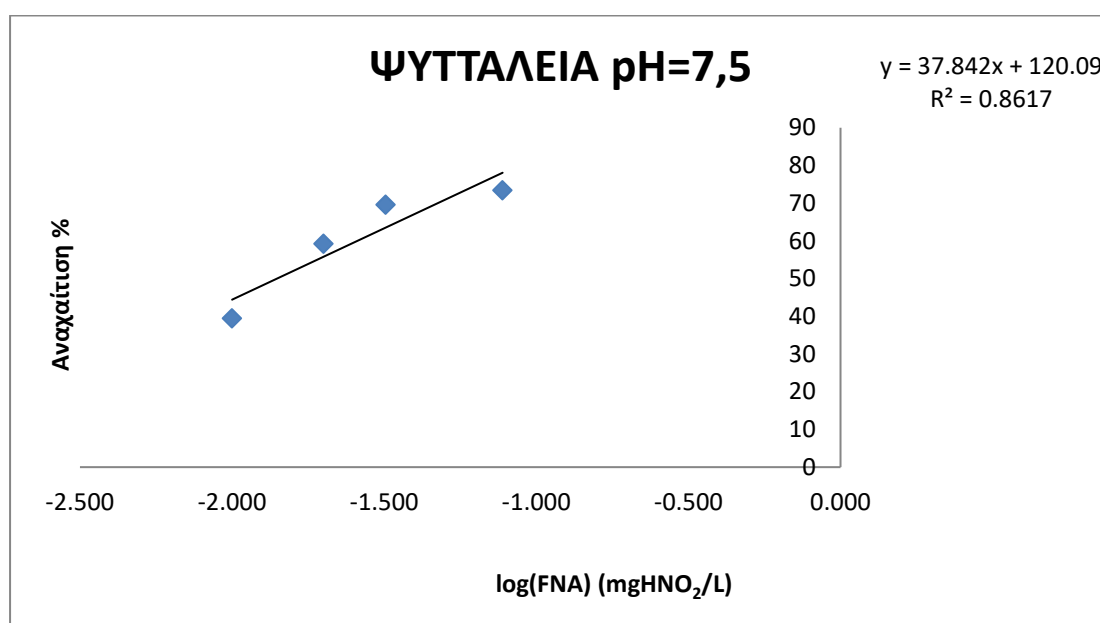
Στα Διαγράμματα 32, 33 παρουσιάζονται ταυτόχρονα η θεωρητική και η πραγματική καμπύλη αναχαιτίσης της νιτροποίησης στο pH=7 για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών που δοκιμάστηκαν. Το Διάγραμμα 32 αντιστοιχεί στο μοντέλο που βασίζεται στις συγκεντρώσεις FNA και το Διάγραμμα 33 αντιστοιχεί στο μοντέλο που βασίζεται στις συγκεντρώσεις NO₂-N. Ο συντελεστής προσδιορισμού που συσχετίζει τις εκτιμώμενες με τις πραγματικές τιμές ήταν αρκετά ικανοποιητικός, $R^2=0,94$. Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση που προκαλεί 50% αναχαιτίση είναι $K=0,037$ (mgHNO₂/L) και $K=51,7$ (mgNO₂-N/L), σχεδόν ίδια με την πραγματική τιμή που διαπιστώθηκε από τα πειράματα $K=0,04$ (mgHNO₂/L). Η απόκλιση των πραγματικών αναχαιτίσεων από τις θεωρητικές κυμάνθηκε μεταξύ 0-13% με ορισμένες τιμές σχεδόν να ταυτίζονται.

5.3.2Υπολογισμός του K γιαpH=7.5, με βάση τοFNA και με βάση τα NO2-N

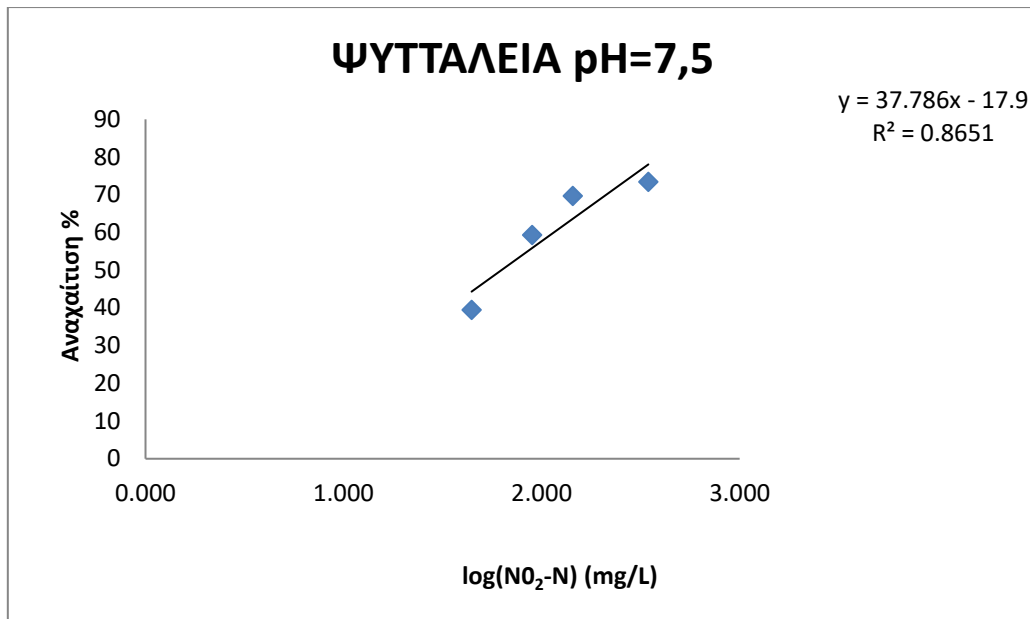
Αρχικά σχηματίστηκαν τα Διαγράμματα 34, 35 αναχαιτίσης-συγκέντρωσης ,όπως φαίνονται παρακάτω για να προκύψουν οι γραμμές τάσης.

Πίνακας23 Υπολογισμός αναχαίτισης της νιτροδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρώδων για pH=7.5 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια

pH	FNA (mg/L)	log(FNA)	NO2-N (mg/L)	log(NO2-N)	Inhibition (%)
7,5	0,010	-2,000	44,3	1,646	39,45
	0,020	-1,699	89,5	1,952	59,3
	0,032	-1,495	143,5	2,157	69,65
	0,078	-1,111	346	2,539	73,4



Διάγραμμα33 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτροδοποίησης συναρτήσει του log(FNA), για pH=7.5 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια



Διάγραμμα34 Ποσοστιαία αναχαιτίση νιτροδοποίησης συναρτήσει του log(NO₂-N), για pH=7.5 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια

Λύθηκαν οι σχέσεις που εμφανίζονται στα Διαγράμματα για Y=50 ώστε να προκύψουν τα αντίστοιχα K. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας φαίνονται στον πίνακα 24.

Πίνακας24 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO₂-N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης της ΨυττάλειαςpH=7.5

FNA	A	37,84	NO ₂ -N	A	37,79
	B	120,09		B	-17,90
	logc =	-1,85		logc =	1,80
	K	0,01		K	62,66

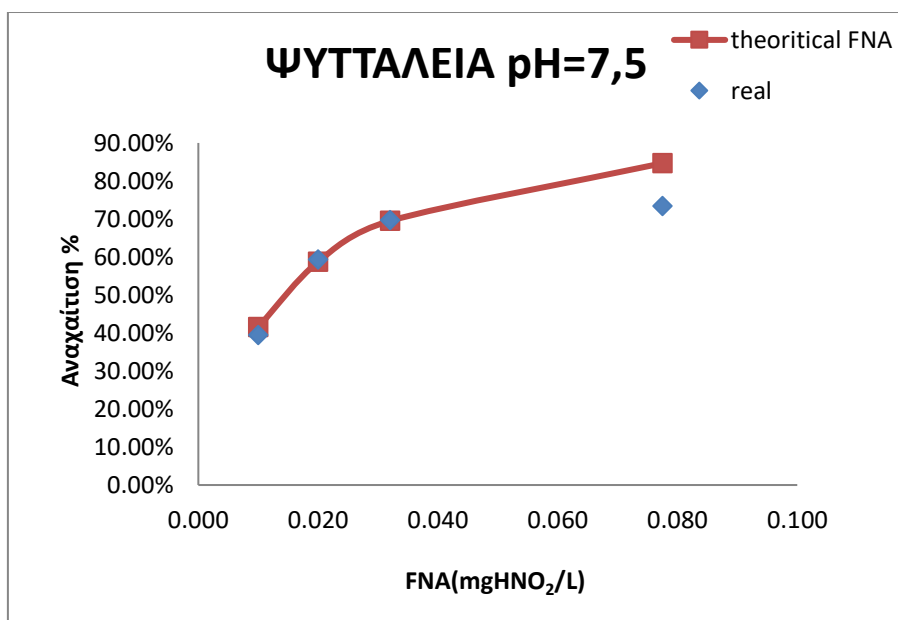
5.3.2.1 Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαιτίσης στο pH=7.5

Υπολογίστηκαν οι θεωρητικές αναχαιτίσεις σε κάθε συγκέντρωση και για τις 2 περιπτώσεις. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

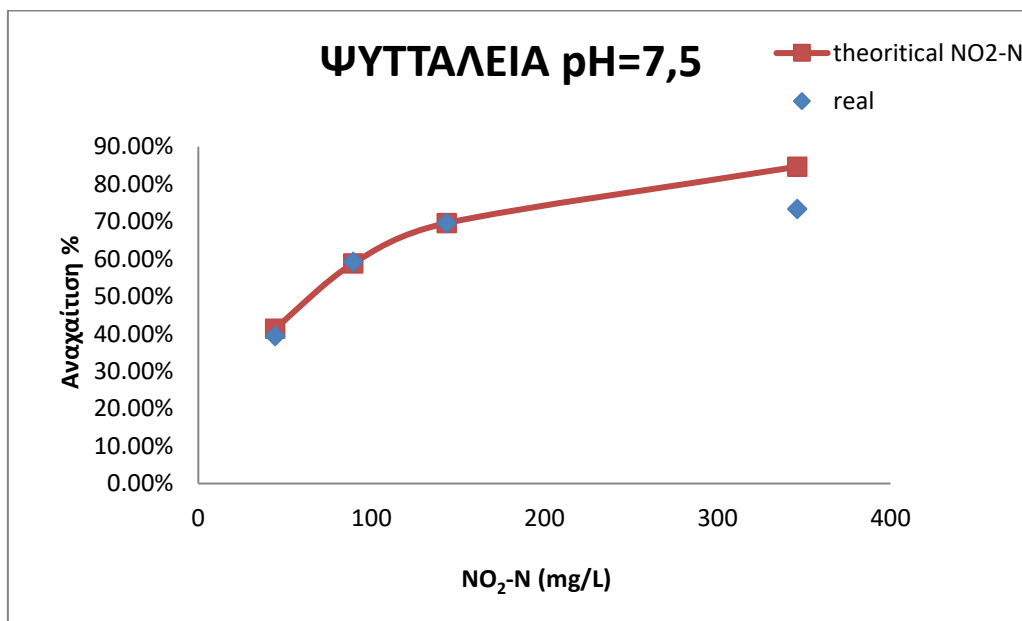
Πίνακας 25 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαιτίσεων νιτροποίησης στη βιομάζα της Ψυττάλειας για pH=7.5

FNA (mg/L)	LOG(FNA)	NO ₂ -N (mg/L)	log(NO ₂ -N)	Παρατηρούμενη αναχαιτίση (%)	AUR Πείραμα Αναφοράς (mgNH ₄ -N/grVSS/h)	Υπολογιζόμενη αναχαιτίση βάσει FNA	Υπολογιζόμενη αναχαιτίση βάσει NO ₂ N
0,010	-2,000	44,3	1,646	39,45%	4,1	41,58%	41,42%
0,020	-1,699	89,5	1,952	59,30%		58,73%	58,82%
0,032	-1,495	143,5	2,157	69,65%		69,49%	69,61%
0,078	-1,111	346	2,539	73,40%		84,65%	84,67%

Ακολουθούν τα Διαγράμματα 36, 37 για την σύγκριση των θεωρητικών και πραγματικών αναχαιτίσεων



Διάγραμμα 35 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής (με βάση το FNA) αναχαιτίσης της νιτροποίησης σε pH=7.5, για βιομάζα από την Ψυττάλεια



Διάγραμμα 36 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής (με βάση τα NO₂-N) αναχαιτίσης της νιτροποίησης σε pH=7.5, για βιομάζα από την Ψυτάλεια

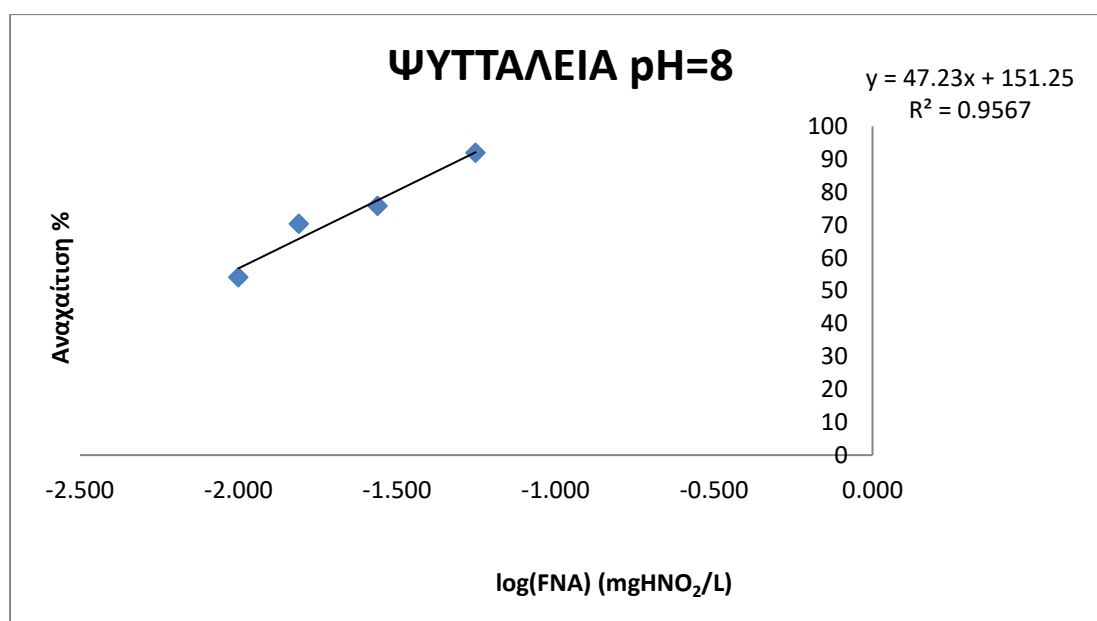
Στα Διαγράμματα 36, 37 παρουσιάζονται ταυτόχρονα η θεωρητική και η πραγματική καμπύλη αναχαιτίσης της νιτροποίησης στο pH=7,5 για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών που δοκιμάστηκαν. Ο συντελεστής προσδιορισμού που συσχετίζει τις εκτιμώμενες με τις πραγματικές τιμές ήταν ικανοποιητικός, $R^2=0,86$. Να σημειωθεί ότι η τιμή που προκαλεί 50% αναχαιτίση είναι $K=0,014$ (mgHNO₂/L) και $K=62,66$ (mgNO₂-N/L), κοντά με την πραγματική τιμή που διαπιστώθηκε από τα πειράματα $K=0,017$ (mgHNO₂/L). Η απόκλιση των πραγματικών αναχαιτίσεων από τις θεωρητικές κυμάνθηκε μεταξύ 0-13% με ορισμένες τιμές σχεδόν να ταυτίζονται.

5.3.3 Υπολογισμός του K για το pH=8, με βάση το FNA και με βάση τα NO₂-N

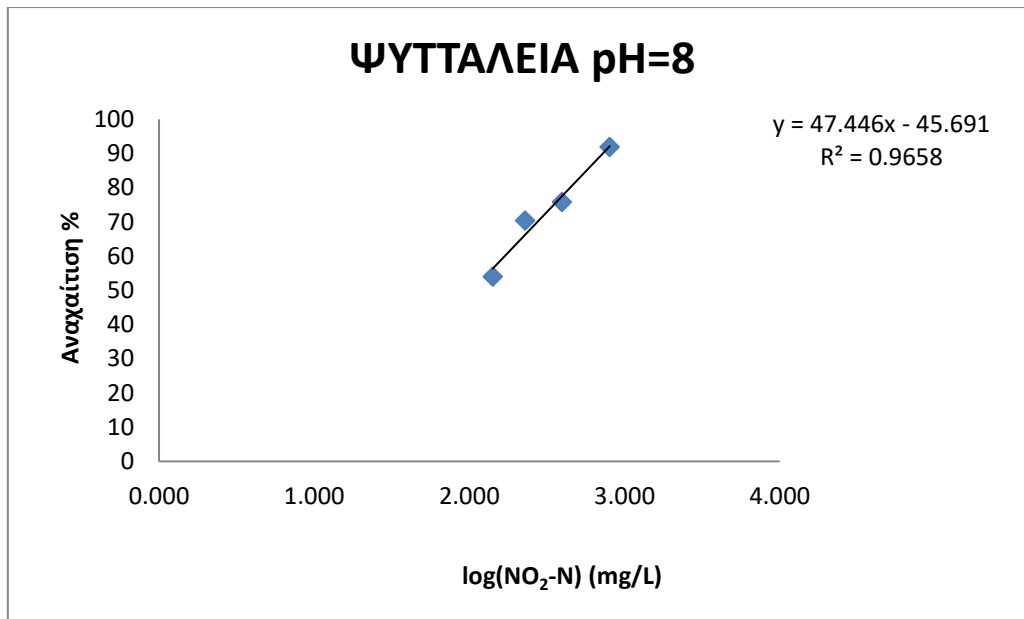
Σχηματίστηκαν από τον ακόλουθο πίνακα 26 τα Διαγράμματα 38, 39 αναχαιτίσης-συγκέντρωσης, για να προσδιοριστούν οι γραμμές τάση όπως φαίνεται.

Πίνακας26 Υπολογισμός αναχαίτισης της νιτρωδοποίησης με βάσεις τις συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών για pH=8 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια

pH	FNA (mg/L)	log(FNA)	NO2-N (mg/L)	log(NO2-N)	Inhibition (%)
8	0,010	-2,000	141,5	2,151	54,05
	0,016	-1,810	229	2,360	70,4
	0,028	-1,561	395	2,597	75,85
	0,056	-1,252	802,5	2,904	91,95



Διάγραμμα37 Ποσοστιαία αναχαίτιση νιτρωδοποίησης συναρτήσει του log(FNA), για pH=8 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια



Διάγραμμα38 Ποσοστιαία αναχαιτίση νιτρωδοποίησης συναρτήσσει του log(NO₂-N), για pH=8 σε βιομάζα από την Ψυττάλεια

Λύθηκαν οι γραμμικές σχέσεις που συνδέουν τα 2 μεγέθη των διαγραμμάτων 38, 39 για Y=50 ώστε να προκύψουν οι συγκεντρώσεις που προκαλούν 50% αναχαιτίση. Οι τιμές των K που βρέθηκαν φαίνονται στον πίνακα 27.

Πίνακας27 Υπολογισμός του K με βάση το FNA, NO₂-N για το θεωρητικό μοντέλο αναχαιτίσης της ΨυττάλειαρH=8

FNA	A	47,23	NO ₂ -N	A	47,45
	B	151,25		B	-45,69
	logc =	-2,14		logc =	2,02
	K	0,01		K	103,95

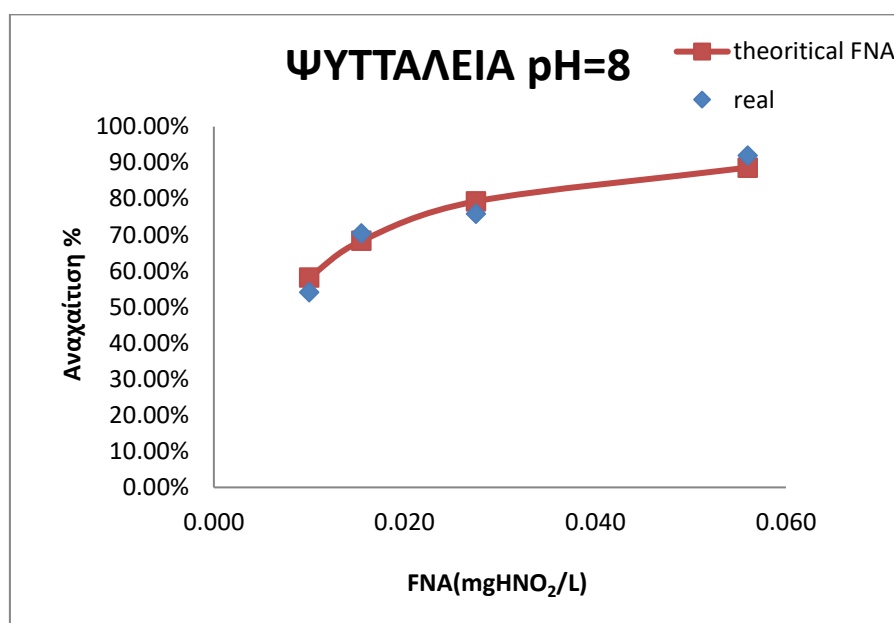
5.3.3.1 Εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της αναχαιτίσης στο pH=8

Υπολογίστηκαν οι θεωρητικές αναχαιτίσεις σε κάθε συγκέντρωση και για τις 2 περιπτώσεις. Στον πίνακα 28 παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

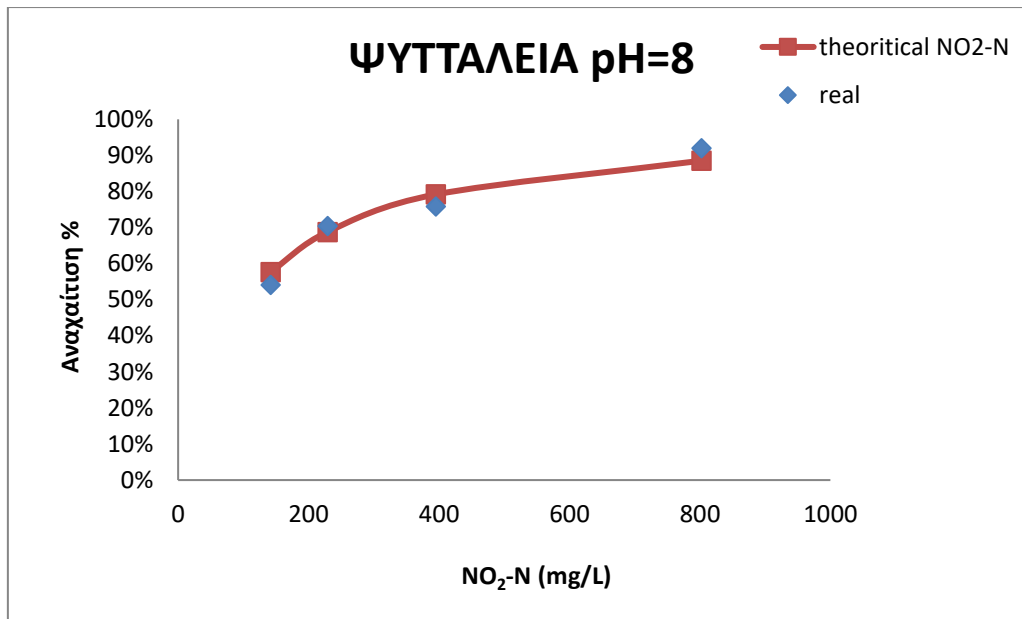
Πίνακας28 Υπολογισμός θεωρητικών αναχαίσεων νιτροποίησης στη βιομάζα της Ψυττάλειας για pH=8

FNA (mg/L)	LOG(FNA)	NO2-N (mg/L)	log(NO2-N)	Παρατηρούμενη αναχαίτιση (%)	AUR Πείραμα Αναφοράς (mgNH4-N/grVSS/h)	Υπολογιζόμενη αναχαίτιση βάσει FNA	Υπολογιζόμενη αναχαίτιση βάσει NO ₂ N
0,010	-2,000	141,5	2,151	54,05%	11,15	58,21%	57,65%
0,016	-1,810	229	2,360	70,40%		68,34%	68,78%
0,028	-1,561	395	2,597	75,85%		79,30%	79,17%
0,056	-1,252	802,5	2,904	91,95%		88,63%	88,53%

Ακολουθούν τα Διαγράμματα 40, 41 για την γραφική απεικόνιση των θεωρητικών και πραγματικών αναχαίσεων



Διάγραμμα39 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής(με βάση το FNA) αναχαίτισης της νιτροποίησης σε pH=8, για βιομάζα από την Ψυττάλεια



Διάγραμμα 40 Σύγκριση πραγματικής και θεωρητικής (με βάση τα NO₂-N) αναχαιτίσης της νιτροποίησης σε pH=8, για βιομάζα από την Ψυττάλεια

Στα Διαγράμματα 40, 41 παρουσιάζονται ταυτόχρονα η θεωρητική και η πραγματική καμπύλη αναχαιτίσης της νιτροποίησης στο pH=8 για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις FNA και νιτρωδών που δοκιμάστηκαν. Ο συντελεστής προσδιορισμού που συσχετίζει τις εκτιμώμενες με τις πραγματικές τιμές ήταν ο πιο ικανοποιητικός που επιτεύχθηκε στην εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου για την βιομάζα της Ψυττάλειας, $R^2=0,97$. Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση που προκαλεί 50% αναχαιτίση είναι $K=0,007$ (mgHNO₂/L) και $K=104$ (mgNO₂-N/L), πολύ κοντά με την πραγματική τιμή που διαπιστώθηκε από τα πειράματα $K=0,01$ (mgHNO₂/L). Η απόκλιση των πραγματικών αναχαιτίσεων από τις θεωρητικές δεν ξεπέρασε το 3%. Επίσης δεν εντοπίστηκε κάποια σημαντική διαφορά στα θεωρητικά ποσοστά αναχαιτίσης που υπολογίστηκαν με βάση το FNA και με βάση τα NO₂-N, όπως άλλωστε επισημάνθηκε και στις προηγούμενες εφαρμογές του θεωρητικού μοντέλου. Όπως ήταν αναμενόμενο οι συγκεντρώσεις που προκαλούν αναχαιτίση 50% σύμφωνα με τα μοντέλα στον αντιδραστήρα SBR είναι πιο υψηλές σε σχέση με αυτές της Ψυττάλειας. Για pH=7 στον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση που προκάλεσε 50% αναχαιτίση είναι $K=0,06$ (mgHNO₂/L) ενώ στην Ψυττάλεια είναι $K=0,037$ (mgHNO₂/L). Για pH=7,5 στον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση είναι $K=0,058$ (mgHNO₂/L) ενώ στην Ψυττάλεια είναι $K=0,014$ (mgHNO₂/L). Για pH=8 στον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση είναι $K=0,027$ (mgHNO₂/L) ενώ στην Ψυττάλεια είναι $K=0,007$ (mgHNO₂/L).

6. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η επίδραση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος και των νιτρωδών αζώτου στην ικανότητα μερικής νιτροποίησης (νιτρωδοποίησης) ενός συστήματος. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου την περίοδο μεταξύ Απριλίου και Σεπτεμβρίου 2018. Μελετήθηκαν 5 συγκεντρώσεις ελεύθερου νιτρώδους οξέος (0.0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.08) σε τρία διαφορετικά pH(7-7,5-8). Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν σε εγκλιματισμένη βιομάζα από αντιδραστήρα SBRόπου εφαρμόζεται η διεργασία της νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης και σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας με τις ίδιες συνθήκες σε pH και συγκεντρώσεις. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων του κεφαλαίου 4 συνοψίζονται παρακάτω:

- Η αύξηση της συγκέντρωσης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) στην βιομάζα του SBR και της Ψυττάλειας προκαλεί αναχαίτιση της νιτρωδοποίησης και της νιτροποίησης αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα για pH=7 στη βιομάζα που προήλθε από τον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση που προκάλεσε 50% αναχαίτιση είναι η $K=0,05$ (mgHNO₂/L) ενώ στη βιομάζα της Ψυττάλειας είναι $K=0,04$ (mgHNO₂/L). Για pH=7,5 για τη βιομάζα του SBR η συγκέντρωση είναι $K=0,04$ (mgHNO₂/L) ενώ για τη βιομάζα της Ψυττάλειας είναι $K=0,017$ (mgHNO₂/L). Για pH=8 για τη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση είναι $K=0,035$ (mgHNO₂/L) ενώ για τη βιομάζα της Ψυττάλειας είναι $K=0,01$ (mgHNO₂/L). Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις που προκαλούν 50% αναχαίτιση στον αντιδραστήρα SBR είναι μεγαλύτερες από αυτές που αντιστοιχούν στην βιομάζα της Ψυττάλειας για την ίδια αναχαίτιση. Αυτό μας δείχνει ότι ο αντιδραστήρας SBR διαθέτει μια πιο εγκλιματισμένη βιομάζα η οποία έχει μεγαλύτερη ανοχή στις πιο υψηλές συγκεντρώσεις του FNA.

- Με βάση τα στοιχεία που αντλήθηκαν από το σύνολο των πειραμάτων μπορεί να παρατηρηθεί το γεγονός ότι καθώς το pH αυξάνεται, μειώνεται η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) που απαιτείται για την ίδια αναχαίτιση 50% με όλους τους άλλους παράγοντες να παραμένουν σταθεροί. Αυτό φαίνεται να μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι και τα νιτρώδη επηρεάζουν αρνητικά τη διεργασία της νιτρωδοποίησης-νιτροποίησης διότι σε διαφορετική περίπτωση η μειωμένη συγκέντρωση του FNA δε θα έπρεπε να προκαλεί την ίδια αναχαίτιση.

- Η βιομάζα στην οποία έγιναν τα πειράματα προέρχεται από διαφορετικές περιόδους λειτουργίας του αντιδραστήρα, λόγω των διαφορετικών ρυθμών νιτροδοποίησης που παρατηρούνται στα πειράματα control μεταξύ των pH 7, 7.5, 8. Αυτό δεν μας επιτρέπει την περαιτέρω σύγκριση μεταξύ των ρυθμών, όμως ένα γενικό σχόλιο το οποίο μπορεί να γίνει είναι ότι ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις FNA η βιομάζα του SBR μπορεί να διατηρήσει σε ένα βαθμό την αποδοτικότητα της. Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι σε συγκέντρωση FNA=0,07 (mgHNO₂/L) ο ρυθμός νιτροδοποίησης είναι 2,8 (mgNH₄-N/grVSS/h) ενώ και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις FNA=0,08 και 0,09(mgHNO₂/L) ο ρυθμός είναι περίπου 2(mgNH₄-N/grVSS/h).

- Αντίθετα, η αποδοτικότητα της βιομάζας της Ψυττάλειας ως προς την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου δεν διατηρείται σε μεγάλες συγκεντρώσεις FNA, συγκεκριμένα για 0,06-0,09 (mgHNO₂/L) ο ρυθμός νιτροποίησης κυμαίνεται από 0,5- 1,2 (mgNH₄-N/grVSS/h)

- Ο βαθμός αναχαίτισης της νιτροδοποίησης στον αντιδραστήρα SBR ακολουθεί αρχικά μια γραμμική καμπύλη και είναι ανάλογος της αύξησης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) μέχρι περίπου αναχαίτιση 50%. Στην συνέχεια ακολουθεί μία λογαριθμική καμπύλη όσο το FNA αυξάνεται ενώ σε άλλες περιπτώσεις διατηρεί την γραμμικότητα της. Ο βαθμός αναχαίτισης της νιτροποίησης στην βιομάζα της Ψυττάλειας ακολουθεί αρχικά μια γραμμική καμπύλη και είναι ανάλογος της αύξησης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) μέχρι περίπου αναχαίτιση 50%. Στην συνέχεια ακολουθεί μία λογαριθμική καμπύλη όσο το FNA αυξάνεται ενώ σε άλλες περιπτώσεις η λογαριθμική καμπύλη αρχίζει εξ'αρχής.

- Όσον αναφορά το θεωρητικό μοντέλο ο συντελεστής προσδιορισμού R² που συσχετίζει τις εκτιμώμενες με τις πραγματικές αναχαιτίσεις για την περίπτωση του SBR είναι ικανοποιητικός, R²= 0,75 για pH=7, 7.5 και R²= 0,92 για pH=8. Οι θεωρητικές τιμές δεν έχουν απόκλιση από τις πραγματικές μεγαλύτερη από 10% εκτός από κάποιες τιμές που αποκλίνουν έως και 35-40%. Ο συντελεστής προσδιορισμού R² του θεωρητικού μοντέλου που εφαρμόστηκε για την Ψυττάλεια είναι πολύ υψηλός, R²=0,95. Η απόκλιση των αναχαιτίσεων είναι έως 13% και μόνο σε 1 τιμή η απόκλιση γίνεται 22%.

- Όπως ήταν αναμενόμενο οι συγκεντρώσεις FNA που προκαλούν αναχαίτιση 50% σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο που εφαρμόστηκε στον αντιδραστήρα SBR είναι πιο υψηλές σε σχέση με αυτές που προκύπτουν από την εφαρμογή του μοντέλου στην βιομάζα της Ψυττάλειας. Για pH=7 στον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση που προκάλεσε 50% αναχαίτιση είναι K=0,06 (mgHNO₂/L) ενώ στην Ψυττάλεια είναι K=0,037 (mgHNO₂/L). Για pH=7,5 στον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση είναι K=0,058 (mgHNO₂/L) ενώ στην Ψυττάλεια είναι K=0,014 (mgHNO₂/L). Για pH=8 στον αντιδραστήρα SBR η συγκέντρωση

είναι $K=0,027$ (mgHNO₂/L) ενώ στην Ψυττάλεια είναι $K=0,007$ (mgHNO₂/L). Η παρατήρηση και στο θεωρητικό μοντέλο ότι καθώς το pH αυξάνεται απαιτείται μικρότερη συγκέντρωση (FNA) για την επίτευξη 50% αναχαίτισης επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που διατυπώθηκε προηγουμένως ότι τα νιτρώδη επηρεάζουν την αναχαίτιση της νιτροδοποίησης/νιτροποίησης.

- Στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων παρουσιάστηκαν 2 πειράματα που έδειχναν ότι σε pH=8 ο ρυθμός νιτροδοποίησης της βιομάζας ήταν μεγαλύτερος από αυτόν σε pH=7 περίπου 15% σε μηδενική συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος. Η διαφορά αυτή αυξήθηκε (30%) όταν προστέθηκε νιτρώδες άζωτο και στα δύο pH. Φυσικά δεν μπορούν να εξαχθούν ολοκληρωμένα συμπεράσματα από 2 πειράματα αλλά αποτελεί σίγουρα αντικείμενο διερεύνησης.

Προτάσεις διερεύνησης:

- Από τα πειράματα προκύπτει ότι το pH σίγουρα επηρεάζει την διεργασία της νιτροποίησης και νιτροδοποίησης. Δεν αρκούν όμως συμπεράσματα τα οποία έχουν προκύψει από 2 πειράματα. Επόμενο βήμα θα μπορούσε να είναι η εκτέλεση πειραμάτων σε διαφορετικά pH με την ίδια εγκληματισμένη βιομάζα και την ίδια συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέος.

Βιβλιογραφία

- Antoniou , Hamilton, Koopman, Jain, Llymberatos, Svoronos, Effect of temperature and pH on the effective specific growth of nitrifying bacteria.

- Bougard, D., Bernet, N., Chθneby, D., Delgenθs, J.P., 2006. Nitrification of a high strength wastewater in an inverse turbulent bed reactor: effect of temperature on nitrite accumulation. Process Biochem. 41 (1), 106–113.

- Cao, S.B., Wang, S.Y., Peng, Y.Z., Wu, C.C., Du, R., Gong, L.X., Ma, B. 2013a. Achieving partial denitrification with sludge fermentation liquid as carbon source: The effect of seedingsludge. Bioresour. Technol., 149, 570-574.

- Cao, Y., Hong, K.B., Zhou, Y., Liu, Y., Jianzhong, H., Chye, C.S., Long, W.Y., Ghani,

Y.2015. The Mainstream Partial Nitritation/Anammox Nitrogen Removal Process in the Largest Water Reclamation Plant in Singapore. *Journal of Beijing University of Technology*, 41(10).

- Ciudad, G., Rubilar, O., Mupoz, P., Ruiz, G., Chamy, R., Vergara, C., Jeison, D., 2005. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochem.* 40 (5), 1715– 1719.

- Constantinos Noutsopoulos, Daniel Mamais, Evangelos Statoris, Eleftherios Lerias, Simos Malamis and Andreas Andreadakis, 2018. Reject water characterization and treatment through short-cut nitrification/denitrification: assessing the effect of temperature and type of substrate. D. J. I. Gustavsson, *Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants – a review*, VATTEN 66:179–192. Lund 2010

- De Prá, M. C., Kunz, A., Bortoli, M., Scussiato, L. A., Coldebella, A., Vanotti, M., & Soares, H. M. (2016). Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. *Bioresource Technology*, 202, 33-41.

- Du, R., Peng, Y., Cao, S., Wu, C., Weng, D., Wang, S., He, J. 2014. Advanced nitrogen removal with simultaneous Anammox and denitrification in sequencing batch reactor. *Bioresour. Technol.*, 162(0), 316-322.

- Du, R., Peng, Y.Z., Cao, S.B., Wang, S.Y., Wu, C.C. 2015. Advanced nitrogen removal from wastewater by combining anammox with partial denitrification. *Bioresour. Technol.*, 179, 497-504.

- E. Jimenez a, J.B. Gimenez b, A. Seco b, J. Ferrer a, J. Serraltaa, Effect of pH, substrate and free nitrous acid concentrations on ammonium oxidation rate, *Bioresource Technology* 124 (2012) 478–484

- Fdz-Polanco F, Villaverde S, Garcia PA (1996) Nitrite accumulation in submerged biofilters-combined effects. *Water Sci Technol* 34 (3–4):371–378

- Ferhan C (1996) Investigation of partial and full nitrification characteristics of fertilizer wastewaters in a submerged biofilm reactor. *Water Sci Technol* 34(11):77–85

- Frison, N., Di Fabio, S., Cavinato, C., Pavan, P., & Fatone, F. (2013b). Best available carbon sources to enhance the via-nitrite biological nutrients removal from supernatants of anaerobic co-digestion. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 15-22.

- Fux, C. 2003. Biological nitrogen elimination of ammonium-rich sludge digester liquids. PH.D. thesis, ETH, Zurich, Switzerland.

- G. Ciudad, O. Rubilar, G. Ruiz, R. Chamy, C. Vergara, D. Jeison, Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process, *Process Biochemistry* 40 (2005) 1715–1719
- G. Ruiza, D. Jeisonb, R. Chamy, Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration, *Water Research* 37 (2003) 1371–1377
- Galí, A., Dosta, J., van Loosdrecht, M. C. M., & Mata-Alvarez, J. (2007). Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process. *Process Biochemistry*, 42(4), 715-720.
- Grunditz, C., Dalhammar, G., 2001. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Water Res.* 35 (2), 433–440.
- Gustavsson, D.J.I. (2010). Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants – a review. *VATTEN*. 66, 179–192.
- Han, X.L., Hai, R.T., Wang, W.X., 2010. Effect of COD/N ratio and pH on nitrification in a laboratory-scale constructed wetlands treating septic tank wastewater. *Environmental Engineering and Management Journal* 9 (5), 615e621
- Hellinga, C., Van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1999. Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows. *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems* 5 (4), 351e371.
- J. Groeneweg, B. Sellner, W. Tappe, Ammonia oxidation in *Nitrosomonas* at NH₃ concentrations near km: effects of pH and temperature, *Water Res.* 28(12) (1994) 2561–2566
- J.H. Kim, X.J. Guo, H.S. Park, Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation, *Process Biochem.* 43 (2) (2008) 154–160
- J.L. Wang, N. Yang, Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions, *Process Biochem.* 39 (10) (2004) 1223–1229
- Jenni, S., Vlaeminck, S.E., Morgenroth, E., Udert, K.M. 2014. Successful application of nitrification/anammox to wastewater with elevated organic carbon to ammonia ratios. *Water Res.*, 49(0), 316-326.
- Jianhua Guo, Yongzhen Peng, Huijun Huang, Shuying Wang, Shijian Ge, Jingrong Zhang, Zhongwei Wang, Short- and long-term effects of temperature on partial nitrification in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 471–479

- Kimura, Y., Isaka, K., Kazama, F., Sumino, T., 2010. Effects of nitrite inhibition on anaerobic ammonium oxidation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 86 (1), 359-365.
- Kuenen, J.G. 2008. Anammox bacteria: from discovery to application. *Nat. Rev. Microbiol.*, 6(4), 320-326.
- Kuenen, J.G. 2008. Anammox bacteria: from discovery to application. *Nat. Rev. Microbiol.*, 6(4), 320-326.
- Laurenzi, M., Weissbrodt, D.G., Szivak, I., Robin, O., Nielsen, J.L., Morgenroth, E., Joss, A. 2015. Activity and growth of anammox biomass on aerobically pre-treated municipal wastewater. *Water Res.*, 80, 325-36.
- Lotti, T., Kleerebezem, R., Abelleira-Pereira, J.M., Abbas, B., van Loosdrecht, M.C. 2015. Faster through training: The anammox case. *Water Res.*, 81, 261-8.
- Lotti, T., van der Star, W.R.L., Kleerebezem, R., Lubello, C., van Loosdrecht, M.C.M. 2012. The effect of nitrite inhibition on the anammox process. *Water Res.*, 46(8), 2559-2569.
- Ma, B., Wang, S.Y., Zhang, S.J., Li, X.Y., Bao, P., Peng, Y.Z. 2013b. Achieving nitrification and phosphorus removal in a continuous-flow anaerobic/oxic reactor through bio-augmentation. *Bioresour. Technol.*, 139, 375-378.
- Ma, B., Zhang, S., Zhang, L., Yi, P., Wang, J., Wang, S., Peng, Y. 2011. The feasibility of a two-stage autotrophic nitrogen removal process treating sewage. *Bioresour. Technol.*, 102(17), 8331-8334.
- Oshiki M, Shimokawa M, Fujii N, Satoh H & Okabe S (2011) Physiological characteristics of the anaerobic ammonium oxidizing bacterium *Candidatus Brocadia sinica*. *Microbiology* 157: 1706–1713.
- Peng, Y., Zhu, G., 2006. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 73 (1), 15–26.
- Picioreanu, C., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1997. Modelling the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Water Sci. Technol.* 36 (1), 147–156.
- Pitman, A. R. (1999). Management of biological nutrient removal plant sludges – change the paradigms? *Water Research*, 33(5), 1141-1146
- Pollice, A., Tandoi, V., & Lestingi, C. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Research*, 36(10), 2541-2546.

- Rittmann BE, McCarty PL. Environmental biotechnology: principles and applications, 10020. New York, NY: McGraw-Hill; 2001
- Seongjun Park, Wookeun Bae, Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid, *Process Biochemistry* 44 (2009) 631–640
- Shijian Ge, Shanyun Wang, Xiong Yang, Shuang Qiu, Baikun Li, Yongzhen Peng. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review, *Chemosphere* xxx (2015)
- Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. 1999. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Appl. Environ. Microb.*, 65(7), 3248-3250.
- Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., 1999. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Applied and Environmental Microbiology* 65 (7), 3248-3250.
- Tora, J.A., Lafuente, J., Baeza, J.A., Carrera, J., 2010. Combined effect of inorganic carbon limitation and inhibition by free ammonia and free nitrous acid on ammonia oxidizing bacteria. *Bioresource Technology* 101 (15), 6051-6058.
- US EPA. Process design manual of nitrogen control. EPA 625/r-93/010, Cincinnati, Ohio; 1993
- Vadivelu, V.M., Keller, J., Yuan, Z., 2006a. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture. *Biotechnology and Bioengineering* 95 (5), 830-839.
- Vadivelu, V.M., Yuan, Z., Fux, C., Keller, J., 2006b. The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture. *Environmental Science and Technology* 40 (14), 4442-4448.
- Wang Jianlong, Yang Ning. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions, *Process Biochemistry* 39 (2004) 1223–1229
- Wu Changyong, Peng Y., Wang S., Li X. & Wang R. (2011). Effect of sludge retention time on nitrite accumulation in real-time control biological nitrogen removal sequencing batch reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3), 512-517
- Y.V. Nanchaiah, S. Venkata Mohan, P.N.L. Lens, 2016, Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems, *Bioresource Technology* 215 (2016) 173–185.
- Yan Zhou, Adrian Oehmen, Melvin Lim, Vel Vadivelu, Wun Jern Ng, The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants, *Water Research* 45 (2011) 4672-4682

- Yang, W., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T., 2003. Nitrite accumulation in the treatment of wastewaters with high ammonia concentration. *Water Science and Technology* 48 (3),135e141.
- Yongzhen Peng & Guibing Zhu, Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway, *Appl Microbiol Biotechnol* (2006) 73:15–26
- Young-Ho Ahn, Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review, *Process Biochemistry* 41 (2006) 1709–1721
- Yuan, Q., Oleszkiewicz, J.A., 2011. Low temperature biological phosphorus removal and partial nitrification in a pilot sequencing batch reactor system. *Water Sci. Technol.* 63 (12), 2802–2807.
- Zanetti, L., Frison, N., Nota, E., Tomizioli, M., Bolzonella, D., & Fatone, F. (2012). Progress in real-time control applied to biological nitrogen removal from wastewater. A short review. *Desalination*, 286, 1-7.
- Zhang C., Zhang S., Zhang L., Rong H., Zhan K., (2015), “Effects of constant pH and unsteady pH at different free ammonia concentrations on shortcut nitrification for landfill leachate treatment”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 99 , 3707–3713.
- Zhou, Y., Ganda, L., Lim, M., Yuan, Z.G., Kjelleberg, S., Ng, W.J., 2010. Free nitrous acid (FNA) inhibition on denitrifying poly-phosphate accumulating organisms (DPAOs). *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 88 (1), 359–369.
- Zhou, Y., Oehmen, A., Lim, M., Vadivelu, V., Ng, W.J., 2011. The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants. *Water Res.* 45 (15), 4672–4682.
- Zumft WG. The denitrifying prokaryotes. In: Balows A, Truper HG, Dworkin M, Harder W, Schleifer KH, editors. 2nd ed., *The prokaryotes A handbook on the biology of bacteria: ecophysiology isolation identification applications*, vol. 1, 2nd ed. New York, NY: Springer-Verlag; 1992. p.554–82.
- Ανδρεαδάκης Α. (1986). Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας και Διάθεσης Αστικών Αποβλήτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- Ανδρεαδάκης Α. (2011). Επεξεργασία Λυμάτων – Βασικές αρχές και διεργασίες. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ
- Λυμπεράτος Γ. (2001). Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστήμιο Πατρών