



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ
ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΣΤΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΩΝ**

Θεοδώρα-Βενετία Ι. Μισυρλή

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Κ. Νουτσόπουλος

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

**«Διερεύνηση της επίδρασης του αμμωνιακού αζώτου στη βιολογική
απομάκρυνση φωσφόρου σε συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων»**

Θεοδώρα-Βενετία Ι. Μισυρλή

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Κ. Νουτσόπουλος

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΕΥΤ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με σκοπό την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών στη σχολή των Πολιτικών Μηχανικών.

Η ανάθεση του θέματος έγινε από τον Επίκουρο Καθηγητή Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, ενώ στην τριμελή εξεταστική επιτροπή συμμετείχαν ο Καθηγητής κος Δανιήλ Μαμάης και η Επίκουρη Καθηγήτρια κα Αικατερίνη Νάνου.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στον υπεύθυνο καθηγητή της εργασίας, κο Νουτσόπουλο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, την υποστήριξη του κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κο Μαμάη για τις πολύτιμες συμβουλές του και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω επίσης στην κα Νάνου για τη συμβολή της στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αλλά και για τη συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Ανδρεαδάκη για τη συμβολή του στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά όλο το προσωπικό του ΕΥΤ και ιδιαίτερα την Μαριάννα Γιολδάση και τον Γιάννη Μαντζιάρα για το φιλικό κλίμα, τις συμβουλές και την βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων μου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και την αγάπη μου στην οικογένεια και τους φίλους μου για τη διαρκή στήριξη και κατανόηση που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης του αμμωνιακού αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Η επίδραση αυτή εκφράζεται μέσα από τη μείωση του ρυθμού της αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια παρουσία υψηλής συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου. Σκοπός είναι η εφαρμογή των αποτελεσμάτων για τη βελτιστοποίηση των βιολογικών διεργασιών απομάκρυνσης φωσφόρου μέσω νιτρωδών σε συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων.

Τα στραγγίδια σε μια ΕΕΛ, προκύπτουν από τα διάφορα στάδια επεξεργασίας της πρωτοβάθμιας και της βιολογικής ιλύος (πάχυνση, αφυδάτωση). Στόχος της επεξεργασίας της ιλύος είναι η μείωση της περιεχόμενης υγρασίας και η σταθεροποίησή της πριν την τελική της διάθεση ή επαναχρησιμοποίηση για οικονομικούς ή/και περιβαλλοντικούς λόγους. Τα στραγγίδια περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτών θρεπτικών συστατικών, όπως φωσφόρου αλλά κυρίως αζώτου. Για το λόγο αυτό απαιτείται η επεξεργασία τους πριν την τελική τους διάθεση, ώστε να απομακρυνθεί το φορτίο των θρεπτικών και να μην προκαλούνται περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως φαινόμενα ευτροφισμού και αποξυγόνωσης, στον τελικό αποδέκτη.

Η συνηθέστερη τακτική διαχείρισης του ρεύματος των στραγγιδίων είναι η επανακυκλοφορία τους στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων. Η τακτική αυτή αυξάνει σημαντικά το φορτίο των θρεπτικών συστατικών που εισέρχονται στο βιολογικό αντιδραστήρα, επιβαρύνοντας σημαντικά τη λειτουργία τους και επηρεάζοντας αρνητικά την ποιότητα της τελικής εκροής. Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια ερευνάται και προτείνεται η ξεχωριστή επεξεργασία των στραγγιδίων, κυρίως με βιολογικές μεθόδους. Συνήθως επιλέγεται η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου με ταυτόχρονη βιολογική απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης. Η μέθοδος νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης έχει πολλαπλά οικονομικά και ενεργειακά οφέλη καθώς οι απαιτήσεις σε οξυγόνο και σε οργανικό άνθρακα είναι μικρότερες περίπου κατά 25% και 40% αντίστοιχα συγκριτικά με την κλασική μέθοδο της νιτροποίησης/απονιτροποίησης.

Ωστόσο, αυτός ο τρόπος επεξεργασίας παρουσιάζει και κάποιες σημαντικές δυσκολίες ως προς την απομάκρυνση των θρεπτικών λόγω του υψηλού αζωτούχου φορτίου των στραγγιδίων. Συγκεκριμένα, η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης αζώτου, με τη μορφή αμμωνιακών ιόντων αλλά κυρίως ως ελεύθερη αμμωνία, επηρεάζει αρνητικά την αποτελεσματική απομάκρυνση φωσφόρου, καθώς αναχαιτίζει τη δράση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Επιπλέον, αρνητικά επηρεάζεται και η δράση των νιτρωδοποιητικών βακτηριδίων.

Η επίδραση του αμμωνιακού αζώτου και αντίστοιχα της ελεύθερης αμμωνίας, στη βιολογική απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία και υπάρχουν πολλές εργαστηριακές μελέτες που περιγράφουν την αλληλεπίδραση αυτή. Αντίθετα, η επίδραση του αμμωνιακού αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου βρίσκεται ακόμα σε διερευνητικό στάδιο και δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές έρευνες για το συγκεκριμένο αντικείμενο. Για το λόγο αυτό, η παρούσα εργασία αποτελεί μια πρότυπη ερευνητική μελέτη.

Η διερεύνηση του παραπάνω αντικειμένου πραγματοποιήθηκε πειραματικά στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (EYT) του ΕΜΠ. Συγκεκριμένα, συστάθηκε πιλοτικός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας (Sequencing Batch Reactor - SBR) στον οποίο αναπτύχθηκε καλλιέργεια πολυφωσφορικών βακτηρίων. Κατά την έναρξη λειτουργίας του χρησιμοποιήθηκε βιομάζα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλειας. Όταν η λειτουργία του αντιδραστήρα σταθεροποιήθηκε, πραγματοποιήθηκε ένα σύνολο πειραμάτων batch με χρήση βιομάζας από τον αντιδραστήρα με στόχο να μελετηθεί η επίδραση του αμμωνιακού αζώτου στη συγκεκριμένη καλλιέργεια.

Η λειτουργία του αντιδραστήρα διήρκησε από τις 5 Σεπτεμβρίου 2017 έως τις 27 Μαρτίου 2018. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του SBR αντιδραστήρα επιλέχθηκαν έτσι ώστε να δημιουργηθούν ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν, 2 ημερήσιοι κύκλοι λειτουργίας οι οποίοι περιλάμβαναν την εναλλαγή αναερόβιων, αερόβιων και ανοξικών συνθηκών. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γινόταν καθημερινά με συνθετικά λύματα. Η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR χωρίζεται σε 3 χρονικές περιόδους λόγω αστοχιών που εμφάνιζε το σύστημα ανά περιόδους ως προς την αποτελεσματική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, με αποτέλεσμα να κρίνεται αναγκαία η ανασύστασή του. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα αλλά και μετά από την ανασύσταση κάθε νέου συστήματος, ελεγχόταν η ομαλή λειτουργία του και κυρίως η παρουσία και διατήρηση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Ο έλεγχος γινόταν με τη λήψη ανάμικτου υγρού ανά τακτά χρονικά διαστήματα από τον αντιδραστήρα και τη μέτρηση διαφόρων παραμέτρων.

Τα batch πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως βιοαντιδραστήρες τρεις εργαστηριακούς περιέκτες. Σε κάθε περιέκτη γινόταν προσθήκη 560 mL ανάμικτου υγρού από τον SBR αντιδραστήρα και κατάλληλης ποσότητας οργανικής τροφής και φωσφόρου από αντίστοιχα διαλύματα. Πάντα ένας περιέκτης αποτελούσε το control δείγμα από όπου υπολογιζόταν ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τη βιομάζα απουσία τοξικού παράγοντα. Στους υπόλοιπους δύο περιέκτες γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) ώστε η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου να είναι κάθε φορά η επιθυμητή. Στους δύο αυτούς περιέκτες, η

συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου ήταν η ίδια ώστε να ελέγχεται η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου και των ορθοφωσφορικών ριζών. Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου παρέμενε σχετικά σταθερή στην εξεταζόμενη τιμή, οπότε κρίθηκε μη αναγκαία η προσθήκη κατάλληλης ουσίας (π.χ. θειουρίας) που να αναχαιτίζει την διεργασία της νιτροποίησης. Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών, όπως ήταν αναμενόμενο, μεταβαλλόταν ανάλογα με τις συνθήκες που εφαρμόζονταν σε κάθε πείραμα. Επίσης, σε όλη τη διάρκεια κάθε πειράματος η τιμή του pH διατηρούταν σταθερή στην επιθυμητή τιμή.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων κατά τη διάρκεια της παρούσας μελέτης. Η πρώτη σειρά πειραμάτων έγινε για τιμή pH ίση με 7 και περιλαμβάνει 5 πειράματα με εξεταζόμενες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου: 80 mg/L, 170 mg/L, 300 mg/L, 450 mg/L και 740 mg/L. Η δεύτερη σειρά έγινε για τιμή pH ίση με 8 και περιλαμβάνει 4 πειράματα με εξεταζόμενες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου: 75 mg/L, 170 mg/L, 350 mg/L και 620 mg/L. Η τρίτη σειρά έγινε για τιμή pH ίση με 7,5 και περιλαμβάνει 5 πειράματα με εξεταζόμενες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου: 190 mg/L, 350 mg/L, 690 mg/L, 880 mg/L και 980 mg/L. Για τιμές του pH ίσες με 7,5 και 8, 50% αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων παρουσιάστηκε για συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου περίπου ίση με 660 mg/L, που σε όρο ελεύθερης αμμωνίας αντιστοιχεί σε 17,4 mg/L.

Τα πειραματικά αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η επίδραση του αμμωνιακού αζώτου σε pH ίσο με 7 είναι εντονότερη παρόλο που η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας, που είναι ο κύριος αναχαιτιστικός παράγοντας, είναι χαμηλότερη από ότι στο pH του 7,5 και του 8. Η παρατήρηση αυτή απαιτεί περαιτέρω πειραματική μελέτη καθώς μπορεί να οφείλεται σε κάποιον άλλο αναχαιτιστικό παράγοντα, ο οποίος όμως δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί από την παρούσα εργασία. Ωστόσο, το γενικό συμπέρασμα της παρούσας εργασίας είναι ότι τα συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων, ιδίως τύπου SBR, προτείνεται να λειτουργούν με αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου χαμηλότερη από 300 mg/L σε εύρος pH από 7 μέχρι 8, ώστε η αναχαίτιση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου λόγω της ελεύθερης αμμωνίας, να είναι χαμηλότερη από 30%.

Abstract

The aim of this postgraduate study is to examine the effect of ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) on the Enhanced Biological Phosphorous Removal process (EBPR). This inhibition is expressed through a reduced Phosphorus Utilization Rate (PUR) from the Polyphosphate Accumulating Organisms (PAOs) under the presence of ammonium nitrogen. The objective of this study is to apply the results to a treatment system for dehydration leachates resulting from the sludge treatment line at a wastewater treatment plant (WWTP).

Leachates in a WWTP are produced from the different treatment stages of untreated primary and biological sludge (thickening, dewatering). The purpose of these treatment methods is the moisture content reduction and the biological stabilization of the sludge before its final disposal or re-use for economic and/or environmental reasons. Leachates contain a high load of soluble nutrients, such as phosphorus but mainly nitrogen. It is therefore necessary to process them before they are finally disposed, in order to eliminate the burden of nutrients and environmental problems, such as eutrophication and deoxygenating phenomena.

Usually, the leachate stream is re-circulated to the inlet of the WWTP. This tactic significantly increases the load of nutrients entering the biological reactor, significantly impeding its operation and adversely affecting the quality of the final effluent. For this reason, in recent years the application of a separate treatment of leachates, mainly by biological methods, has been investigated and proposed. The biological removal of nitrogen via nitrification-denitrification combined with the biological removal of phosphorus is an appealing approach.

However, this treatment method presents many difficulties due to the high nitrogen load of the leachates. Specifically, the presence of high nitrogen levels, in the form of ammonium ions but mainly as free ammonia (FA), adversely affects the effective phosphorus removal as it inhibits the metabolism of polyphosphate bacteria (PAOs). Additionally, the metabolism of the nitrifying bacteria is negatively affected.

The inhibitory effect of ammonium nitrogen and free ammonia on the biological nitrogen removal via nitrification-denitrification has been studied by many researchers over the past few decades. However, there are no researches about the impact of ammonium nitrogen and free ammonia on the metabolism of the PAOs during the EBPR process. For this reason, this work is considered an innovating study.

The examination of the effect of ammonium nitrogen and free ammonia on the EBPR process was carried out experimentally in the Laboratory of Sanitary Technology of NTUA. Specifically, a lab scale sequencing batch reactor (SBR)

was developed in which for the cultivation of PAOs. The seed sludge was obtained from the Psytaleia wastewater treatment plant in Athens. When the operation of the reactor was considered stable, a set of batch experiments was carried out using biomass from the reactor in order to study the effect of ammonium nitrogen on the specific culture.

The function of the SBR reactor lasted from 5 September 2017 to 27 March 2018. The operational features of the SBR reactor were chosen to create favorable conditions for the development of PAOs. For this reason, 2 daily cycles were selected which included the alternation of anaerobic, aerobic and anoxic conditions. The reactor was supplied daily with synthetic wastewater. The operation of the reactor may be divided into 3 time periods, each following a startup due to system failures. Moreover, during the operation of the reactor and after each reconstitution of new system, its proper function and especially the existence of polyphosphate bacteria was controlled. The above were made by receiving mixed liquid at regular intervals from the reactor and measuring different parameters.

Batch experiments were performed using three laboratory containers as bioreactors. Each container held 560 mL of sample from the reactor and was fed an adequate amount of COD and phosphorus. One container served as a Control sample from which the Phosphorus Utilization Rate (PUR) in the absence of a toxic agent could be estimated. The other two containers received an appropriate amount of ammonium nitrogen, in the form of ammonium chloride, as to estimate the PUR under a specific ammonium nitrogen concentration in two duplicate samples during each experiment. Thus the inhibitory effect of various $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations were calculated with respect to control at different pH levels.

During the experiments, the concentration of ammonium nitrogen and orthophosphates were measured. Ammonium nitrogen concentration remained relatively stable at the test value, so it was considered unnecessary to add any substance (e.g. thiourea) to inhibit the process of nitrification. The concentration of orthophosphate changed according to the prevailing conditions in each batch. Also, throughout each experiment, the pH value was kept constant at the desired value.

Three series of experiments were conducted during the present study. The first set of experiments was performed at a pH of 7 and included 5 concentrations of ammonium nitrogen: 80 mg/L, 170 mg/L, 300 mg/L, 450 mg/L and 740 mg/L. The second set was performed at a pH equal to 8 and included 4 concentrations of ammonium nitrogen: 75 mg/L, 170 mg/L, 350 mg/L and 620 mg/L. The third set was performed at a pH of 7.5 and included 5 concentrations of ammonium nitrogen: 190 mg/L, 350 mg/L, 690 mg/L, 880 mg/L and 980 mg/L. For the pH values of 7,5 and 8, a 50% inhibition of the EBPR process was estimated to

occur for the ammonium nitrogen concentration of approximately 660 mg/L, which corresponds to 17.4 mg/L of FA.

Experimental results show that the effect of ammonium nitrogen on the EBPR process greatly intensified at the pH of 7 in comparison to the greater pH levels studied. This observation requires further experimental study as it may be due to another inhibitory factor (e.g. nitrite-FNA) but this cannot be determined by this work. It should be noted that during the course of these experiments, nitrite concentrations in all samples never exceeded a concentration of 0.4 mg/L and thus were not considered to be responsible for any inhibition observed. However, the overall conclusion of this study is that leachate treatment systems, especially SBR type, are proposed to operate with an initial ammonium nitrogen concentration under 300 mg/L in a pH range of 7,5 to 8, so that inhibition of the EBPR process due to FA, is less than 30%.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	iv
Περίληψη	v
Abstract	viii
I ΕΙΣΑΓΩΓΗ	xviii
II ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	1
1 Παραγωγή και Διαχείριση Ιλύος	1
1.1 Γενικές αρχές	1
1.2 Μέθοδοι επεξεργασίας ιλύος	1
2 Στραγγίδια Έργων Επεξεργασίας Ιλύος	3
2.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά στραγγιδίων	3
2.2 Διαχείριση στραγγιδίων	4
3 Απομάκρυνση Θρεπτικών	5
3.1 Γενικά	5
3.2 Φορτίο φωσφόρου στα λύματα	6
3.3 Διεργασίες απομάκρυνσης φωσφόρου από τα λύματα	8
3.4 Φορτίο αζώτου στα λύματα	29
3.5 Διεργασίες απομάκρυνσης αζώτου από τα λύματα	31
III ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ	41
4 Εισαγωγή	41
5 Περιγραφή συστήματος SBR για την ανάπτυξη των PAOs	42
5.1 Περιγραφή λειτουργίας του αντιδραστήρα	43
5.2 Κύκλοι λειτουργίας	46
5.3 Τροφοδοσία συστήματος	46
5.4 Σύσταση συνθετικών λυμάτων	47
5.5 Παρακολούθηση του συστήματος	48
6 Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch)	48
6.1 Έλεγχος λειτουργίας του συστήματος SBR	49
6.2 Διερεύνηση της επίδρασης του αμμωνιακού αζώτου στο ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια	50
7 Αναλυτικές μέθοδοι	53
7.1 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών	53
7.2 Προσδιορισμός Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου	54
7.3 Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου και Ελεύθερης Αμμωνίας	56

7.4 Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου και ορθοφωσφορικών	59
7.5 Προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου, του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας.....	61
IV ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	63
8 Εισαγωγή.....	63
9 Παρουσίαση αποτελεσμάτων	66
9.1 Αναχαίτιση πολυφωσφορικών βακτηριδίων για $pH=7\pm 0,1$	66
9.2 Αναχαίτιση πολυφωσφορικών βακτηριδίων για $pH=7,5\pm 0,1$	74
9.3 Αναχαίτιση πολυφωσφορικών βακτηριδίων για $pH=8\pm 0,1$	84
9.4 Διερεύνηση ρυθμού απομάκρυνσης φωσφόρου για διάφορες τιμές pH	90
9.5 Παρακολούθηση λειτουργίας αντιδραστήρα SBR.....	92
10 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	93
V ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	98
VI ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	101
VII ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	102
VIII ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗΣ	113

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

Annamox	Anaerobic AMMonia Oxidation - αναερόβια οξείδωση αμμωνίας
AOB	Ammonia oxidizing bacteria – νιτροδοποιητικοί μικροοργανισμοί
BOD	Biochemical oxygen demand - Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, (mg/L)
BOD ₅	Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών, (mg/L)
COD	Chemical Oxygen Demand - Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, (mg/L)
DO	Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, (mg/L)
F/M	Food to microorganism ratio - οργανική φόρτιση του συστήματος (kgBOD/kgMLSS/d) ή (kgBOD/kgMLVSS/d)
FA	Free ammonia – ελεύθερη αμμωνία (NH ₃), (mg/L)
FNA	Free Nitrous Acid - ελεύθερο νιτρώδες οξύ (HNO ₂), (mg/L)
GAOs	Glycogen Accumulating Organisms
HRT ή θ	Hydraulic retention time - υδραυλικός χρόνος παραμονής στερεών, (d)
MLSS	Mixed liquor suspended solids - αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό, (mg/L)
MLVSS	Mixed liquor volatile suspended solids - πτητικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό, (mg/L)
NH ₄ -N	Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου, (mg/L)
NOB	Nitrite oxidizing bacteria – νιτροδοποιητικά βακτήρια
PAOs	Polyphosphate Accumulating Organisms – Πολυφωσφορικά βακτηρίδια
pH	Ενεργός οξύτητα
PHAs	Polyhydroxyalkanoates acids – πολυυδροξυαλκανοϊκά οξέα
PO ₄ -P	Συγκέντρωση ορθοφωσφορικών ριζών, (mg/L)
PUR	Phosphorus Uptake Rate - Ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου, (mgPO ₄ -P/grVSS/hr)
Q	Ογκομετρική παροχή, (L/d)

SBOD ₅	Διαλυτό βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών, (mg/L)
SBR	Sequencing Batch Reactor - αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας
SP	Συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου, (mg/L)
SRT ή θ _c	Sludge retention time – χρόνος παραμονής στερεών, (d)
SS	Suspended solids – αιωρούμενα στερεά, (mg/L)
TBOD ₅	Ολικό βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών, (mg/L)
TKN	Ολικό κατά Kjeldahl άζωτο, (mg/L)
T	Θερμοκρασία ανάμικτου υγρού, (°C)
TP	Ολική συγκέντρωση φωσφόρου, (mg/L)
TSS	Total suspended solids – ολικά αιωρούμενα στερεά (mg/L)
VFAs	Volatile Fatty Acids – πτητικά λιπαρά οξέα
VSS	Volatile Suspended solids – πτητικά αιωρούμενα στερεά, (mg/L)
W	Ρυθμός απομάκρυνσης περίσσειας ιλύος, (L/d)
Y _{παρατηρούμενο}	Παρατηρούμενος συντελεστής απόδοσης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών
X _H	Heterotrophic biomass - συγκέντρωση ετεροτροφικών μικροοργανισμών, (mg/L)
ΔG°	μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας αντίδρασης, (KJ/mole)
ΕΕΛ	Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων
ΕΥΤ	Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Μορφές φωσφόρου στα αστικά λύματα της Αμερικής (Πηγή: Sedlak, 1991)..	8
Πίνακας 2. Βαθμός απομάκρυνσης φωσφόρου για διάφορα συστήματα επεξεργασίας (Πηγή: Μαμάης, 2009).	8
Πίνακας 3. Χημικές αντιδράσεις σχηματισμού στερεών κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου με προσθήκη Al(III) ή Fe(III) (Πηγή: Μαμάης, 2009).	14
Πίνακας 4. Ρυθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και έκλυσης P κάτω από αναερόβιες συνθήκες (όλοι οι λόγοι σε mole: mole) (Πηγή: Μαμάης, 2009).	18
Πίνακας 5. Λειτουργικά χαρακτηριστικά του SBR αντιδραστήρα	47
Πίνακας 6. Παρουσίαση συνόλου batch πειραμάτων κατά χρονολογική σειρά	65
Πίνακας 7. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των batch πειραμάτων	93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Διεργασίες επεξεργασίας ιλύος (Πηγή: Στάμου και Βογιατζής, 1994).	3
Σχήμα 2. Μεταβολή διαλυτότητας για διάφορα φωσφορικά στερεά του Ca, Fe, Al συναρτήσει του pH (Πηγή: Sedlak, 1991).	11
Σχήμα 3. Τυπική μορφή καμπύλης δόσης σιδήρου προς υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (Πηγή: Sedlak, 1991).	12
Σχήμα 4. Μεταβολή του λόγου 'δόση Fe/P που απομακρύνεται' για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Πηγή: Sedlak, 1991).	13
Σχήμα 5. Μεταβολή του λόγου 'δόση Al/P που απομακρύνεται' για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Πηγή: Sedlak, 1991).	13
Σχήμα 6. Παραγωγή ιλύος (συνολική ποσότητα παραγόμενης ιλύος/ εισερχόμενα ολικά στερεά) συναρτήσει της συγκέντρωσης φωσφόρου στη τελική εκροή (Πηγή: Μαμάης, 2009).	15
Σχήμα 7. Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Πηγή: Μαμάης, 2009).	17
Σχήμα 8. Επίδραση του λόγου TBOD ₅ :TP και SBOD ₅ :SP στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (Πηγή: Μαμάης, 2009).	20
Σχήμα 9. Επίδραση του θc στο απαιτούμενο BOD ₅ εισροής για την απομάκρυνση 1 mg P (Πηγή: Barth and Stensel, 1981).	22
Σχήμα 10. Επίδραση του θc και της θερμοκρασίας στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και στη νιτροποίηση (Μαμάης, 2009).	23
Σχήμα 11. Κύριες διεργασίες μετατροπής του αζώτου κατά τη λειτουργία μιας ΕΕΛ: (1, 2) αποδόμηση του οργανικού υλικού, π.χ. αναερόβια χώνευση, (3) αφομοίωση, (4, 5) αερόβια οξειδωση του αμμωνίου ή νιτροδοποίηση, (6) νιτροποίηση, (7) απονιτροποίηση, (8-10) απονιτροποίηση και (11) αναερόβια οξειδωση αμμωνιακών (Anammox). (Πηγή: Gustavsson, 2010).	30
Σχήμα 12. Στάδια των διεργασιών νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης.	38
Σχήμα 13. Κύκλοι λειτουργίας ενός SBR αντιδραστήρα (Πηγή: Metcalf and Eddy, 2003).	46

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Αντιδραστήρας SBR σε φάση καθίζησης, αντλία παροχής αέρα (αριστερά) και περισταλτική αντλία (δεξιά).....	43
Εικόνα 2. Βιολογικοί αντιδραστήρες (περιέκτες) batch πειράματος.....	52
Εικόνα 3. Ξηραντήρας (αριστερά), φούρνος των 105°C (κέντρο) και φούρνος 550°C (δεξιά).....	54
Εικόνα 4. Συσκευή χώνευσης με χρονοδιακόπτη (αριστερά) και φασματοφωτόμετρο Lange DR/2800 (δεξιά).....	55
Εικόνα 5. Συσκευή απόσταξης BUCKI K-314.....	58
Εικόνα 6. Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου. ...	59
Εικόνα 7. Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό των ορθοφωσφορικών.	61
Εικόνα 8. Φορητή συσκευή μέτρησης T, DO, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και pH (αριστερά) και φορητή συσκευή προσδιορισμού T και pH (δεξιά).....	62

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Καμπύλη αμμωνιακού αζώτου (mg/L).....	58
Διάγραμμα 2. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=80 mg/L.	66
Διάγραμμα 3. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=80 mg/L.....	67
Διάγραμμα 4. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=170 mg/L.	68
Διάγραμμα 5. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=170 mg/L.....	68
Διάγραμμα 6. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=300 mg/L.	70
Διάγραμμα 7. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=300 mg/L.....	70
Διάγραμμα 8. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=450 mg/L.	71
Διάγραμμα 9. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=450 mg/L.....	72
Διάγραμμα 10. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=740 mg/L.	73
Διάγραμμα 11. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH ₄ -N=740 mg/L.....	73
Διάγραμμα 12. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH ₄ -N=190 mg/L.....	75
Διάγραμμα 13. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH ₄ -N=190 mg/L.	75
Διάγραμμα 14. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH ₄ -N=350 mg/L.....	76
Διάγραμμα 15. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH ₄ -N=350 mg/L.	77

Διάγραμμα 16. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH ₄ -N=690 mg/L.....	78
Διάγραμμα 17. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH ₄ -N=690 mg/L.	78
Διάγραμμα 18. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH ₄ -N=980 mg/L.....	79
Διάγραμμα 19. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH ₄ -N=980 mg/L.	80
Διάγραμμα 20. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH ₄ -N=870 mg/L για συγκέντρωση COD ίση με 400mg/L (C ₁ & A) και 80 mg/L (C ₂ & B).....	81
Διάγραμμα 21. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5, NH ₄ -N=870 mg/L και COD=400 mg/L.	82
Διάγραμμα 22. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5, NH ₄ -N=870 mg/L και COD=80 mg/L.....	83
Διάγραμμα 23. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH ₄ -N=75 mg/L.	84
Διάγραμμα 24. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH ₄ -N=75 mg/L.....	85
Διάγραμμα 25. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH ₄ -N=170 mg/L.	86
Διάγραμμα 26. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH ₄ -N=170 mg/L.....	86
Διάγραμμα 27. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH ₄ -N=350 mg/L.	87
Διάγραμμα 28. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH ₄ -N=350 mg/L.....	88
Διάγραμμα 29. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH ₄ -N=620 mg/L.	89
Διάγραμμα 30. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH ₄ -N=620 mg/L.....	89
Διάγραμμα 31. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για διάφορα pH απουσία αμμωνιακού αζώτου.	91
Διάγραμμα 32. Διακύμανση διαλυτού COD και ορθοφωσφορικών ριζών κατά την εναλλαγή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών στον 1 ^ο κύκλο λειτουργίας.....	92
Διάγραμμα 33. Βαθμός αναχαίτισης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου συναρτήσει της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου για pH 7, 7.5 και 8.....	94
Διάγραμμα 34. Βαθμός αναχαίτισης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου συναρτήσει της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας για pH 7, 7.5 και 8.....	94
Διάγραμμα 35. Βαθμός αναχαίτισης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου συναρτήσει της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας για pH 7 και 7.5- 8.	95
Διάγραμμα 36. Συγκέντρωση FA (mg/L) που προκαλεί 50% αναχαίτιση της απομάκρυνσης φωσφόρου για pH 7, 7.5 και 8.....	97

I ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνήθης επεξεργασία της πρωτοβάθμιας και της βιολογικής ιλύος μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων περιλαμβάνει διεργασίες όπως η πάχυνση, η σταθεροποίηση (κυρίως αναερόβια χώνευση) και η αφυδάτωση. Κατά την επεξεργασία με τις παραπάνω μεθόδους, λόγω της απομάκρυνσης του μεγαλύτερου μέρους του νερού της ιλύος, προκύπτει ένα σημαντικό ρεύμα στραγγιδίων το οποίο περιέχει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου κυρίως λόγω της αναερόβιας χώνευσης.

Η επανακυκλοφορία του ρεύματος των στραγγιδίων στην είσοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη πρακτική. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δημιουργεί δυσλειτουργίες στην εγκατάσταση καθώς αυξάνει έως και 30% το εισερχόμενο φορτίο των θρεπτικών, ξεπερνώντας κάποιες φορές τη φόρτιση αιχμής. Η επιπλέον αυτή φόρτιση διαταράσσει τις βιολογικές διεργασίες εντός του αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποιότητα της τελικής εκροής. Επομένως, απαιτείται η ξεχωριστή επεξεργασία του ρεύματος των στραγγιδίων.

Για τη διαχείριση του ρεύματος των στραγγιδίων συστήνεται η επεξεργασία τους με βιολογικές κυρίως μεθόδους λόγω του χαμηλού ενεργειακού κόστους κατά τη λειτουργία τους. Ωστόσο πολλές φορές το υψηλό φορτίο αζώτου δημιουργεί προβλήματα κατά την επεξεργασία. Συγκεκριμένα, υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και ελεύθερης αμμωνίας δημιουργούν προβλήματα τοξικότητας. Πάρα ταύτα, οι περισσότεροι ερευνητές θεωρούν την τακτική αυτή ως την καταλληλότερη πριν την επανακυκλοφορία των στραγγιδίων στην είσοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (Zanetti et al., 2012; Frison et al., 2013).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης του αμμωνιακού αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η αναχαιτιστική δράση του αζώτου, με τη μορφή αμμωνιακών ιόντων αλλά και ελεύθερης αμμωνίας, στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Η αναλογία των δύο αυτών μορφών αζώτου εξαρτάται από την τιμή του pH και τη θερμοκρασία του ανάμικτου υγρού. Για την πραγματοποίηση της παραπάνω διερεύνησης αναπτύχθηκε καλλιέργεια πολυφωσφορικών βακτηριδίων σε αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας τύπου SBR. Σε συνθήκες σταθερής λειτουργίας του συστήματος, συλλεγόταν βιομάζα από τον αντιδραστήρα και πραγματοποιούνταν πειράματα για να προσδιοριστεί ο βαθμός αναχαιψής της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου σε διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και διάφορες τιμές του pH.

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει πέντε κεφάλαια, η διάρθρωση των οποίων είναι:

Το **πρώτο** κεφάλαιο περιλαμβάνει την παρούσα εισαγωγή, όπου καθορίζεται εκτός των άλλων, ο σκοπός της εργασίας.

Το **δεύτερο** κεφάλαιο περιλαμβάνει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση, η οποία ξεκινά με τον τρόπο παραγωγής και τις μεθόδους επεξεργασίας της ιλύος μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Στη συνέχεια περιγράφεται η παραγωγή των στραγγιδίων, ο τρόπος διαχείρισης και επεξεργασίας τους. Έπειτα γίνεται αναφορά στο θρεπτικό φορτίο των λυμάτων και παρουσιάζονται οι διάφορες μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου και αζώτου από τα λύματα και τα στραγγίδια. Επίσης αναφέρονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση του φωσφόρου και αζώτου αντίστοιχα. Επιπλέον, παρουσιάζεται η βασική κατηγορία μικροοργανισμών που κυριαρχούν σε συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου καθώς και οι σημαντικότερες παράμετροι που επιδρούν στον ανταγωνισμό τους με άλλα είδη μικροοργανισμών.

Το **τρίτο** κεφάλαιο περιλαμβάνει την περιγραφή της πειραματικής διάταξης του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του αντιδραστήρα επεξεργασίας στραγγιδίων. Περιγράφεται η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR καθώς και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και ο τρόπος προσδιορισμού των διαφόρων παραμέτρων που διερευνήθηκαν. Τέλος γίνεται αναλυτική περιγραφή των batch πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Το **τέταρτο** κεφάλαιο περιέχει την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της πειραματικής εργασίας μέσω διαγραμμάτων και έπειτα ακολουθεί μια συζήτηση επ' αυτών.

Στο **πέμπτο** κεφάλαιο παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα εργασία.

II ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1 Παραγωγή και Διαχείριση Ιλύος

1.1 Γενικές αρχές

Κατά την επεξεργασία των υγρών αστικών αποβλήτων σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) παράγονται δύο βασικά «προϊόντα»: διαυγασμένο νερό (υγρή φάση) και ιλύς (παχύρρευστο υγρό). Το επεξεργασμένο νερό έχει χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την ασφαλή του διάθεση σε φυσικού υδατικούς αποδέκτες. Αντίθετα, η ιλύς απαιτεί κατάλληλη επεξεργασία καθώς περιέχει ανεπιθύμητες και πολλές φορές τοξικές για το περιβάλλον ουσίες, οι οποίες έχουν απομακρυνθεί μέσω φυσικοχημικών ή βιολογικών διεργασιών (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012; Ανδρεαδάκης, 2015).

Η παραγόμενη ιλύς προέρχεται από την προεπεξεργασία των λυμάτων (εσχάρωση, εξάμμωση), τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας και τελικής καθίζησης και την δεξαμενή αερισμού στην περίπτωση που απομακρύνεται ιλύς από εκεί (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012). Περιέχει σημαντική ποσότητα σχετικά ευκολοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου, το οποίο χωρίς προηγούμενη επεξεργασία δύναται να δημιουργήσει αναερόβιες συνθήκες στους χώρους διάθεσης. Επίσης, χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών και υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (98-99%). Το μεγάλο ποσοστό νερού καθιστά δύσκολη τη διαχείρισή της ενώ η μεγάλη περιεκτικότητα σε ρυπαντικές ουσίες, κυρίως διαλυμένες, εγκυμονεί κινδύνους ρύπανσης του εκάστοτε αποδέκτη (Ανδρεαδάκης, 2015).

1.2 Μέθοδοι επεξεργασίας ιλύος

Συνεπώς κρίνεται αναγκαία η επεξεργασία της παραγόμενης ιλύος εντός της εγκατάστασης πριν την τελική της διάθεση (Ανδρεαδάκης, 2015). Στόχος της επεξεργασίας είναι η μετατροπή της ιλύος σε μια αδρανή και βιολογικά σταθερή μάζα μέσω της μείωσης του ποσοστού των οργανικών και του αριθμού των παθογόνων μικροοργανισμών (σταθεροποίηση) και η μείωση του όγκου με απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του νερού από τα στερεά (πάχυνση, αφυδάτωση) (Metcalf and Eddy, 2003; Turovskiy and Mathai, 2006).

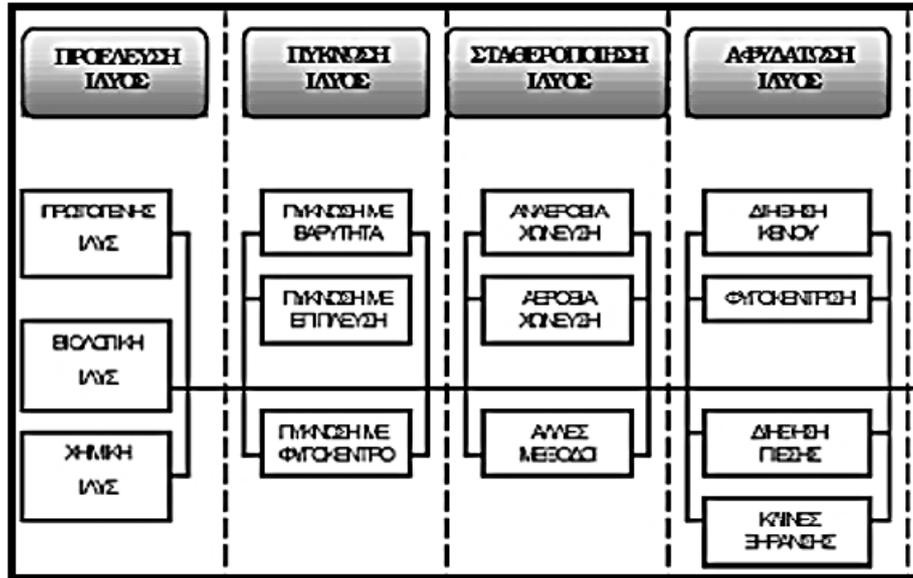
Κυριότερες μέθοδοι επεξεργασίας ιλύος είναι η πάχυνση, η αφυδάτωση και η σταθεροποίηση. Η πάχυνση είναι το πρώτο στάδιο για τη μείωση της περιεκτικότητας της ιλύος σε νερό και λαμβάνει χώρα πριν τη σταθεροποίηση και αφυδάτωση. Σκοπός είναι η αύξηση της απόδοσης των αντίστοιχων διεργασιών καθώς μειώνεται σημαντικά η παροχή. Κατά την πάχυνση ελαττώνεται ο όγκος της ιλύος και αυξάνεται η συγκέντρωση των στερεών καθιστώντας την άντληση της εφικτή. Επίσης, μειώνεται σημαντικά η παροχή

στις μετέπειτα διεργασίες. Συνήθεις μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι πάχυνση με βαρύτητα, φυγοκέντριση και επίπλευση και οι τράπεζες πάχυνσης.

Η σταθεροποίηση της ιλύος έχει σκοπό τη μείωση του αριθμού των παθογόνων μικροοργανισμών, την αποφυγή έκλυσης δυσάρεστων οσμών καθώς και ανάπτυξης σηπτικών συνθηκών. Τα παραπάνω επιτυγχάνονται με τη διάσπαση του οργανικού φορτίου της ιλύος καθιστώντας την αδρανή (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012; Ανδρεαδάκης, 2015). Η σταθεροποίηση της ιλύος επιτυγχάνεται με φυσικοχημικές ή βιολογικές διεργασίες. Οι φυσικοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν την οξειδωση της υδαρούς ιλύος με την προσθήκη χλωρίου ή ασβέστη και ακόμη την εφαρμογή θερμικής επεξεργασίας (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012). Στις βιολογικές διεργασίες περιλαμβάνονται η αερόβια και η αναερόβια χώνευση. Η φυσικοχημική μέθοδος δεν είναι το ίδιο αποτελεσματική με τη βιολογική για το λόγο αυτό θα πρέπει να εφαρμόζεται ως μια προσωρινή λύση (Ανδρεαδάκης, 2015).

Η αφυδάτωση της ιλύος είναι μια διεργασία που επιβάλλεται να πραγματοποιείται πριν την τελική της διάθεση ή επαναχρησιμοποίηση για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους (Ανδρεαδάκης, 2015). Κατά την αφυδάτωση απομακρύνεται το μεγαλύτερο ποσοστό νερού και προκύπτει μια ημιστερεή ιλύς με υψηλή συγκέντρωση στερεών κοντά στο 15-32% (Pitman, 1999) και σημαντικά ελαττωμένο όγκο (Ανδρεαδάκης, 2015). Ως αποτέλεσμα, η μεταφορά και ο χειρισμός της γίνονται ευκολότερα και μειώνεται η πιθανότητα ανάπτυξης σηπτικών συνθηκών. Μερικές από τις συνηθέστερες τεχνολογίες αφυδάτωσης είναι η φυγοκέντριση, οι φιλτρόπρεσσες, οι ταινιοφιλτρόπρεσσες, οι κλίνες ξήρασης, καθώς και η διήθηση με κενό και η ηλιακή ξήραση (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012; Ανδρεαδάκης, 2015).

Οι παραπάνω διεργασίες αποτελούν τη θεσμικά ελάχιστη απαιτούμενη επεξεργασία της ιλύος πριν τη διάθεση της σε ΧΥΤΑ (Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων). Σε διαφορετική περίπτωση, π.χ. διάθεση στο έδαφος ή απόρριψη στη θάλασσα, απαιτείται επιπλέον επεξεργασία για την πλήρη καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών (υγειονοποίηση της ιλύος) (Ανδρεαδάκης, 2015).



Σχήμα 1. Διεργασίες επεξεργασίας ιλύος (Πηγή: Στάμου και Βογιατζής, 1994).

2 Στραγγίδια Έργων Επεξεργασίας Ιλύος

2.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά στραγγιδίων

Οι παραπάνω μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος πέρα από τη συμπυκνωμένη ιλύ παράγουν και ένα ρεύμα νερού ή αλλιώς στραγγίδια. Τα στραγγίδια προκύπτουν από τη μείωση της περιεχόμενης υγρασίας της ανεπεξεργαστής πρωτοβάθμιας και της βιολογικής ιλύος στα διάφορα στάδια επεξεργασίας (Battistoni et al., 2008).

Η μέθοδος ή οι μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος που εφαρμόζονται διαμορφώνουν τη σύσταση των στραγγιδίων, καθώς καθορίζουν τι μέρος των περιεχόμενων συστατικών θα διαλυτοποιηθεί στο ρεύμα αυτό. Ό,τι δε διαλύεται δεσμεύεται στην ιλύ. Τα στραγγίδια περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτών συστατικών, όπως φωσφόρου αλλά κυρίως αζώτου με τη μορφή αμμωνιακών ιόντων (Battistoni et al., 2008) καθώς και χαμηλό λόγο $COD:TKN^{*1}$ ($<1,0$). Τα φορτία αυτά προκύπτουν κατά τη διάσπαση του οργανικού φορτίου, των πρωτεϊνών και των βακτηριδίων στους χωνευτές (Βέργου, 2015). Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα των στραγγιδίων σε αμμωνιακό άζωτο κυμαίνεται από 500 έως 1500 $mgNH_4/L$ (Βέργου, 2015), ξεπερνώντας το 15-25% του συνολικού εισερχόμενου φορτίου αζώτου (Mace and Mata-Alvarez 2002; Dosta et al., 2007). Αντίστοιχα, η περιεκτικότητά τους σε φώσφορο είναι μεγαλύτερη από

¹ Το COD (Chemical Oxygen Demand) αντιπροσωπεύει το συνολικό οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση του οργανικού φορτίου (βιοδιασπάσιμου και μη βιοδιασπάσιμου). Το TKN αντιπροσωπεύει το ολικό κατά Kjeldahl άζωτο και περιλαμβάνει το οργανικό και αμμωνιακό άζωτο (NH_4^+).

250-300 mgPtot/L, με περιεκτικότητα σε ορθοφωσφορικά υψηλότερη από 84% (Battistoni et al., 2005). Επίσης, χαρακτηρίζονται από υψηλή θερμοκρασία (25-30°C) λόγω της θερμοκρασίας χώνευσης (Gustavsson, 2010).

2.2 Διαχείριση στραγγιδίων

Τυπικά, τα στραγγίδια από τις διεργασίες επεξεργασίας ιλύος, και κυρίως την αφυδάτωση, ανατροφοδοτούνται στην είσοδο της εγκατάστασης (Jones et al., 2007). Το ανακυκλωμένο θρεπτικό φορτίο που εισέρχεται στην ΕΕΛ λόγω του απορριφθέντος ρεύματος στραγγιδίων, αν και αποτελεί λιγότερο από 5% της ροής σε σύγκριση με το εισερχόμενο ρεύμα των λυμάτων, είναι σημαντικό και μπορεί να αυξήσει κατά 10-35% το εισερχόμενο φορτίο αζώτου και φωσφόρου που πρέπει να επεξεργαστεί η ΕΕΛ (Malamis et al., 2015a).

Αυτό το επιπρόσθετο φορτίο αυξάνει το κόστος και την πολυπλοκότητα της εκπλήρωσης των αυστηρών απαιτήσεων εκροής για την ικανοποιητική απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου (Jones et al., 2007). Επίσης, η ανακυκλοφορία των στραγγιδίων αυξάνει περιστασιακά τη φόρτιση της ΕΕΛ παραπάνω και από τη φόρτιση αιχμής. Η κατάσταση αυτή μπορεί να ελεγχθεί με την τροφοδότηση των στραγγιδίων σε περιόδους με χαμηλή φόρτιση, όπως για παράδειγμα κατά τη διάρκεια της νυκτερινής περιόδου (Arnold et al., 2000).

Τα τελευταία χρόνια, έχει αναγνωριστεί η δυσλειτουργία που δημιουργείται από την ανακυκλοφορία των στραγγιδίων στην είσοδο της ΕΕΛ. Μελέτες επισημαίνουν τον κίνδυνο της ανακυκλοφορίας, καθώς όπως αναφέρθηκε τα στραγγίδια διαθέτουν υψηλό φορτίο αζώτου και φωσφόρου, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα στην λειτουργία της εγκατάστασης αλλά και στην ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων (Fux et al., 2006; Gustavsson, 2010). Συγκεκριμένα, η αύξηση του φορτίου των θρεπτικών μειώνει το λόγο COD/N/P του εισερχόμενου ρεύματος των λυμάτων, καθιστώντας δυσκολότερη την αποτελεσματική βιολογική απομάκρυνση των θρεπτικών, η οποία απαιτεί βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο.

Μια εναλλακτική προσέγγιση που προτείνουν διάφοροι ερευνητές για τη διαχείριση των στραγγιδίων αποτελεί η ξεχωριστή επεξεργασία τους με βιολογικές μεθόδους. Η προσέγγιση αυτή, παρόλο που εμφανίζει πολλές δυσκολίες λόγω του υψηλού φορτίου αζώτου (Aslan et al., 2009; Zanetti et al., 2012; Frison et al., 2013), θεωρείται από πολλούς μελετητές η καταλληλότερη λύση για την επανακυκλοφορία των στραγγιδίων στην εγκατάσταση (Arnold et al., 2000; Fux et al., 2006; Jones et al., 2007; Aslan et al., 2009).

Συγκεκριμένα, υποστηρίζεται ότι η ξεχωριστή επεξεργασία αυτού του είδους στραγγιδίων μπορεί να εμφανίζει δυσλειτουργίες λόγω της τοξικότητας της περιεχόμενης αμμωνίας (Aslan et al., 2009). Ωστόσο, οι Aslan και Dahab (2008), Zanetti et al. (2012), Frison et al. (2013) θεωρούν την προσέγγιση αυτή

ως την ενδεδειγμένη λύση πριν την επανακυκλοφορία τους στην είσοδο της ΕΕΛ.

Όπως αναφέρει και ο Jones et al. (2007), η ξεχωριστή επεξεργασία των στραγγιδίων είναι πιο αποτελεσματική από την αραίωση τους στο κύριο ρεύμα επεξεργασίας (Jones et al., 2007). Επίσης, μπορεί να σχεδιαστεί για μερική λειτουργία, δηλαδή το ρεύμα από ένα στάδιο νιτροποίησης μπορεί να τροφοδοτήσει την ανοξική ζώνη του κεντρικού συστήματος επεξεργασίας ενεργούς ιλύος, για απονιτροποίηση. Κατά αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η εφαρμογή εξειδικευμένων τεχνικών αντιμετώπισης ασυνεχούς ροής με σχετικά μη σταθερό και ανομοιογενές θρεπτικό φορτίο (Arnold et al., 2000).

3 Απομάκρυνση Θρεπτικών

3.1 Γενικά

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα κατά την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, κατ' επέκταση και των στραγγιδίων, σε μια ΕΕΛ είναι η αποτελεσματική απομάκρυνση των θρεπτικών, δηλαδή του αζώτου (N) και του φωσφόρου (P). Η παρουσία αυτών των στοιχείων, που αναφέρονται ως θρεπτικά συστατικά, συνεπάγεται πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα στους συνήθεις αποδέκτες (ποτάμια, λίμνες, θάλασσες) (Μαμάης, 2009). Η απόρριψη σημαντικών ποσοτήτων αζώτου και φωσφόρου σε επιφανειακούς αποδέκτες, σε υπόγεια νερά ή στο έδαφος οδηγεί σε μια σειρά ανεπιθύμητων φαινομένων, όπως ευτροφισμός, αποξυγόνωση υδάτινων αποδεκτών και τοξική επίδραση της αμμωνίας σε υδρόβιους οργανισμούς (Kim et al., 2008; Zhang et al., 2017).

Ο ευτροφισμός αποτελεί σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα και παρουσιάζεται σε λίμνες ή σε αβαθείς κόλπους κάτω από ορισμένες συνθήκες. Οφείλεται στην υπέρμετρη ανάπτυξη αλγών και ανώτερων μορφών φυτικής ζωής με συνεπακόλουθη αποσύνθεση και δέσμευση οξυγόνου λόγω του εμπλουτισμού των υδάτων με θρεπτικές ουσίες, κυρίως αζώτου και φωσφόρου. Ως αποτέλεσμα, διαταράσσεται η ισορροπία των οργανισμών και υποβαθμίζεται η ποιότητα του υδάτινου οικοσυστήματος (Johnston and Dawson, 2005). Επίσης, η υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας μπορεί να αποβεί τοξική για της υδρόβιους μικροοργανισμούς, π.χ. τα ψάρια, και οδηγεί σε αποξυγόνωση του αποδέκτη λόγω έντονης νιτροποίησης. Τέλος, η παρουσία νιτρικών στο πόσιμο νερό δημιουργεί προβλήματα στον άνθρωπο και κυρίως στα βρέφη (Μαμάης, 2009; Ανδρεαδάκης, 2015).

Σε κάθε περίπτωση, η κρισιμότητα των ανεπιθύμητων επιπτώσεων και των προβλημάτων που δημιουργούνται από τη διάθεση εκροών σε επιφανειακούς αποδέκτες ή σε υπόγεια νερά, αλλά και ο απαιτούμενος βαθμός επεξεργασίας τους, εξαρτάται από τον εκάστοτε αποδέκτη (Μαμάης, 2009). Το θεσμικό πλαίσιο το οποίο καθορίζει τις απαιτήσεις για την κατάλληλη επεξεργασία των

λυμάτων, είναι η Οδηγία 91/271/ΕΟΚ. Σύμφωνα με την Οδηγία, η αναγκαιότητα απομάκρυνσης των θρεπτικών συστατικών συνδέεται με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των τελικών αποδεκτών, και ιδιαίτερα αυτών που εμφανίζονται να είναι ευαίσθητοι ως προς το φαινόμενο του ευτροφισμού (Baetens, 2000; Ανδρεαδάκης, 2015).

Ένας υδάτινος αποδέκτης, σύμφωνα με την Οδηγία, χαρακτηρίζεται ως κανονικός, ευαίσθητος ή λιγότερο ευαίσθητος με βάση τα υδροδυναμικά του χαρακτηριστικά και έμμεσα την αφομοιωτική του ικανότητα. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στο φαινόμενο του ευτροφισμού και στις χρήσεις του νερού. Κανονικοί αποδέκτες θεωρούνται τα υδάτινα σώματα που μπορεί να εμφανίσουν κυρίως προβλήματα αποξυγόνωσης σε περίπτωση που δε ληφθούν προστατευτικά μέτρα, όπως δευτεροβάθμια επεξεργασία. Ευαίσθητοι αποδέκτες θεωρούνται περιοχές όπου απαιτείται πρόσθετη επεξεργασία από τη δευτεροβάθμια και όπου είναι πιο πιθανό να εμφανιστεί το φαινόμενο του ευτροφισμού. Λιγότερο ευαίσθητες χαρακτηρίζονται οι περιοχές όπου λόγω υδροδυναμικών συνθηκών τα αστικά λύματα ενδέχεται να υποστούν επεξεργασία χαμηλότερου επιπέδου από τη δευτεροβάθμια (κατ ελάχιστον πρωτοβάθμια) (Ανδρεαδάκης, 2015).

Πολλές χώρες, κυρίως της Ευρώπης και της Βορείου Αμερικής, έχουν επενδύσει σημαντικά ποσά σε προγράμματα ελέγχου των παραγόμενων φορτίων θρεπτικών από αστικά λύματα. Προβλήματα υποβάθμισης της υδατοποιότητας των αποδεκτών αντιμετωπίζει και η Ελλάδα, όπως έχει προκύψει από σχετικές μελέτες της αφομοιωτικής ικανότητας ορισμένων αποδεκτών, π.χ. Θεσσαλικός Πηνειός, λίμνη Ιωαννίνων, λίμνη Καστοριάς, Θερμαϊκός, ο Παγασητικός και ο Αργολικός κόλπος (Μαμάης, 2009).

3.2 Φορτίο φωσφόρου στα λύματα

3.2.1 Πηγές φωσφόρου

Οι σημαντικότερες πηγές φωσφόρου στα αστικά υγρά απόβλητα είναι οι ανθρώπινες εκκρίσεις και τα απορρυπαντικά. Οι ανθρώπινες εκκρίσεις (περιττώματα και ούρα) αποτελούν περίπου το 30-50% της συνολικής συγκέντρωσης φωσφόρου. Η χρήση απορρυπαντικών μπορεί να αυξήσει το φορτίο φωσφόρου στα λύματα έως και 50% του συνολικού ρυπαντικού φορτίου φωσφόρου.

Τα απορρυπαντικά περιέχουν 0,5-12% κατά βάρος φώσφορο σε μορφή φωσφορικών αλάτων (π.χ. pentasodium tripolyphosphate- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) καθώς είναι πιο δραστική μορφή. Σκοπός της χρήσης τους είναι η απομάκρυνση της σκληρότητας του νερού καθώς αυτή εμποδίζει την αποτελεσματική δράση των δραστικών ενώσεων που περιέχονται στα απορρυπαντικά. Κατά την επαφή τους με το νερό, τα φωσφορικά άλατα σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου μετατρέποντας τα σε διαλυτές μορφές.

Αποτέλεσμα της μείωσης της σκληρότητας του νερού είναι η πιο αποτελεσματική δράση των απορρυπαντικών (Gilbert and DeJong, 1977).

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια σε πολλές κυρίως ευαίσθητες περιοχές γίνεται προσπάθεια αντικατάστασης των συμβατικών απορρυπαντικών με άλλα, τα οποία δεν περιέχουν φωσφορικά ή περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου. Στόχος είναι, μέσω της μείωσης του ολικού φωσφόρου στα λύματα, να περιοριστεί το φαινόμενο του ευτροφισμού (Μαμάης, 2009; Ανδρεαδάκης, 2015).

Ο φώσφορος περιέχεται και στα υγρά απόβλητα ορισμένων βιομηχανιών όπως των βιομηχανιών παρασκευής λιπασμάτων, ζωοτροφών, επεξεργασίας κρέατος, παρασκευής απορρυπαντικών και γαλακτοβιομηχανιών, υφαντουργεία και σε μερικές μεταλλουργικές βιομηχανίες.

3.2.2 Περιεκτικότητα και μορφές φωσφόρου

Στα αστικά λύματα, η ποσότητα του φωσφόρου ανέρχεται σε 2,5-4 gr/κατ/ημ (8-23 mg/L) εκ των οποίων το 80% βρίσκεται σε ανόργανη μορφή. Οι συνήθεις συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου στα αστικά λύματα ανέρχονται σε 10-20 mg/L. Χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων παρουσιάζονται σε περιοχές όπου έχουν τεθεί περιορισμοί ως προς την περιεκτικότητα των απορρυπαντικών σε φώσφορο (Μαμάης, 2009).

Ο φώσφορος στα αστικά λύματα απαντάται σε τρεις βασικές μορφές: ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και οργανικός φώσφορος. Οι ορθοφωσφορικές ρίζες (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$) και οι πολυφωσφορικές αλυσίδες αποτελούν ανόργανες μορφές φωσφόρου και συνήθως το 90-100% του διαλυτού φωσφόρου και το 80-90% του ολικού φωσφόρου στα λύματα. Ο οργανικός φώσφορος είναι δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ενώσεις, όπως τα νουκλεοτίδια (γενετικό υλικό οργανισμών) και ορισμένα φωσφορούχα λιπίδια, τα φωσφατίδια, που αποτελούν συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών, και αποτελεί περίπου το 10% του ολικού φωσφόρου των λυμάτων.

Τα ορθοφωσφορικά αποτελούν την απλούστερη μορφή φωσφόρου στα λύματα και παράγονται από την υδρόλυση ανόργανων πολυφωσφορικών αλυσίδων ή οργανικών ενώσεων που περιέχουν φώσφορο. Σε φρέσκα λύματα, τα ορθοφωσφορικά αποτελούν περί το 50% του ολικού φωσφόρου. Στα λύματα που παραμένουν κάποιο σημαντικό χρονικό διάστημα στο δίκτυο ή και σε επεξεργασμένα λύματα, λόγω της ταχύτατης υδρόλυσης των σύνθετων μορφών φωσφόρου, τα ορθοφωσφορικά μπορεί να φθάσουν και το 90% του ολικού φορτίου φωσφόρου στα λύματα. Επίσης, αποτελούν τη μορφή φωσφόρου που μπορεί ευκολότερα να απομακρυνθεί με χημική κατακρήμνιση καθώς και να καταναλωθεί από άλγη και φυτά (Μαμάης, 2009).

Γενικά, η μορφή του φωσφόρου που απαντάται σε ένα υδάτινο οικοσύστημα είναι συνάρτηση του pH. Για εύρος τιμών μεταξύ του 7 και 9, τιμές που απαντώνται στα αστικά λύματα, ο φώσφορος εμφανίζεται με τη μορφή των όξινων φωσφορικών ιόντων (HPO_4^{2-}) και δισόξινων φωσφορικών ιόντων (H_2PO_4^-). Σε αλκαλικό περιβάλλον, το μεγαλύτερο ποσοστό των φωσφορικών εμφανίζεται με τη μορφή των όξινων φωσφορικών, σε όξινο περιβάλλον με μορφή δισόξινων ενώ σε ακόμα χαμηλότερο pH εμφανίζεται ως φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) (Ventosa I Capell, 2015).

Πίνακας 1. Μορφές φωσφόρου στα αστικά λύματα της Αμερικής (Πηγή: Sedlak, 1991).

Μορφή φωσφόρου	Τυπικές συγκεντρώσεις
Ορθοφωσφορικά	3 – 4 mg/L
Πολυφωσφορικές αλυσίδες	2 – 3 mg/L
Οργανικός φώσφορος	1 mg/L

3.3 Διεργασίες απομάκρυνσης φωσφόρου από τα λύματα

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων σε ένα τυπικό σύστημα βιολογικής επεξεργασίας, ο φώσφορος χρησιμοποιείται κατά τη μικροβιακή ανάπτυξη στη δευτεροβάθμια επεξεργασία (σύνθεση νέου πρωτοπλάσματος). Ωστόσο, η ποσότητα που καταναλώνεται είναι της τάξης του 10 με 20% και μπορεί να εκτιμηθεί από τον παρακάτω τύπο (Μαμάης, 2009):

$$\text{Απαιτούμενος P (kg/ημ)} \approx 0.015 \cdot Y_{\text{παρατηρούμενο}} \cdot Q_{\text{εισόδου}} \cdot (\text{BOD}_{\text{εισόδου}} - \text{BOD}_{\text{εξόδου}})$$

Η υπόλοιπη ποσότητα φωσφόρου παραμένει διαλυμένη στο νερό. Βάσει της οδηγίας 91/271/ΕΟΚ για τους ευαίσθητους αποδέκτες, η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση φωσφόρου στην εκροή είναι 1 mg/L. Άρα, κρίνεται αναγκαία η εφαρμογή άλλων προχωρημένων φυσικοχημικών ή βιολογικών μεθόδων για την επίτευξη μεγαλύτερων ποσοστών απομάκρυνσης. Στον Πίνακα 2 δίνονται οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ή βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου και οι σχετικοί βαθμοί απομάκρυνσης που επιτυγχάνονται σε κάθε σύστημα.

Πίνακας 2. Βαθμός απομάκρυνσης φωσφόρου για διάφορα συστήματα επεξεργασίας (Πηγή: Μαμάης, 2009).

Σύστημα	% απομάκρυνσης TP
Τυπικό σύστημα (πρωτοβάθμια επεξεργασία)	5 - 10
Τυπικό σύστημα (δευτεροβάθμια επεξεργασία)	10 – 20
Τυπικό σύστημα με χημική κατακρήμνιση	90 – 95
Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου	60 - 95

Ο πειραματικός προσδιορισμός του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών προϋποθέτει την υδρόλυση τους σε ορθοφωσφορικά. Επομένως, στην περίπτωση που απαιτείται ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου που περιέχεται στα λύματα, εφαρμόζεται μια επιπλέον μέθοδος, αυτή της χώνευσης. Η χώνευση στοχεύει στη μετατροπή του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών αλυσίδων σε ορθοφωσφορικά. Στη συνέχεια είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συνολικής ποσότητας φωσφόρου με τη μέτρηση των ορθοφωσφορικών. Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

3.3.1 Χημική Απομάκρυνση

Οι χημικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου βασίζονται στη χημική κατακρήμνιση των διαλυτών μορφών του με χρήση κατάλληλων χημικών κροκιδωτικών. Κατά την προσθήκη του κροκιδωτικού δημιουργούνται αδιάλυτα ιζήματα φωσφόρου που στη συνέχεια καθιζάνουν και αφαιρούνται μαζί με την πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια λάσπη ή και σε χωριστές δεξαμενές καθίζησης (Tsamili and Mitraks, 2016). Τα συνηθέστερα χημικά κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται είναι ο ασβέστης (CaO) και τα άλατα του αργιλίου (Al) και του σιδήρου (Fe) (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012). Η μέθοδος αυτή απομακρύνει μόνο ανόργανες μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά) καθώς αυτές μπορούν να αντιδράσουν με τα κροκιδωτικά και να δημιουργήσουν ιζήματα. Από τις ενώσεις του ανόργανου φωσφόρου, τα ορθοφωσφορικά απομακρύνονται με μεγαλύτερη ευκολία από ότι τα πολυφωσφορικά (Μαμάης, 2009).

Η προσθήκη των χημικών κροκιδωτικών σε μια ΕΕΛ μπορεί να γίνει σε τρία σημεία και βάσει αυτών η απομάκρυνση φωσφόρου διακρίνεται σε προ-κατακρήμνιση, ταυτόχρονη κατακρήμνιση και μετα-κατακρήμνιση (Baetens, 2000). Κατά τη διαδικασία της προ-κατακρήμνισης, τα χημικά προστίθενται στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης και το ίζημα του φωσφόρου αφαιρείται μαζί με την πρωτοβάθμια λάσπη. Κατά την ταυτόχρονη κατακρήμνιση, τα χημικά προστίθενται στη βιολογική επεξεργασία και τα ιζήματα αφαιρούνται μαζί με τη βιολογική λάσπη. Τέλος, κατά τη μετα-κατακρήμνιση, τα χημικά προστίθενται μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και η απομάκρυνση των ιζημάτων αφαιρούνται σε χωριστή δεξαμενή καθίζησης ή σε αμμόφιλτρα (Morse et al., 1998; Μαμάης, 2009). Εξάιρεση αποτελεί ο ασβέστης, ο οποίος προκαλεί αύξηση της τιμής του pH των λυμάτων και κατά συνέπεια η κατακρήμνιση του είναι δυνατή να γίνει μόνο στη δεξαμενή καθίζησης ή σε χωριστή δεξαμενή μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται μετά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου με ασβέστη, η ρύθμιση του pH της υγρής φάσης στην περιοχή μεταξύ 6-9 (Μαμάης, 2009; Hultman et al., 2011).

Ο βαθμός απομάκρυνσης φωσφόρου εξαρτάται από το σημείο ρίψης του κροκιδωτικού. Συνεπώς κατά την προ-κατακρήμιση επιτυγχάνεται 70-90% απομάκρυνση, κατά την ταυτόχρονη κατακρήμιση 80-95% ενώ κατά τη μετά-κατακρήμιση περίπου 95%. Η προσθήκη τους είναι προτιμότερο να γίνεται σε σημεία όπου υπάρχει έντονη ανάμιξη ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη διασπορά σε όλο το υγρό. Στη περίπτωση προσθήκης κροκιδωτικών στη πρωτοβάθμια επεξεργασία, κάποια σημεία έντονης ανάμιξης είναι το αντλιοστάσιο εισόδου των ανεπεξέργαστων λυμάτων και τα κανάλια μέτρησης της παροχής.

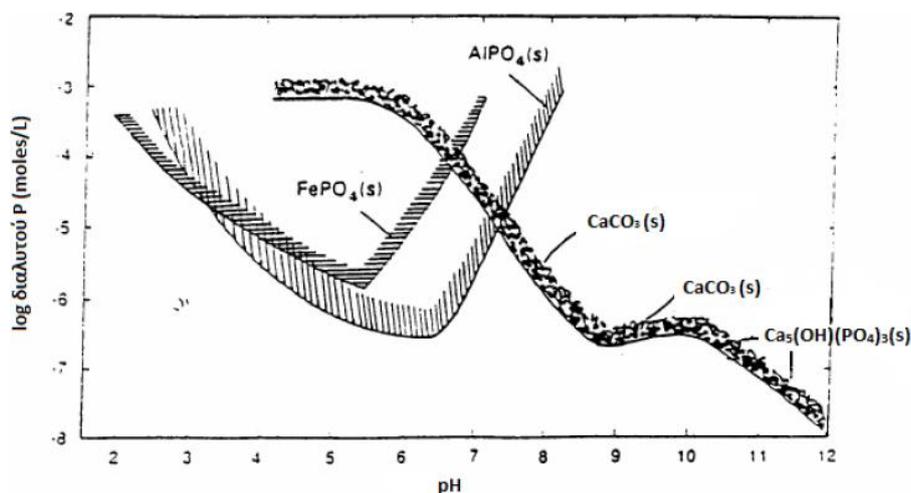
Η απομάκρυνση του φωσφόρου με προ-κατακρήμιση έχει το πλεονέκτημα ότι υποβοηθά την καθίζηση των αιωρούμενων στερεών και μπορεί να συνδυαστεί με την εφαρμογή της χημικά υποβοηθούμενης κατακρήμισης με πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις. Τα λύματα, στο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, περιέχουν σημαντικές ποσότητες πολυφωσφορικών και οργανικού φωσφόρου που χρειάζεται να υδρολυθούν για να απομακρυνθούν με χημική κατακρήμιση. Συνεπώς, χρειάζονται μεγαλύτερες ποσότητες κροκιδωτικών από αυτές που απαιτούνται κατά την απομάκρυνση στη δευτεροβάθμια ή τριτοβάθμια επεξεργασία.

Η προσθήκη των κροκιδωτικών στη δεξαμενή αερισμού ή τελικής καθίζησης, εκτός από εξοικονόμηση χημικών, έχει το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι υποβοηθά τη διαδικασία της τελικής καθίζησης, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων. Προσθήκη χημικών στη δευτεροβάθμια επεξεργασία έχει το μειονέκτημα της έλλειψης θέσεων όπου επικρατεί έντονη ανάμιξη, ώστε να είναι δυνατή η ικανοποιητική διάχυση των κροκιδωτικών. Στην περίπτωση που απαιτείται η επίτευξη συγκεντρώσεων ολικού φωσφόρου μικρότερη του 1 mg/L συνιστάται η ταυτόχρονη προσθήκη χημικών στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση ή προσθήκη μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και η υιοθέτηση τριτοβάθμιας επεξεργασίας (Μαμάης, 2009).

Επισημαίνεται ότι με τη χρήση των κροκιδωτικών προκαλείται σημαντική αύξηση της πλεονάζουσας ιλύος λόγω της προστιθέμενης χημικής ιλύος που δημιουργείται κατά την απομάκρυνση του φωσφόρου ως ίζημα. Ως αποτέλεσμα αυξάνεται το φορτίο των έργων επεξεργασίας και διάθεσης της ιλύος με συνεπαγόμενη οικονομική και περιβαλλοντική επιβάρυνση (Johansson, 1994).

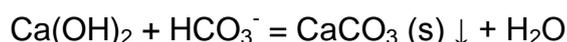
3.3.1.1 Ασβέστος

Η χρήση ασβέστου (CaOH_2) για την απομάκρυνση φωσφόρου συνήθως δημιουργεί δύο στερεά: το ανθρακικό ασβέστιο και το φωσφορικό ασβέστιο. Η διαλυτότητα των παραγόμενων ιζημάτων στο νερό συναρτῆσει του pH δίνεται στο Σχήμα 2. Όπως παρατηρείται για να επιτευχθούν χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου απαιτείται ανύψωση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 10.



Σχήμα 2. Μεταβολή διαλυτότητας για διάφορα φωσφορικά στερεά του Ca, Fe, Al συναρτήσει του pH (Πηγή: Sedlak, 1991).

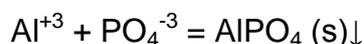
Σε αυτή την περιοχή του pH, η αλκαλικότητα που περιέχεται στο νερό αντιδρά με τον ασβέστη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ιζημάτων ανθρακικού ασβεστίου σύμφωνα με την εξίσωση:



Συνήθως, η ποσότητα ασβέστου που καταναλώνεται, σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση, είναι πολύ μεγαλύτερη από την απαιτούμενη για τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου. Ως αποτέλεσμα, η δόση της ασβέστου προσδιορίζεται εμπειρικά ίση 1,5 φορές την αλκαλικότητα του νερού (ως mg CaCO₃/L). Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η χρήση του συγκεκριμένου κροκιδωτικού είναι η σημαντική αύξηση της πλεονάζουσας ιλύος, η οποία αφυδατώνεται δύσκολα. Τα παραπάνω οδηγούν σε επιπλέον οικονομική επιβάρυνση των διεργασιών επεξεργασίας της ιλύος (Μαμάης, 2009).

3.3.1.2 Αργίλιο και Σίδηρος (Μέταλλα, M⁺³)

Η προσθήκη αλάτων αργιλίου (Al) ή σιδήρου (Fe) προκαλεί την κατακρήμνιση των φωσφορικών ριζών σύμφωνα με τις παρακάτω απλουστευμένες εξισώσεις:

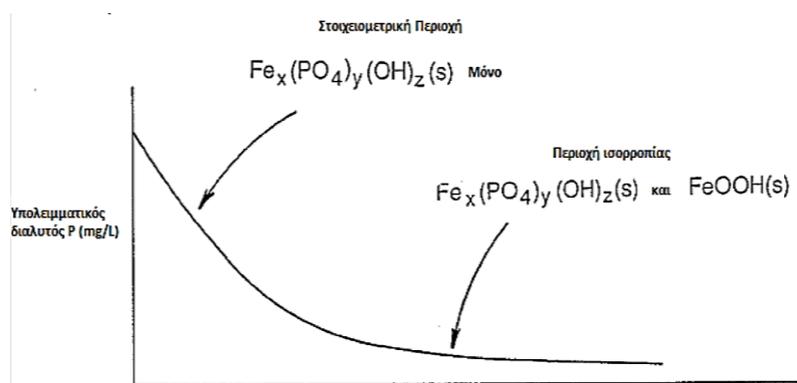


Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, οι καμπύλες διαλυτότητας του φωσφορικού αργιλίου και φωσφορικού σιδήρου έχουν σχεδόν την ίδια μορφή παρουσιάζοντας ελάχιστη διαλυτότητα στο εύρος διακύμανσης του pH των αστικών λυμάτων (6-8,5). Το φωσφορικό αργίλιο παρουσιάζει σημείο διαλυτότητας χαμηλότερο από το αντίστοιχο για το φωσφορικό σίδηρο και συνεπώς θεωρείται ότι υπερτερεί ως κροκιδωτικό. Η βέλτιστη περιοχή του pH

για επίτευξη των ελάχιστων συγκεντρώσεων στην εκροή κυμαίνεται μεταξύ 5-6 για το σίδηρο και 6-7 για το αργίλιο.

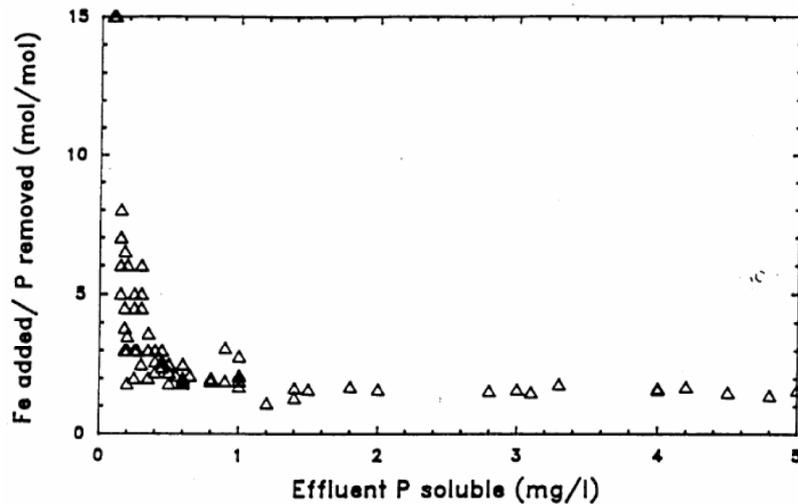
Οι παραπάνω απλοποιημένες αντιδράσεις υποδεικνύουν ότι για την κατακρήμνιση 1 mole φωσφόρου απαιτείται 1 mole σιδήρου ή αργιλίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην πραγματικότητα η απαιτούμενη ποσότητα είναι μεγαλύτερη καθώς το κροκιδωτικό που προστίθεται αντιδρά και με άλλα ιόντα που βρίσκονται διαλυμένα στα λύματα, όπως η αλκαλικότητα (HCO_3^-) και τα υδροξύλια (OH^-). Γενικά, ο λόγος της απαιτούμενης ποσότητας κροκιδωτικού προς την ποσότητα φωσφόρου προς απομάκρυνση αυξάνεται όσο η συγκέντρωση του φωσφόρου στη τελική εκροή μειώνεται. Για παράδειγμα, για να επιτευχθεί συγκέντρωση φωσφόρου στην τελική εκροή ίση με 1 mg/L απαιτείται ο λόγος Al^{+3}/P (mole:mole) να είναι ίσος με 1, ενώ για συγκέντρωση φωσφόρου στην τελική εκροή ίση με 0,5 ο λόγος Al^{+3}/P (mole:mole) πρέπει να είναι 1,5.

Κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου που πραγματοποιείται με την προσθήκη αλάτων μετάλλων (σιδήρου ή αργιλίου) στα λύματα, διακρίνονται δύο περιοχές ανάλογα με τα σημαντικότερα στερεά που δημιουργούνται και ανάλογα με τις συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου στα επεξεργασμένα λύματα: η στοιχειομετρική περιοχή και η περιοχή ισορροπίας. Η στοιχειομετρική περιοχή παρατηρείται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και η απομάκρυνση φωσφόρου είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας μετάλλου που προστίθεται. Αντίθετα, στην περιοχή της ισορροπίας, που παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου, απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων για την απομάκρυνση του φωσφόρου, ποσότητα που αυξάνει εκθετικά όσο ελαττώνεται η υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου. Το παραπάνω φαινόμενο παρουσιάζεται στο Σχήμα 3 για το σίδηρο ενώ αντίστοιχη είναι η εικόνα και για το αργίλιο (Μαμάης, 2009).

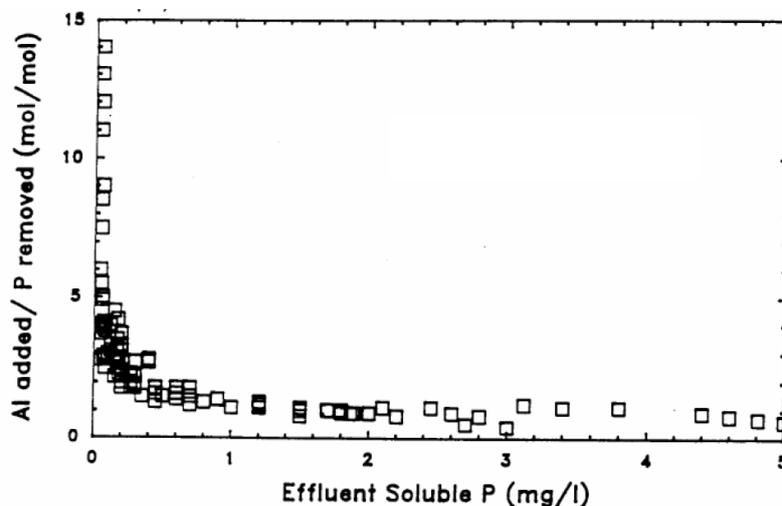


Σχήμα 3. Τυπική μορφή καμπύλης δόσης σιδήρου προς υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (Πηγή: Sedlak, 1991).

Στα Σχήματα 4 και 5 παρατηρείται η αύξηση του λόγου της δόσης του κροκιδωτικού που προστίθεται (Me) προς τον φώσφορο που απομακρύνεται (δόση Me/P που απομακρύνεται) όσο μικρότερη είναι η επιθυμητή συγκέντρωση διαλυτού υπολειμματικού φωσφόρου.



Σχήμα 4. Μεταβολή του λόγου 'δόση Fe/P που απομακρύνεται' για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Πηγή: Sedlak, 1991).



Σχήμα 5. Μεταβολή του λόγου 'δόση Al/P που απομακρύνεται' για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Πηγή: Sedlak, 1991).

Στα παραπάνω σχήματα διακρίνονται δύο περιοχές αντίστοιχες με του Σχήματος 3. Στη στοιχειομετρική περιοχή, ο λόγος της δόσης του μετάλλου προς την ποσότητα φωσφόρου που απομακρύνεται είναι περίπου 1 για τιμές υπολειμματικού διαλυτού φωσφόρου έως και 1 mg/L. Για την επίτευξη χαμηλότερων τιμών διαλυτού φωσφόρου ο παραπάνω λόγος αυξάνεται εκθετικά (περιοχή ισορροπίας).

Η επικρατέστερη θεωρία για την ερμηνεία του ανωτέρω φαινομένου περιλαμβάνει τη δημιουργία δύο στερεών, ενός φωσφορικού μετάλλου (Al(III) ή Fe(III)) $Me_r H_2PO_4(OH)_{3r-1}(s)$ και ενός υδροξειδίου του αργιλίου ή του σιδήρου $MeOOH(s)$. Στη στοιχειομετρική περιοχή σχηματίζεται ένα μόνο στερεό από την αντίδραση του μεταλλικού άλατος με τις φωσφορικές ρίζες και είναι της μορφής $Me_r H_2PO_4(OH)_{3r-1}(s)$. Αντίθετα στην περιοχή ισορροπίας σχηματίζονται δύο στερεά με μορφή $Me_r H_2PO_4(OH)_{3r-1}(s)$ και $MeOOH(s)$.

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, η τιμή της στοιχειομετρικής σταθεράς r είναι περίπου 0,8 για το Al(III) και 1,6 για το Fe(III). Επίσης, η τιμή της σταθεράς r μπορεί να προσδιοριστεί από τα Σχήματα 4 και 5 βρίσκοντας την τομή του οριζώντιου τμήματος της καμπύλης (στοιχειομετρική ζώνη) με τον κατακόρυφο άξονα. Οι αντιδράσεις σχηματισμού των στερεών καθώς και οι αντίστοιχες σταθερές των γινομένων διαλυτότητας για κάθε μέταλλο δίνονται στον Πίνακα 3 (Μαμάης, 2009).

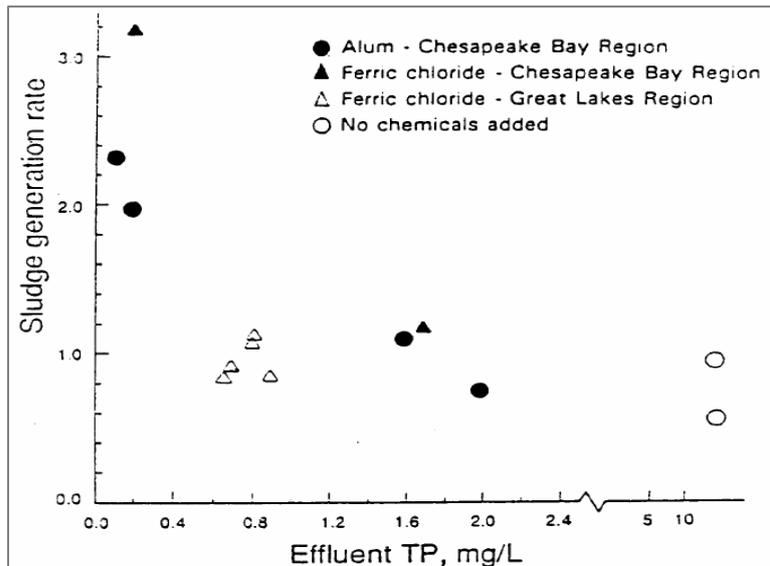
Πίνακας 3. Χημικές αντιδράσεις σχηματισμού στερεών κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου με προσθήκη Al(III) ή Fe(III) (Πηγή: Μαμάης, 2009).

Χημική Αντίδραση	pK Fe(III)	pK Al(III)
$Me_r H_2PO_4(OH)_{3r-1}(s) \rightarrow r Me^{+3} + H_2PO_4 + (3r-1) OH^-$	67,2	25,8
$MeOOH(s) + 3 H^+ \rightarrow Me^{+3} + 2 H_2O$	1,2	-9,3

3.3.1.3 Παραγωγή χημικής ιλύος

Προσθήκη μετάλλων στην πρωτοβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση φωσφόρου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας της παραγόμενης ιλύος κατά 50-100%. Αντίστοιχα, προσθήκη μετάλλων στη δευτεροβάθμια επεξεργασία προκαλεί αύξηση της παραγόμενης περίσσειας ιλύος κατά 30-40%. Η επίδραση της προσθήκης μετάλλων στη δευτεροβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση φωσφόρου φαίνεται στο Σχήμα 6. Σύμφωνα με την 'Technical Guide on the Elimination of Phosphorous in Communal Sewage Treatment Plants, 1989' η παραγόμενη ποσότητα ιλύος θα πρέπει να αναμένεται ίση με 4 gr SS/gr προστιθέμενου Al ή περίπου 7 gr SS ανά ημέρα ανά εξυπηρετούμενο κάτοικο ή 2,5 gr SS/gr προστιθέμενου Fe ή περίπου 10 gr SS ανά ημέρα ανά εξυπηρετούμενο κάτοικο.

Στη περιοχή των ιδιαίτερα χαμηλών συγκεντρώσεων φωσφόρου, λόγω της δημιουργίας δύο στερεών στη ζώνη ισορροπίας, παρατηρείται σημαντική αύξηση της ποσότητας της παραγόμενης χημικής ιλύος. Για παράδειγμα, η ποσότητα της παραγόμενης ιλύος για την επίτευξη συγκέντρωσης ολικού φωσφόρου στην εκροή ίση με 0,2 mg/L είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη της ποσότητας της παραγόμενης ιλύος για την επίτευξη συγκέντρωσης ολικού φωσφόρου στη εκροή που κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 2 mg/L (Μαμάης, 2009).



Σχήμα 6. Παραγωγή ιλύος (συνολική ποσότητα παραγόμενης ιλύος/ εισερχόμενα ολικά στερεά) συναρτήσει της συγκέντρωσης φωσφόρου στην εκροή (Πηγή: Μαμάης, 2009).

3.3.1.4 Φυσικοχημική απομάκρυνση

Απομάκρυνση φωσφόρου μπορεί να πραγματοποιηθεί και με το φαινόμενο της φυσικής κατακρήμνισης, η οποία μπορεί να θεωρηθεί μια μορφή χημικής απομάκρυνσης όπου δε χρησιμοποιούνται χημικά κροκιδωτικά. Αν στην ιλύ υπάρχουν κατιόντα ασβεστίου (Ca), σιδήρου (Fe), αργιλίου (Al), μαγνησίου (Mg) και ψευδαργύρου (Zn), συσσωματώνονται φυσικά με το φώσφορο και καθιζάνουν. Έως 6 grP/m³ μπορούν να αφαιρεθούν θεωρώντας μια μέση τυπική σύσταση λυμάτων, γεγονός που υποδηλώνει ότι η φυσικοχημική κατακρήμνιση συμβάλει ως ένα βαθμό στην ολική απομάκρυνση του φωσφόρου (Arvin et al., 1985; Baetens 2000). Το στερεό ίζημα που κατακάθεται θεωρείται ότι είναι ένα άμορφο ή ασθενώς κρυσταλλικό φωσφορικό ασβέστιο, όπως τριασβέστιο (tricalciumphosphate-TCP ή Ca₃(PO₄)₂) ή υδροξυαπατίτης (hydroxyapatite (HAP, Ca₅(PO₄)₃OH). Η κατακρήμνιση με ασβέστιο πραγματοποιείται σε pH μεγαλύτερο του 7,5 και ευνοείται για συγκεντρώσεις 50 mg Ca/L (Arvin et al., 1985). Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου (Brett, 1997) και φθορίου (Arvin et al., 1985) θεωρείται ότι ενισχύει τη φυσική χημική κατακρήμνιση.

3.3.2 Βιολογική Απομάκρυνση

Η μέθοδος της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου απαιτεί κάποιες τροποποιήσεις στο σχεδιασμό και στη λειτουργία μια τυπικής ΕΕΛ. Οι αλλαγές επιτυγχάνονται με την προσθήκη ενός αναερόβιου αντιδραστήρα με σχετικά μικρό χρόνο παραμονής ανάντη της δεξαμενής αερισμού ή της ανοξικής δεξαμενής σε συστήματα που πραγματοποιούν βιολογική απομάκρυνση αζώτου.

3.3.2.1 Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου

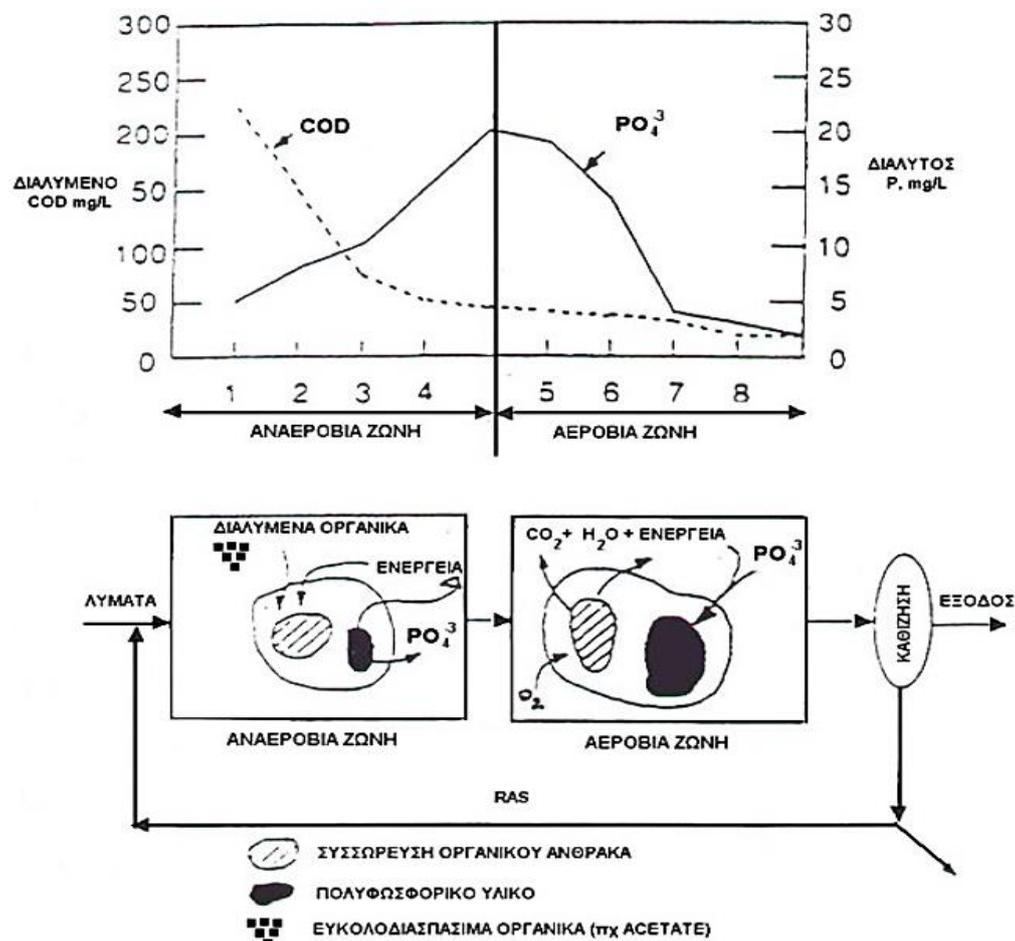
Η αρχή λειτουργίας της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου βασίζεται στην ακολουθία αναερόβιων-αερόβιων συνθηκών που δίνουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε μια κατηγορία αερόβιων ετεροτροφικών βακτηριδίων που έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν φώσφορο ενδοκυτταρικά σε ποσοστά που ξεπερνούν τις απαιτούμενες ποσότητες για ανάπτυξη και συντήρηση. Για το λόγο αυτό, ο αναερόβιος αντιδραστήρας αποκαλείται και αναερόβιο φρεάτιο επιλογής (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012).

Αυτά τα βακτηρίδια ονομάζονται πολυφωσφορικά ή πολυΡ βακτηρίδια (Polyphosphate Accumulating Organisms-PAOs) και κάτω από αναερόβιες συνθήκες έχουν την ικανότητα να απορροφούν το ευκολοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο, δηλαδή απλές οργανικές ενώσεις όπως πτητικά οργανικά οξέα (Volatile Fatty Acids-VFAs), και να το αποθηκεύουν ενδοκυτταρικά με τη μορφή οργανικών πολυμερών (Seviour et al., 2003; Oehmen et al., 2007) όπως πολύ-υδροξυαλκανοϊκά οξέα (polyhydroxyalkanoates-PHAs). Η ενέργεια που απαιτείται για την προσρόφηση και αποθήκευση αυτών των ουσιών παρέχεται από την υδρόλυση ενδοκυτταρικών πολυφωσφορικών ενώσεων, που περιέχουν δεσμούς υψηλής ενέργειας, σε φωσφορικές ρίζες (ορθοφωσφορικά) που εκλύονται στην υγρή φάση (Guisasola et al., 2007). Για αυτό όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7, κάτω από αναερόβιες συνθήκες παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών στο ανάμικτο υγρό και ελάττωση της συγκέντρωσης απλών οργανικών ενώσεων (Μαμάης, 2009). Επίσης, το γλυκογόνο αποτελεί βασικό συστατικό που εμπλέκεται στο μεταβολισμό των πολυφωσφορικών βακτηριδίων (Liu et al., 1994) καθώς καταναλώνεται κατά την αναερόβια φάση για τη σύνθεση του PHA από τα VFA (Mino et al., 1987).

Ταυτόχρονα παράγεται μια πρόσθετη ποσότητα ενέργειας, η οποία χρησιμοποιείται από τα πολυφωσφορικά βακτήρια για την απορρόφηση και τη μετατροπή των πτητικών λιπαρών οξέων (Guisasola et al., 2007). Στη συνέχεια, τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια εισέρχονται στον ανοξικό και έπειτα στον αερόβιο αντιδραστήρα έχοντας προσροφήσει και αποθηκεύσει εις βάρος των υπολοίπων βακτηριδίων την πλειονότητα των διαλυτών οργανικών ενώσεων. Κατά την ανοξική και αερόβια φάση, τα πολυφωσφορικά βακτήρια χρησιμοποιώντας το αποθηκευμένο PHA ως πηγή άνθρακα και ενέργειας, συνθέτουν νέα βιομάζα, επαναπροσλαμβάνουν τα ορθοφωσφορικά τα οποία αποθηκεύουν ως πολυφωσφορικά (Jeon et al., 2001). Σε αυτή την περίοδο, αναγεννάται επίσης το γλυκογόνο (Pijuan et al., 2011).

Απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η έλλειψη διαλυμένου οξυγόνου και νιτρικών ώστε να μην υπάρχει η δυνατότητα πρόσληψης οργανικού φορτίου από άλλες κατηγορίες ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Υπό τέτοιες συνθήκες οι υπόλοιποι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί, λόγω έλλειψης κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων, αδυνατούν να επιτελέσουν τη διαδικασία της αναπνοής μέσω της

οποίας αποκτούν την απαιτούμενη ενέργεια για την κατανάλωση οργανικού φορτίου (Ανδρεαδάκης, 2015).



Σχήμα 7. Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Πηγή: Μαμάης, 2009).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7 στις ΕΕΛ που πραγματοποιούν βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, υπό αναερόβιες συνθήκες παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών και μείωση της συγκέντρωσης των διαλυμένων οργανικών ενώσεων. Αντίστοιχα, υπό αερόβιες συνθήκες παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών και μια μικρή μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών οργανικών ενώσεων (Μαμάης, 2009). Αξίζει να αναφερθεί ότι η απομάκρυνση φωσφόρου είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η ποσότητα φωσφόρου που εκλύεται υπό αναερόβιες συνθήκες (Vaioroulou and Aivasidis, 2008).

Η ιλύς από συστήματα που περιλαμβάνουν αναερόβιο φρεάτιο μπορεί να περιέχει φώσφορο σε συγκεντρώσεις 60-80 gr P/kg VSS, αντί των τυπικών συγκεντρώσεων 20-25 gr P/kg VSS (Ανδρεαδάκης, 2015). Κατά συνέπεια, το ποσοστό της βιομάζα σε φώσφορο φτάνει το 5-10%, δηλαδή 2-5 φορές υψηλότερο της ποσότητας που περιέχεται σε τυπικά συστήματα ενεργού ιλύος.

Ο βαθμός απομάκρυνσης φωσφόρου σε εγκαταστάσεις βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου εξαρτάται από την ποσότητα της παραγόμενης ιλύος και το ποσοστό φωσφόρου στην βιομάζα και ανέρχεται σε 70-90% (Morse et al., 1998; Μαμάης, 2009). Σε συστήματα που δεν πραγματοποιείται βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι περίπου στο 20-25% καθώς ο φώσφορος προσλαμβάνεται μόνο για τη σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού (Ανδρεαδάκης, 2015).

Οι διαλυμένες ουσίες που μπορούν να προσροφηθούν από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τις εύκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις, όπως τα λιπαρά οξέα (π.χ. μυρμηκικό, οξικό, βουτυρικό οξύ) και η αιθανόλη και τις δύσκολα διασπάσιμες οργανικές ενώσεις, όπως οι υδατάνθρακες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει ουσίες οι οποίες μπορούν να προσροφηθούν άμεσα από πολυφωσφορικά βακτηρίδια χωρίς να χρειάζεται περαιτέρω διάσπαση τους. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει πιο σύνθετες ουσίες, οι οποίες απαιτείται να υδρολυθούν ώστε να είναι δυνατή η προσρόφησή τους από πολυφωσφορικά βακτηρίδια. Η επίδραση διαφόρων εύκολα βιοδιασπάσιμων ενώσεων στο ρυθμό αναερόβιας έκλυσης φωσφόρου και απορρόφησης οργανικού φορτίου δίδεται στον Πίνακα 4. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, οι ενώσεις που ευνοούν περισσότερο την προσρόφηση οργανικού άνθρακα είναι τα πτητικά οξέα και συγκεκριμένα οξικό και προπιονικό οξύ (Μαμάης, 2009; Shen and Zhou, 2016).

Πίνακας 4. Ρυθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και έκλυσης P κάτω από αναερόβιες συνθήκες (όλοι οι λόγοι σε mole: mole) (Πηγή: Μαμάης, 2009).

Οργανική ένωση	Έκλυση P/ Απομάκρυνση οργανικής ένωσης (mole:mole)	Ρυθμός Απομάκρυνσης COD (mg COD/grVSS/hr)
Οξικό Οξύ	1,4 – 1,5	50
Μυρμηκικό οξύ	0,2	4
Προπιονικό Οξύ	2,1	50
Μίγμα 1:2 προπιονικό:οξικό	1,5	80
Βουτυρικό Οξύ	3,7	5
Βαλεριανικό Οξύ	1,8	3,5
Γαλακτικό Οξύ	1,9	7
Πρωτοβάθμια Λάσπη	0,9	40

Εκτός από τα VFAs, άλλα οργανικά υποστρώματα, συμπεριλαμβανομένων των διαφόρων καρβοξυλικών οξέων, σακχάρων, αλκοόλης και αμινοξέων, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Αυτές οι πηγές άνθρακα μπορούν να επηρεάσουν

θετικά την απόδοση της απομάκρυνσης του φωσφόρου καθώς ευνοούν την ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηριδίων έναντι άλλων μικροοργανισμών. Τέλος, η επιλογή της πηγής άνθρακα εξαρτάται επίσης από το λειτουργικό κόστος της διεργασίας καθώς και από την απόδοση της διεργασίας (Shen and Zhou, 2016).

Παράλληλα με την έκλυση ή απομάκρυνση φωσφόρου έχει παρατηρηθεί μια αντίστοιχη έκλυση ή απομάκρυνση ορισμένων μετάλλων. Η έκλυση αυτών των μετάλλων έχει ως σκοπό την εξισορρόπηση της μεταβολής του ηλεκτρικού φορτίου της κυτταρικής μεμβράνης που οφείλεται στην έκλυση του φωσφόρου. Τα κατιόντα που συνήθως παρατηρούνται να συνοδεύουν αυτό το φαινόμενο είναι το κάλλιο, το μαγνήσιο και σε μικρότερο ποσοστό το ασβέστιο. Οι μοριακοί λόγοι των κατιόντων κάλλιο/P, μαγνήσιο/P και ασβέστιο/P είναι αντίστοιχα 0.26, 0.28 και 0.04 (Μαμάης, 2009).

3.3.2.2 Παράγοντες που επιδρούν στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου

Η αποτελεσματικότητα της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες που σχετίζονται με την ποιοτική σύσταση των εισερχόμενων λυμάτων, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος και περιβαλλοντικούς παράγοντες.

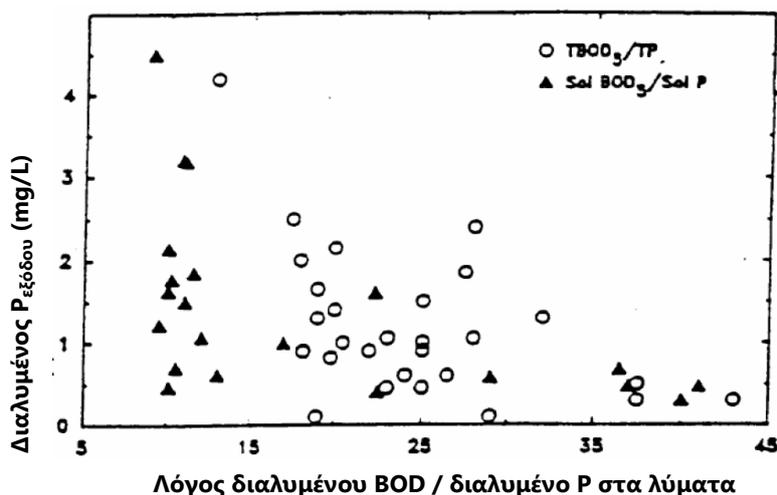
Η ποιοτική σύσταση των λυμάτων αφορά το ευκολοδιασπάσιμο κλάσμα του οργανικού φορτίου που είναι διαθέσιμο για τα πολυφωσφορικά βακτήρια, το ποσοστό παραγωγής πτητικών οργανικών οξέων (VFAs) και η παρουσία αζώτου, π.χ. νιτρικών, νιτρωδών ή αμμωνιακού αζώτου, στον αναερόβιο επιλογέα. Στα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος περιλαμβάνονται ο χρόνος παραμονής των στερεών (θ_c), ο αναερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής, ο αερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής και η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (TSS) στην εκροή της ΕΕΛ. Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες αφορούν το διαλυμένο οξυγόνο, τη θερμοκρασία και το pH του αναερόβιου αντιδραστήρα.

3.3.2.2.1 Σύσταση λυμάτων

Όπως προκύπτει από την προηγούμενη ενότητα, η ποιοτική αλλά και η ποσοτική σύσταση των λυμάτων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Η ποσότητα της οργανικής τροφής που εισέρχεται στον αναερόβιο αντιδραστήρα και το κλάσμα αυτής που είναι διαθέσιμο για να προσληφθεί από τη συγκεκριμένη κατηγορία μικροοργανισμών υπό αυτές τις συνθήκες, δηλαδή το ευκολοδιασπάσιμο κλάσμα του οργανικού φορτίου, καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας.

Κατά το σχεδιασμό του συστήματος, ο προσδιορισμός της ποσότητας της οργανικής τροφής που μπορεί να απορροφηθεί από τα πολυφωσφορικά

βακτήρια υπό αναερόβιες συνθήκες επιτυγχάνεται με τον πειραματικό προσδιορισμό των ευκολοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων ή των πτητικών οργανικών οξέων (VFAs) των ανεπεξέργαστων λυμάτων. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο λόγος του ολικού TBOD₅:TP ή διαλυτού SBOD₅:SP (Tetreault et al., 1986; EPA, 1987). Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση του διαλυμένου φωσφόρου στην έξοδο της εγκατάστασης συναρτήσει των λόγων TBOD₅:TP ή SBOD₅:SP (Μαμάης, 2009).



Σχήμα 8. Επίδραση του λόγου TBOD₅:TP και SBOD₅:SP στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (Πηγή: Μαμάης, 2009).

Από το Σχήμα 8 παρατηρείται ότι για συγκέντρωση φωσφόρου κάτω από 1 mg/L στην εκροή απαιτείται λόγος SBOD₅:SP μεγαλύτερος του 15-20 ή αντίστοιχα ένας TBOD₅:TP μεγαλύτερος του 30-40 (McClintock et al., 1992).

Η παρουσία αζώτου σε οποιαδήποτε μορφή στην αναερόβια ζώνη επηρεάζει αρνητικά τη λειτουργία των συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Mc Laren & Wood, 1976; Rensink, 1981). Σε εγκαταστάσεις στην Νότια Αφρική έχει παρατηρηθεί ότι όταν στη λάσπη ανακυκλοφορίας η συγκέντρωση των νιτρικών είναι χαμηλή, η συγκέντρωση φωσφόρου στην έξοδο είναι χαμηλότερη του 1 mg/L. Αντίθετα, όταν η συγκέντρωση νιτρικών είναι υψηλότερη των 10 mg/L εμφανίζονται χαμηλοί ρυθμοί απομάκρυνσης φωσφόρου (Μαμάης, 2009). Για παράδειγμα, η παρουσία νιτρικών στην αναερόβια ζώνη ενός συστήματος που επιτυγχάνει 88% απομάκρυνση φωσφόρου, οδηγεί σε μείωση της αποτελεσματικότητά στο 70% (Malnou et al., 1984).

Τα νιτρώδη και τα νιτρικά μπορούν να αποτελέσουν δέκτη ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να ευνοηθεί η μεταβολική δραστηριότητα άλλων ετερότροφων μικροοργανισμών εις βάρος των πολυφωσφορικών (Kuba et al., 1994; Pijuan et al., 2010). Η μειωμένη δραστηριότητα των πολυφωσφορικών βακτηριδίων οφείλεται στην ελάττωση της οργανικής τροφής που μπορεί να απορροφηθεί

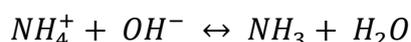
από αυτά (Duncan and Nige, 2003; Μαμάης, 2009). Βάσει της κινητικής θεωρίας απονιτροποίησης και οξειδωσης οργανικού φορτίου, για κάθε γραμμάριο νιτρικών απαιτούνται περίπου 5.6 γραμμάρια οργανικής τροφής (COD) για την αναγωγή τους σε αέριο άζωτο. Ως αποτέλεσμα, μειώνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης φωσφόρου του συστήματος (Janssen et al., 2002). Συνεπώς γίνεται αντιληπτό ότι πρέπει να αποφεύγεται η εισαγωγή νιτρικών ή νιτρωδών στην αναερόβια ζώνη, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όχι ισχυρών λυμάτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους όπως (Μαμάης, 2009):

- Σχεδιασμός των διεργασιών για χαμηλό λόγο TKN/COD, ώστε η απονιτροποίηση και η απορρόφηση οργανικής τροφής από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια να πραγματοποιείται στην ίδια ζώνη, με την προϋπόθεση ότι ο αναερόβιος χρόνος παραμονής είναι αρκετά μεγάλος. Συνιστάται ένας υδραυλικός χρόνος παραμονής της τάξης των 1-2 hr.
- Ζύμωση της πρωτοβάθμιας λάσπης για την παραγωγή πτητικών οργανικών οξέων και την αύξηση του διαθέσιμου οργανικού φορτίου στην αναερόβια ζώνη.
- Αν δεν απαιτείται νιτροποίηση, ελάττωση της ηλικίας της ενεργού ιλύος.
- Ελάττωση του λόγου TKN/COD καταργώντας την πρωτοβάθμια καθίζηση και διοχετεύοντας τα λύματα κατευθείαν στην αναερόβια ζώνη.
- Κατάλληλος σχεδιασμός ώστε να αποφεύγεται η επανακυκλοφορία νιτρικών στην αναερόβια ζώνη ακόμα και όταν δεν επιτυγχάνεται πλήρης νιτροποίηση.

Επιπλέον, υπάρχουν πολλές μελέτες που αναφέρουν ότι το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (Free Nitrous Acid, HNO_2), που αποτελεί την πρωτονιομένη μορφή των νιτρωδών, μπορεί να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντας για την απομάκρυνση φωσφόρου (Anthonisen et al., 1976; Zhou et al., 2007; Tora et al., 2010).

Η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου φαίνεται να επηρεάζεται και από την υψηλή συγκέντρωση *αμμωνιακού αζώτου*, το οποίο εμφανίζεται επίσης και υπό τη μορφή της μη ιονισμένης ελεύθερης αμμωνίας (Free Ammonia, NH_3) (Freitas et al., 2009), ειδικά σε μικρά συστήματα επεξεργασίας (Kim et al., 2008). Και οι δύο μορφές είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς, ωστόσο η ελεύθερη αμμωνία φαίνεται να είναι ισχυρότερος αναχαιτιστικός παράγοντας. Σε υψηλές συγκεντρώσεις επηρεάζουν τις μεταβολικές τους δραστηριότητες και τη μορφολογία τους (Zheng et al., 2013).

Η κατανομή των δύο αυτών μορφών του αζώτου εξαρτάται από την τιμή του pH του διαλύματος και τη θερμοκρασία. Η ελεύθερη αμμωνία αποτελεί τη συζυγή βάση του αμμωνιακού αζώτου και η αντίδραση που περιγράφει την παραπάνω αλληλεπίδραση είναι η ακόλουθη (Villaverde, 2004):



Σε υψηλό pH, η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα δεξιά, οπότε περισσότερα αμμωνιακά ιόντα αποβάλλουν πρωτόνια και μετατρέπονται σε αμμωνία. Σε χαμηλό pH, η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα αριστερά, οπότε περισσότερα μόρια αμμωνίας γίνονται αμμωνιακά ιόντα προσλαμβάνοντας ένα πρωτόνιο.

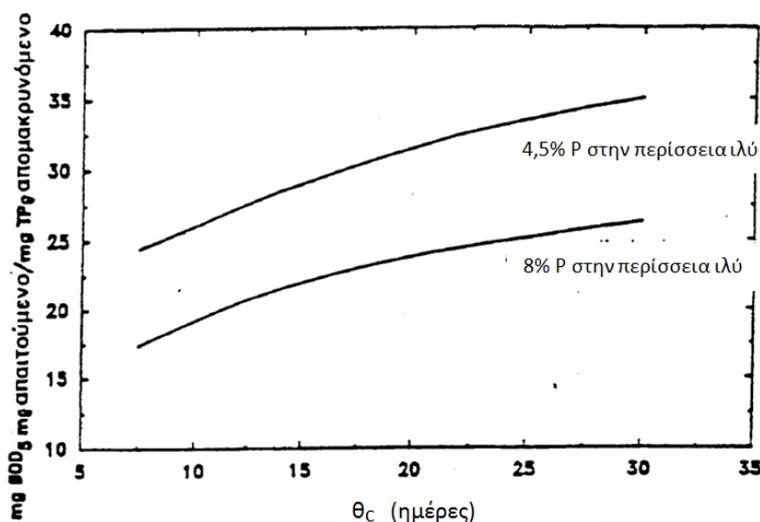
Η επίδραση αυτών των μορφών αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου από στραγγίδια είναι ακόμα υπό διερεύνηση γι' αυτό και είναι περιορισμένες οι βιβλιογραφικές μελέτες που να περιγράφουν την επίδραση αυτή.

3.3.2.2.2 Λειτουργικά χαρακτηριστικά

Στα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος περιλαμβάνονται ο χρόνος παραμονής των στερεών (θ_c), ο χρόνος παραμονής στον αναερόβιο αντιδραστήρα, ο χρόνος παραμονής στον αερόβιο αντιδραστήρα και η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (TSS) στην εκροή της ΕΕΛ.

3.3.2.2.2.1 Χρόνος παραμονής των στερεών (θ_c)

Η επίδραση της ηλικίας της ιλύος (θ_c) στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου δίδεται στο Σχήμα 9. Παρατηρείται ότι η ποσότητα φωσφόρου που απομακρύνεται ανά μονάδα εισερχόμενου COD ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το θ_c διότι ελαττώνεται η παραγόμενη βιομάζα. Η παρατήρηση αυτή ισχύει κάνοντας την παραδοχή ότι η περιεκτικότητα της βιομάζας σε φώσφορο είναι σταθερή για θ_c μεταξύ 5-30 ημέρες.



Σχήμα 9. Επίδραση του θ_c στο απαιτούμενο BOD₅ εισροής για την απομάκρυνση 1 mg P (Πηγή: Barth and Stensel, 1981).

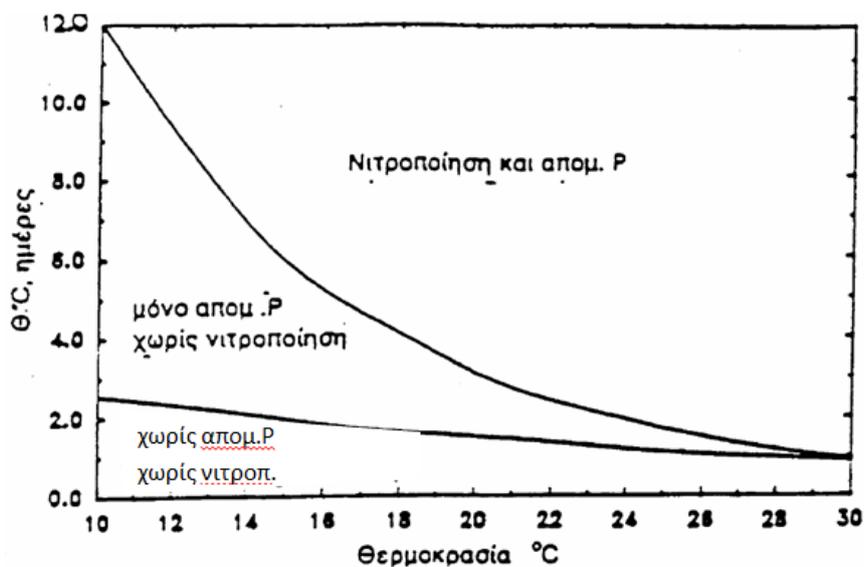
Υψηλοί βαθμοί απομάκρυνσης φωσφόρου της τάξης του 80% παρατηρούνται για ηλικία ενεργού ιλύος μεταξύ 2-30 ημέρες ενώ για μικρότερα θ_c ο βαθμός απομάκρυνσης φαίνεται να εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στο Σχήμα 10 περιγράφεται η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στερεών στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και στη νιτροποίηση. Η σχέση

που περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας στον ελάχιστο απαιτούμενο χρόνο παραμονής στερεών ($\min \theta_c$) για ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηριδίων περιγράφεται παρακάτω:

$$\min \theta_c (^{\circ}T) = \min \theta_c (20^{\circ}C) * 1,05 (20-T)$$

όπου: $\min \theta_c (20^{\circ}C) = 1,5$ ημέρες

T = θερμοκρασία σε $^{\circ}C$



Σχήμα 10. Επίδραση του θ_c και της θερμοκρασίας στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και στη νιτροποίηση (Μαμάης, 2009).

3.3.2.2.2 Χρόνος παραμονής στον αναερόβιο αντιδραστήρα

Απαραίτητη προϋπόθεση για την αποτελεσματική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου είναι η επικράτηση αναερόβιων συνθηκών (Baetens, 2000) και η εφαρμογή ενός επαρκούς αναερόβιου χρόνου παραμονής (Janssen et al., 2002). Η δράση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων είναι άμεσα συνδεδεμένη με την αναερόβια ζώνη καθώς μόνο υπό τέτοιες συνθήκες είναι ικανά να καταναλώνουν πτητικά λιπαρά οξέα με παράλληλη έκλυση φωσφόρου. Επίσης, υπό αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται αναερόβια ζύμωση του δυσκολοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου για την παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων. Συνεπώς, ο αναερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής θα πρέπει να είναι αρκετός ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη απομάκρυνση οργανικού φορτίου από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια. Υψηλοί χρόνοι παραμονής θα πρέπει να αποφεύγονται διότι οδηγούν στην απελευθέρωση φωσφόρου για παραγωγή ενέργειας με σκοπό την συντήρηση των κυττάρων χωρίς την πρόσληψη ευκολοδιασπάσιμου COD (Barnard, 1984). Το παραπάνω φαινόμενο δρα αρνητικά στην απομάκρυνση φωσφόρου και για το λόγο αυτό ο

απαιτούμενος αναερόβιος χρόνος παραμονής επιλέγεται μικρότερος των 2,5 ωρών (Μαμάης, 2009).

Βασική σχεδιαστική παράμετρος που καθορίζει τη διάρκεια παραμονής των λυμάτων στο αναερόβιο φρεάτιο είναι η σύσταση και η προέλευση των εισερχόμενων λυμάτων. Για σηπτικά λύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικές οργανικές ενώσεις (>100 mgVFA/L), επιλέγεται μικρός χρόνος παραμονής (περίπου 30 λεπτά) καθώς η κατανάλωση των οξέων γίνεται με γρήγορο ρυθμό. Για φρέσκα λύματα που δεν περιέχουν πτητικά οργανικά οξέα, επιλέγεται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής, και αντίστοιχα μεγαλύτερος όγκος δεξαμενής καθίζησης, ώστε να επιτυγχάνεται και ζύμωση στην αναερόβια δεξαμενή. Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι ο σχεδιασμός της αναερόβιας ζώνης με χρόνο παραμονής περίπου 1,5 ώρα είναι ικανοποιητικός για την παραγωγή οργανικών οξέων, ακόμα και για θερμοκρασίες μέχρι $13,6^{\circ}\text{C}$ (McClintock et al., 1992). Τελικά, επιλέγεται εμπειρικά ένας χρόνος παραμονής της τάξης των 1-2 ωρών βάσει του οποίου γίνεται ο σχεδιασμός της αναερόβιας ζώνης. Αυτό συμβαίνει διότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου επηρεάζεται άμεσα από τη σύσταση των λυμάτων, η οποία παρουσιάζει ποικίλες διαφοροποιήσεις και συνεπώς δε μπορεί να προσδιοριστεί για κάθε περίπτωση (Μαμάης, 2009).

Διάφοροι ερευνητές αναφέρουν ότι η έκλυση φωσφόρου και η απομάκρυνση οργανικού φορτίου υπό αναερόβιες συνθήκες, περιγράφονται ικανοποιητικά από μια κινητική πρώτης τάξης (Wentzel et al., 1985). Κατά συνέπεια προτείνεται ο σχεδιασμός της αναερόβιας ζώνης να στηρίζεται στην επίτευξη υψηλών οργανικών φορτίσεων (Food to Microorganisms ratio ή F:M) στην είσοδο της δεξαμενής και στην προσομοίωση εμβολοειδούς ροής (Janssen et al., 2002; Μαμάης, 2009).

3.3.2.2.3 Χρόνος παραμονής στον αερόβιο αντιδραστήρα

Σκοπός της δεξαμενής αερισμού είναι η πλήρης βιοχημική διάσπαση του οργανικού φορτίου (αναπνοή, καταβολισμός), η νιτροποίηση και η απομάκρυνση φωσφόρου με τη διοχέτευση οξυγόνου στη δεξαμενή. Το μέγεθος της δεξαμενής αερισμού είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερο από αυτό της αναερόβιας δεξαμενής, οπότε και ο αντίστοιχος χρόνος παραμονής είναι μεγαλύτερος και επαρκεί για την απορρόφηση φωσφόρου.

Σε πολλές μελέτες γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στην κατανάλωση οξυγόνου σε ΕΕΛ που πραγματοποιούν και απομάκρυνση φωσφόρου. Αναφέρεται ότι σε τέτοια συστήματα, η κατανάλωση οξυγόνου είναι αισθητά χαμηλότερη σε σχέση με συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος. Η μείωση αυτή αποδίδεται στο ότι υπό αναερόβιες συνθήκες διασπάται μέρος του οργανικού φορτίου και κατά συνέπεια μειώνεται το φορτίο των λυμάτων που εισέρχεται στη δεξαμενή αερισμού, δηλαδή έχει επέλθει μερική σταθεροποίηση. Η πλήρης περιγραφή του μηχανισμού σταθεροποίησης δεν έχει ακόμα διερευνηθεί. Για τον σχεδιασμό

συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου συνιστάται η μείωση της θεωρητικής ζήτησης οξυγόνου κατά 10% (Μαμάης, 2009). Για παράδειγμα, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της μελέτης του McClintock et al, 1992 η οικονομία στην κατανάλωση οξυγόνου είναι κατά μέσο όρο 16,7% κάτω από όμοιες συνθήκες.

3.3.2.2.4 Συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην εκροή της ΕΕΛ

Η τελική εκροή σε μια ΕΕΛ περιέχει αιωρούμενα στερεά (TSS) σε μικρές συγκεντρώσεις. Όταν εφαρμόζονται κανονισμοί ποιότητας εκροών, καθορίζεται μια μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση για κάθε ρυπαντική ουσία που μπορεί να περιέχεται στην εκροή. Για τα στερεά ορίζεται ότι η συγκέντρωσή τους στην τελική εκροή δε θα πρέπει να υπερβαίνει τα 20-30 mg/L. Η αποτελεσματικότητα της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου επηρεάζεται και από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην εκροή. Στις ΕΕΛ που πραγματοποιείται βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, η τελική εκροή μπορεί να επιβαρυνθεί σημαντικά με φώσφορο λόγω του υψηλού ποσοστού φωσφόρου που περιέχεται στα βιολογικά στερεά (Μαμάης, 2009).

Για παράδειγμα, ένα τυπικό σύστημα ενεργού ιλύος με ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα περίπου ίσο με 2% και με συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στη τελική εκροή ίση με 15 mg/L, επιβαρύνει με $0,02 \cdot 15 = 0,3$ mg P/L την εκροή. Αντίστοιχα, ένα σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου που στη βιομάζα περιέχεται 10% φώσφορος και για την ίδια συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στην τελική εκροή επιβαρύνει με $15 \cdot 0,10 = 1,5$ mg P/L την εκροή. Προσθέτοντας στα παραπάνω και την ποσότητα του διαλυτού φωσφόρου στην τελική εκροή που δεν απομακρύνθηκε κατά τις διεργασίες, συμπεραίνεται ότι ένα βιολογικό σύστημα απομάκρυνσης φωσφόρου δε μπορεί να επιτύχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου στη τελική εκροή (< 1 mg/L), όπως ορίζει η οδηγία 91/271/ΕΟΚ. Άρα κρίνεται απαραίτητη η χρήση χημικών κροκιδωτικών ή η διήθηση της τελικής εκροής σαν συμπληρωματικές διεργασίες για την επίτευξη του ορίου (Μαμάης, 2009).

3.3.2.2.3 Περιβαλλοντικοί παράγοντες

Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες αφορούν το διαλυμένο οξυγόνο (DO), τη θερμοκρασία (T) και το pH του αναερόβιου αντιδραστήρα.

3.3.2.2.3.1 Διαλυμένο οξυγόνο

Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, έχει αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση φωσφόρου με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που περιγράφηκε παραπάνω για τα νιτρώδη και τα νιτρικά. Η παρουσία οξυγόνου αναστέλλει τη μεταβολική δράση των πολυφωσφορικών μικροοργανισμών καθώς αποτελεί δέκτη ηλεκτρονίων για τις μεταβολικές διεργασίες άλλων ετεροτροφικών μικροοργανισμών που αποκτούν πλεονέκτημα λόγω συνθηκών. Σημειώνεται ότι κατά την οξειδωση

οργανικού φορτίου για κάθε γραμμάριο οξυγόνου απαιτούνται 2 γραμμάρια οργανικής τροφής ως COD. Τελικά, παρουσία οξυγόνου μειώνεται η τροφή που μπορεί να απορροφηθεί από τα πολυφωσφορικά βακτήρια με αποτέλεσμα την αναποτελεσματική απομάκρυνση φωσφόρου λόγω της αναστολής της δράσης τους. Τελικά, για τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου πρέπει να εξασφαλίζεται ότι δεν εισέρχονται στον αναερόβιο αντιδραστήρα οξυγόνο αλλά και νιτρώδη ή νιτρικά, δηλαδή να επικρατούν πραγματικά αναερόβιες συνθήκες (Μαμάης, 2009; Duncan and Nige, 2003). Τρόποι αποφυγής εισροής νιτρωδών και νιτρικών έχουν περιγραφεί σε προηγούμενη παράγραφο. Για την αποφυγή εισροής οξυγόνου στην αναερόβια ζώνη πρέπει να αποφεύγεται η χρήση αντλιών ανακυκλοφορίας με κοχλίες διότι έμμεσα αερίζουν την ενεργό ιλύ. Επίσης πρέπει να αποφεύγεται η έντονη ανάμιξη στην αναερόβια ζώνη για την ελαχιστοποίηση του επιφανειακού αερισμού (Μαμάης, 2009).

3.3.2.2.3.2 Θερμοκρασία

Ο μηχανισμός της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε θερμοκρασιακές μεταβολές εφόσον η ηλικία της ενεργού ιλύος δεν ξεπερνά το μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Για ηλικίες ενεργού ιλύος μεγαλύτερες των 10 ημερών σημαντική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου έχει παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες μέχρι και 5°C (Sell et al., 1981; EPA, 1987).

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου έχει διερευνηθεί από διάφορους μελετητές και τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα (Baetens, 2000). Πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι αποτελεσματική απομάκρυνση φωσφόρου πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 5-15°C (Florentz et al., 1987) με μέγιστη απομάκρυνση να εμφανίζεται στους 5°C (Μαμάης, 2009). Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στη ψυχροφιλική φύση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων που τους δίνει τη δυνατότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες να προσλαμβάνουν οργανική τροφή ταχύτερα από τα μεσοφιλικά ετεροτροφικά βακτηρίδια (Sell et al., 1981; Barnard et al., 1985).

Αντίθετα άλλες μελέτες, αναφέρουν ότι η μείωση της θερμοκρασίας επηρεάζει αρνητικά τους μέγιστους ρυθμούς ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηριδίων και την απομάκρυνση φωσφόρου, όπως συμβαίνει σε όλες τις βιοχημικές αντιδράσεις (Jones and Stephenson, 1996; Brdjanovic et al., 1998; Baetens et al., 1999). Οι Shapiro (1967) και Mamais (1992) αναφέρουν ότι η ελάττωση της θερμοκρασίας κατά 10°C οδηγεί στη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηριδίων και κατά συνέπεια μείωση της απόδοσης απομάκρυνσης φωσφόρου κατά 1,6–2,6 φορές. Μέγιστοι ρυθμοί βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου παρατηρήθηκαν στην περιοχή από 20-37°C (McClintock et al., 1993; Converti et al., 1995) ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες ο ρυθμός ανάπτυξης ελαττώνεται σημαντικά και στους 41°C σταματά (Du Preez, 1980; Mamais, 1992).

Με βάση τα παραπάνω συνιστάται κατά το σχεδιασμό συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου να χρησιμοποιείται ένας συντελεστή επίδρασης θερμοκρασίας ίσος με 1,05. Επιπλέον θεωρείται ότι πρέπει να αποφεύγεται η λειτουργία μονάδων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με θ_c μικρότερα των 5 ημερών για θερμοκρασίες μικρότερες των 12°C (McClintock et al., 1992).

3.3.2.2.3.3 pH

Η τιμή του pH φαίνεται να επηρεάζει τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, η οποία βελτιστοποιείται για εύρος τιμών ανάμεσα στο 7,5–8. Σε πολλές περιπτώσεις, η αύξηση του pH σε τιμές κοντά στο 8,5 φαίνεται να ευνοεί την ανάπτυξη και τη δράση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων ενώ τιμές μικρότερες από 7 έχουν αρνητικό αποτέλεσμα. Για παράδειγμα, ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης του *Actinobacter*, μιας κατηγορίας πολυφωσφορικών βακτηριδίων, αυξήθηκε κατά 42% με την αύξηση του pH από 7 στο 8,5 (Groenestijin et al., 1985). Επίσης παρατηρείται μικρή επίδραση του pH στο ρυθμό ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηριδίων για εύρος τιμών 6,8–7,5 και μείωση για τιμές μικρότερες του 6,5 (Kim et al., 2008). Επιπλέον, η τιμή του pH σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες είναι δυνατόν να προκαλέσει φαινόμενα ανταγωνισμού μεταξύ των μικροοργανισμών.

3.3.2.3 Μικροβιακή κοινότητα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου

Πολλοί μελετητές αναφέρουν ότι κατά την εναλλαγή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών δύο είδη ετεροτροφικών μικροοργανισμών έχουν τη δυνατότητα να αναπτυχθούν. Η πρώτη κατηγορία είναι τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια (PAOs), τα οποία έχουν μελετηθεί στις προηγούμενες ενότητες. Η άλλη κατηγορία μικροοργανισμών, που αποτελούν και τους κύριους ανταγωνιστές των PAOs, είναι οι GAOs (Glycogen Accumulating Organisms), οι οποίοι παρουσιάζουν παρόμοιο μεταβολισμό με τους PAOs (Filipe et al., 2001a; Zeng et al., 2003a). Η διαφορά μεταξύ των δύο ειδών είναι ότι οι GAOs υπό αναερόβιες συνθήκες αποκτούν την απαιτούμενη ενέργεια για την απορρόφηση του οργανικού φορτίου (VFA) από τη γλυκόλυση του ενδοκυτταρικά αποθηκευμένου γλυκογόνου και όχι από την υδρόλυση των αποθηκευμένων πολυφωσφορικών. Κατά συνέπεια αποτυγχάνει η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε περίπτωση επικράτησης των GAOs έναντι των PAOs (Jeon et al., 2001; Saunders et al., 2003; Thomas et al., 2003).

Η αποτελεσματική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου εξαρτάται από τον ανταγωνισμό των δύο κατηγοριών μικροοργανισμών και κάποιες άλλες παραμέτρους όπως το pH (Filipe et al., 2001b; Jeon et al., 2001; Schuler and Jenkins, 2003), ο χρόνος παραμονής στερεών (θ_c) (Fukase et al., 1984), ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Matsuo, 1994), ο χαμηλός λόγος φωσφόρου

και οργανικού φορτίου των εισερχόμενων λυμάτων (Liu et al., 1997; Schuler and Jenkins, 2003), η θερμοκρασία (Erdal et al., 2003; Lopez-Vazquez et al., 2007) και ο έντονος αερισμός (Brdjanovic et al., 1998). Σημαντικό ρόλο παίζουν επίσης η ποσότητα και η σύσταση του ευκολοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου, δηλαδή των VFAs (Filipe et al., 2001b; Lopez-Vazquez et al., 2009). Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί δεν προκύπτει κάποιος βασικός παράγοντας που να καθορίζει την επικράτηση μιας κατηγορίας μικροοργανισμών (Jeon et al., 2001; Seviour et al., 2003; Oehmen et al., 2007). Οι Jeon et al., 2016 κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το pH παίζει καθοριστικό ρόλο στην επικράτηση των PAOs ή των GAOs. Συγκεκριμένα αναφέρουν ότι σε σχετικά υψηλά pH (γύρω στο 8) επικρατούν οι PAOs καθώς απορροφούν πιο εύκολα τα πτητικά λιπαρά οξέα (Jeon et al., 2001). Σε παρόμοιο αποτέλεσμα κατέληξαν και άλλοι ερευνητές, δηλαδή ότι για pH μεγαλύτερο του 7,25 υπό αναερόβιες συνθήκες και μεγαλύτερο του 7 υπό αερόβιες συνθήκες ευνοείται η ανάπτυξη και επικράτηση των PAOs (Smolders et al., 1994; Filipe et al., 2001a; Lopez-Vazquez et al., 2007). Επιπλέον, οι Shen and Zhou, 2016, κατέληξαν στο ότι οι PAOs ευνοούνται από χαμηλό λόγο COD/P και/ή χαμηλή φόρτιση πτητικών οξέων.

Επίσης, οι Carvalho et al., 2014 προτείνουν την τροφοδοσία των συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με χρήση τροφής συνδυασμένης πηγής άνθρακα. Προτείνουν τη χρήση διαλύματος οξικού (HAc) και προπιονικού (HPi) οξέος, συγκεκριμένα σε αναλογία 75:25, καθώς έτσι ευνοούνται τα PAOs έναντι των GAOs. Ο ρυθμός πρόσληψης του προπιονικού οξέος από τα PAOs είναι μεγαλύτερος από ότι για τους ανταγωνιστές τους, και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της ανάπτυξης των GAOs (Oehmen et al., 2005).

3.3.3 Σύγκριση μεθόδων

Η απομάκρυνση φωσφόρου με χημικές μεθόδους χρησιμοποιείται ευρύτατα στην Ευρώπη εδώ και πολλά χρόνια. Αυτό επηρεάζει την τρέχουσα κατανομή των συστημάτων στις διάφορες χώρες και δυσχεραίνει τη μετατροπή τους σε βιολογικά (Baetens, 2000). Ωστόσο, τα τελευταία 15 χρόνια κερδίζει έδαφος η επιλογή συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, καθώς έχει μελετηθεί και κατανοηθεί καλύτερα ο τρόπος λειτουργίας τους (Μαμάης, 2009). Άλλος παράγοντας που επηρέασε θετικά την εφαρμογή τους είναι η σχετικά απλή διαμόρφωσή τους, καθώς απαιτείται μόνο η προσθήκη μιας αναερόβιας δεξαμενής ανάντη της δεξαμενής αερισμού (Baetens et al., 1999). Επιπλέον, θετικά έδρασε η μειωμένη παραγωγή λάσπης (Lopez-Vazquez, 2007) και το χαμηλότερο κόστος λειτουργίας (Carvalho et al., 2014). Σήμερα, η μέθοδος αυτή απασχολεί ιδιαίτερα τους περιβαλλοντικούς μηχανικούς και μικροβιολόγους για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς λόγους (Guisasola et al., 2007).

Επιπλέον, στόχος της μεθόδου πέρα από την απομάκρυνση φωσφόρου είναι και ο περιορισμός της ανάπτυξης νηματοειδών βακτηριδίων υπεύθυνων για

προβλήματα διόγκωσης ιλύος και αφρισμού σε βιολογικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Baetens, 2000; Μαμάης, 2009).

3.4 Φορτίο αζώτου στα λύματα

Βάσει της Οδηγίας 91/271/ΕΟΚ για τους ευαίσθητους αποδέκτες, πέρα από την απομάκρυνση φωσφόρου κατά την επεξεργασία των λυμάτων, απαιτείται και η απομάκρυνση του αζώτου. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση της εκροής μπορεί να είναι τα 10 mg N/L (Ανδρεαδάκης, 2015).

3.4.1 Πηγές αζώτου

Η κύρια πηγή αζώτου στα αστικά υγρά απόβλητα είναι οι ανθρώπινες εκκρίσεις (περιπτώματα και ούρα). Άλλη πηγή που επιβαρύνει σε μεγάλο βαθμό τα λύματα με άζωτο είναι τα βιομηχανικά απόβλητα. Σε αυτά περιλαμβάνονται τα απόβλητα των βιομηχανιών παρασκευής λιπασμάτων, βιομηχανιών επεξεργασίας κρεάτων και γάλακτος, διυλιστηρίων, βιομηχανικών επεξεργασίας συνθετικών υλών και ορισμένων χημικών βιομηχανικών. Επίσης, τα κτηνοτροφικά απόβλητα είναι πλούσια σε άζωτο και επιβαρύνουν τα λύματα.

3.4.2 Περιεκτικότητα και μορφές αζώτου

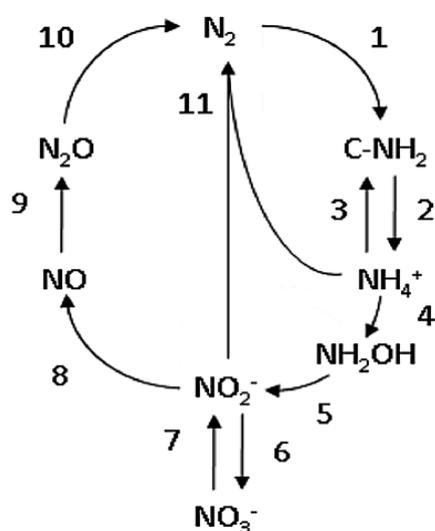
Στα αστικά λύματα, η ποσότητα του αζώτου ανέρχεται σε 10-14 gr/κατ/ημ (40-80 mg/L) (Ανδρεαδάκης, 2015). Αποτελεί δομικό συστατικό των κυττάρων και έναν από τους βασικούς παράγοντες κατά την επιλογή των κατάλληλων μεθόδων για τη βιοαποδόμηση των λυμάτων (Στατήρης, 2016). Οι μορφές με τις οποίες συναντάται στα αστικά λύματα είναι ως οργανικό, όπου ανήκει η αμμωνία στην αέρια μορφή (NH_3 -μη ιονισμένη μορφή) ή στην ιοντική (NH_4^+), η ουρία (NH_2CONH_2) και ως ανόργανο όπου ανήκουν τα νιτρικά (NO_3^-) και τα νιτρώδη (NO_2^-) (Βέργου, 2015).

Το οργανικό άζωτο που εμφανίζεται στα λύματα και ως εκ τούτου στα στραγγίδια, είναι κυρίως με τη μορφή της ουρίας και των πρωτεϊνών και μέσω των διεργασιών υδρόλυσης και αμμωνιοποίησης μετατρέπεται σε αμμωνιακό άζωτο. Ανάλογα με το pH των λυμάτων, το αμμωνιακό άζωτο παίρνει τη μορφή του αμμωνιακού ιόντος ή της αμμωνίας. Συγκεκριμένα, σε όξινες ή ουδέτερες συνθήκες συναντάται ως αμμωνιακό ιόν (NH_4^+), ενώ σε βασικές συνθήκες ως αμμωνία (NH_3). Για τις συνηθισμένες τιμές pH των λυμάτων (6-8) και οι δύο μορφές βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις. Σε φρέσκα λύματα, η περιεκτικότητα σε αμμωνιακό άζωτο είναι περίπου 60% και σε οργανικό άζωτο 40% του ολικού αζώτου. Στην περίπτωση όπου τα λύματα παραμείνουν σημαντικό χρονικό διάστημα στο αποχετευτικό δίκτυο, η περιεκτικότητά του αμμωνιακού αζώτου ανέρχεται ή και ξεπερνά το 80% λόγω των διαδικασιών υδρόλυσης και αμμωνιοποίησης. Στις ΕΕΛ που πραγματοποιείται απομάκρυνση αζώτου, το οργανικό άζωτο αμμωνιοποιείται πλήρως με αποτέλεσμα στην εκροή

η συγκέντρωση οργανικού αζώτου να είναι πολύ χαμηλή (1-2 mg/L) και να έχει κυρίως σωματιδιακή μορφή (Ανδρεαδάκης, 2015; Βέργου, 2015).

Τα νιτρικά και τα νιτρώδη αποτελούν προϊόντα οξείδωσης της αμμωνίας από αερόβιους αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς. Αποτελούν ιδιαίτερα διαλυτές ενώσεις και εμφανίζονται σε αμελητέες συγκεντρώσεις στα ανεπεξέργαστα λύματα. Υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σε περιπτώσεις όπου το χρησιμοποιούμενο νερό περιέχει σημαντική ποσότητα νιτρικών ή όταν στο δίκτυο εισρέουν όμβρια ή υπόγεια νερά (Ανδρεαδάκης, 2015). Τα νιτρώδη είναι ιδιαίτερα τοξικά και αποτελούν ένδειξη προϋπάρχουσας ρύπανσης στο νερό ενώ τα νιτρικά υποδεικνύουν την παραμονή λυμάτων στο νερό για κάποιο χρονικό διάστημα και τη μερική σταθεροποίησή τους όσο αφορά την ζήτηση οξυγόνου (Βέργου, 2015).

Ο πειραματικός προσδιορισμός του αζώτου απαιτεί τη διάκρισή του σε ολικό άζωτο, ολικό κατά Kjeldahl άζωτο, νιτρικό και νιτρώδες άζωτο και αμμωνιακό άζωτο. Το ολικό άζωτο περιλαμβάνει όλες τις μορφές του αζώτου, ενώ το ολικό κατά Kjeldahl άζωτο (TKN) περιλαμβάνει το οργανικό και αμμωνιακό άζωτο (NH_4^+). Το TKN ρυπαντικό φορτίο των φρέσκων ανεπεξέργαστων λυμάτων κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 35-100 mg/L ή 10 gr/κατ/ημ. Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 11. Κύριες διεργασίες μετατροπής του αζώτου κατά τη λειτουργία μιας ΕΕΛ: (1, 2) αποδόμηση του οργανικού υλικού, π.χ. αναερόβια χώνευση, (3) αφομοίωση, (4, 5) αερόβια οξείδωση του αμμωνίου ή νιτρωδοποίηση, (6) νιτρικοποίηση, (7) απονιτρικοποίηση, (8-10) απονιτρωδοποίηση και (11) αναερόβια οξείδωση αμμωνιακών (Anammox). (Πηγή: Gustavsson, 2010).

3.5 Διεργασίες απομάκρυνσης αζώτου από τα λύματα

Σε μια τυπική ΕΕΛ, το άζωτο χρησιμοποιείται κατά τη μικροβιακή ανάπτυξη, δηλαδή τη σύνθεση νέου πρωτοπλάσματος κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Η ποσότητα που απομακρύνεται είναι της τάξης του 10-20% και μπορεί να εκτιμηθεί από τον παρακάτω τύπο (Μαμάης, 2009):

$$\text{Απαιτούμενο N (kg/ημ)} \approx 0.1 \cdot Y_{\text{παρατηρούμενο}} \cdot Q_{\text{εισόδου}} \cdot (\text{BOD}_{\text{εισόδου}} - \text{BOD}_{\text{εξόδου}})$$

3.5.1 Φυσικοχημική Απομάκρυνση

Η εφαρμογή των φυσικοχημικών μεθόδων για την επεξεργασία των στραγγιδίων είναι περιορισμένη καθώς αντιμετωπίζονται σοβαρές δυσκολίες, όπως αυξημένο κόστος λειτουργίας των μονάδων, μεγάλη παραγωγή ιλύος, ασταθής απόδοση και υψηλή ενεργειακή κατανάλωση (Van Loosdrecht, 2008). Ωστόσο για λόγους πληρότητας περιγράφονται παρακάτω οι διάφορες μέθοδοι.

3.5.1.1 Απογύμνωση αμμωνίας

Η απογύμνωση της αμμωνίας, ή αλλιώς απαερίωση, αποτελεί μια συχνά εφαρμοζόμενη φυσικοχημική μέθοδος, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί μόνο όταν η κύρια μορφή του αζώτου στα λύματα είναι της αμμωνίας. Παραπάνω αναφέρθηκε ότι οι κύριες μορφές αζώτου που εμφανίζονται στα λύματα είναι του αμμωνιακού αζώτου και της αμμωνίας και ότι οι συγκεντρώσεις είναι συνάρτηση του pH. Επομένως, για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου απαιτείται η ανύψωση του pH των λυμάτων, σε τιμές κοντά στο 10-11, ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση της αμμωνίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται ασβέστης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Στη συνέχεια, τα λύματα διέρχονται από ειδικούς πύργους απογύμνωσης, όπου κατά την επαφή τους με τον ατμοσφαιρικό αέρα, η αμμωνία διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Σημειώνεται ότι η χρήση ασβέστη πέρα από την ανύψωση του pH συμβάλει και στην απομάκρυνση του φωσφόρου (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012; Ανδρεαδάκης, 2015).

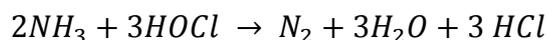
Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες φυσικοχημικές μεθόδους, όπως ότι είναι οικονομικότερη. Σε σύγκριση όμως με τις βιολογικές μεθόδους είναι σημαντικά ακριβότερη, κάτι που αποτελεί βασικό μειονέκτημα. Επίσης, η μέθοδος αυτή πρέπει να προηγείται του βιολογικού αντιδραστήρα ώστε το άζωτο να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνιακού ιόντος και αμμωνίας. Ωστόσο η ανύψωση του pH, για τη μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε αμμωνία, δυσχεραίνει τη λειτουργία του βιολογικού αντιδραστήρα καθώς αναχαιτίζει τις βιολογικές διεργασίες. Σε περιπτώσεις που δεν απαιτείται δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, το υψηλό pH δημιουργεί προβλήματα κατά την απόρριψη του στον αποδέκτη. Κατά συνέπεια απαιτείται πριν τη βιολογική επεξεργασία ή την απόρριψη να πραγματοποιηθεί ταπείνωση

του pH, συνήθως με τη μέθοδο της επανανθράκωσης. Αυτό το επιπλέον στάδιο επεξεργασίας επιβαρύνει οικονομικά την ΕΕΛ (Ανδρεαδάκης, 2015).

Επιπλέον, η χρήση ασβέστη απαιτεί την εντατική επίβλεψη και συντήρηση των πύργων και των αγωγών μεταφοράς καθώς εμφανίζονται προβλήματα επιλιθίωσης. Συγκεκριμένα, ο ασβέστης προσροφά διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) από την ατμόσφαιρα και δημιουργεί ίζημα CaCO₃ που δημιουργεί τα προβλήματα επικαθίσεων. Προβλήματα επίσης προκαλούνται από την κατακρήμνιση της αμμωνίας που διαφεύγει στην ατμόσφαιρα καθώς ρυπαίνονται παρακείμενοι υδάτινοι αποδέκτες. Για το λόγο αυτό η αμμωνία που διαφεύγει από του πύργους απογύμνωσης θα πρέπει να απορροφάται από όξινα διαλύματα και τα σχηματιζόμενα άλατα του αμμωνίου να χρησιμοποιούνται στα λιπάσματα. Η διαδικασία αυτή αποτελεί ένα πρόσθετο κόστος. Τέλος, η μέθοδος αυτή είναι ευαίσθητη σε θερμοκρασιακές μεταβολές διότι η διαλυτότητα της αμμωνίας αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας.

3.5.1.2 Χλωρίωση

Η μέθοδος αυτή στοχεύει στη μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε αέριο άζωτο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση. Το βέλτιστο pH είναι μεταξύ 6 και 7.



Το HCl που παράγεται είναι τοξικό και απομακρύνεται συνήθως με χρήση ενεργού άνθρακα. Κατά την αντίδραση αυτή πέρα από απομάκρυνση αζώτου επιτυγχάνεται συγχρόνως και απολύμανση. Η θεωρητική απαίτηση σε χλώριο είναι 7.6 gr Cl₂ ανά gr NH₃, η οποία είναι ιδιαίτερα μεγάλη ποσότητα και την καθιστά ακριβή μέθοδο. Για το λόγο αυτό είναι απαγορευτική η χρήση της για την επεξεργασία ανεπεξέργαστων λυμάτων ή βιολογικά επεξεργασμένων δημοτικών λυμάτων. Η χρήση της μεθόδου είναι δυνατή για την απομάκρυνση μικρών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012; Ανδρεαδάκης, 2015).

3.5.1.3 Ιοντοεναλλαγή

Κατά τη μέθοδο αυτή, ορισμένου είδους ιόντα του νερού αντικαθιστούν ιόντα ενός κατάλληλου ιοντοανταλλακτικού στερεού σώματος και απομακρύνονται έτσι από το νερό. Έχει βρεθεί ότι ο ζεόλιθος, μια κατηγορία αργιλοπυριτικών αλάτων, και συνθετικές ρητίνες αποτελούν κατάλληλα ιονοανταλλακτικά μέσα για την απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων. Συνήθως, η διαδικασία της ιονοανταλλαγής είναι συνεχής. Το νερό ή τα λύματα διέρχονται συνεχώς από τη στήλη επεξεργασίας που περιέχει το ιονοανταλλακτικό μέσο.

Ο κορεσμός της ιοντοανταλλακτικής στήλης, αποτελεί ένα από τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου καθώς η αναγέννηση της για την ανάκτηση των

ιδιοτήτων της είναι ιδιαίτερα δαπανηρή. Ο ζεόλιθος αναγεννάται με τη χρήση ασβέστη. Ακόμη, δημιουργούνται προβλήματα κατά τη διέλευση λυμάτων από την ιοντοανταλλακτική στήλη λόγω των οργανικών στερεών που περιέχονται σε αυτά. Η μέθοδος αυτή δεν έχει εφαρμοσθεί σε μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, το δε κόστος της είναι υψηλό, κατά κανόνα υψηλότερο από τη μέθοδο της απογύμνωσης (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012; Ανδρεαδάκης, 2015).

3.5.2 Βιολογική Απομάκρυνση

Οι διάφορες φυσικοχημικές μέθοδοι αποτελούν μια ενδιαφέρουσα πρακτική για την απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα. Ωστόσο, πιο οικονομοτεχνικά συμφέρουσα πρακτική αποτελεί αυτή της βιολογικής απομάκρυνσης η οποία συνδυάζεται και με την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Για το λόγο αυτό οι βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου επιλέγονται διεθνώς.

3.5.2.1 Νιτροποίηση/Απονιτροποίηση

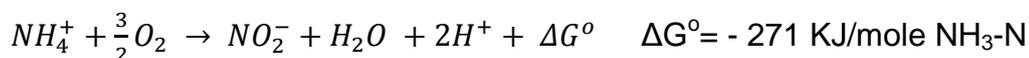
Οι διεργασίες της νιτροποίησης και απονιτροποίησης αποτελούν τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την απομάκρυνση αζώτου από αστικά λύματα. Με το συνδυασμό των δύο διαδοχικών διεργασιών επιτυγχάνεται η μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε μοριακό άζωτο (αέριο) (Massara et al., 2017). Πιο συγκεκριμένα, κατά τη νιτροποίηση το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$) οξειδώνεται σε νιτρικό ($\text{NO}_3\text{-N}$) και στη συνέχεια κατά την απονιτροποίηση το νιτρικό άζωτο ανάγεται σε μοριακό άζωτο (N_2), το οποίο διαφεύγει στην ατμόσφαιρα (Frison et al., 2013).

Η νιτροποίηση συντελείται σε δύο στάδια κατά τα οποία το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδες άζωτο ($\text{NO}_2\text{-N}$), το οποίο οξειδώνεται ταχύτατα σε νιτρικό άζωτο (Massara et al., 2017). Περίπου το 60% του αμμωνιακού αζώτου που εισέρχεται με τα λύματα μετατρέπεται σε νιτρώδη, και τελικά σε νιτρικά (Strous et al., 1998). Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται κυρίως από αερόβια αυτοτροφικά είδη μικροοργανισμών (Zhou et al., 2011). Υπάρχουν και κάποια είδη ετεροτροφικών μικροοργανισμών που παρουσιάζουν νιτροποιητική ικανότητα ωστόσο η ποσότητα νιτρικών που μπορούν να παράγουν είναι μικρή. Έτσι θεωρείται ότι οι κύριοι υπεύθυνοι για τη νιτροποίηση είναι οι αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί, οι οποίοι χρησιμοποιούν ως πηγή ενέργειας την αμμωνία, πηγή άνθρακα το διαθέσιμο διοξείδιο του άνθρακα και δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο που τους παρέχεται. Επίσης, η απαιτούμενη για την ανάπτυξη ενέργεια λαμβάνεται από χημικές αντιδράσεις (χημικοσυνθετικοί) αλλά με οξείδωση ανόργανων ενώσεων (λιθοτροφικοί) με αποτέλεσμα να ταξινομούνται στους χημικολιθοαυτοτροφικούς μικροοργανισμούς. Συνεπώς, δεν υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των νιτροποιητών (αυτοτροφικοί) και ετερότροφων

μικροοργανισμών για την πρόσληψη άνθρακα (Ανδρεαδάκης, 2015; Στατήρης, 2016).

Η διαδικασία της νιτροποίησης πραγματοποιείται σε δύο στάδια:

Στάδιο Α:



Στάδιο Β:



Η συνολική αντίδραση που περιγράφει τις παραπάνω διεργασίες παρουσιάζεται παρακάτω:



Κάποια είδη νιτροποιητών που διεξάγουν το Στάδιο Α είναι *Nitrosomonas europaea*, *Nitrosomonas monocella*, *Nitrosococcus* με χαρακτηριστικό εκπρόσωπο το γένος *Nitrosomonas* (νιτροσομονάδα) και συμβολίζονται ως AOB (Ammonia Oxidizing Bacteria). Αντίστοιχα για το Στάδιο Β κάποια είδη μικροοργανισμών είναι *Nitrobacter agilis*, *Nitrobacter winogradskyi*, *Nitrocystis* με χαρακτηριστικό εκπρόσωπο το γένος *Nitrobacter* (νιτροβακτήριο) και συμβολίζονται ως NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria) (Ανδρεαδάκης, 2015; Qian et al., 2017).

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι για την πλήρη οξειδωση της αμμωνίας σε νιτρικά απαιτούνται 4,57 mg O₂ χωρίς το σχηματισμό κυτταροπλάσματος. Πιο αναλυτικά, απαιτούνται 3,43 mg O₂ για την οξειδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη και 1,14 mg O₂ για κάθε mg νιτρωδών που οξειδώνονται σε νιτρικά. Λαμβάνοντας υπόψη τη σύνθεση νέου κυτταροπλάσματος, η απαίτηση σε οξυγόνο δε διαφέρει σημαντικά. Συγκεκριμένα απαιτούνται 3,22 mg O₂ ανά mg αμμωνίας που οξειδώνεται σε νιτρώδη και 1,11 mg O₂ για κάθε mg νιτρωδών που οξειδώνονται σε νιτρικά, δηλαδή συνολικά απαιτούνται 4,33 mg O₂ (Ανδρεαδάκης, 2015).

Το ενεργειακό όφελος για τους αυτότροφους μικροοργανισμούς κατά τη νιτροποίηση είναι χαμηλό με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται με χαμηλό ρυθμό. Ως αποτέλεσμα ο πληθυσμός τους σε μια ΕΕΛ παραμένει μικρός (Αϊβαζίδης, 2000), ενώ απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους παραμονής της ιλύος (SRT) έναντι των ετερότροφων μικροοργανισμών (Tang and Chen, 2015).

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των νιτροποιητών και τη δράση τους. Ένας βασικός παράγοντας είναι η

συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, η οποία αποτελεί και την περιοριστική παράμετρο της ανάπτυξής τους. Ειδικότερα, η συγκέντρωση της μη ιονισμένης μορφής της, δηλαδή της ελεύθερης αμμωνίας (FA), αναχαιτίζει τους νιτροποιητές υπό αερόβιες συνθήκες (Sun et al., 2015a,b). Επίσης, σε διάφορες μελέτες αναφέρεται ότι υψηλή συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση νιτροδών λόγω αναχαιτίσης των NOB βακτηριδίων (Ganigué et al., 2007; Sun et al., 2015a,b). Επιπλέον, άλλος αναχαιτιστικός παράγοντας μπορεί να αποτελέσει και το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) (Anthonisen et al., 1976; Metcalf and Eddy, 2003).

Επίσης, τα νιτροποιητικά βακτηρίδια έχουν χαμηλό μέγιστο ειδικό ρυθμό ανάπτυξης, μικρότερο τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Κατά συνέπεια, η νιτροποίηση πραγματοποιείται επιτυχώς σε βιοαντιδραστήρες με χαμηλό ειδικό ρυθμό ανάπτυξης βιομάζας και αντίστοιχα μεγάλο χρόνο παραμονής στερεών. Άλλος παράγοντας είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, η οποία πρέπει να είναι τουλάχιστον 2-3 mg/L για να εξασφαλίζεται η ολοκλήρωση της νιτροποίησης και να αποφεύγονται φαινόμενα μείωσης της ταχύτητας λόγω έλλειψης οξυγόνου (Ανδρεαδάκης, 2015; Massara et al., 2017).

Ισχυρή επίδραση στο ρυθμό ανάπτυξης των νιτροποιητών έχει η θερμοκρασία (Ye and Thomas, 2001). Οι θερμοκρασιακές μεταβολές έχουν μεγαλύτερη επίδραση στην ανάπτυξη των νιτροποιητών από ότι στην ανάπτυξη των ετερότροφων μικροοργανισμών (Ανδρεαδάκης, 2015). Έρευνες έχουν δείξει ότι για εύρος τιμών θερμοκρασίας 10-30°C, η νιτροποίηση αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας των λυμάτων (Takai et al., 1997).

Η τιμή του pH επηρεάζει την ανάπτυξη και τη δράση των νιτροποιητών καθώς κατά τη νιτροποίηση παράγονται ιόντα υδρογόνου (H⁺), καταναλώνεται αλκαλικότητα και τελικά μειώνεται το pH. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η αύξηση του pH μέσω της απονιτροποίησης ή εξουδετέρωσης. Ωστόσο στα λύματα η ποσότητα της αλκαλικότητας είναι ιδιαίτερα σημαντική και μπορεί να λειτουργήσει ρυθμιστικά διατηρώντας το pH σταθερό (Κρομμύδας, 2005). Βέλτιστο εύρος pH για τη νιτροποίηση είναι μεταξύ 7,2 και 9 ενώ αναχαιτίζεται σε τιμές pH πάνω από 10 και κάτω από 6.

Τέλος, η ταχύτητα νιτροποίησης μπορεί να παρεμποδιστεί από διάφορες τοξικές ουσίες ή παράγωγα αυτών, ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι οργανικές χημικές ενώσεις, αμίνες, πρωτεΐνες, φαινολικές ενώσεις, αλκοόλες, αιθέρες, κυανίδια κ.α. Επίσης, βαρέα μέταλλα που πιθανώς περιέχονται στα λύματα, όπως νικέλιο (Ni), χαλκός (Cu) και χρώμιο (Cr). Μια από τις ουσίες που έχουν ισχυρή αναχαιτιστική επίδραση είναι οι ενώσεις του θείου (π.χ. θειουρία), οι οποίες δρουν ως μεταλλικά χημικά σύνθετα. Οι ουσίες αυτές δεν αναστέλλουν απαραίτητα την ανάπτυξη άλλων μικροοργανισμών όπως των ετερότροφων.

Η απονιτροποίηση είναι η διεργασία κατά την οποία τα νιτρικά ανάγονται σε μοριακό άζωτο υπό την απουσία οξυγόνου (ανοξικές συνθήκες). Τα νιτρικά υπό ανοξικές συνθήκες αποτελούν τον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων που απαιτείται για το μεταβολισμό των ετεροτροφικών βακτηριδίων, χρησιμοποιώντας ως πηγή ενέργειας και άνθρακα το διαθέσιμο οργανικό φορτίο των λυμάτων (Ahn, 2006). Τα απονιτροποιητικά βακτηρίδια έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιούν τους ίδιους βασικούς βιοχημικούς δρόμους τόσο κατά την αερόβια όσο και κατά την ανοξική αναπνοή. Οι κύριες διαφορές παρατηρούνται στα ένζυμα που καταλύουν την τελική μεταφορά των ηλεκτρονίων (Ανδρεαδάκης, 2015).

Επειδή τα νιτρικά προσφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων εναλλακτικά του οξυγόνου προκύπτει η ακόλουθη αντιστοιχία: 1/5 mole νιτρικών ισοδυναμεί με 1/4 mole οξυγόνου, οπότε 1 mg νιτρικού αζώτου μπορεί να δεχτεί τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων με 2,86 mg οξυγόνου. Κατά συνέπεια στοιχειομετρικά για την πλήρη αναγωγή 1 gr νιτρικού αζώτου απαιτούνται 2,86 gr βιοδιασπάσιμου COD. Ωστόσο, δεδομένου ότι μέρος του COD πρέπει να μετατραπεί σε κυτταρόπλασμα μέσω σύνθεσης, ο απαιτούμενος για τη διαδικασία της απονιτροποίησης λόγος COD /νιτρικό άζωτο είναι μεγαλύτερος (τυπικά 4-5).

Απονιτροποιητική ικανότητα παρουσιάζουν μια μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών, εκτός από τα φύκη και τους μύκητες. Οι απονιτροποιητικοί οργανισμοί είναι ετερότροφοι, προαιρετικά αερόβιοι με την ικανότητα να χρησιμοποιούν οξυγόνο καθώς και νιτρώδη και νιτρικά. Τα είδη απονιτροποιητικών μικροοργανισμών, που αφθονούν στα λύματα, περιλαμβάνουν τα εξής: *Acinetobacter*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Mikrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Proteus*, *Moraxella*, *Chromobacterium* κ.α. (Metcalf and Eddy, 2003; Κρομμύδας, 2005).

Για την επιτυχή αναγωγή των νιτρικών σε αέριο άζωτο απαιτείται επαρκής ποσότητα δότη ηλεκτρονίων (της οργανικής ύλης). Το οργανικό υλικό το οποίο προσφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων μπορεί να προέρχεται από τα λύματα ή από εξωτερική πηγή. Η επιλογή της πηγής άνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τρεις σημαντικούς παράγοντες: τη διαθεσιμότητα του υλικού, το ρυθμό αντίδρασης και το κόστος. Γενικά, ο ρυθμός απονιτροποίησης είναι υψηλότερος στις ευκολοδιασπάσιμες πηγές άνθρακα, όπως πτητικά λιπαρά οξέα, αμινοξέα, υδατάνθρακες, αλκοόλη, απ' όσο στις δυσκολοδιασπάσιμες, όπως κολλοειδή και σωματιδιακές ενώσεις (Ανδρεαδάκης, 2017). Συνεπώς, πολλές φορές προτιμάται η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα, με χαμηλό συντελεστή μετατροπής κυτταροπλάσματος, π.χ. στην περίπτωση λυμάτων με χαμηλό λόγο BOD:N (Zanetti et al., 2012). Συχνά χρησιμοποιείται μεθανόλη (CH₃OH) που είναι ευρέως διαθέσιμη, σταθερής ποιότητας και αναλογικά μη

δαπανηρή και έχει χαμηλό συντελεστή μετατροπής κυτταροπλάσματος (Ανδρεαδάκης, 2015)².

Σε κάθε περίπτωση, κατάλληλο περιβάλλον για απονιτροποίηση είναι η παρουσία των νιτρικών (NO_3) και ενός δότη ηλεκτρονίων (πηγή άνθρακα). Επίσης σημαντική απαίτηση είναι επικράτηση ανοξικών συνθηκών διότι η παρουσία οξυγόνου στο περιβάλλον και η χρήση του ως τελικού δέκτη ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την καταστολή της σύνθεσης των ενζύμων που ανάγουν τα νιτρικά. Ο βαθμός επίδρασης του οξυγόνου στη δράση των ενζύμων της απονιτροποίησης εξαρτάται από τα βακτηρίδια που μετέχουν στις διεργασίες. Κάποια είδη απονιτροποιητικών βακτηριδίων αναχαιτίζονται από την παρουσία οξυγόνου και άλλα όχι. Έτσι, απονιτροποίηση μπορεί να συμβεί, αν και με μειωμένους ρυθμούς, ακόμα και παρουσία οξυγόνου εφόσον είχαν προϋπάρξει ανοξικές συνθήκες κατά την διάρκεια των οποίων έγινε η σύνθεση των ενζύμων. Ωστόσο, είναι πλέον καλά τεκμηριωμένο ότι για να επιτευχθεί μια καλή απόδοση απονιτροποίησης, το επίπεδο διαλυμένου οξυγόνου πρέπει να είναι μικρότερο του 0,5 mg/L. Τέτοιες συνθήκες μπορεί να παρατηρηθούν σε αεριζόμενες δεξαμενές στο εσωτερικό μικροβιακών αποικιών (βιοκροκίδων) καθώς και στην ιλύ που καθιζάνει στις δεξαμενές τελικής καθίζησης (Ανδρεαδάκης, 2015).

Πολλές φορές κατά την απονιτροποίηση σχηματίζονται κάποια ενδιάμεσα προϊόντα, όπως το υποξειδίο του αζώτου (N_2O) που αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου (Massara et al., 2017) ή το νιτρικό οξύ (NO) (Rodriguez-Caballero et al., 2013). Τέλος, κατά τη διεργασία της απονιτροποίησης επιτυγχάνεται η ανάκτηση μέρους της αλκαλικότητας (Dosta et al., 2007) που καταναλώθηκε κατά τη διεργασία της νιτροποίησης, όπου απαιτούνται περίπου 7,14 mg αλκαλικότητας ως CaCO_3 ανά γραμμάριο αμμωνιακού αζώτου που οξειδώνεται (Ahn, 2006). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH.

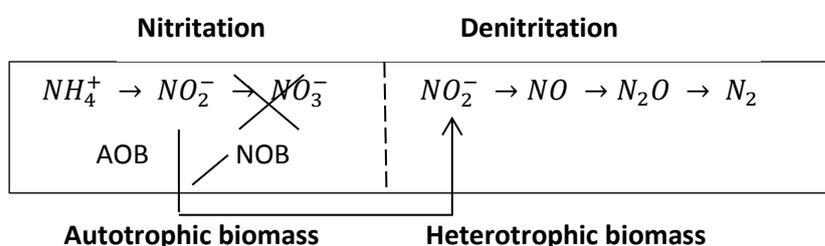
3.5.2.2 Νιτρωδοποίηση/Απονιτρωδοποίηση

Η μέθοδος της νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο διεργασιών για την απομάκρυνση του αζώτου των αστικών λυμάτων (Massara et al., 2017).

Η νιτρωδοποίηση αποτελεί μια μορφή μερικής νιτροποίησης καθώς παραλείπεται το στάδιο της νιτριοποίησης. Συγκεκριμένα, τα βακτήρια AOB οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη ενώ η περαιτέρω οξείδωση σε νιτρικά παρεμποδίζεται για διάφορους λόγους (Aslan and Dahab, 2008). Η αναχαίτιση

² Η χρησιμοποίηση δότη ηλεκτρονίου με χαμηλό συντελεστή μετατροπής κυτταροπλάσματος (mg σχηματιζόμενου κυτταροπλάσματος/ mg οργανικού υλικού) εκτός από το ότι ελαχιστοποιεί την προστιθέμενη ποσότητα οργανικής ύλης έχει το πλεονέκτημα ότι μειώνει την παραγόμενη ποσότητα ιλύος.

της ανάπτυξης των NOB επιτυγχάνεται με την εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών όπως ο χρόνος παραμονής στερεών (θc), το διαλυμένο οξυγόνο (DO), η θερμοκρασία (T), το pH, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου των λυμάτων και η συσσώρευση νιτρωδών (Aslan and Dahab, 2008; Blackburne et al., 2008).



Σχήμα 12. Στάδια των διεργασιών νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης

Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί έναντι της συμβατικής μεθόδου νιτροποίησης/απονιτροποίησης λόγω των χαμηλότερων ενεργειακών απαιτήσεων. Έχει βρεθεί ότι η μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων μπορεί να φτάσει και το 25% γεγονός που οφείλεται στη μειωμένη ζήτηση οξυγόνου κατά την αερόβια φάση λόγω της αναχαίτισης της οξειδωσης των νιτρωδών σε νιτρικά, ένα βήμα που απαιτεί σημαντικές ποσότητες οξυγόνου (Pollice et al., 2002; Massara et al., 2017). Ενώ κατά την πλήρη νιτροποίηση απαιτούνται 2 mole O₂ για κάθε mole αμμωνίας που νιτροποιείται, κατά τη νιτρωδοποίηση απαιτούνται 1,5 mole O₂ για κάθε mole αμμωνίας που νιτρωδοποιείται (Ruiz et al., 2003).

Άλλα πλεονεκτήματα είναι ότι η σύνθεση βιομάζας, δηλαδή η παραγωγή περίσσειας ιλύος, μειώνεται κατά 30%, οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα μειώνονται κατά 20% και επιτυγχάνονται μεγαλύτεροι ρυθμοί ανάπτυξης (Pollice et al., 2002; Gustavsson, 2010). Συνεπώς, η χρήση αυτής της μεθόδου πέρα από το ότι οδηγεί σε μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση, μειώνει κατά 40% την κατανάλωση οργανικού φορτίου και περιορίζει την ανάγκη για προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα. Για τους παραπάνω λόγους μπορεί να εφαρμοστεί και για λύματα με χαμηλό λόγο COD:N και να χρησιμοποιείται έως και 50% μικρότερη ανοξική δεξαμενή (Turk and Mavinic, 1986; Turk and Mavinic, 1987). Ωστόσο, παρουσιάζονται κάποια σημαντικά μειονεκτήματα όπως η δυσκολία αναχαίτισης των νιτροποιητικών μικροοργανισμών (NOB) και η ανάπτυξη τοξικών συνθηκών λόγω συσσώρευσης νιτρωδών (Pollice et al., 2002; Blackburne et al., 2008).

Η απονιτρωδοποίηση αποτελεί τη διαδοχική διεργασία της νιτρωδοποίησης, κατά την οποία απομακρύνεται πλήρως το αζωτούχο φορτίο των λυμάτων. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται αναγωγή των νιτρωδών σε μοριακό άζωτο από ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς παρουσία οργανικού φορτίου μειωμένου

κατά 40% περίπου σε σχέση με τη συμβατική απονιτροποίηση (Pollice et al., 2002; Fux et al., 2006; Gustavsson, 2010). Η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ανάκτηση μέρους της αλκαλικότητας που καταναλώθηκε κατά τη διεργασία της αερόβιας οξειδωσης του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη (Gustavsson, 2010).

3.5.2.3 Αναερόβια οξείδωση αμμωνίας (ANNAMOX)

Μια άλλη εναλλακτική μέθοδος για την απομάκρυνση του αζώτου των λυμάτων είναι η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (Anaerobic AMMonia Oxidation). Κατά τη μέθοδο αυτή αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί οξειδώνουν την αμμωνία προς μοριακό άζωτο και νιτρικά ιόντα. Η παραπάνω διεργασία πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου, χρησιμοποιώντας ως τελικό δέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρώδη (Ahn, 2006; Gustavsson, 2010; Lotti et al., 2015; Malamis, et al., 2015b). Επίσης, ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιείται το διαθέσιμο στα λύματα CO₂, και τα νιτρώδη μπορούν να παραχθούν είτε μέσω μερικής νιτροποίησης είτε μέσω μερικής απονιτροποίησης (Ma et al., 2016).

Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στη διαδικασία είναι αυτοτροφικοί, γνωστοί και ως *annamox*, και ανήκουν στην κατηγορία των Planctomycetes (Ahn, 2006; Ye and Thomas, 2001) με τα γένη *Brocardia* και *Kuenenia* να επικρατούν συνήθως (Lotti et al., 2015). Με εφαρμογή της μεθόδου Anammox, η μέγιστη απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου μπορεί να φτάσει έως και 89% του συνολικού αμμωνιακού φορτίου, καθώς περίπου το 11% θα μετατραπεί σε νιτρικό άζωτο (Ahn, 2006; Gustavsson, 2010). Η αντίδραση που περιγράφει τον κύκλο του αζώτου μέσω της εν λόγω διαδρομής, λαμβάνοντας υπόψη και τη σύνθεση νέας βιομάζας, είναι σύμφωνα με τους De Pra et al. (2016) οι εξής:



Οι βασικοί παράγοντες που επιδρούν στη μέθοδο Anammox είναι η θερμοκρασία, το COD των λυμάτων, το διαλυμένο οξυγόνο, η αλκαλικότητα, το pH και η αλατότητα (Βέργου, 2015).

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου έναντι της συμβατικής νιτροποίησης-απονιτροποίησης είναι οι μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις, η μικρότερη παραγωγή βιομάζας, και ότι δεν απαιτείται η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα (De Pra et al., 2016; Ma et al., 2016). Αναφέρεται ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις μπορεί να μειωθούν έως και 60% καθώς η απαίτηση οξυγόνου αφορά μόνο στη νιτρωδοποίηση ενός τμήματος του αμμωνιακού αζώτου (Ma et al., 2016). Επιπλέον, ο Gustavsson (2010) αναφέρει ότι οι απαιτήσεις οργανικού άνθρακα για την πλήρη απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου είναι μειωμένες κατά 86% σε σύγκριση με τη συμβατική απονιτροποίηση.

Ωστόσο αποτρεπτικός παράγοντας για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι οι πολύ αργοί ρυθμοί ανάπτυξης των συγκεκριμένων βακτηρίων. Οι Ye και Thomas (2001) αναφέρουν χρόνο ανάπτυξης δύο εβδομάδων, ενώ οι Strous et al. (1998) εκτιμούν χρόνο διπλασιασμού των *Anaerobaculum* βακτηρίων τις 11 ημέρες σε θερμοκρασία περίπου 32°C. Ακόμη, επηρεάζονται άμεσα ως και αναχαιτίζονται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως το διαλυμένο οξυγόνο, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας και των νιτρικών (Malamis et al., 2015b; Ibrahim et al., 2016). Επίσης, η συσσώρευση νιτρικών μπορεί να έχει τοξική επίδραση στα *Anaerobaculum* βακτήρια (Lotti et al., 2015). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται αναχαιτιστική δράση για συγκέντρωση μόλις 40 mg/L νιτρικών (Fux, 2003) ενώ υπάρχουν και αναφορές για μη παρεμποδιστικές συγκεντρώσεις νιτρικών, που ξεπερνούσαν τα 300 mg/L (Kimura et al., 2010).

Η επιλογή της μεθόδου απομάκρυνσης αζώτου που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των εισερχόμενων προς επεξεργασία λυμάτων και τον απαιτούμενο βαθμό επεξεργασίας τους, δηλαδή την απαιτούμενη ποιότητα της εκροής. Επίσης, σημαντικός παράγοντας αποτελεί και η εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων των ρυπαντικών φορτίων.

III ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ

4 Εισαγωγή

Τα στραγγίδια που παράγονται από τα διάφορα στάδια επεξεργασίας της ιλύος αποτελούν ένα βασικό διαχειριστικό ζήτημα σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων (ΕΕΛ). Το πρόβλημα προκύπτει λόγω του υψηλού φορτίου θρεπτικών συστατικών που βρίσκονται διαλυμένα σε αυτά.

Συγκεκριμένα, περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου αλλά κυρίως αζώτου, με τη μορφή αμμωνιακών ιόντων, καθώς και χαμηλό λόγο COD:TKN. Η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίδια μπορεί να φτάσει και τα 1500 mg NH₄/L, και η ανακυκλοφορία τους στην είσοδο της εγκατάστασης δύναται να αυξήσει το συνολικό φορτίο αζώτου κατά 15-25%. Αντιστοίχως, η περιεκτικότητά τους σε φώσφορο είναι μεγαλύτερη από 250 mg P_{tot}/L, με τα ορθοφωσφορικά να αποτελούν παραπάνω από το 84% του φορτίου αυτού. Τα παραπάνω φορτία προέρχονται από τη διάσπαση του οργανικού φορτίου, των πρωτεϊνών και των βακτηριδίων κατά τη διαδικασία της χώνευσης της ιλύος. Ως αποτέλεσμα, εμποδίζεται η ομαλή λειτουργία της ΕΕΛ καθώς η αύξηση του φορτίου των θρεπτικών μειώνει το λόγο COD/N/P των εισερχόμενων λυμάτων, καθιστώντας δυσκολότερη την αποτελεσματική βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών, η οποία απαιτεί οργανικό φορτίο.

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η επίδραση της υψηλής συγκέντρωσης αζώτου, με τη μορφή νιτρωδών (NO₂⁻), νιτρικών (NO₃⁻) και ελεύθερου νιτρώδους οξέος (HNO₂), στη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου έχει μελετηθεί εκτενώς. Ωστόσο, σχετικά πρόσφατα έχει αρχίσει να μελετάται η επίδραση του αζώτου με τη μορφή αμμωνιακών ιόντων (NH₄⁺) στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου από ισχυρά λύματα και στραγγίδια. Η υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου φαίνεται ότι δημιουργεί προβλήματα στη μεταβολική δραστηριότητα των πολυφωσφορικών βακτηριδίων, τα οποία είναι υπεύθυνα για την απομάκρυνση του φωσφόρου (Zheng et al., 2013).

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να μελετηθεί η επίδραση της υψηλής συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Δεδομένου ότι η ελεύθερη αμμωνία ενδέχεται να αποτελεί τον πραγματικό αναχαιτιστικό παράγοντα, το pH του διαλύματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Μέσα από μια σειρά πειραμάτων θα προσδιοριστεί η επίδραση του αμμωνιακού αζώτου στην αερόβια δέσμευση φωσφόρου σε διαφορετικές τιμές pH. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε στο ΕΥΤ καλλιέργεια πολυφωσφορικών βακτηριδίων σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας (SBR). Η λάσπη που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας.

Στο παρόν κεφάλαιο, αρχικά πραγματοποιείται μια περιγραφή του στησίματος του αντιδραστήρα SBR, της λειτουργίας του και της καθημερινής του

παρακολούθησης. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων των παραμέτρων ενδιαφέροντος του συστήματος. Τέλος, περιγράφονται τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) που πραγματοποιήθηκαν και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

5 Περιγραφή συστήματος SBR για την ανάπτυξη των PAOs

Η ανάπτυξη της απαιτούμενης βιομάζας με υψηλό ποσοστό πολυφωσφορικών βακτηριδίων (PAOs) έγινε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΕΤΥ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ). Χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας (SBR) του οποίου η έναρξη λειτουργίας έγινε στις 5 Σεπτεμβρίου του 2017 (Εικόνα 1). Μέσω πειραμάτων ελέγχου της κατάστασης της βιομάζας διαπιστώθηκε ότι περίπου ένα μήνα μετά έχουν αναπτυχθεί οι επιθυμητοί μικροοργανισμοί, δηλαδή τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια. Η εργαστηριακή προσομοίωση του συστήματος SBR διήρκεσε 6 μήνες και το τελευταίο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 27 Μαρτίου του 2018. Η εναλλαγή αναερόβιων, αερόβιων και ανοξικών συνθηκών ευνόησε την ανάπτυξη των PAOs έναντι των υπόλοιπων ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Η διατήρηση των κατάλληλων συνθηκών, όπως θερμοκρασία και pH, έπαιξε σημαντικό ρόλο στην επικράτηση και τη διατήρηση της καλλιέργειας των PAOs.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν ορθογωνικής διατομής, κατασκευασμένος από Plexiglas και η πάνω πλευρά έκλεινε με καπάκι αντίστοιχης κατασκευής. Ο συνολικός όγκος ήταν 14 λίτρα, με ωφέλιμο όγκο 10 λίτρων, και διέθετε διάφορες οπές κατάλληλου μεγέθους μέσω των οποίων γινόταν η σύνδεση των συστημάτων της μηχανικής ανάδευσης και του αερισμού. Επιπλέον, υπήρχαν περιφερειακά διάφορα επιστόμια από όπου γινόταν η τροφοδοσία του συστήματος, η απομάκρυνση της εκροής και της περίσσειας ιλύος.

Η παροχή του οξυγόνου γινόταν με τη βοήθεια δύο αεραντλιών διαφορετικής δυναμικότητας, οι οποίες λειτουργούσαν με βάση τη ρύθμιση χρονοδιακόπτη. Η μεταφορά του οξυγόνου στο ανάμικτο υγρό πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια πετρών ενυδρείου μέσω λεπτών πλαστικών σωλήνων που ήταν σταθερά συνδεδεμένοι στον πυθμένα. Με τον τρόπο αυτό συντελούνταν ικανοποιητική διάχυση του αέρα εντός του αντιδραστήρα. Για τη συνεχή ανάδευση του ανάμικτου υγρού και την εξασφάλιση πλήρους μίξης χρησιμοποιήθηκε μηχανικός αναδευτήρας, ο οποίος ήταν ρυθμισμένος με χρονοδιακόπτη. Ο αναδευτήρας ήταν στηριγμένος σε μια βάση στήριξης, διερχόταν μέσα από το καπάκι και έφτανε σε τέτοιο βάθος ώστε να αναδεύει ικανοποιητικά το ανάμικτο υγρό χωρίς να έρχεται σε επαφή με τις πέτρες αερισμού.

Η απομάκρυνση της εκροής γινόταν μια φορά καθημερινά χειροκίνητα μέσω ενός σωλήνα τοποθετημένο σε επιστόμιο στα περίπου 5,25 λίτρα. Ομοίως, η

απομάκρυνση της περίσσειας ιλύος γινόταν μια φορά την ημέρα από επιστόμιο το οποίο βρίσκεται περίπου στα 2,5 λίτρα. Επίσης, καθημερινά γινόταν έλεγχος βασικών παραμέτρων του συστήματος όπως pH, θερμοκρασία και αγωγιμότητα. Τέλος σε τακτά διαστήματα εκτελούνταν batch πειράματα για τον έλεγχο της ομαλής λειτουργίας του συστήματος, προσδιορίζοντας τον αερόβιο ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου από τα PAOs.

Η τροφοδοσία του συστήματος γινόταν με ένα μίγμα συνθετικών λυμάτων και δευτεροβάθμιας εκροής από την Ψυτάλεια. Η σύσταση του μίγματος περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν με χρήση περισταλτικής αντλίας, η οποία λειτουργούσε με χρονοδιακόπτη σε καθορισμένες χρονικές στιγμές.



Εικόνα 1. Αντιδραστήρας SBR σε φάση καθίζησης, αντλία παροχής αέρα (αριστερά) και περισταλτική αντλία (δεξιά).

5.1 Περιγραφή λειτουργίας του αντιδραστήρα

Για τη δημιουργία του συστήματος χρησιμοποιήθηκε βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυτάλειας. Στον αντιδραστήρα προστέθηκαν 4 λίτρα ανάμικτου υγρού ανακυκλοφορίας από τη δεξαμενή τελικής καθίζησης, 5 λίτρα νερού βρύσης και 1 λίτρο συνθετικών λυμάτων, ώστε ο τελικός όγκος να είναι 10 λίτρα και η συγκέντρωση στερεών να είναι 2500 mg/L. Το ανάμικτο υγρό προερχόταν από το σημείο της επανακυκλοφορίας των δεξαμενών τελικής καθίζησης στους βιολογικούς αντιδραστήρες. Η σύσταση των συνθετικών λυμάτων παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω. Το σύστημα θεωρήθηκε ότι σταθεροποιήθηκε όταν γινόταν αποτελεσματική δέσμευση φωσφόρου κατά την αερόβια φάση από τα PAOs. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον έλεγχο λειτουργίας του συστήματος περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.

Κατά την περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα εμφανίστηκαν κάποιες δυσλειτουργίες του συστήματος ως προς την αποτελεσματική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Τα αίτια της αστοχίας μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω. Συνεπώς, πραγματοποιήθηκε ανασύσταση του συστήματος εισάγοντας νέα λάσπη από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας.

Η λειτουργία του αντιδραστήρα για την πραγματοποίηση των batch πειραμάτων χωρίζεται σε τρεις περιόδους λόγω της παραπάνω αστοχίας. Η πρώτη περιλαμβάνει το διάστημα από 5 Σεπτεμβρίου έως 4 Δεκεμβρίου του 2017, η δεύτερη από 21 Δεκεμβρίου του 2017 έως 17 Ιανουαρίου του 2018 και η τρίτη περίοδος από τις 12 Φεβρουαρίου έως τις 27 Μαρτίου του 2018. Κατά τη διάρκεια που επικρατούσαν σταθερές συνθήκες στο σύστημα, πραγματοποιούνταν τα ζητούμενα batch πειράματα.

Οι ανάγκες αερισμού καλύπτονταν με τη χρήση δύο αεραντλιών, η μία εκ των οποίων μικρότερης δυναμικότητας. Η λειτουργία τους ξεκινούσε ταυτόχρονα και γινόταν αυτόματα κατά την έναρξη της αερόβιας φάσης. Η λειτουργία της αντλίας με τη μεγαλύτερη δυναμικότητα γινόταν μέχρι το τέλος της αερόβιας φάσης. Ωστόσο, η λειτουργία της αντλίας μικρότερης δυναμικότητας διακοπτόταν 2 ώρες μετά την έναρξή της. Η χρήση δύο αεραντλιών γίνεται λόγω της μεγάλης ζήτησης οξυγόνου που απαιτείται για τις διάφορες μεταβολικές διεργασίες. Με τον τρόπο αυτό η τιμή του διαλυμένου οξυγόνου διατηρείται πάνω από τα 2 με 3 mg/L. Ωστόσο, ο συνεχής έντονος αερισμός προκαλεί απογύμνωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με αποτέλεσμα τη μείωση της αλκαλικότητας και την αύξηση της τιμής του pH, γεγονός που έχει αποδειχθεί ότι αναστέλλει τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (Lopez-Vazquez et al., 2009). Για την αποφυγή του παραπάνω φαινομένου μετά τις δύο ώρες διακόπτεται η λειτουργία της μιας αντλίας. Μέχρι αυτό το διάστημα έχει οξειδωθεί το μεγαλύτερο μέρος της οργανικής τροφής, οπότε η ζήτηση οξυγόνου έχει μειωθεί αισθητά ενώ η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο ανάμικτο υγρό διατηρείται σε επιθυμητές τιμές. Στη φάση αυτή, η νιτροποίηση, αν και γίνεται με μειωμένο ρυθμό λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου, είναι ικανή να επαναφέρει σταδιακά το pH γύρω στο 8.

Τελικά, με την εφαρμογή των παραπάνω συνθηκών (2 ημερήσιοι κύκλοι λειτουργίας και διακοπή της δεύτερης αεραντλίας στις δύο ώρες λειτουργίας), επιτεύχθηκε διατήρηση της τιμής του pH εντός του αντιδραστήρα στο $8 \pm 0,3$, εύρος που έχει αποδειχθεί ότι δίνει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στα PAOs έναντι άλλων αερόβιων ετεροτροφικών μικροοργανισμών (GAOs).

5.1.1 Αίτια αστοχίας

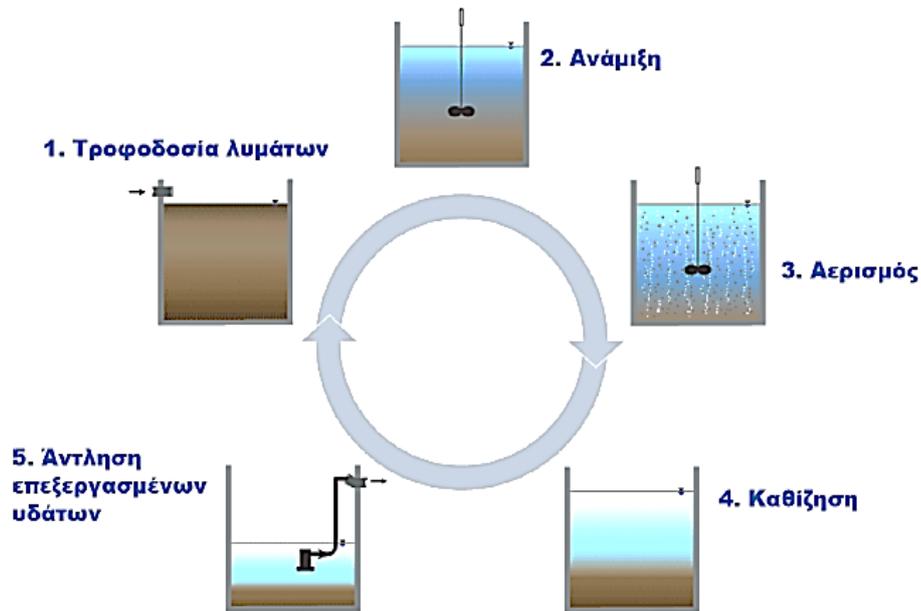
Τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια επηρεάζονται εύκολα από διάφορους παράγοντες και ως εκ τούτου η διατήρηση μιας τέτοιας καλλιέργειας σε εργαστηριακή κλίμακα είναι δύσκολη. Τις περιόδους όπου το σύστημα δε λειτουργούσε αποτελεσματικά, παρατηρούνταν ότι δεν απομακρύνεται ούτε εκλύεται φώσφορος υπό αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες αντίστοιχα.

Τα αίτια που μπορεί να οδήγησαν στην αστοχία του συστήματος που αναπτύχθηκε για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής ποικίλουν. Ένα αίτιο ήταν ο έντονος αερισμός, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω οδηγεί σε αύξηση του pH. Αυτή η αύξηση του pH, όπως έχει διαπιστωθεί από διάφορες μελέτες, παρεμποδίζει τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Για το λόγο αυτό όπως περιγράφεται αναλυτικά παραπάνω, δύο ώρες μετά την έναρξη του αερισμού διακόπτεται η λειτουργία της μιας αντλίας.

Άλλο αίτιο μπορεί να αποτελεί η υψηλή οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, αστοχία διατήρησης σταθερής συγκέντρωσης στο διάλυμα του οξικού οξέος μπορεί να οδήγησε σε αυξημένη συγκέντρωση οργανικού φορτίου κατά τη διάρκεια και των δύο κύκλων λειτουργίας του συστήματος. Όπως αναφέρεται σε διάφορες εργαστηριακές μελέτες, η υψηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου στο ανάμικτο υγρό, COD>400 mg/L, δρα ανασταλτικά στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και μπορεί να ευνοήσει την ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών (Morgenroth & Wilderer, 1998; Dong et al., 2016). Τέλος, άλλο αίτιο αστοχίας του συστήματος μπορεί να είναι πιθανόν τοξικό σοκ που υπέστη η βιομάζα εξαιτίας του νερού βρύσης που χρησιμοποιούνταν κατά την τροφοδοσία του συστήματος.

5.1.2 Λόγοι επιλογής συστήματος SBR

Η χρήση αντιδραστήρων εναλλασσόμενων φάσεων διαλείποντος έργου (SBR) είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη για την επεξεργασία τόσο αστικών όσο και βιομηχανικών αποβλήτων. Αυτός ο τύπος αντιδραστήρα χρησιμοποιείται επίσης και για την επεξεργασία των στραγγιδίων έργων ιλύος μιας εγκατάστασης. Η επιλογή αυτού του τύπου αντιδραστήρα γίνεται γιατί είναι απλά συστήματα και παρέχουν τη δυνατότητα επεξεργασίας ροών με υψηλό φορτίο αζώτου, π.χ. στραγγίδια, (Fux et al., 2006). Κατά τη λειτουργία τους πραγματοποιείται το σύνολο των επιλεγμένων διεργασιών στην ίδια δεξαμενή με εναλλαγή των διαφορετικών φάσεων λειτουργίας. Σε κάθε περίπτωση, οι βασικές φάσεις κατά τη λειτουργία ενός συστήματος SBR αφορούν την πλήρωση του αντιδραστήρα, την πραγματοποίηση των αντιδράσεων, την καθίζηση και την άντληση (Artan et al., 2001). Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα 14.



Σχήμα 13. Κύκλοι λειτουργίας ενός SBR αντιδραστήρα (Πηγή: Metcalf and Eddy, 2003).

5.2 Κύκλοι λειτουργίας

Ο σχεδιασμός του συστήματος περιλαμβάνει 2 ημερήσιους κύκλους διάρκειας 12 ωρών, ο καθένας με διαφορετικό επιμερισμό φάσεων. Ο πρώτος κύκλος λειτουργίας περιλαμβάνει 3 ώρες αναερόβιας φάσης λειτουργίας, 7 ώρες αερόβιας και 2 ώρες ανοξικής φάσης. Ο δεύτερος κύκλος λειτουργίας περιλαμβάνει 2 ώρες αναερόβιας φάσης λειτουργίας, 6 ώρες αερόβιας, 2 ώρες ανοξικής καθώς και 2 ώρες καθίζησης του συστήματος. Από εργαστηριακές μελέτες προκύπτει ότι αυτός ο σχεδιασμός λειτουργίας ενός SBR αντιδραστήρα δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηριδίων (Φραγκισκάτος, 2017).

5.3 Τροφοδοσία συστήματος

Η τροφοδοσία του συστήματος πραγματοποιούταν 5 φορές την ημέρα με χρήση αυτοματοποιημένης περισταλτικής αντλίας. Στον πρώτο κύκλο λειτουργίας, η πρώτη τροφοδοσία γινόταν αμέσως μετά την έναρξη της αναερόβιας φάσης, η δεύτερη 1 ώρα μετά την έναρξη της αναερόβιας και η τρίτη 15 λεπτά μετά την έναρξη της ανοξικής. Στο δεύτερο κύκλο λειτουργίας, η πρώτη τροφοδοσία πραγματοποιούταν αμέσως μετά την έναρξη της αναερόβιας και η δεύτερη 15 λεπτά μετά την έναρξη της ανοξικής.

Η απομάκρυνση της εκροής γινόταν καθημερινά στο τέλος της φάσης της καθίζησης του δεύτερου κύκλου. Απομακρύνονταν περίπου 5 λίτρα εκροής μέσω κατάλληλης εγκοπής του αντιδραστήρα και το 10% του όγκου της βιομάζας ώστε να επιτυγχάνεται χρόνος παραμονής στερεών 10 μέρες. Έπειτα,

προσθέτονταν 4 λίτρα νερού βρύσης ώστε ο όγκος να ανέρθει στα 9 λίτρα. Το υπολειπόμενο 1 λίτρο θα συμπληρωθεί σταδιακά σε κάθε τροφοδοσία.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα SBR.

Πίνακας 5. Λειτουργικά χαρακτηριστικά του SBR αντιδραστήρα

Παράμετρος	Συμβολισμός	Τιμή	Μονάδες
Παροχή λυμάτων	Q	5	L/d
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	HRT ή θ	2	d
Χρόνος παραμονής στερεών	SRT ή θ_c	10	d
Οργανική φόρτιση	F/M	0,33	gr COD/gr MLVSS/ d
Αιωρούμενα πτητικά στερεά	MLVSS	2500	mg/L
Περίσσεια ιλύς	W	0,5	L/d

5.4 Σύσταση συνθετικών λυμάτων

Η τροφοδοσία του SBR αντιδραστήρα επιλέχθηκε να γίνει με συνθετικά διαλύματα. Η σύσταση τους βασίστηκε στα λειτουργικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. Αρχικά, έγινε υπολογισμός της ποσότητας της οργανικής τροφής που θα πρέπει να εισέρχονται καθημερινά στον αντιδραστήρα ώστε να επιτευχθεί η ανάπτυξη των αερόβιων ετεροτροφικών βακτηριδίων, δηλαδή των PAOs. Ο υπολογισμός έγινε με χρήση της Σχέσης 1 από την οποία βρίσκεται ο οργανικός άνθρακας σε όρους COD που θα καταναλωθεί από δεδομένη βιομάζα και για δεδομένο χρόνο θ_c .

$$X_H = \frac{Y_H \cdot E_H \cdot F_o}{\frac{\theta}{\theta_c} \cdot (1 + b_H \cdot \theta_c)} \quad [1]$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι για συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών 2500 mg/L απαιτούνται 8,2 gr οργανικής τροφής την ημέρα σε όρους COD. Το 50% της απαιτούμενης οργανικής τροφής παρέχονταν στο σύστημα από διάλυμα οξικού οξέος, ενώ το υπόλοιπο 50% από γάλα το οποίο εμπλούτιζε τη βιομάζα με τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία. Επίσης, θεωρώντας ότι οι ανάγκες της βιομάζας είναι 10% για άζωτο και 6% για φώσφορο, υπολογίστηκε ότι σε ημερήσια βάση απαιτούνται 300 mg NH₄-N και 200 mg PO₄-P.

Ως οργανική τροφή χρησιμοποιήθηκε διάλυμα οξικού οξέος (CH₃COOH) συγκέντρωσης 40.000 mg/L, ως διάλυμα αμμωνιακού αζώτου χλωριούχο αμμώνιο (NH₄Cl) συγκέντρωσης 10.000 mg/L και ως διάλυμα φωσφορικών χρησιμοποιήθηκε φωσφορικό κάλλιο (KH₂PO₄) συγκέντρωσης 5.000 mg/L. Οι αραιώσεις πραγματοποιήθηκαν με απιονισμένο νερό. Οπότε, κατά την

προετοιμασία της τροφοδοσίας προστίθενται από κάθε διάλυμα περίπου 115 mL οξικό οξύ, 27 mL χλωριούχο αμμώνιο, 38 mL φωσφορικό κάλλιο και 22 mL γάλα. Έπειτα, γινόταν προσθήκη δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων ώστε ο συνολικός όγκος του διαλύματος της τροφοδοσίας να είναι 1 λίτρο. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γινόταν μέσω πλαστικού ογκομετρικού κυλίνδρου χωρητικότητας 1 L, 5 φορές ημερησίως, εισάγοντας 200 mL τροφής τη φορά εντός του αντιδραστήρα με χρήση περισταλτικής αντλίας.

5.5 Παρακολούθηση του συστήματος

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκαν 12ώρες παρακολουθήσεις για να ελεγχθεί η ομαλή λειτουργία του συστήματος και η ύπαρξη πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Κάθε παρακολούθηση αφορούσε και τις τρεις φάσεις του πρώτου κύκλου λειτουργίας. Κατά τη διάρκεια κάθε παρακολούθησης γινόταν συλλογή δειγμάτων απευθείας από τον αντιδραστήρα ανά διάφορα χρονικά διαστήματα, ανάλογα με την εκτιμώμενη διακύμανση των συγκεντρώσεων διαφόρων παραμέτρων που μετρήθηκαν. Στα δείγματα αυτά γινόταν προσδιορισμός της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου (COD), του φωσφόρου (ως ολικό και ως ορθοφωσφορικά) και του αζώτου (ως αμμωνιακό και ως νιτρικά). Κατά τη διάρκεια της παρακολούθησης, καταγραφόταν η θερμοκρασία, το pH και το διαλυμένο οξυγόνο του συστήματος.

Σκοπός των παραπάνω μετρήσεων είναι να διαπιστωθεί ότι υπό αναερόβιες συνθήκες καταναλώνεται ευκολοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο με ταυτόχρονη έκλυση φωσφόρου, και υπό αερόβιες συνθήκες γίνεται πρόσληψη φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια. Επίσης μέσω των μετρήσεων διαπιστώνεται η ύπαρξη νιτροποιητικών μικροοργανισμών, καθώς υπό αερόβιες συνθήκες η εναπομένουσα ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου από τη σύνθεση, οξειδώνεται σε νιτρικά μέσω νιτροποίησης.

6 Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch)

Η διερεύνηση της αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηριδίων (PAOs) από την παρουσία υψηλής συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιήθηκε μέσω μιας σειράς πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) που διεξήχθησαν στο EYT. Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προερχόταν από τον αντιδραστήρα SBR που περιγράφηκε παραπάνω. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα παρακολούθησης για τον έλεγχο της λειτουργίας του συστήματος σε όλες τις διαδοχικές φάσεις, καθώς και πειράματα για τον έλεγχο της αποτελεσματικής δράσης των PAOs. Τα διάφορα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

6.1 Έλεγχος λειτουργίας του συστήματος SBR

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η έναρξη των επιθυμητών batch πειραμάτων έγινε όταν ο SBR αντιδραστήρας λειτουργούσε σε σταθερές συνθήκες, δηλαδή όταν επιβεβαιώθηκε ότι οι PAOs έχουν αποκτήσει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι άλλων ετεροτροφικών μικροοργανισμών, όπως τους GAOs. Για να ελεγχθεί η ικανότητα της βιομάζας του συστήματος να απομακρύνει φώσφορο πραγματοποιούνταν πείραμα batch, από τα αποτελέσματα του οποίου κρινόταν η δυνατότητα εκτέλεσης των επιθυμητών batch πειραμάτων.

Για τον παραπάνω σκοπό, λήφθηκε δείγμα από τον SBR αντιδραστήρα στο τέλος της φάσης της καθίζησης και ελέγχθηκε ο αναερόβιος και αερόβιος μεταβολισμός του. Συγκεκριμένα, περιέκτης όγκου 560 mL χρησιμοποιήθηκε ως βιολογικός αντιδραστήρας και πληρώθηκε με ανάμικτο υγρό από τον αντιδραστήρα SBR. Ο περιέκτης τροφοδοτήθηκε με κατάλληλη ποσότητα οργανικής τροφής και διαλύματος φωσφόρου, τοποθετήθηκε σε βάση ανάδευσης και παρέμεινε τουλάχιστον 1 ώρα υπό αναερόβιες συνθήκες. Κατά το διάστημα αυτό αναμένεται να γίνει υδρόλυση και έκλυση του φωσφόρου που βρίσκεται ενδοκυτταρικά αποθηκευμένο στα PAOs για να αποκτήσουν την απαιτούμενη ενέργεια για την πρόσληψη των VFAs και την αποθήκευση του ως PHAs. Επίσης, το στόμιο του περιέκτη καλύφθηκε με παραφίλμ ώστε να εμποδιστεί ο αερισμός του δείγματος από τη διεπιφάνεια υγρού-αέρα και έτσι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου να παραμένει ίση με 0 mg/L.

Στη συνέχεια, ξεκίνησε ο αερισμός του δείγματος για 2 ώρες. Σε αυτή τη φάση αναμένεται, οι PAOs να οξειδώσουν τα αποθηκευμένα PHAs ώστε να αποκτήσουν την απαιτούμενη ενέργεια να απορροφήσουν και τελικά να απομακρύνουν το φώσφορο από το ανάμικτο υγρό. Η παροχή αέρα ρυθμίστηκε κατάλληλα ώστε η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου παραμένει ίση περίπου με 3 mg/L.

Δείγματα όγκου 15 mL λαμβάνονταν κάθε 30 λεπτά κατά τη διάρκεια τόσο της αναερόβιας όσο και της αερόβιας φάσης. Τα δείγματα, τοποθετούνταν για φυγοκέντριση για 1 με 2 λεπτά και έπειτα διηθούνταν με αντλία κενού χρησιμοποιώντας μεμβράνη 0,45 μm . Έπειτα, στα διηθήματα που συλλεγόντουσαν γινόταν μέτρηση των ορθοφωσφορικών, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται σε επόμενη ενότητα, ώστε να ελεγχθεί αν πραγματοποιείται αναερόβια έκλυση και αερόβια πρόσληψη φωσφόρου από τους PAOs.

Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, το pH διατηρούνταν σταθερό στην τιμή που είχε το ανάμικτο υγρό όταν συλλέχθηκε από τον SBR αντιδραστήρα ($\text{pH} = 8 \pm 0,3$) με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αραιού διαλύματος θειικού οξέος ή καυστικού νατρίου, ανάλογα με το τι ήταν κάθε φορά απαραίτητο.

6.2 Διερεύνηση της επίδρασης του αμμωνιακού αζώτου στο ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια

Τα πολυφωσφορικά βακτήρια όταν βρεθούν σε αερόβιες ή ανοξικές συνθήκες οξειδώνουν τα αποθηκευμένα ενδοκυτταρικά πολυμερή (PHAs) τα οποία προσρόφησαν υπό αναερόβιες συνθήκες. Η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την οξείδωση του οργανικού αυτού φορτίου, χρησιμοποιείται από τα PAOs για την επαναπρόσληψη των φωσφορικών ριζών του ανάμικτου υγρού, τη μετατροπή τους σε πολυφωσφορικά καθώς και τη σύνθεση νέου πρωτοπλάσματος. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση του διαλυμένου φωσφόρου στο υπό εξέταση δείγμα.

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε ένα σύνολο batch πειραμάτων με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης των υψηλών συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου στο ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR) από τα PAOs.

Σε κάθε πείραμα, χρησιμοποιήθηκαν 3 περιέκτες ως βιολογικοί αντιδραστήρες (Εικόνα 2), στους οποίους εισάγονταν 560 mL ανάμικτου υγρού από τον αντιδραστήρα SBR. Η συλλογή του ανάμικτου υγρού γινόταν πριν την έναρξη της αναερόβιας φάσης του πρώτου κύκλου λειτουργίας και πριν την πρώτη τροφοδοσία του συστήματος. Οι περιέκτες ακριβώς μετά την πλήρωσή τους τοποθετήθηκαν σε βάση ανάδευσης και προστέθηκε στον καθένα κατάλληλη ποσότητα οργανικής τροφής από το διάλυμα του οξικού οξέος (COD=200mg) και φωσφόρου από το διάλυμα φωσφορικών ($PO_4-P=25mg$). Χρησιμοποιήθηκαν τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται και για την τροφοδοσία του συστήματος SBR. Η ποσότητα της οργανικής τροφής επιλέχθηκε έτσι ώστε να υπάρχει διαθέσιμο αρκετό οργανικό φορτίο για πρόσληψη από τα PAOs στην αναερόβια φάση.

Ο πρώτος περιέκτης αποτελούσε το δείγμα αναφοράς (Control) καθώς σε αυτόν το πείραμα πραγματοποιούνταν απουσία τοξικής ουσίας (αμμωνιακού αζώτου). Από το Control πείραμα προσδιοριζόταν ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου βάσει του οποίου γίνεται ο υπολογισμός του ποσοστού αναχαίτισης. Στους περιέκτες A και B προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου από πυκνό διάλυμα συγκέντρωσης 10.000 mg/L, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου. Τα πειράματα σε αυτούς τους περιέκτες ουσιαστικά αποτελούν το ένα επανάληψη του άλλου καθώς και στους δύο διατηρούνταν οι ίδιες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος. Με αυτό τον τρόπο ελέγχεται η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε το pH σε όλους τους περιέκτες στην τιμή που επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί το πείραμα. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα θειικού

οξέος (H_2SO_4) και καυστικού νατρίου ($NaOH$). Έπειτα, οι περιέκτες σφραγίστηκαν με παραφίλμ για τη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό τους και αφέθηκαν περίπου 1 ώρα για ανάδευση. Ο χρόνος αυτός θεωρείται αρκετός για να ολοκληρωθεί η έκλυση φωσφόρου στο ανάμικτο υγρό. Καθ' όλη τη διάρκεια της αναερόβιας φάσης γινόταν ρύθμιση του pH ώστε η τιμή του να παραμένει σταθερή.

Μετά το πέρας της 1 ώρας, οι περιέκτες ανοίχθηκαν και προστέθηκε στους περιέκτες A και B κατάλληλη ποσότητα διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου συγκέντρωσης 10.000 mg/L ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή κάθε φορά συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου. Στον περιέκτη του control πειράματος δεν προστέθηκε διάλυμα αμμωνίας. Αμέσως μετά ξεκίνησε ο αερισμός τους με τη χρήση μηχανικής αντλίας αερισμού μέσω σωλήνων μικρής διατομής στην άκρη των οποίων υπήρχαν ελαφρόπετρες. Η έναρξη της αερόβιας φάσης θεωρείται η χρονική στιγμή έναρξης του πειράματος (χρόνος 0) και τη στιγμή αυτή λήφθηκε δείγμα 15 mL και από τους τρεις περιέκτες. Η αερόβια φάση διήρκησε τουλάχιστον 4 ώρες.

Η συλλογή δείγματος από κάθε περιέκτη γινόταν κάθε 30 λεπτά για τις 2 πρώτες ώρες, ενώ για τις υπόλοιπες ανά 1 ώρα. Αμέσως μετά τη συλλογή, τα δείγματα οδηγούνταν για φυγοκέντριση για 1 με 2 λεπτά και έπειτα για διήθηση σε αντλία κενού χρησιμοποιώντας μεμβράνη 0,45 μm . Η παραπάνω διαδικασία γινόταν γρήγορα ώστε οι βιολογικές διεργασίες, που συνεχίζονται να πραγματοποιούνται στα δείγματα που συλλέχθηκαν, να μην είναι δυνατό να επηρεάσουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων που γίνονται στη συνέχεια.

Έπειτα, σε όλα τα διηθήματα έγινε μέτρηση των ορθοφωσφορικών και του αμμωνιακού αζώτου, σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται σε επόμενη ενότητα. Στόχος είναι να διερευνηθεί η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου στην αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου σε διάφορα pH.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, το pH διατηρούνταν σταθερό στην επιθυμητή τιμή ($\pm 0,1$). Ο βασικός λόγος για τη ρύθμιση αυτή είναι να διατηρείται σταθερή η αναλογία αμμωνιακών ιόντων και ελεύθερης αμμωνίας (FA). Όπως έχει αναφερθεί στη θεωρία, η κατανομή αυτών των δύο μορφών αζώτου είναι συνάρτηση του pH. Σε υψηλές τιμές pH αυξάνεται το ποσοστό της ελεύθερης αμμωνίας, η οποία σύμφωνα με διάφορες έρευνες, είναι περισσότερο τοξική για τους μικροοργανισμούς. Διατηρώντας σταθερό το pH γίνεται πιο εύκολα κατανοητό ποια μορφή αζώτου βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία και γίνεται πιο εύκολα συσχετισμός μεταξύ μορφής αζώτου και αναχαίτισης των PAOs. Επίσης, διατηρώντας σταθερό το pH εξασφαλίζεται ότι η απομάκρυνση του φωσφόρου οφείλεται στη βιολογική δραστηριότητα των PAOs και όχι σε φαινόμενα χημικής κατακρήμνισης.

Η συγκέντρωση των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLSS και MLVSS) σε κάθε πείραμα batch μετριόνταν από δείγμα ανάμικτου υγρού που συλλεγόταν για αυτόν ακριβώς το σκοπό από τον αντιδραστήρα SBR στην αρχή της αναερόβιας φάσης. Ακόμη, πριν από τη συλλογή κάθε δείγματος γινόταν καταγραφή του διαλυμένου οξυγόνου (DO), της θερμοκρασίας (T) και της αγωγιμότητας, η οποία αυξανόταν όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου. Οι παραπάνω μετρήσεις γινόντουσαν με χρήση κατάλληλων ηλεκτροδίων μέτρησης όπως περιγράφεται σε επόμενη ενότητα. Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου γινόταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος ώστε να εξασφαλίζεται η διατήρηση αερόβιων συνθηκών για τη διερεύνηση της αερόβιας απομάκρυνσης φωσφόρου από τους PAOs. Επίσης, τα πειράματα πραγματοποιούνταν σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας, η οποία και στους 3 περιέκτες ήταν περίπου ίση με $20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν 3 σειρές πειραμάτων για 3 διαφορετικές τιμές pH και για διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου. Η πρώτη σειρά πειραμάτων εκτελέστηκε σε pH ίσο με 7, η δεύτερη σε pH ίσο με 8 και η τρίτη σε pH ίσο με 7,5.



Εικόνα 2. Βιολογικοί αντιδραστήρες (περιέκτες) batch πειράματος

7 Αναλυτικές μέθοδοι

7.1 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Η διαδικασία προσδιορισμού των ολικών (TSS) και πτητικών (VSS) αιωρούμενων στερεών γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο 2540 D και 2540 E αντίστοιχα, του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012.

Η διαδικασία της συγκεκριμένης μέτρησης περιλαμβάνει τα στάδια της διήθησης, την εξάτμιση, την καύση, την ξήρανση και τη ζύγιση. Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1,2 μm.

Για τη μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών, φίλτρο GF/C τοποθετείται σε φούρνο των 103°C για 1 ώρα ώστε να απομακρυνθεί τυχόν περιεχόμενη υγρασία. Για τη μέτρηση των πτητικών αιωρούμενων στερεών, εφαρμόζεται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι το φίλτρο GF/C τοποθετείται σε φούρνο των 550°C για δέκα λεπτά ώστε να απομακρυνθεί τυχόν περιεχόμενη υγρασία αλλά και πτητικές ενώσεις. Στη συνέχεια, τοποθετείται σε ξηραντήρα για περίπου 10 με 20 λεπτά ώστε να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα με χρήση ζυγού ακριβείας προσδιορίζεται το βάρος του καθαρού φίλτρου.

Μετάπειτα, το προζυγισμένο φίλτρο τοποθετείται σε συσκευή διήθησης, όπου με χρήση κενού αέρος διηθείται μέσω αυτού γνωστός όγκος δείγματος. Ο όγκος που επιλέγεται να διέρθει μέσω του φίλτρου εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο δείγμα. Για τον προσδιορισμό των στερεών στο ανάμικτο υγρό του εξεταζόμενου συστήματος ο όγκος του δείγματος που επιλέχθηκε είναι 5 mL.

Κατά το επόμενο στάδιο, το φίλτρο τοποθετείται για ξήρανση σε φούρνο των 105°C (Εικόνα 3) για 1 ώρα τουλάχιστον και μετά σε ξηραντήρα για 15-20 λεπτά. Έπειτα, μετριέται το βάρος του δείγματος χρησιμοποιώντας αναλυτικό ζυγό. Ο προσδιορισμός των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει μέσω της Σχέσης 2:

$$MLSS \text{ ή } TSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(M_2 - M_1)}{V_{\text{δείγματος}}} \cdot 10^6 \quad [2]$$

όπου:

M_1 : Μάζα καθαρού φίλτρου (gr)

M_2 : Μάζα φίλτρου μετά τη διήθηση και την ξήρανση στους 103°C (gr)

V : Όγκος δείγματος προς διήθηση (mL)

Για τον υπολογισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών σύμφωνα με τη μέθοδο, το ίδιο φίλτρο μετά τον προσδιορισμό των TSS τοποθετείται σε φούρνο των 550°C (Εικόνα 3) για 20 λεπτά, έπειτα σε ξηραντήρα για 15-20 λεπτά και τέλος ζυγίζεται. Ο προσδιορισμός των πτητικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει μέσω της Σχέσης 3:

$$MLVSS \text{ ή } VSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(M_2 - M_3)}{V_{\text{δείγματος}}} \cdot 10^6 \quad [3]$$

όπου:

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



Εικόνα 3. Ξηραντήρας (αριστερά), φούρνος των 105°C (κέντρο) και φούρνος 550°C (δεξιά).

Η μέτρηση των TSS και VSS έγιναν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR για την παρακολούθηση του συστήματος και κατά τη διάρκεια των batch πειραμάτων.

7.2 Προσδιορισμός Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου

Η διαδικασία προσδιορισμού του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand-COD), γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο 5220 D “Closed Reflux Colorimetric Method” του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012.

Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα και κατά συνέπεια και σε στραγγίδια. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Για συγκεντρώσεις COD μεγαλύτερες των 30-50 mg/L θεωρείται αξιόπιστη μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στα λύματα.

Κατά τη μέτρηση του COD πραγματοποιείται χώνευση για 2 περίπου ώρες σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag₂SO₄. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺¹, PO₄⁻³, SO₄⁻³, και το διχρωμικό ανιόν (Cr⁺⁶) (πορτοκαλί) σε χρωμικό (Cr⁺³) (πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες είτε όχι. Το Ag₂SO₄ προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων ενώσεων που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης, όπως τα πτητικά οργανικά οξέα που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται επαρκώς.

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- Έτοιμα αντιδραστήρια COD της εταιρίας HACH LCK314 με εύρος τιμών 15-150 mg/L και HACH LCK114 150-1000 mg/L
- Συσσκευή χώνευσης της εταιρίας HACH
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας HACH
- Συσσκευή διήθησης για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD
- Μembrάνες Whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD

Η διαδικασία σύμφωνα με τη μέθοδο περιλαμβάνει την τοποθέτηση 2 mL δείγματος στα φιαλίδια με τα έτοιμα αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του ολικού COD και 2 mL διηθημένου από μεμβράνη (0,45 μm) δείγματος για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD. Εάν απαιτείται προηγείται κατάλληλη αραίωση του δείγματος. Στη συνέχεια, αφού ανακινηθούν τα φιαλίδια καλά, τοποθετούνται σε συσκευή χώνευσης, όπου παραμένουν για 2 ώρες στους 150°C. Αφού ολοκληρωθεί η χώνευση, τα φιαλίδια αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα τοποθετούνται σε φασματοφωτόμετρο, το οποίο αποδίδει τις συγκεντρώσεις κάθε δείγματος σε mg/L (Εικόνα 4). Σε περίπτωση όπου έχει πραγματοποιηθεί αραίωση του δείγματος, η τιμή της συγκέντρωσης που λαμβάνεται πολλαπλασιάζεται με την αραίωση, ώστε να βρεθεί η αρχική συγκέντρωση του δείγματος.



Εικόνα 4. Συσσκευή χώνευσης με χρονοδιακόπτη (αριστερά) και φασματοφωτόμετρο Lange DR/2800 (δεξιά).

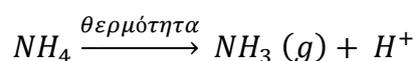
Η μέτρηση του COD έγινε για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου του οξικού οξέος που παρασκευαζόταν για τις ανάγκες της τροφοδοσίας του συστήματος, για την παρακολούθηση της λειτουργίας του συστήματος και κατά τη διάρκεια κάποιων batch πειραμάτων.

7.3 Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου και Ελεύθερης Αμμωνίας

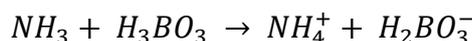
Η διαδικασία προσδιορισμού του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$) γίνεται βάσει της μεθόδου 4500- NH_3 C. Nesslerization Method (Direct and Following Distillation) του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, 1992.

Το άζωτο εμφανίζεται στα ανεπεξέργαστα λύματα συνήθως υπό μορφή αμμωνίας και οργανικού αζώτου. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Nessler για τον προσδιορισμό μόνο του αμμωνιακού αζώτου.

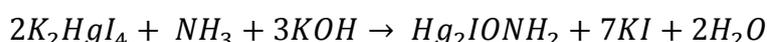
Η διαδικασία σύμφωνα με τη μέθοδο περιλαμβάνει την πραγματοποίηση απόσταξης σε συσκευή BUCHI K-314, όπου υπό αλκαλικές συνθήκες διοχετεύονται υδρατμοί στο δείγμα. Υπό αυτές τις συνθήκες η αμμωνία ελευθερώνεται ως εξής:



Για τη διατήρηση του pH σε τιμές κοντά στο 9,5 προστίθεται πυκνό διάλυμα NaOH, ενώ η συλλογή της αμμωνίας πραγματοποιείται σε διάλυμα βορικού οξέος υπό μορφή αμμωνίου.



Στη συνέχεια σε 50 mL δείγματος (αραιωμένο κατά περίπτωση) προστίθενται 2 mL αντιδραστήριου Nessler (μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου), το οποίο αντιδρά με το αμμωνιακό άζωτο και παράγεται ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφέ-κίτρινου, σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση:



Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της περιεχόμενης αμμωνίας με αποτέλεσμα ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου να πραγματοποιείται φασματομετρικά στα 425 nm.

Η μέθοδος προσδιορισμού του αμμωνιακού αζώτου εφαρμόστηκε στα δείγματα από τα batch πειράματα, για τη μέτρηση του φορτίου του διαλύματος αμμωνίας που παρασκευαζόταν για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα και για την παρακολούθηση της λειτουργίας του συστήματος.

Σύμφωνα με τη μέθοδο, σε φιάλη απόσταξης μεταφέρεται κατάλληλη ποσότητα διηθημένου δείγματος και προστίθενται μερικές σταγόνες ισχυρού διαλύματος NaOH 6N για να εξασφαλιστούν αναγωγικές συνθήκες. Έπειτα, πραγματοποιείται απόσταξη σε συσκευή τύπου BUCHI K-314 (Εικόνα 5) στην οποία το δείγμα αποστάζεται σε κωνική φιάλη, η οποία περιέχει 10 mL βορικού οξέος. Ο απαιτούμενος όγκος του αποστάγματος διαφέρει ανάλογα με το δείγμα. Όταν συγκεντρώνονται περίπου 150 mL αποστάγματος, σε μία κάψα συλλέγετε μικρός όγκος νέου αποστάγματος και προστίθενται 1-2 σταγόνες αντιδραστήριου Nessler. Εάν το δείγμα κιτρινίσει είναι ένδειξη πως η απόσταξη δεν έχει ολοκληρωθεί και πρέπει να συνεχιστεί έως ότου συλλεχθεί όλη η αμμωνία. Η αρχική ποσότητα του δείγματος προς απόσταξη εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και κυμαίνεται από 5-50 mL. Όσο μεγαλύτερη η τιμή της συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου τόσο λιγότερη η ποσότητα δείγματος προς απόσταξη. Επίσης, παρασκευάζεται και ένα “τυφλό” (blank) δείγμα που περιέχει 50 mL απιονισμένου νερού.

Στη συνέχεια 50 mL διαλύματος (με αραιώση ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση αμμωνίας) μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη, όπου προστίθενται 2 mL αντιδραστήριου Nessler και αντιδρούν για 10 περίπου λεπτά. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου του δείγματος και του τυφλού χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο στο οποίο τοποθετείται κυψελίδα των 10 mL και πραγματοποιείται μέτρηση στα 425 nm. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιείται η Σχέση 4 της καμπύλης αμμωνιακού αζώτου που δίνεται από το Διάγραμμα 1.

$$y = 2,6386x - 0,0721 \quad [4]$$

όπου:

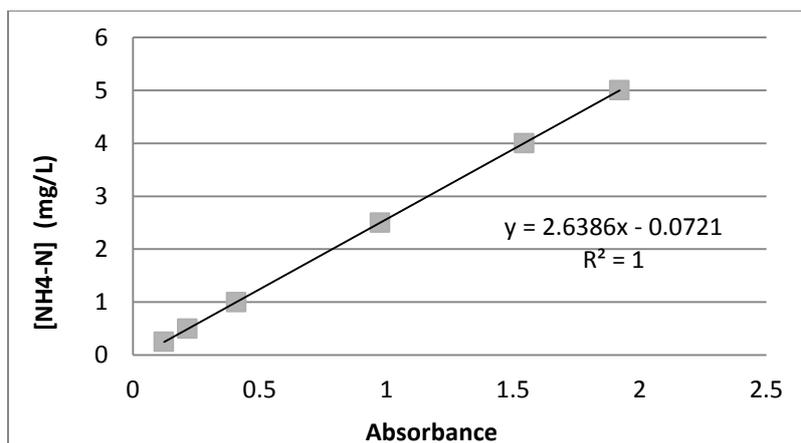
y : η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου (mg/L)

x : η μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος μείον την απορρόφηση του “τυφλού” δείγματος (Abs)

Οι συγκεντρώσεις αυτές πολλαπλασιαζόμενες με τη συνολική αραιώση δίνουν τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου των αρχικών (μη αραιωμένων) δειγμάτων, όπως φαίνεται στην Σχέση 5:

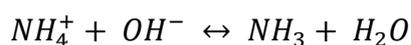
$$NH_4 - N_{\text{τελικό}} \left(\frac{mg}{L} \right) = y \cdot \text{αραιώση} \cdot \frac{V_{\text{απόσταξης}}}{V_{\text{δείγματος}}} \quad [5]$$

Το πεδίο τιμών για τις συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου είναι 0,25 - 5 mg/L και για την απορροφητικότητα 0,122 - 1,921. Στο Διάγραμμα 1 συσχετίζεται η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου πρότυπων διαλυμάτων αζώτου γνωστής συγκέντρωσης με διάφορες τιμές απορρόφησης. Σημειώνεται ότι η καμπύλη δόθηκε από το EYT.



Διάγραμμα 1. Καμπύλη αμμωνιακού αζώτου (mg/L).

Η ελεύθερη αμμωνία αποτελεί τη συζυγή βάση του αμμωνιακού αζώτου. Η κατανομή των δύο αυτών μορφών εξαρτάται από την τιμή του pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος και περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση (Villaverde, 2004):



Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας μπορεί να υπολογιστεί από τη Σχέση 6 (Aslan et al., 2009):

$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N (mg/L) \cdot 10^{pH}}{14 \frac{e^{6344/(273+T)} + 10^{pH}}}} \quad [6]$$



Εικόνα 5. Συσκευή απόσταξης BUCKI K-314.



Εικόνα 6. Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου.

7.4 Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου και ορθοφωσφορικών

Η εκτέλεση της μεθόδου προσδιορισμού του ολικού φωσφόρου και των διάφορων κλασμάτων αυτού γίνεται με βάση την πρότυπη μέθοδο 4500-P Ε. Ascorbic Acid του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012.

Ο φωσφόρος στα αστικά λύματα βρίσκεται είτε σαν ανόργανος σε ορθοφωσφορικές ρίζες (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , H_2PO_4^-) και πολυφωσφορικές αλυσίδες είτε σαν οργανικός. Ο προσδιορισμός του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών απαιτεί πρώτα την υδρόλυσή τους σε ορθοφωσφορικά. Για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου που περιλαμβάνει και τις τρεις μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και οργανικό φωσφόρο) γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται χώνευση του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών με στόχο τη μετατροπή τους σε ορθοφωσφορικές ρίζες και στο δεύτερο προσδιορίζεται το σύνολο του φωσφόρου ως ορθοφωσφορικά ($\text{PO}_4\text{-P}$).

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

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

Σύμφωνα με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος, μείγμα ammonium molybdate και potassium antimonyl tetratrate αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες και παράγουν μια σύμπλοκη ένωση (ammonium phosphomolybdate) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στη συνέχεια παρουσία ασκορβικού οξέος, το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phosphomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο που δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης φωσφόρου για τιμές 0,1-1,0 mg P/L. Ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου, πλέον με τη μορφή ορθοφωσφορικών, γίνεται φασματογραφικά σε μήκος κύματος 890 nm.

Η διαδικασία προσδιορισμού του ολικού φωσφόρου περιλαμβάνει την αραίωση κατάλληλου όγκου δείγματος σε 50 mL σε κωνική φιάλη των 125 mL ώστε να πραγματοποιηθεί η χώνευση. Στη συνέχεια προστίθεται 1 mL θειικού οξέος 5N και 0,4 gr καταλύτη (ammonium persulfate). Το δείγμα τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα ώστε να βράσει και αφήνεται μέχρι να μείνουν στη φιάλη 10-15 mL του δείγματος. Αφού το δείγμα κρυώσει προστίθενται περίπου 20-30 mL αποσταγμένου νερού και μια σταγόνα φαινολοφθαλεΐνη (phenolphthalein). Προστίθεται με προσοχή κατάλληλη ποσότητα καυστικού νατρίου ώστε να εξουδετερωθεί το διάλυμα και να πάρει μια ελαφρά κόκκινη απόχρωση. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την αραίωση του δείγματος στα 100 mL και ακολουθεί η μέτρηση του με εφαρμογή της μεθόδου του ασκορβικού οξέος.

Η διαδικασία προσδιορισμού των ορθοφωσφορικών περιλαμβάνει την τοποθέτηση κατάλληλου όγκου δείγματος σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL ώστε η τελική συγκέντρωση στο αραιωμένο διάλυμα να κυμαίνεται μεταξύ 0,1-1,0 mg P/L. Σε αυτό το εύρος τιμών αναμένεται γραμμική συσχέτιση απορροφητικότητας και συγκέντρωσης φωσφόρου. Η αραίωση που πραγματοποιείται είναι ανάλογη της αναμενόμενης συγκέντρωσης φωσφόρου στο σύστημα που μελετάται. Στη συνέχεια, 8 mL ανάμικτων αντιδραστηρίων (mix) προστίθενται στο δείγμα και αφήνονται να αντιδράσουν για 10 λεπτά μέχρι να ολοκληρωθεί ο χρωματισμός του δείγματος αλλά όχι παραπάνω από 30 λεπτά. Το mix διάλυμα αποτελείται από 50 mL 5N H₂SO₄, 5 mL potassium antimonyl tetratrate, 15 mL ammonium molybdate και 30 mL ασκορβικό οξύ.

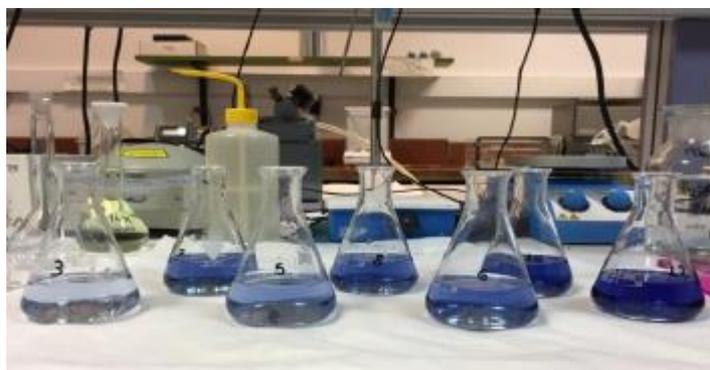
Έπειτα, τα δείγματα φασματομετρούνται σε μήκος κύματος 890 nm και η συγκέντρωση του φωσφόρου προκύπτει από την εφαρμογή της Σχέσης 7 που δόθηκε από το ΕΥΤ:

$$PO_4 - P \left(\frac{mg}{L} \right) = 0,6734 \cdot (Abs_{\deltaειγματ} - Abs_{blank}) - 0,017 \quad [7]$$

με πεδίο τιμών για τις συγκεντρώσεις του φωσφόρου 0,1-1,0 mg/L. Οι συγκεντρώσεις αυτές πολλαπλασιαζόμενες με τη συνολική αραίωση δίνουν τη συγκέντρωση του φωσφόρου των αρχικών (μη αραιωμένων) δειγμάτων (Σχέση 8). Ακόμη, γίνεται μέτρηση της απορροφητικότητας ενός τυφλού δείγματος στο οποίο έχει προστεθεί το σύνολο των αντιδραστηρίων.

$$PO_4 - P_{τελικό} \left(\frac{mg}{L} \right) = PO_4 - P \cdot \alpha\rho\alpha\acute{\iota}\omega\sigma\eta \quad [8]$$

Μέτρηση του ολικού φωσφόρου έγινε κατά τη διάρκεια του στησίματος του αντιδραστήρα SBR ώστε να προσδιοριστεί το ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα και έτσι να επαληθευτεί η παρουσία πολυφωσφορικών βακτηριδίων στο σύστημα. Μέτρηση των ορθοφωσφορικών έγινε σε δείγματα από τα batch πειράματα, για τη μέτρηση του φορτίου του διαλύματος αμμωνίας που παρασκευαζόταν για την τροφοδοσία του συστήματος και κατά την παρακολούθηση της λειτουργίας του συστήματος.



Εικόνα 7. Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό των ορθοφωσφορικών.

7.5 Προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου, του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου στον αντιδραστήρα SBR και στα batch πειράματα πραγματοποιείται για την παρακολούθηση της ορθής λειτουργίας του συστήματος κατά τις διάφορες φάσεις λειτουργίας (αερόβια-αναερόβια-ανοξική). Η μέτρηση πραγματοποιείται με τη χρήση φορητού οξυγονόμετρου Multi 3410 της εταιρείας WTW ή του OXI 330i της ίδια εταιρίας.

Η μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον έλεγχο της καθημερινής λειτουργίας του συστήματος. Οι δυο αυτές παράμετροι

προσδιορίζονται με τη χρήση φορητού πεχάμετρου τύπου 315i της εταιρείας WTW που περιλαμβάνει και αισθητήρα μέτρησης θερμοκρασίας. Κατά τη μέτρηση, το ηλεκτρόδιο τοποθετείται εντός του αντιδραστήρα και ενώ το ανάμικτο υγρό ή το δείγμα βρίσκεται υπό ανάδευση. Κατά τη διάρκεια των batch πειραμάτων, η ρύθμιση του pH γίνεται με την προσθήκη καυστικού νατρίου NaOH 6N, το οποίο χρησιμοποιείται ως βάση, ή με την προσθήκη θειικού οξέος H₂SO₄ 5N το οποίο χρησιμοποιείται ως οξύ.

Ο προσδιορισμός της αγωγιμότητας πραγματοποιείται για τον έλεγχο του συστήματος καθώς υψηλή συγκέντρωση διαλυτών ουσιών στο ανάμικτο υγρό επηρεάζει αρνητικά τις βιολογικές διεργασίες. Για τη μέτρηση χρησιμοποιείται φορητή συσκευή αγωγιμότητας της εταιρείας Hack Lange, το οποίο έχει τρεις κλίμακες μέτρησης: 200 μS/cm, 2 mS/cm και 200 mS/cm. Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μεγαλύτερη κλίμακα.



Εικόνα 8. Φορητή συσκευή μέτρησης T, DO, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και pH (αριστερά) και φορητή συσκευή προσδιορισμού T και pH (δεξιά).

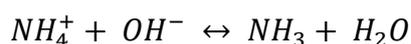
IV ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

8 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η μεταβολή του ρυθμού της αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR) από τα πολυφωσφορικά βακτήρια παρουσία αμμωνιακού αζώτου. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων σε αντιδραστήρες ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch) στα οποία βιομάζα ικανή να απομακρύνει φώσφορο εκτέθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου σε διάφορα pH.

Το pH σε όλα τα πειράματα διατηρήθηκε σταθερό στην επιθυμητή τιμή, ώστε να αποφευχθούν μεταβολές στην τιμή του φωσφόρου λόγω χημικής κατακρήμνισης καθώς και μεταβολές στον τύπο του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$). Οι τιμές pH που εξετάστηκαν ήταν 7, 7.5 και 8.

Το αμμωνιακό άζωτο, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, μπορεί να εμφανιστεί σε ένα διάλυμα με τη μορφή των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) και τη μορφή της ελεύθερης αμμωνίας (FA) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Όσο χαμηλότερο είναι το pH, τόσο χαμηλότερη είναι η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας και μεγαλύτερη η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων. Η ελεύθερη αμμωνία, που κυριαρχεί σε υψηλά pH, αποτελεί ιδιαίτερα τοξική ουσία για κάθε είδος μικροοργανισμού. Οπότε αναμένεται με την αύξηση του pH να είναι πιο έντονη η αναχαιτιστική δράση της υψηλής συγκέντρωσης αζώτου, με κυρίαρχη τη μορφή της ελεύθερης αμμωνίας, στα πολυφωσφορικά βακτηρίδια.

Ουσιαστικά μέσω των batch πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, διερευνάται πως επηρεάζεται η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου ανάλογα με τη μορφή αζώτου που κυριαρχεί βάσει του pH που επικρατεί στο ανάμικτο υγρό. Για την επίτευξη αυτού του στόχου εκτελέστηκαν 3 σειρές πειραμάτων σε διαφορετικό pH η καθεμία για διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου. Σε κάθε πείραμα υπολογίζεται και το ποσοστό της ελεύθερης αμμωνίας σύμφωνα με τη Σχέση 6. Βάσει της σχέσης αυτής, αναμένεται καθώς αυξάνεται η τιμή του pH να αυξάνεται η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα κάθε πειράματος με τη μορφή διαγράμματος και υπολογίζεται ο βαθμός αναχαιτίσης για την εκάστοτε συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου. Επίσης, σε κάθε πείραμα γίνεται υπολογισμός του ρυθμού αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου. Οι πίνακες των αναλυτικών μετρήσεων κάθε πειράματος, ως προς τη συγκέντρωση του φωσφόρου, του αμμωνιακού αζώτου και στερεών δίδονται στο Παράρτημα I.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων λαμβάνονταν βιομάζα από τον SBR αντιδραστήρα που σχεδιάστηκε για αυτόν το λόγο. Όπως έχει αναφερθεί στο

προηγούμενο κεφάλαιο, η λειτουργία του SBR αντιδραστήρα αστόχησε δύο φορές. Κατά συνέπεια, ο αντιδραστήρας ανασυστάθηκε εισάγοντας νέα λάσπη από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας. Ως αποτέλεσμα, η συνολική λειτουργία του συστήματος χωρίζεται σε 3 περιόδους, οι οποίες όπως έχει αναφερθεί παραπάνω είναι οι εξής:

- **1^η περίοδος:** 5/09/2017 έως 4/12/2017
- **2^η περίοδος:** 21/12/2017 έως 17/01/2018
- **3^η περίοδος:** 12/02/2018 έως 27/03/2018

Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά την εκτέλεση κάποιων batch πειραμάτων πραγματοποιήθηκε και μέτρηση των νιτρωδών των δειγμάτων. Η μέτρηση αφορούσε και το control δείγμα αλλά και τα δείγματα όπου είχε προστεθεί ποσότητα χλωριούχου αμμωνίου. Στόχος ήταν να εξακριβωθεί ότι η συγκέντρωση των νιτρωδών είναι χαμηλή και ότι δεν επηρεάζεται η λειτουργία του συστήματος και κατά συνέπεια τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκέντρωση των νιτρωδών στο σύστημα ήταν χαμηλή, επιβεβαιώνοντας ότι η ποσότητα αμμωνίας που προστίθεται στο σύστημα είναι αυτή που απαιτείται για την ολοκλήρωση της σύνθεσης από τη βιομάζα.

Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι η επίδραση της αλατότητας του ανάμικτου υγρού είναι αμελητέα και φαίνεται να μην επηρεάζει τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Η παρουσία αλατότητας μπορεί να οφείλεται σε διάφορα διαλυτά στερεά του ανάμικτου υγρού αλλά και στη χρήση του διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) κατά την τροφοδοσία του συστήματος. Σύμφωνα με τον Φραγκισκάτο, 2017 η αλατότητα του συστήματος δεν επηρεάζει την αναχαίτιση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, η οποία μεταβάλλεται συναρτήσει μόνο της συγκέντρωσης των νιτρωδών του διαλύματος. Για συγκέντρωση νιτρωδών 300 mg/L, η αλατότητα φαίνεται να επηρεάζει την αναχαίτιση, η οποία προκύπτει ελαφρώς μεγαλύτερη. Για το λόγο αυτό κρίθηκε μη αναγκαία η πραγματοποίηση πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της αλατότητας στο ρυθμό αερόβιας πρόσληψης φωσφόρου από τους PAOs.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 3 περιέκτες: control, A και B. Στο Control, το πείραμα πραγματοποιείται απουσία τοξικής ουσίας και αποτελεί το πείραμα αναφοράς βάσει του οποίου υπολογίζεται η ποσοστιαία αναχαίτιση. Στους A και B, το πείραμα πραγματοποιείται παρουσία κατάλληλης ποσότητας αμμωνιακού αζώτου. Ουσιαστικά το πείραμα στο B περιέκτη αποτελεί επανάληψη του A. Ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου προσδιορίζεται από την εξίσωση της γραμμής τάσης για το γραμμικό τμήμα που ορίζουν τα σημεία της καμπύλης απομάκρυνσης φωσφόρου, όπου παρουσιάζεται μια σχετικά σταθερή ταχύτητα απομάκρυνσης φωσφόρου. Συγκεκριμένα, είναι ίσος με το λόγο της κλίσης της εξίσωσης της γραμμής τάσης και των MLVSS που έχουν προσδιοριστεί σε κάθε

πείραμα. Η απόκλιση που παρατηρείται στο ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου στο Control και στο μέσο όρο του A και B περιέκτη εκφρασμένη σε ποσοστό επί τοις εκατό δηλώνει το βαθμό αναχαίτισης που προκαλεί η υπό εξέταση συγκέντρωση της τοξικής ουσίας.

Στις πρώτες 1 με 2 ώρες αερισμού παρατηρείται μια φάση υστέρησης στην απομάκρυνση φωσφόρου. Κατά το διάστημα αυτό, η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου ενδέχεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από αντιδράσεις καθίζησης/διάλυσης λόγω της ρύθμισης του pH. Ακόμα, με την προσθήκη του αμμωνιακού αζώτου στα δοχεία παρατηρείται μια βραχυπρόθεσμη φάση προσαρμογής κατά την οποία η απομάκρυνση του φωσφόρου δεν έχει λάβει ακόμα σταθερό ρυθμό. Επιπλέον, προς το τέλος του πειράματος συνήθως παρατηρείται ένας βαθμός κορεσμού της ικανότητας των πολυφωσφορικών να προσλάβουν παραπάνω φώσφορο, το οποίο εκφράζεται με την απότομη μείωση του παρατηρούμενου PUR. Για τους παραπάνω λόγους, ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου υπολογίζεται για το ενδιάμεσο χρονικό διάστημα όπου διατηρεί σταθερό ρυθμό.

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται όλα τα batch πειράματα όπως αυτά πραγματοποιήθηκαν κατά χρονολογική σειρά.

Πίνακας 6. Παρουσίαση συνόλου batch πειραμάτων κατά χρονολογική σειρά

pH ($\pm 0,1$)	NH₄-N (mg/L)	Ημερομηνία	Χρονική περίοδος
7	180	10/10/17	1 ^η
7	310	16/10/17	
7	510	17/11/17	
7	80	21/11/17	
8	75	28/11/17	
7	800	21/12/17	2 ^η
8	150	9/01/18	
8	300	13/01/18	
8	800	25/02/18	3 ^η
7,5	350	4/03/18	
7,5	690	9/03/18	
7,5	980	13/03/18	
7,5	190	17/03/18	
7,5	870	27/03/18	

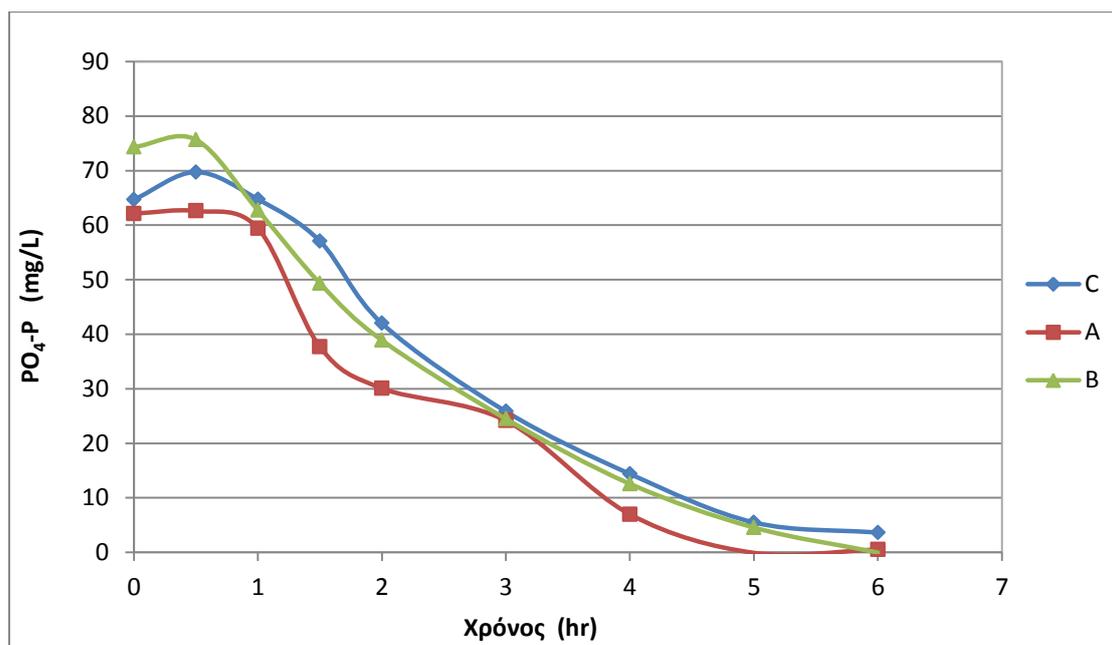
Τα αποτελέσματα παρακάτω παρουσιάζονται για κάθε εύρος pH ξεχωριστά.

9 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

9.1 Αναχαίτιση πολυφωσφορικών βακτηριδίων για $\text{pH}=7\pm 0,1$

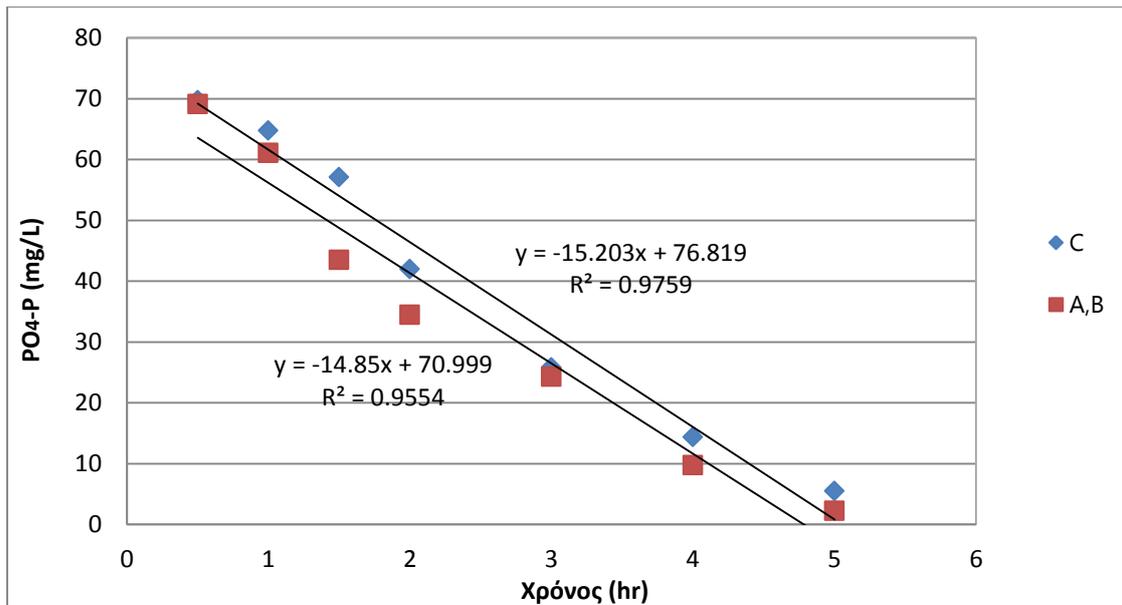
9.1.1 Συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}=80 \text{ mg/L}$

Στο Διάγραμμα 2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 2. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=7$ και $\text{NH}_4\text{-N}=80 \text{ mg/L}$.

Από το Διάγραμμα 2 παρατηρείται ότι κατά την πρώτη ώρα αερισμού υπάρχει μια φάση υστέρησης ως προς την απομάκρυνση φωσφόρου ενώ για τις υπόλοιπες 2 ώρες η συγκέντρωση του φωσφόρου μειώνεται γραμμικά. Έπειτα, μέχρι το τέλος του πειράματος παρατηρείται ότι η μείωση του φωσφόρου είναι αμελητέα, γεγονός που υποδεικνύει ότι έχει επέλθει κορεσμός των πολυφωσφορικών βακτηριδίων ως προς τη δυνατότητα τους να προσροφούν φώσφορο. Επιλέγοντας τα σημεία της καμπύλης που διαγράφουν ένα γραμμικό τμήμα προκύπτει το Διάγραμμα 3 από το οποίο προσδιορίζεται ο ρυθμός της αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR) μέσω της γραμμής τάσης. Πρέπει να αναφερθεί ότι στο παρακάτω διάγραμμα έχει χρησιμοποιηθεί ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων από τα πειράματα του περιέκτη A και του περιέκτη B.



Διάγραμμα 3. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH₄-N=80 mg/L.

Από το Διάγραμμα 3 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{15,203 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,68 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 5,67 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{14,85 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,68 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 5,54 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Οι ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου μεταξύ του control πειράματος και των πειραμάτων A και B δεν παρουσιάζουν διαφορά. Άρα, μπορεί να θεωρηθεί μηδενικός βαθμός αναχαίτισης για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου.

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) ισούται με:

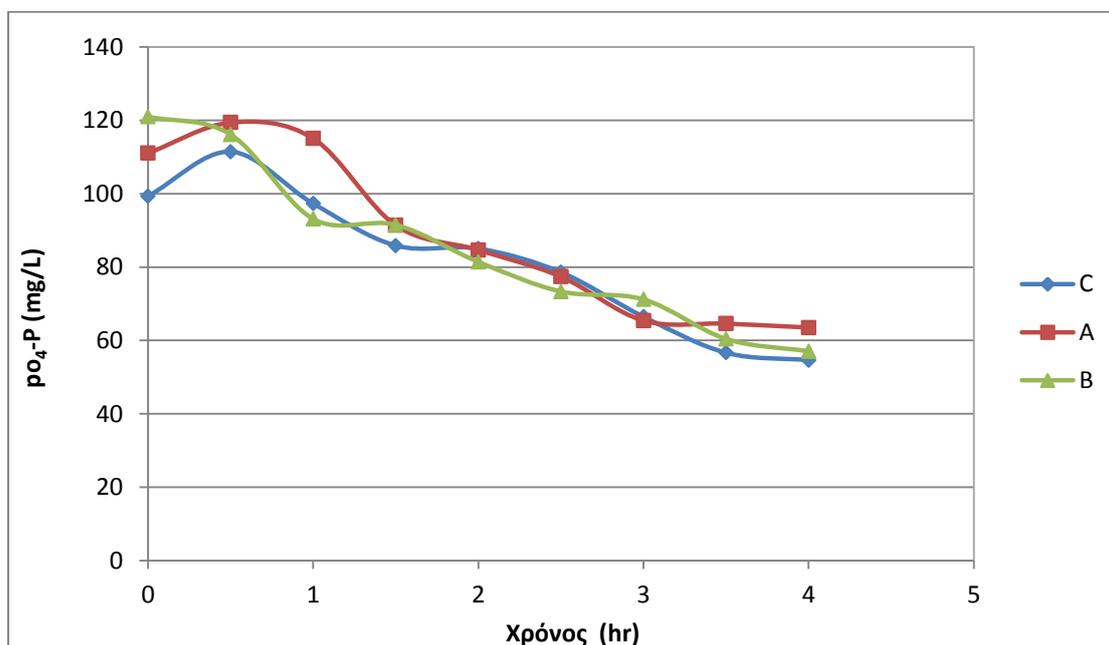
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \text{ (} \frac{mg}{L} \text{)} \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)}} + 10^{pH}} = \frac{17}{14} \frac{80 \cdot 10^7}{e^{\frac{6344}{(273+21,5)}} + 10^7}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 0,43$$

Τελικά, από τα αποτελέσματα των δύο παραπάνω πειραμάτων παρατηρείται ότι για συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου έως και 80 mg/L σε pH ίσο με 7 ουσιαστικά δεν παρατηρείται αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Για το λόγο αυτό ο βαθμός αναχαίτισης θεωρείται ότι είναι ίσος με 0%.

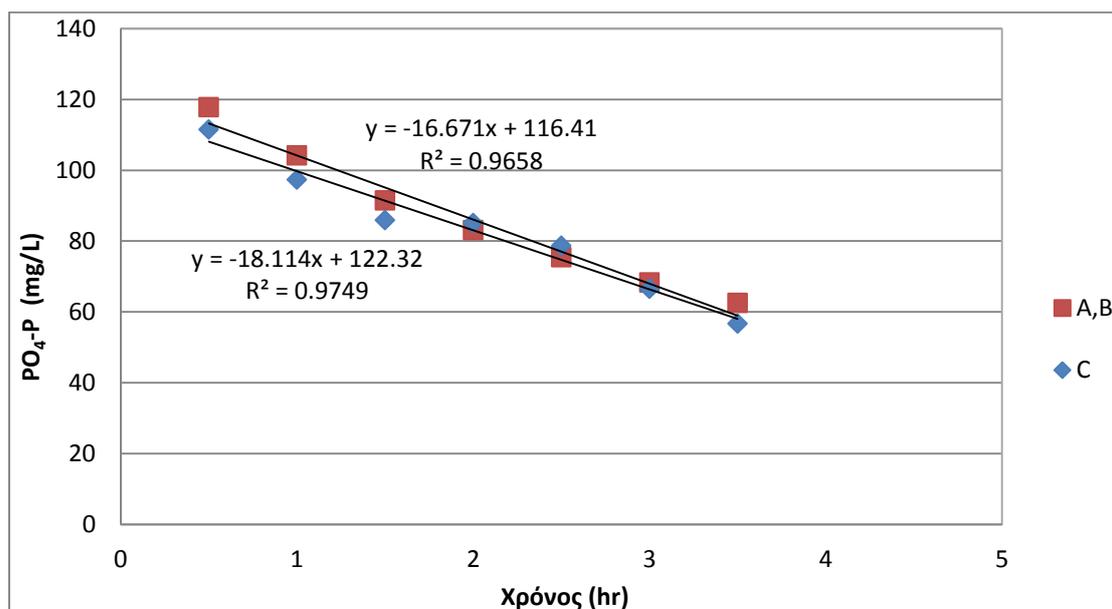
9.1.2 Συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}=170 \text{ mg/L}$

Στο Διάγραμμα 4 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος.



Διάγραμμα 4. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=7$ και $\text{NH}_4\text{-N}=170 \text{ mg/L}$.

Από το Διάγραμμα 4 προκύπτουν παρόμοια συμπεράσματα με το προηγούμενο πείραμα. Ομοίως με παραπάνω σχεδιάζεται το Διάγραμμα 5 και υπολογίζονται οι αντίστοιχοι ρυθμοί PUR και ο βαθμός αναχαίτισης.



Διάγραμμα 5. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=7$ και $\text{NH}_4\text{-N}=170 \text{ mg/L}$.

Από το Διάγραμμα 5 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{16,671 \text{ (} mgPO_4 - P / L \cdot hr \text{)}}{3,06 \text{ (} grVSS / L \text{)}} = 5,45 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{18,114 \text{ (} mgPO_4 - P / L \cdot hr \text{)}}{3,06 \text{ (} grVSS / L \text{)}} = 5,92 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Οι ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου μεταξύ του πειράματος control και των πειράματος A και B δεν παρουσιάζουν διαφορά. Άρα μπορεί να θεωρηθεί μηδενικός βαθμός αναχαίτισης για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου.

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

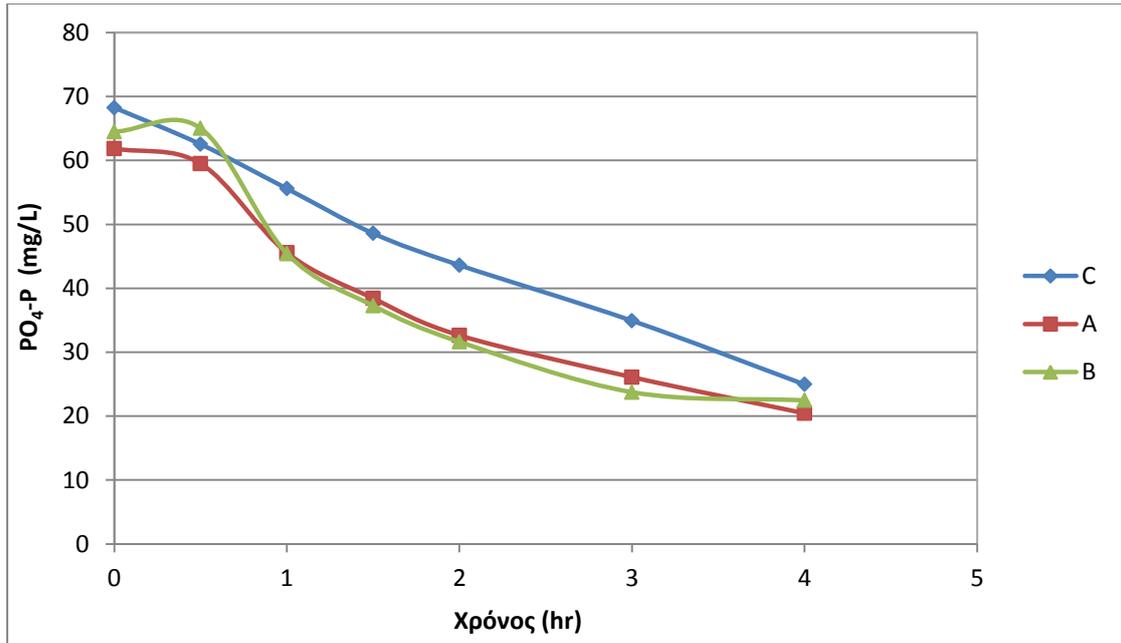
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \text{ (} mg/L \text{)} \cdot 10^{pH}}{14 \frac{e^{6344/(273+T)} + 10^{pH}}{e^{6344/(273+22,9)} + 10^7}} = \frac{17}{14} \frac{167 \cdot 10^7}{e^{6344/(273+22,9)} + 10^7}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 0,98$$

Τελικά, από τα αποτελέσματα των δύο παραπάνω πειραμάτων παρατηρείται ότι για συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου έως και 170 mg/L σε pH ίσο με 7 ουσιαστικά δεν παρατηρείται αναχαίτιση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Για το λόγο αυτό ο βαθμός αναχαίτισης θεωρείται ότι είναι ίσος με 0%.

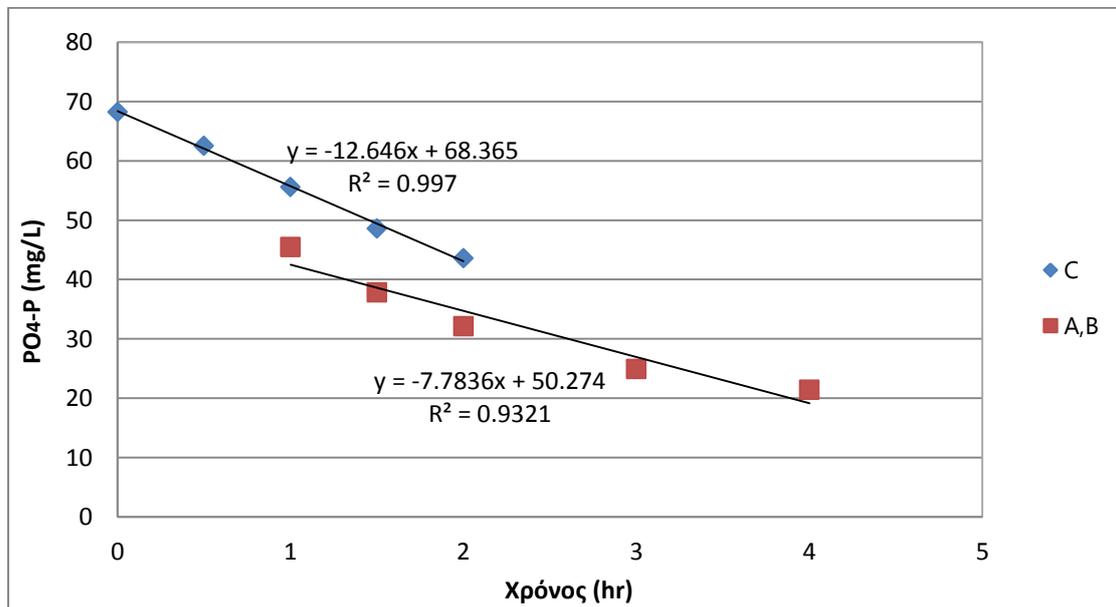
9.1.3 Συγκέντρωση $NH_4-N=300 \text{ mg/L}$

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου σε συνάρτηση με το χρόνο.



Διάγραμμα 6. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH₄-N=300 mg/L.

Ομοίως με παραπάνω σχεδιάζεται το παρακάτω Διάγραμμα 7 και υπολογίζονται οι βαθμοί απομάκρυνσης φωσφόρου και ο βαθμός αναχαίτισης.



Διάγραμμα 7. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH₄-N=300 mg/L.

Από το Διάγραμμα 7 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{12,646 \text{ (} mgPO_4 - P / L \cdot hr \text{)}}{2,16 \text{ (} grVSS / L \text{)}} = 5,85 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{7,7836 \text{ (} mgPO_4 - P / L \cdot hr \text{)}}{2,16 \text{ (} grVSS / L \text{)}} = 3,60 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{5,85 - 3,60}{5,85} \cdot 100 = 38,5$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται:

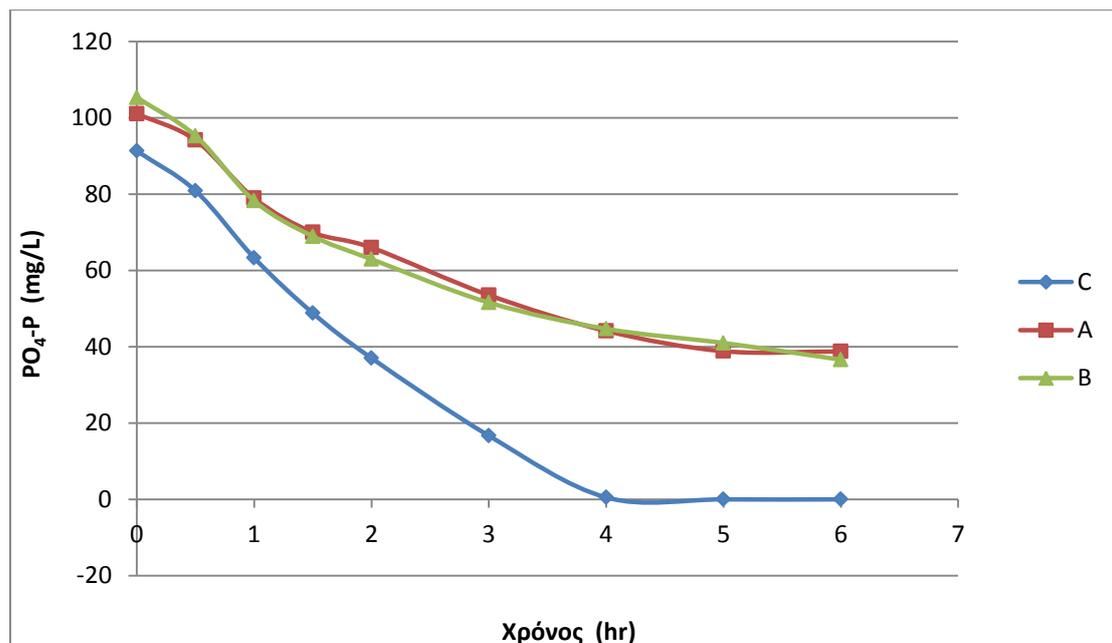
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \text{ (} mg/L \text{)} \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)} + 10^{pH}}} = \frac{17}{14} \frac{304 \cdot 10^7}{e^{\frac{6344}{(273+22,7)} + 10^7}}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 1,77$$

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια παρουσία αμμωνιακού αζώτου συγκέντρωσης 300 mg/L σε pH ίσο με 7 αναχαίτίζονται κατά 38,5%.

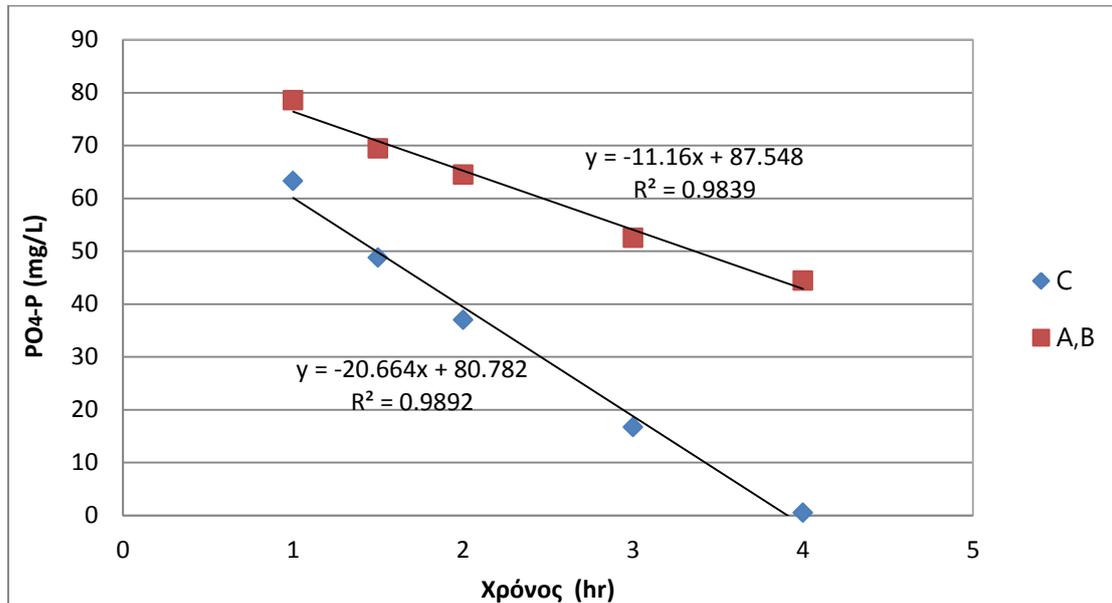
9.1.4 Συγκέντρωση NH₄-N=450 mg/L

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου σε συνάρτηση με το χρόνο.



Διάγραμμα 8. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH₄-N=450 mg/L.

Ομοίως με παραπάνω σχεδιάζεται το παρακάτω Διάγραμμα 9 και υπολογίζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης PUR και ο βαθμός αναχαίτισης.



Διάγραμμα 9. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH₄-N=450 mg/L.

Από το Διάγραμμα 9 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{20,664 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{3,18 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 6,50 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{11,16 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{3,18 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 3,51 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{6,50 - 3,51}{6,50} \cdot 100 = 46$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

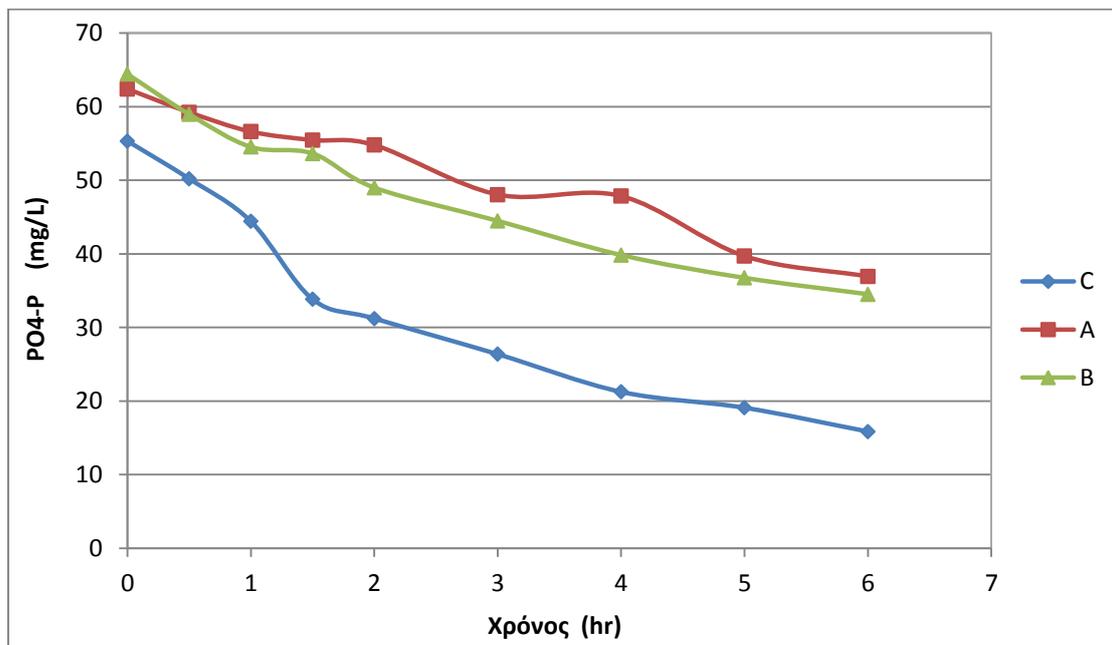
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \text{ (} \frac{mg}{L} \text{)} \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)} + 10^{pH}}} = \frac{17}{14} \frac{437 \cdot 10^7}{e^{\frac{6344}{(273+22,5)} + 10^7}}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 2,51$$

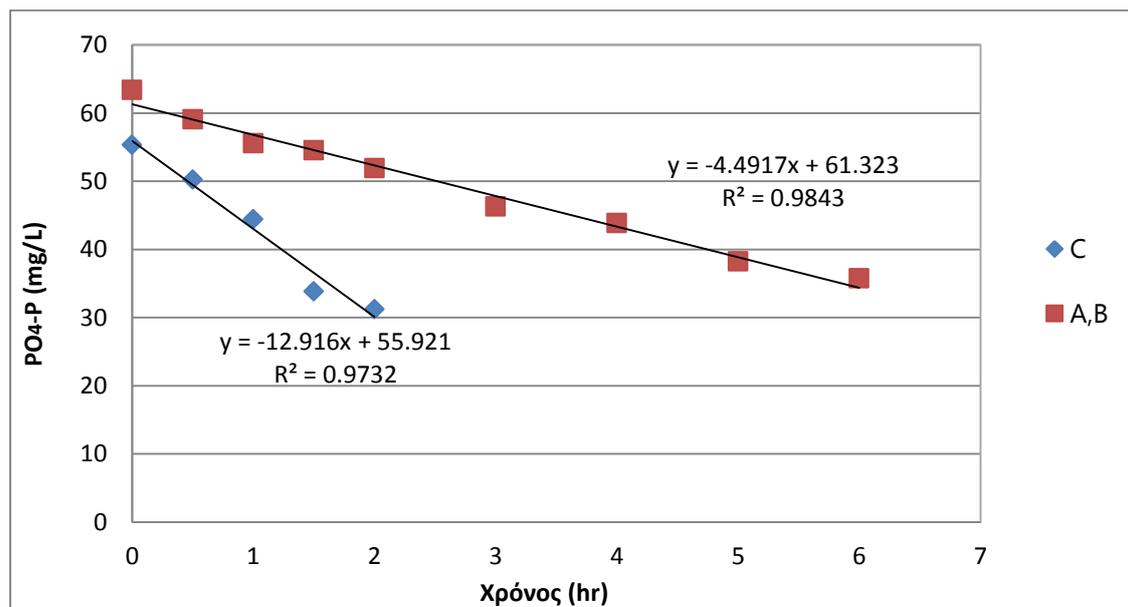
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια παρουσία αμμωνιακού αζώτου συγκέντρωσης 450 mg/L σε pH=7 αναχαιτίζονται κατά 46%.

9.1.5 Συγκέντρωση NH₄-N=740 mg/L

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου σε συνάρτηση με το χρόνο.



Διάγραμμα 10. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH₄-N=740 mg/L.



Διάγραμμα 11. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7 και NH₄-N=740 mg/L.

Από το Διάγραμμα 11 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{12,916 \text{ (} mgPO_4 - P / L \cdot hr \text{)}}{2,60 \text{ (} grVSS / L \text{)}} = 4,97 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{4,4917 \text{ (} mgPO_4 - P / L \cdot hr \text{)}}{2,60 \text{ (} grVSS / L \text{)}} = 1,73 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{4,97 - 1,73}{4,97} \cdot 100 = 65$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \text{ (} mg/L \text{)} \cdot 10^{pH}}{e^{6344/(273+T)} + 10^{pH}} = \frac{17 \cdot 740 \cdot 10^7}{e^{6344/(273+19,7)} + 10^7}$$

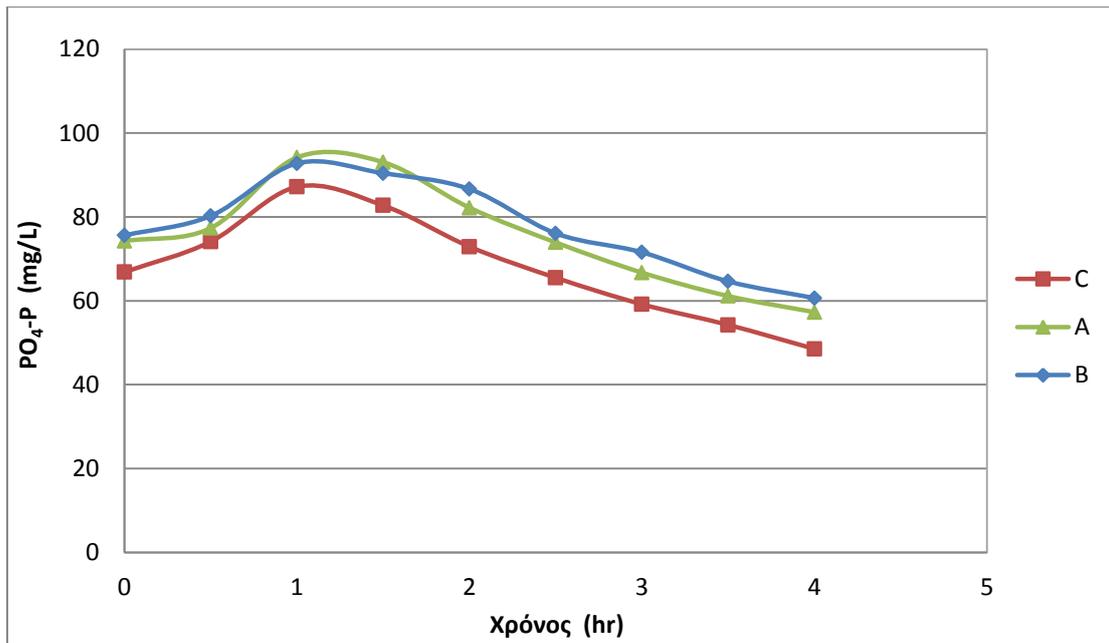
$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 3,46$$

Τελικά προκύπτει ότι τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια παρουσία αμμωνιακού αζώτου συγκέντρωσης 740 mg/L σε pH=7 αναχαίτίζονται κατά 65%.

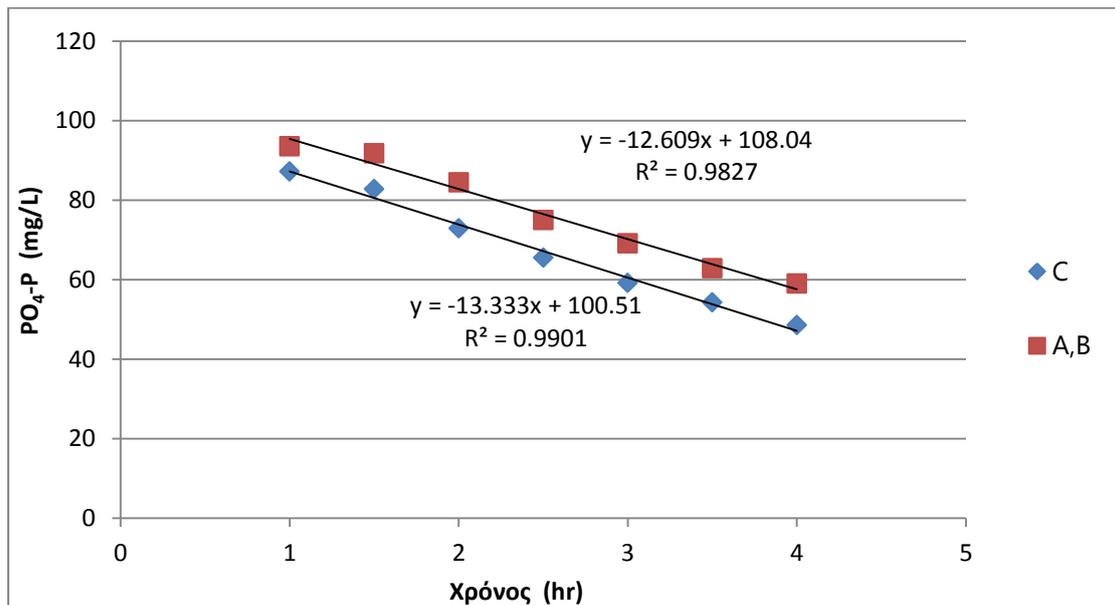
9.2 Αναχαίτιση πολυφωσφορικών βακτηριδίων για pH=7,5±0,1

9.2.1 Συγκέντρωση NH₄-N=190 mg/L

Στο Διάγραμμα 12 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 12. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH₄-N=190 mg/L.



Διάγραμμα 13. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH₄-N=190 mg/L.

Από το Διάγραμμα 13 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{13,333 \left(\frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \right)}{2,72 \left(\frac{grVSS}{L} \right)} = 4,90 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{12,609 \text{ (} mgPO_4 - P/L \cdot hr \text{)}}{2,72 \text{ (} grVSS/L \text{)}} = 4,64 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{4,90 - 4,64}{4,90} \cdot 100 = 5$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται:

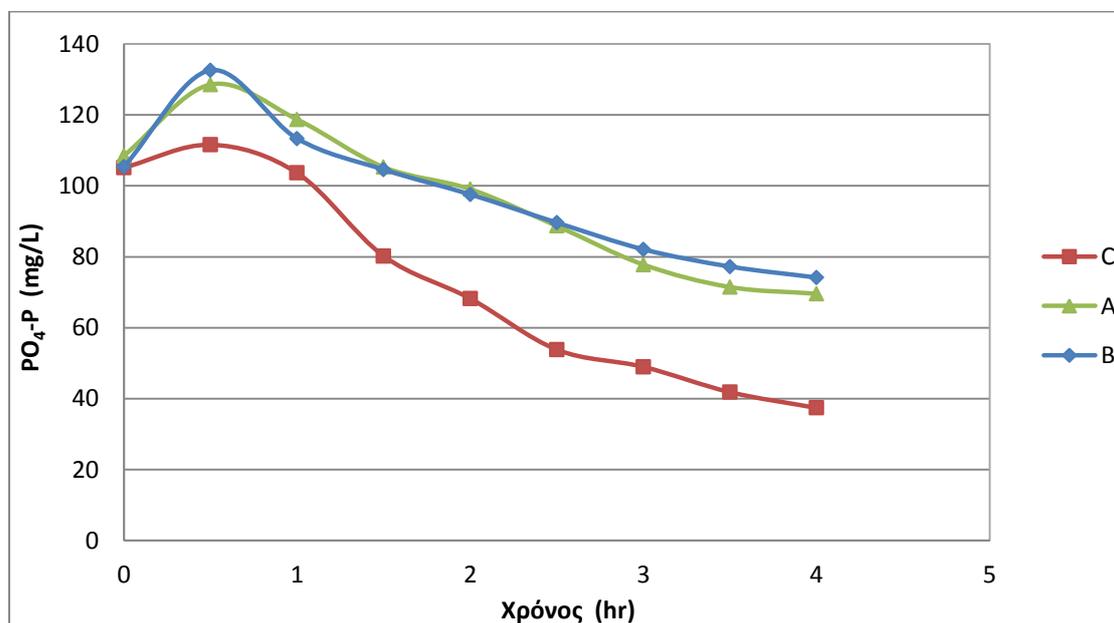
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \text{ (} mg/L \text{)} \cdot 10^{pH}}{14 \frac{e^{6344/(273+T)} + 10^{pH}}}} = \frac{17}{14} \frac{189 \cdot 10^{7,5}}{e^{6344/(273+23,5)} + 10^{7,5}}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 3,65$$

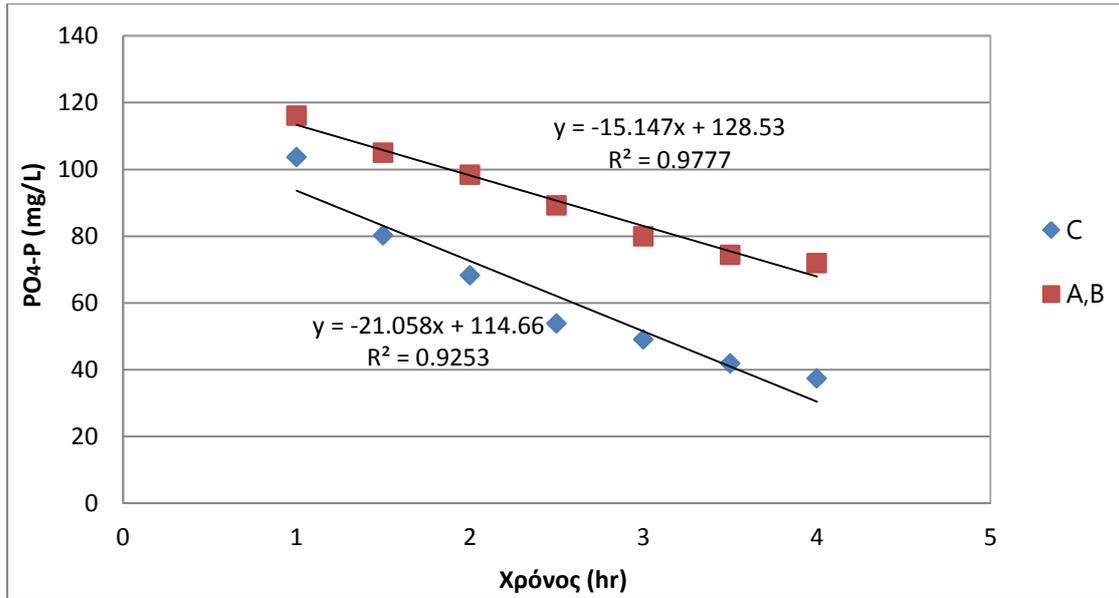
Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε από τα παραπάνω αποτελέσματα για $NH_4-N=190 \text{ mg/L}$ σε $pH=7,5$ είναι 5%.

9.2.2 Συγκέντρωση $NH_4-N=350 \text{ mg/L}$

Στο Διάγραμμα 14 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 14. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για $pH=7,5$ και $NH_4-N=350 \text{ mg/L}$.



Διάγραμμα 15. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH₄-N=350 mg/L.

Από το Διάγραμμα 15 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{21,058 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,92 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 7,21 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{15,147 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,92 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 5,19 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{7,21 - 5,19}{7,21} \cdot 100 = 28$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

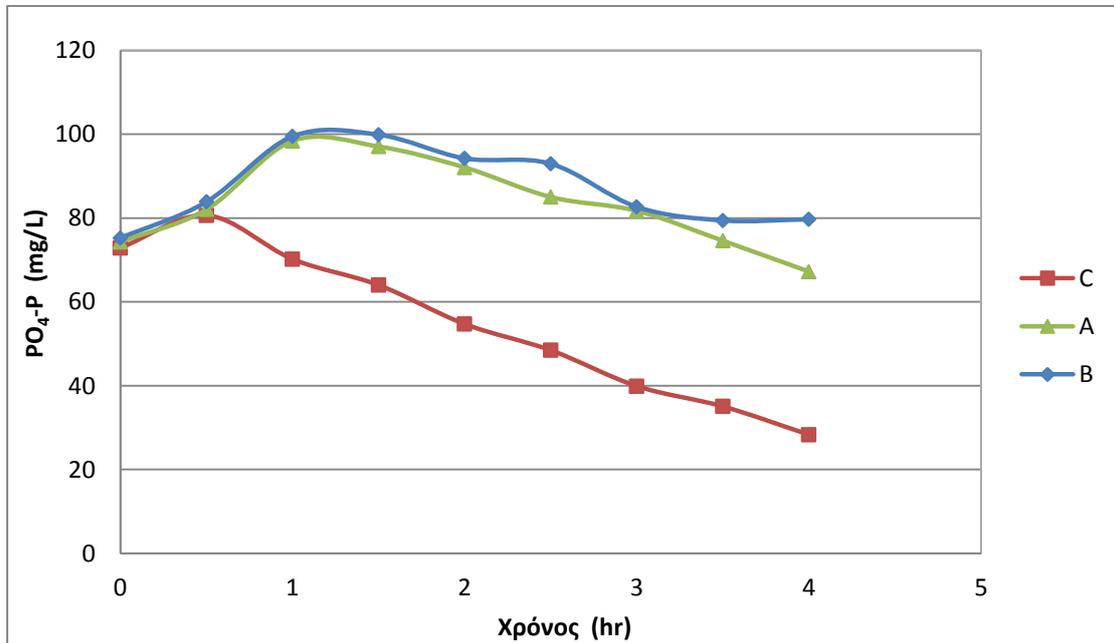
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \text{ (} \frac{mg}{L} \text{)} \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)}} + 10^{pH}} = \frac{17}{14} \frac{348 \cdot 10^{7,5}}{e^{\frac{6344}{(273+22,8)}} + 10^{7,5}}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 6,38$$

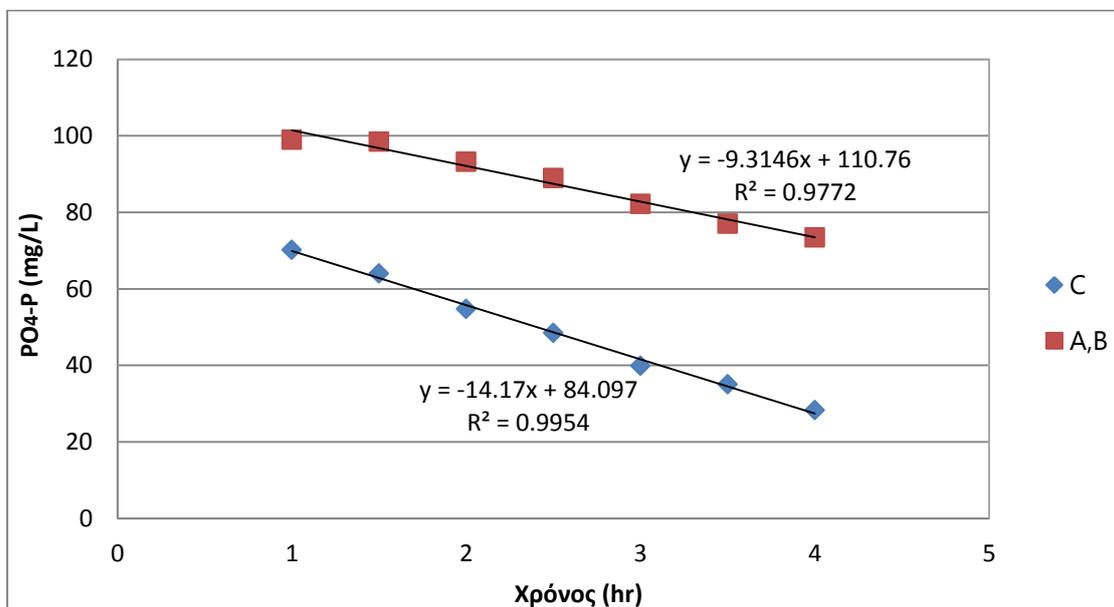
Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε από τα παραπάνω αποτελέσματα για NH₄-N= 350 mg/L σε pH = 7,5 είναι 28%.

9.2.3 Συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}=690 \text{ mg/L}$

Στο Διάγραμμα 16 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 16. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=7,5$ και $\text{NH}_4\text{-N}=690 \text{ mg/L}$.



Διάγραμμα 17. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=7,5$ και $\text{NH}_4\text{-N}=690 \text{ mg/L}$.

Από το Διάγραμμα 17 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\kappaλίση C}{MLVSS} = \frac{14,17 (mgPO_4 - P / L \cdot hr)}{2,94 (grVSS / L)} = 4,82 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\kappaλίση A,B}{MLVSS} = \frac{9,3146 (mgPO_4 - P / L \cdot hr)}{2,94 (grVSS / L)} = 3,17 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{4,82 - 3,17}{4,82} \cdot 100 = 34$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται:

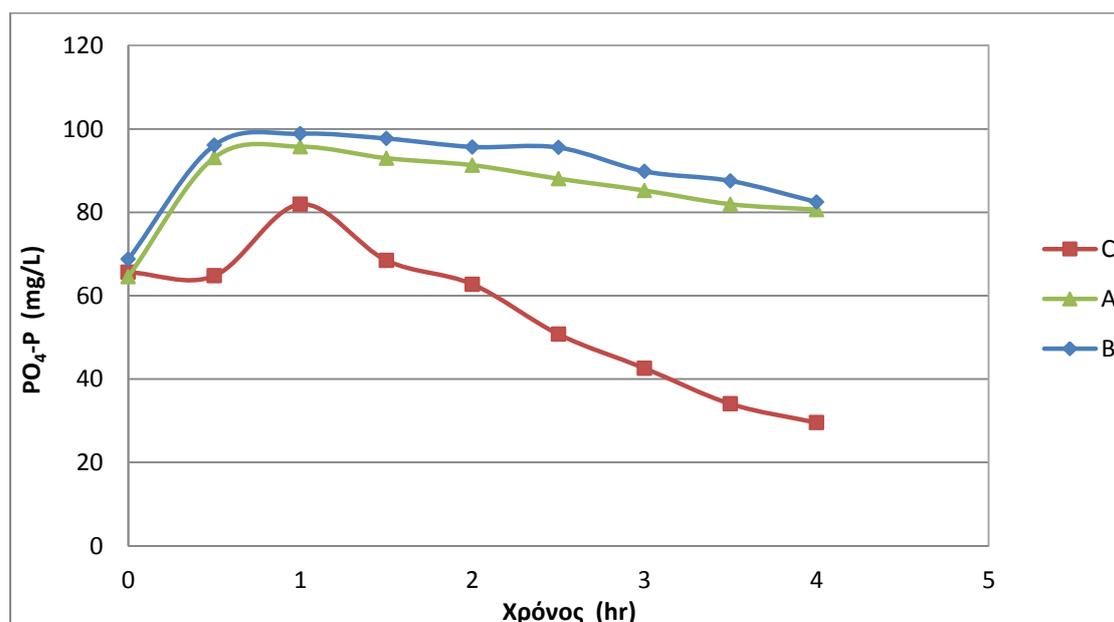
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N (mg/L) \cdot 10^{pH}}{e^{6344/(273+T)} + 10^{pH}} = \frac{17}{14} \frac{691 \cdot 10^{7,5}}{e^{6344/(273+24,1)} + 10^{7,5}}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 13,90$$

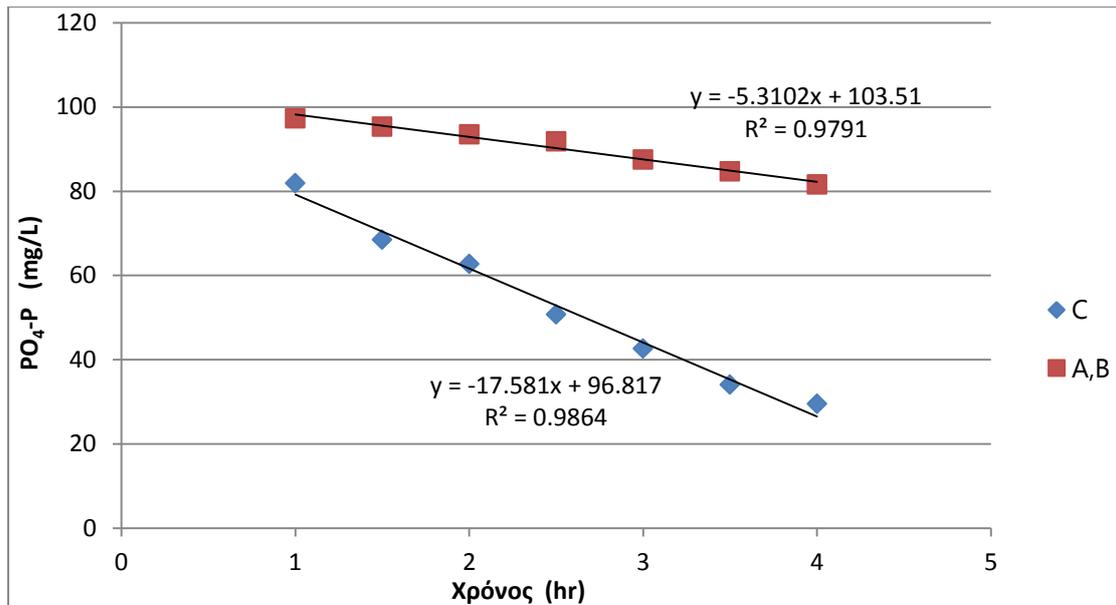
Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε από τα παραπάνω αποτελέσματα για $NH_4-N=690 \text{ mg/L}$ σε $pH=7,5$ είναι 34%.

9.2.4 Συγκέντρωση $NH_4-N=980 \text{ mg/L}$

Στο Διάγραμμα 18 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 18. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για $pH=7,5$ και $NH_4-N=980 \text{ mg/L}$.



Διάγραμμα 19. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7,5 και NH₄-N=980 mg/L.

Από το Διάγραμμα 19 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{17,581 \text{ (} mgPO_4 - P / L \cdot hr \text{)}}{3 \text{ (} grVSS / L \text{)}} = 5,86 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{5,3102 \text{ (} mgPO_4 - P / L \cdot hr \text{)}}{3 \text{ (} grVSS / L \text{)}} = 1,77 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{5,86 - 1,77}{5,86} \cdot 100 = 70$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \text{ (} mg/L \text{)} \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)}} + 10^{pH}} = \frac{17}{14} \frac{984 \cdot 10^{7,5}}{e^{\frac{6344}{(273+24,1)}} + 10^{7,5}}$$

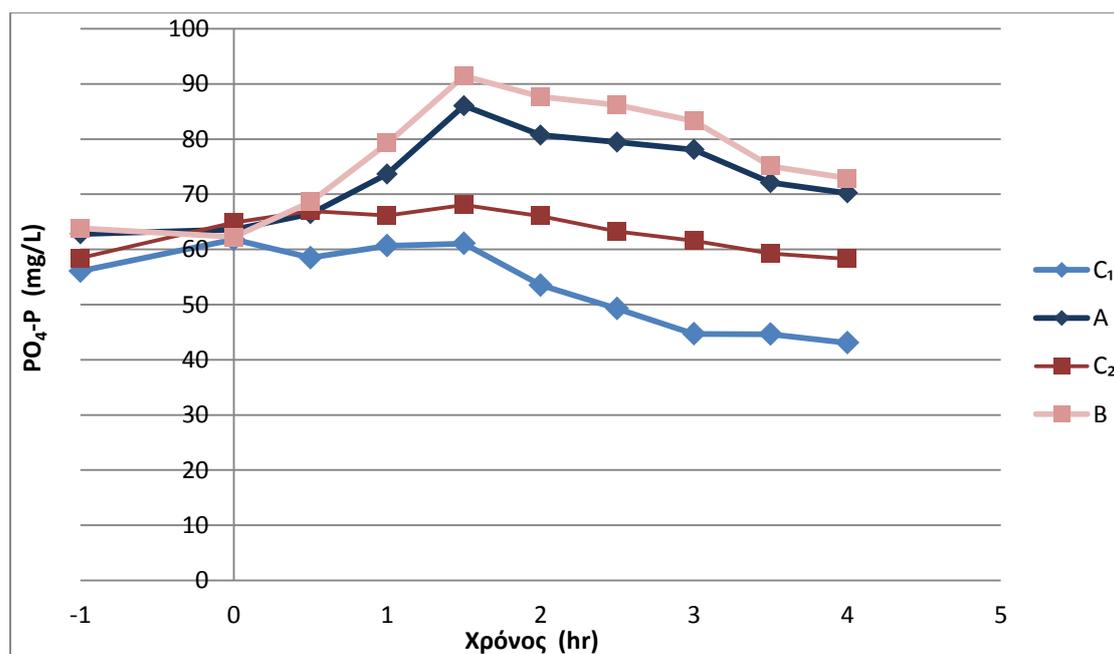
$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 19,79$$

Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε από τα παραπάνω αποτελέσματα για NH₄-N= 980 mg/L σε pH=7,5 είναι 5%.

9.2.5 Συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}=870 \text{ mg/L}$

Στο συγκεκριμένο πείραμα πέρα από την επίδραση του αμμωνιακού αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου διερευνήθηκε και η επίδραση της συγκέντρωσης της ευκολοδιασπάσιμης οργανικής τροφής στο ανάμικτο υγρό. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος εξετάστηκαν 2 συγκεντρώσεις οργανικής τροφής και χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 4 περιέκτες. Σε κάθε περιέκτη προστέθηκαν 500 mL ανάμικτου υγρού, και όχι 560 mL όπως στα άλλα batch, για λόγους χωρητικότητας του περιέκτη. Στους περιέκτες C_1 και A προστέθηκαν 5 mL ($\text{COD}=200 \text{ mg}$) από το διάλυμα οξικού οξέος που χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία του συστήματος και στους περιέκτες C_2 και B 1mL ($\text{COD}=40 \text{ mg}$). Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, οι συγκεντρώσεις της οργανικής τροφής που εφαρμόστηκαν είναι 400 mg/L στους περιέκτες C_1 και A και 80 mg/L στους περιέκτες C_2 και B.

Στα Διάγραμμα 20 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου για την εφαρμοζόμενη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και για κάθε συγκέντρωση οργανικής τροφής.



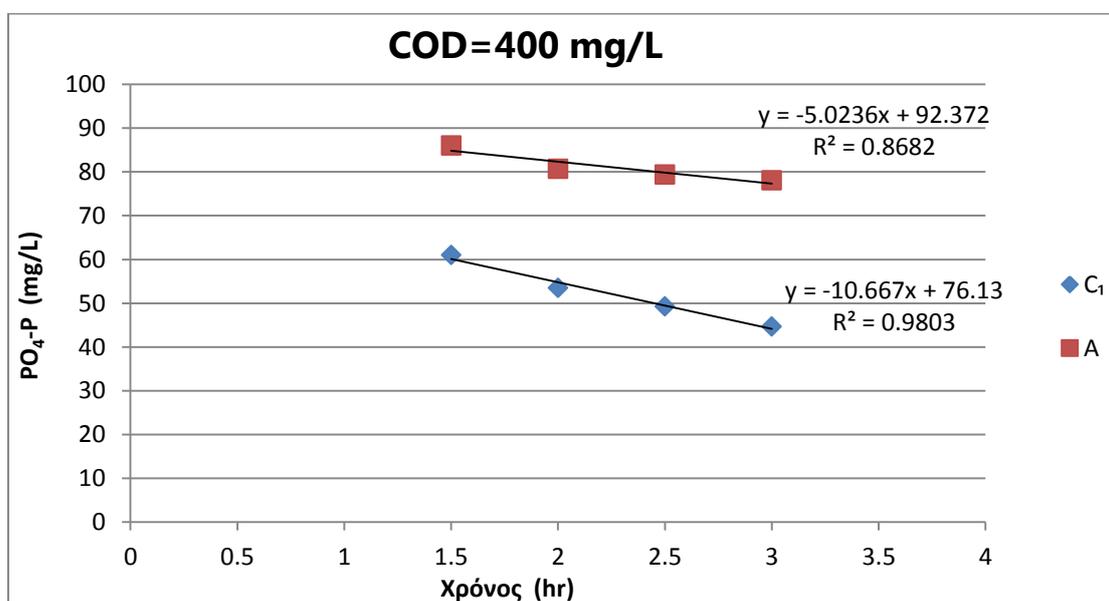
Διάγραμμα 20. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=7,5$ και $\text{NH}_4\text{-N}=870 \text{ mg/L}$ για συγκέντρωση COD ίση με 400mg/L (C_1 & A) και 80 mg/L (C_2 & B).

Στο Διάγραμμα 20, η χρονική στιγμή -1 αφορά τη συγκέντρωση στο ανάμικτο υγρό τη στιγμή που συλλέχθηκε από τον αντιδραστήρα πριν αφεθεί για 1 περίπου ώρα υπό αναερόβιες συνθήκες. Για το λόγο αυτό η συγκέντρωση του φωσφόρου εκείνη τη στιγμή είναι παρόμοια σε όλους τους περιέκτες. Επίσης, κατά τις πρώτες ώρες αερισμού εμφανίζεται η φάση υστέρησης στην απομάκρυνση φωσφόρου όπως και σε όλα τα άλλα batch πειράματα που

πραγματοποιήθηκαν. Παρατηρείται ακόμη ότι απουσία αμμωνιακού αζώτου, η απομάκρυνση φωσφόρου είναι πιο αποτελεσματική για μεγαλύτερη συγκέντρωση ευκολοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου. Ωστόσο, δε φαίνεται να υπάρχει ιδιαίτερη διαφορά ως προς την απομάκρυνση φωσφόρου παρουσία αμμωνιακού αζώτου μεταξύ των δύο συγκεντρώσεων COD.

Στα παρακάτω διαγράμματα υπολογίζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης φωσφόρου και ο βαθμός αναχαίτισης λόγω αμμωνιακού αζώτου για τις 2 συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου που εξετάστηκαν.

Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για συγκέντρωση οξικού οξέος ίση με 400 mg/L.



Διάγραμμα 21. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7.5, NH₄-N=870 mg/L και COD=400 mg/L.

Από το Διάγραμμα 21 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{10,667 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,5 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 4,27 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{5,0236 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,5 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 2,01 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{4,27 - 2,01}{4,27} \cdot 100 = 53$$

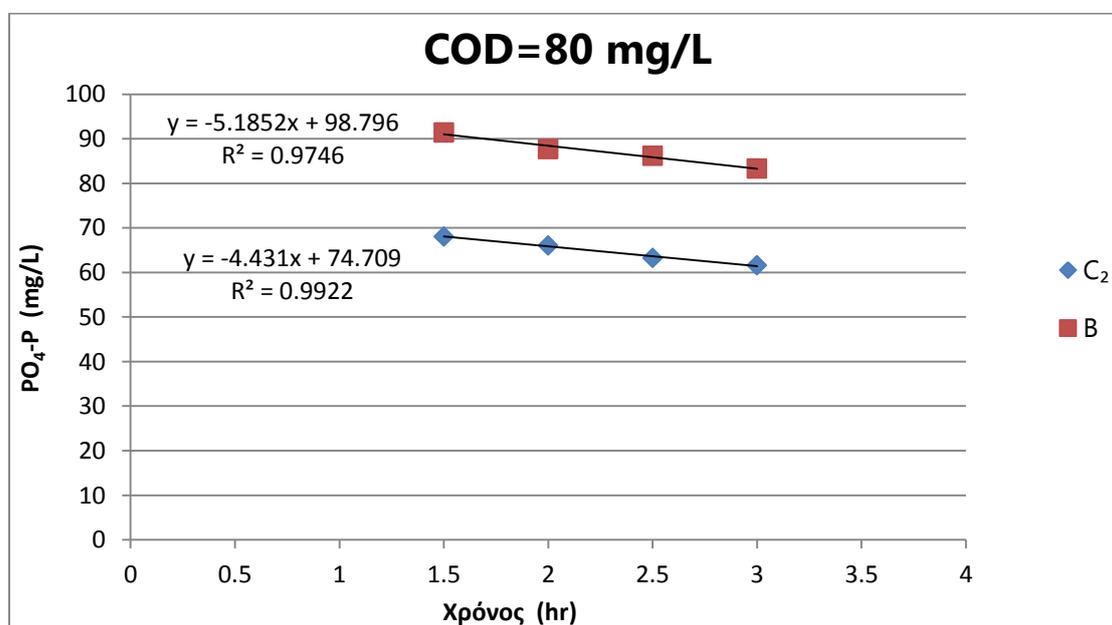
Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N (mg/L) \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)}} + 10^{pH}} = \frac{17}{14} \frac{884 \cdot 10^{7,5}}{e^{\frac{6344}{(273+25,1)}} + 10^{7,5}}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 19,1$$

Η αναχαιπίση που υπολογίστηκε από τα παραπάνω αποτελέσματα για COD=400 mg/L και NH₄-N= 870 mg/L σε pH = 7,5 είναι 53%.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για συγκέντρωση οξικού οξέος ίση με 80 mg/L.



Διάγραμμα 22. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=7.5, NH₄-N=870 mg/L και COD=80 mg/L.

Από το Διάγραμμα 22 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{4,431 (mgPO_4 - P / L \cdot hr)}{2,5 (grVSS / L)} = 1,8 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{5,1852 (mgPO_4 - P / L \cdot hr)}{2,5 (grVSS / L)} = 2,1 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Οι ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου μεταξύ του δείγματος control και των δειγμάτων Α και Β δεν παρουσιάζουν διαφορά. Άρα μπορεί να θεωρηθεί μηδενικός βαθμός αναχαίτισης για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου.

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N (mg/L) \cdot 10^{pH}}{14 \frac{e^{6344/(273+T)} + 10^{pH}}}} = \frac{17}{14} \frac{854 \cdot 10^{7,5}}{e^{6344/(273+24,2)} + 10^{7,5}}$$

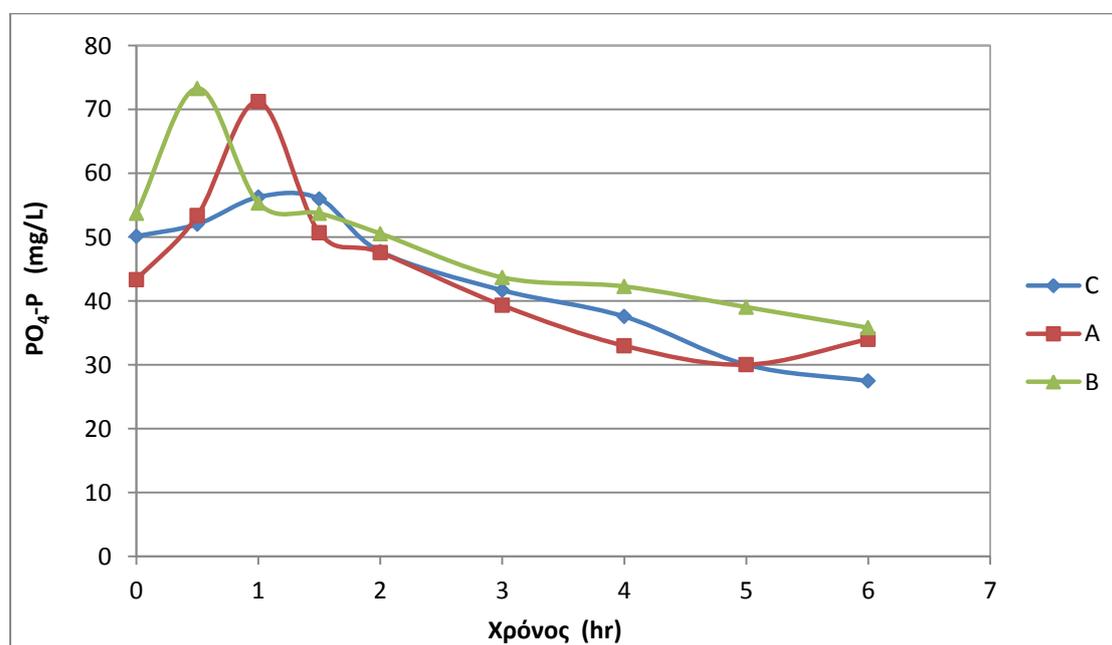
$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 17,29$$

Τελικά, ο βαθμός αναχαίτισης των PAOs για COD=80 mg/L και NH₄-N= 870 mg/L σε pH = 7,5 θεωρείται μηδενικός.

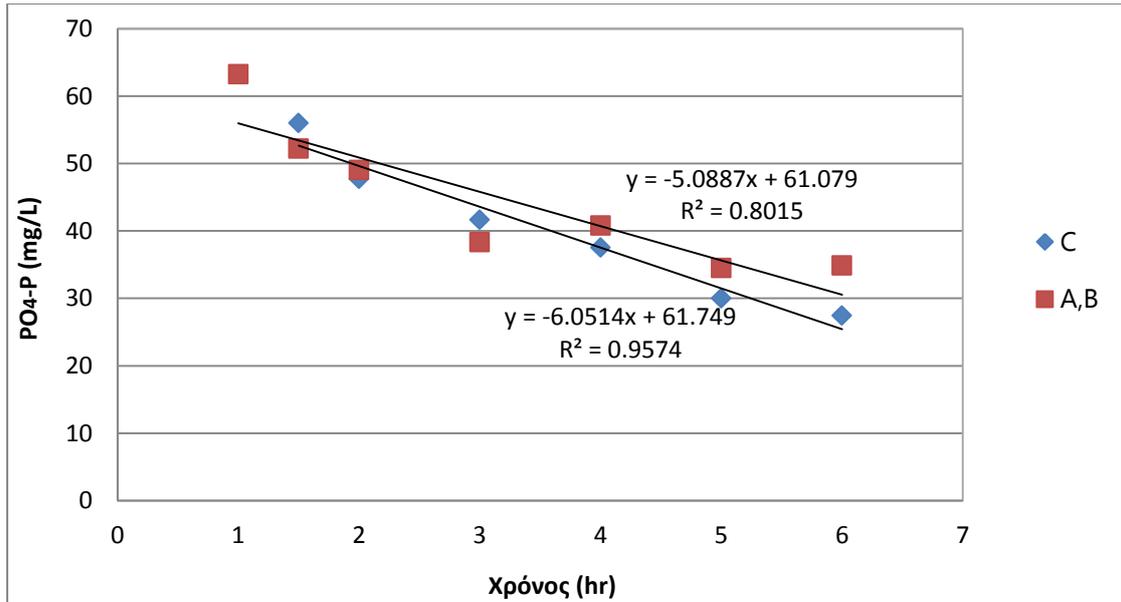
9.3 Αναχαίτιση πολυφωσφορικών βακτηριδίων για pH=8±0,1

9.3.1 Συγκέντρωση NH₄-N=75 mg/L

Στο Διάγραμμα 23 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 23. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH₄-N=75 mg/L.



Διάγραμμα 24. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH₄-N=75 mg/L.

Από το Διάγραμμα 24 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{6,0514 \left(\frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \right)}{2,14 \left(\frac{grVSS}{L} \right)} = 2,83 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{5,0887 \left(\frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \right)}{2,14 \left(\frac{grVSS}{L} \right)} = 2,38 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{2,83 - 2,38}{2,83} \cdot 100 = 16$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

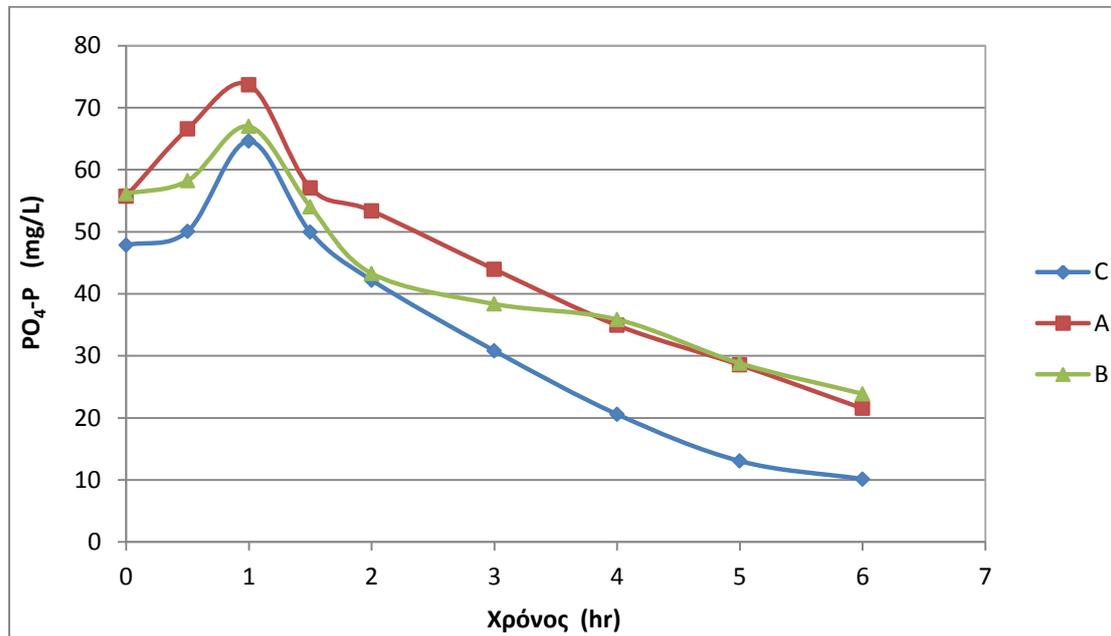
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)}} + 10^{pH}} = \frac{17}{14} \frac{75 \cdot 10^8}{e^{\frac{6344}{(273+23,3)}} + 10^8}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 4,34$$

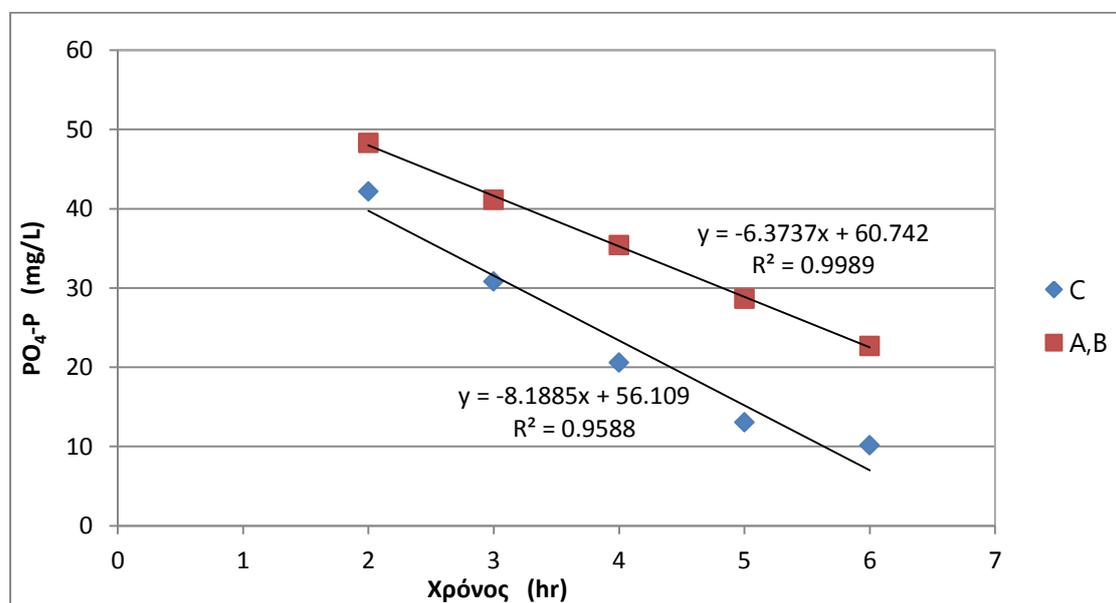
Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε από τα παραπάνω αποτελέσματα για NH₄-N=75 mg/L σε pH=8 είναι 16%.

9.3.2 Συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}=170 \text{ mg/L}$

Στο Διάγραμμα 25 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 25. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=8$ και $\text{NH}_4\text{-N}=170 \text{ mg/L}$.



Διάγραμμα 26. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=8$ και $\text{NH}_4\text{-N}=170 \text{ mg/L}$.

Από το Διάγραμμα 26 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\kappa\lambda\iota\sigma\eta\ C}{MLVSS} = \frac{8,1885\ (mgPO_4 - P/L \cdot hr)}{2,06\ (grVSS/L)} = 3,98\ \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

$$PUR_{A,B} = \frac{\kappa\lambda\iota\sigma\eta\ A,B}{MLVSS} = \frac{6,3737\ (mgPO_4 - P/L \cdot hr)}{2,06\ (grVSS/L)} = 3,09\ \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{3,98 - 3,09}{3,98} \cdot 100 = 22$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται:

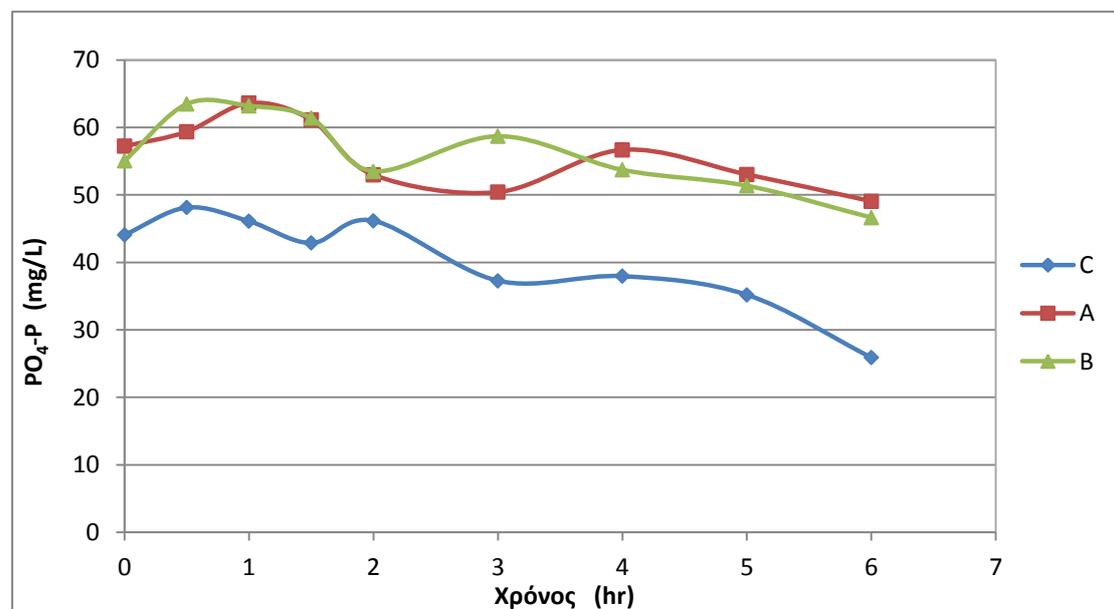
$$FA\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{17 \sum NH_4 - N\ (mg/L) \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)} + 10^{pH}}} = \frac{17}{14} \frac{167 \cdot 10^8}{e^{\frac{6344}{(273+21,8)} + 10^8}}$$

$$\rightarrow FA\left(\frac{mg}{L}\right) = 8,74$$

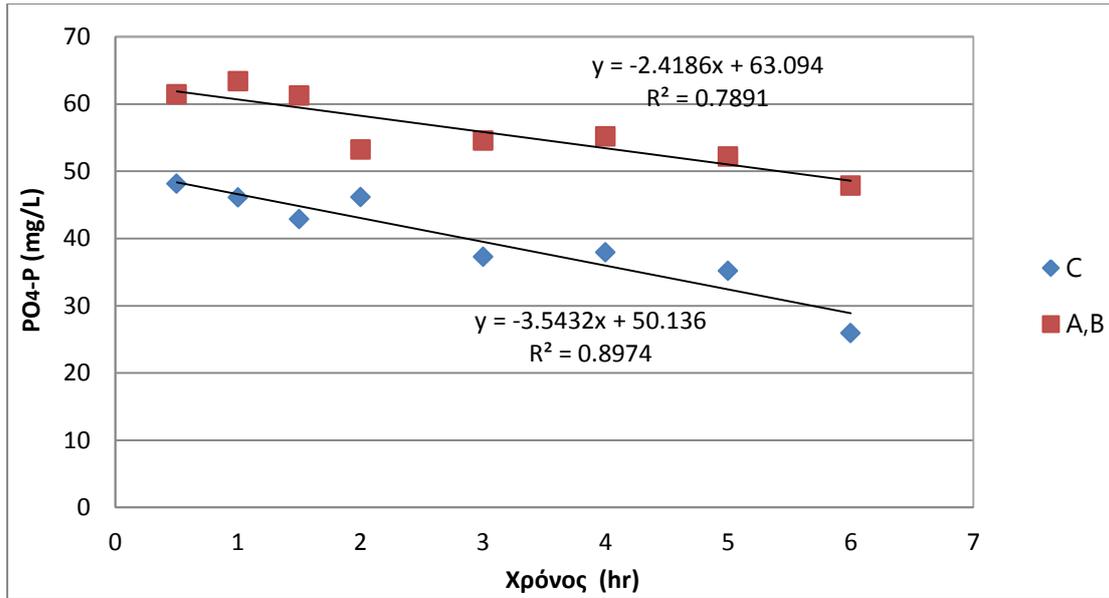
Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε από τα παραπάνω αποτελέσματα για $NH_4-N=170\ mg/L$ σε $pH=8$ είναι 22%.

9.3.3 Συγκέντρωση $NH_4-N=350\ mg/L$

Στο Διάγραμμα 27 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 27. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για $pH=8$ και $NH_4-N=350\ mg/L$.



Διάγραμμα 28. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για pH=8 και NH₄-N=350 mg/L.

Από το Διάγραμμα 28 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\text{κλίση } C}{MLVSS} = \frac{3,5432 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,30 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 1,54 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\text{κλίση } A,B}{MLVSS} = \frac{2,4186 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,06 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 1,05 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{1,54 - 1,05}{1,54} \cdot 100 = 32$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

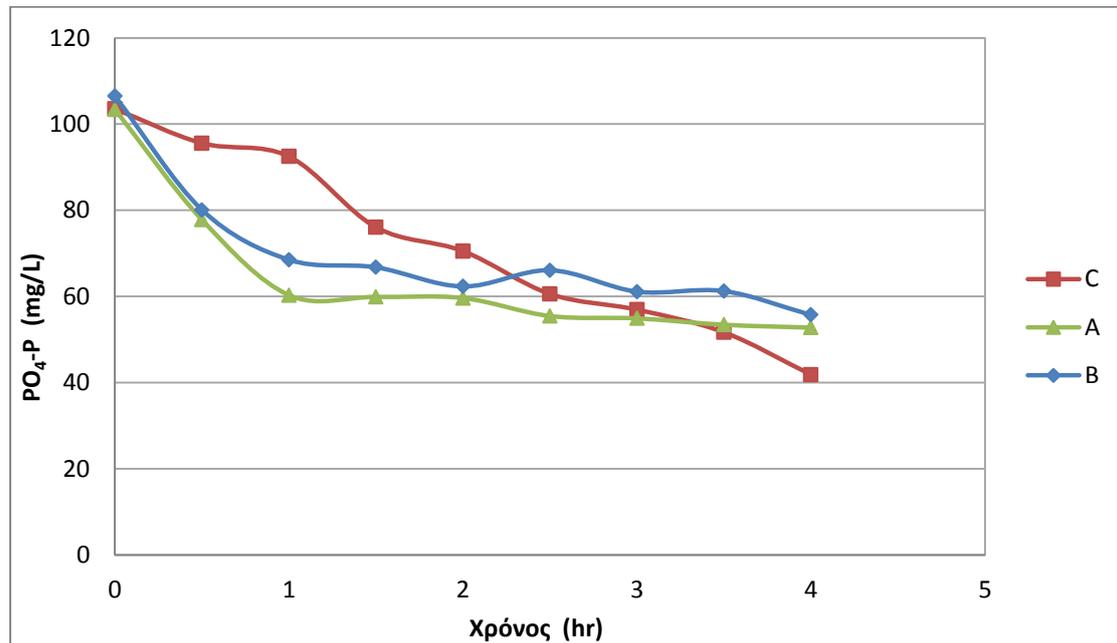
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N \text{ (} \frac{mg}{L} \text{)} \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)}} + 10^{pH}} = \frac{17}{14} \frac{353 \cdot 10^8}{e^{\frac{6344}{(273+20,7)}} + 10^8}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 17,10$$

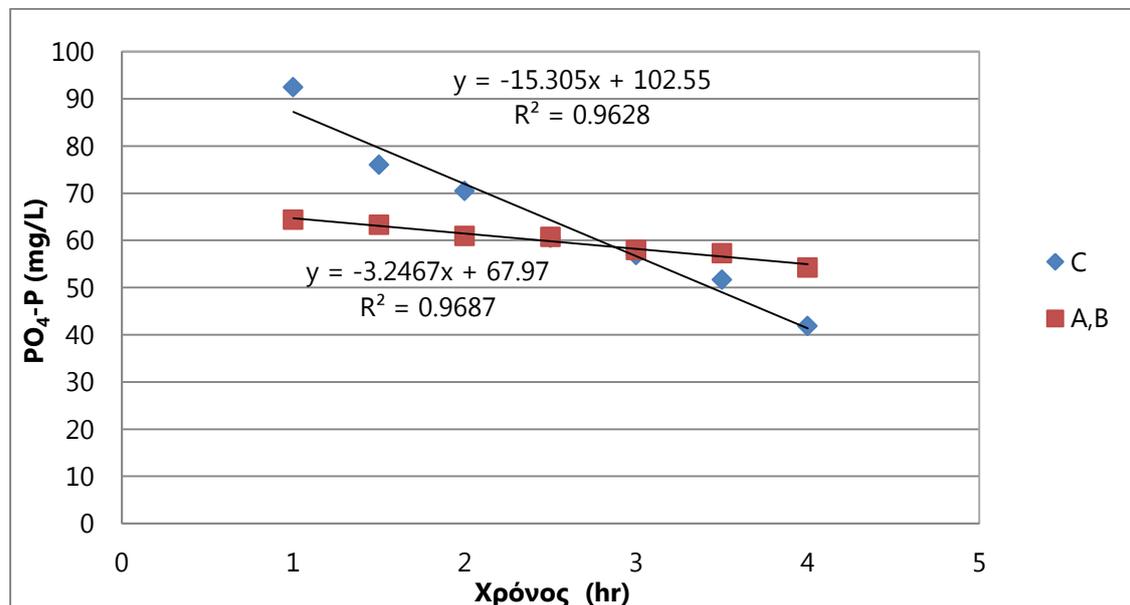
Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε από τα παραπάνω αποτελέσματα για NH₄-N= 350 mg/L σε pH=8 είναι 32%.

9.3.4 Συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}=620 \text{ mg/L}$

Στο Διάγραμμα 29 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 29. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=8$ και $\text{NH}_4\text{-N}=620 \text{ mg/L}$.



Διάγραμμα 30. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου (γραμμές τάσης) σε αερόβιες συνθήκες για $\text{pH}=8$ και $\text{NH}_4\text{-N}=620 \text{ mg/L}$.

Από το Διάγραμμα 30 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C = \frac{\kappa\lambda\iota\sigma\eta C}{MLVSS} = \frac{15,305 (mgPO_4 - P / L \cdot hr)}{2,84 (grVSS / L)} = 5,39 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

και

$$PUR_{A,B} = \frac{\kappa\lambda\iota\sigma\eta A,B}{MLVSS} = \frac{3,2467 (mgPO_4 - P / L \cdot hr)}{2,84 (grVSS / L)} = 1,14 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

Άρα:

$$\% \text{ αναχαίτισης} = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \frac{5,39 - 1,14}{5,39} \cdot 100 = 79$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) υπό αυτές τις συνθήκες ισούται με:

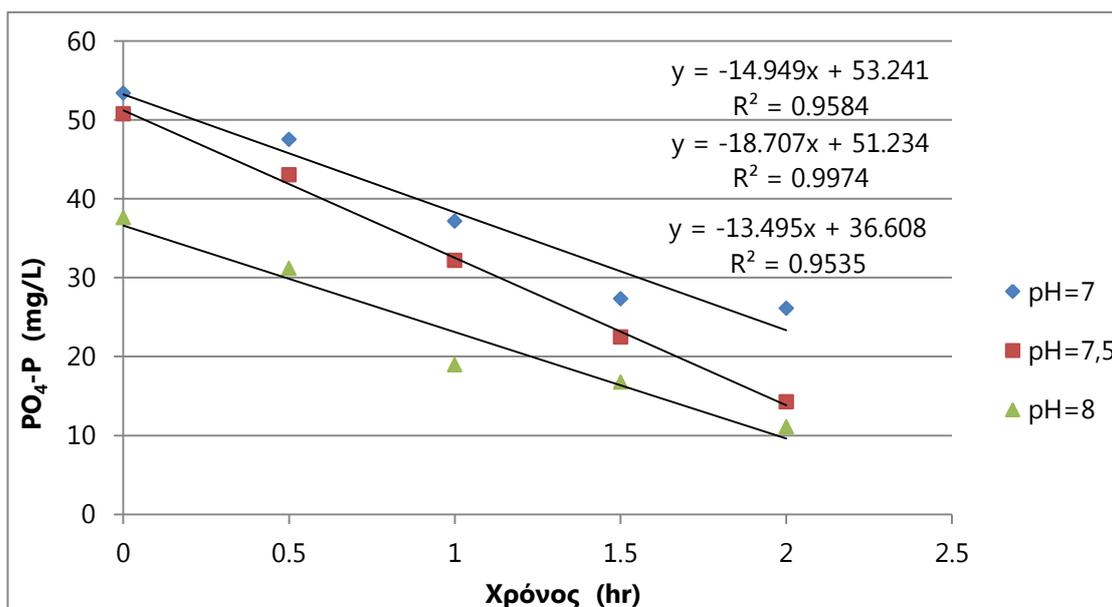
$$FA \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17 \sum NH_4 - N (mg/L) \cdot 10^{pH}}{e^{6344/(273+T)} + 10^{pH}} = \frac{17}{14} \frac{620 \cdot 10^8}{e^{6344/(273+22,8)} + 10^8}$$

$$\rightarrow FA \left(\frac{mg}{L} \right) = 34,81$$

Η αναχαίτιση που υπολογίστηκε από τα παραπάνω αποτελέσματα για $NH_4-N=620 \text{ mg/L}$ σε $pH=8$ είναι 79%.

9.4 Διερεύνηση ρυθμού απομάκρυνσης φωσφόρου για διάφορες τιμές pH

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ενός batch πειράματος που πραγματοποιήθηκε για διαφορετικές τιμές pH. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκε ανάμικτο υγρό από τον SBR αντιδραστήρα με το οποίο πληρώθηκαν 3 περιέκτες (control) και έπειτα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα διαλύματος οξικού οξέος και διαλύματος φωσφόρου. Οι ποσότητες τροφής που προστέθηκαν και η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι ίδια με των παραπάνω batch πειραμάτων. Σκοπός είναι να προσδιοριστεί ο αερόβιος ρυθμός της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου για 3 διαφορετικά pH χωρίς την προσθήκη κάποιου τοξικού παράγοντα (αμμωνιακού αζώτου). Επίσης, πριν την έναρξη του πειράματος έχει προηγηθεί 1 ώρα αναερόβιων συνθηκών με ταυτόχρονη ρύθμιση του pH, συνεπώς έχουν ολοκληρωθεί οι διεργασίες ιζηματοποίησης και διαλυτοποίησης του φωσφόρου.



Διάγραμμα 31. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες για διάφορα pH απουσία αμμωνιακού αζώτου.

Από το Διάγραμμα 31 υπολογίζονται οι παρακάτω ρυθμοί:

$$PUR_C^7 = \frac{\text{κλίση}}{MLVSS} = \frac{14,949 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,5 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 5,98 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

$$PUR_C^{7.5} = \frac{\text{κλίση}}{MLVSS} = \frac{18,707 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,5 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 7,48 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

$$PUR_C^8 = \frac{\text{κλίση}}{MLVSS} = \frac{13,495 \text{ (} \frac{mgPO_4 - P}{L \cdot hr} \text{)}}{2,5 \text{ (} \frac{grVSS}{L} \text{)}} = 5,40 \frac{mgPO_4 - P}{grVSS \cdot hr}$$

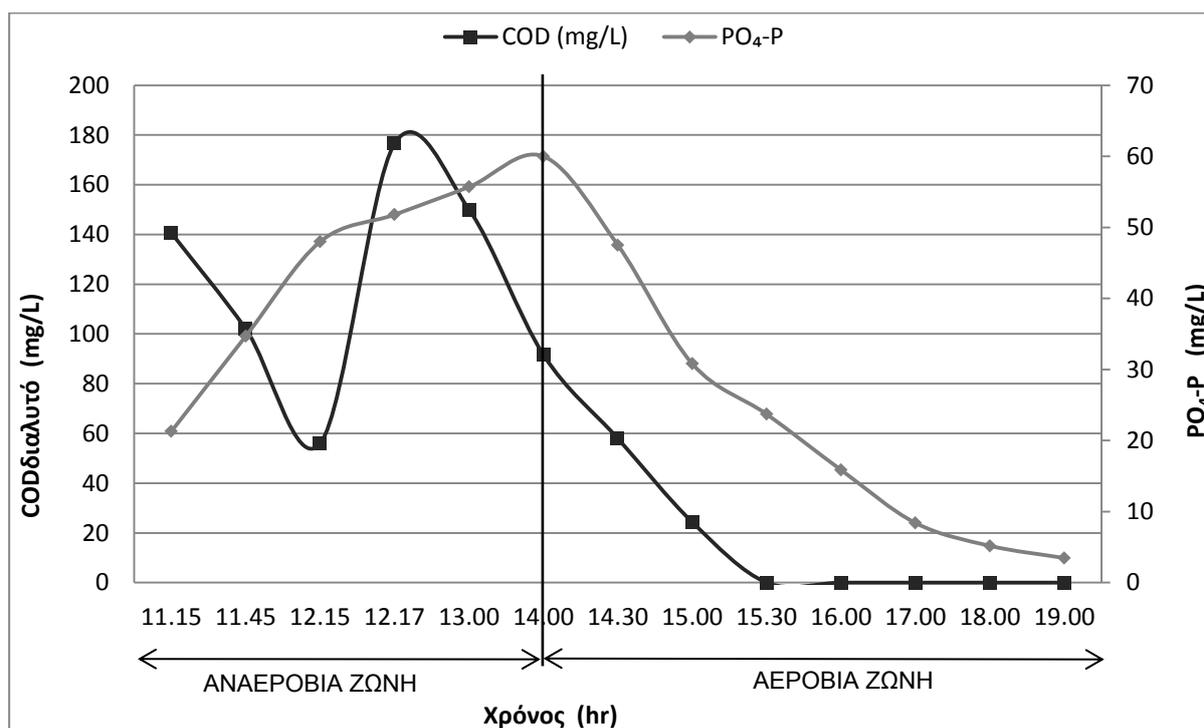
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η βέλτιστη τιμή pH για τη μέγιστη απομάκρυνση φωσφόρου είναι το 7.5, καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη ταχύτητα. Για τιμές pH ίσες με 7 και 8, ο ρυθμός απομάκρυνσης φωσφόρου παρουσιάζει παρόμοια εξέλιξη. Η διαφοροποίηση αυτή δεν είναι δυνατό να εξηγηθεί από τα συγκεκριμένα πειράματα. Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι η διαφορετική μεταβολική δραστηριότητα των πολυφωσφορικών βακτηριδίων ανάλογα με το pH.

9.5 Παρακολούθηση λειτουργίας αντιδραστήρα SBR

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα, κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα γινόταν παρακολούθηση της λειτουργίας του με σκοπό τον έλεγχο της μεταβολικής δραστηριότητας των πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Για το σκοπό αυτό γινόταν συλλογή δείγματος ανάμικτου υγρού από τον αντιδραστήρα ανά διάφορα χρονικά διαστήματα, ανάλογα με την εκτιμώμενη διακύμανση των συγκεντρώσεων διαφόρων παραμέτρων που μετρήθηκαν.

Έπειτα, στα δείγματα που συλλεγόντουσαν γινόταν προσδιορισμός της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου (COD), του φωσφόρου (ως ολικό και ως ορθοφωσφορικά) και του αζώτου (ως αμμωνιακό και ως νιτρικά). Ταυτόχρονα γινόταν και καταγραφή διαφόρων παραμέτρων του συστήματος, όπως θερμοκρασία, pH και διαλυμένο οξυγόνο.

Στο Διάγραμμα 32 παρουσιάζεται ενδεικτικά η διακύμανση του διαλυτού COD και των ορθοφωσφορικών ριζών κατά την εναλλαγή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου λειτουργίας του SBR αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 32. Διακύμανση διαλυτού COD και ορθοφωσφορικών ριζών κατά την εναλλαγή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών στον 1^ο κύκλο λειτουργίας.

Κατά την αναερόβια φάση πραγματοποιείται τροφοδοσία του συστήματος 2 φορές, η πρώτη κατά την έναρξη της αναερόβιας φάσης και η δεύτερη περίπου μία ώρα μετά. Για το λόγο ενώ η συγκέντρωση του διαλυτού COD μειώνεται παρατηρείται μια στιγμιαία αύξηση της συγκέντρωσης του, η οποία στη συνέχεια εξακολουθεί να μειώνεται.

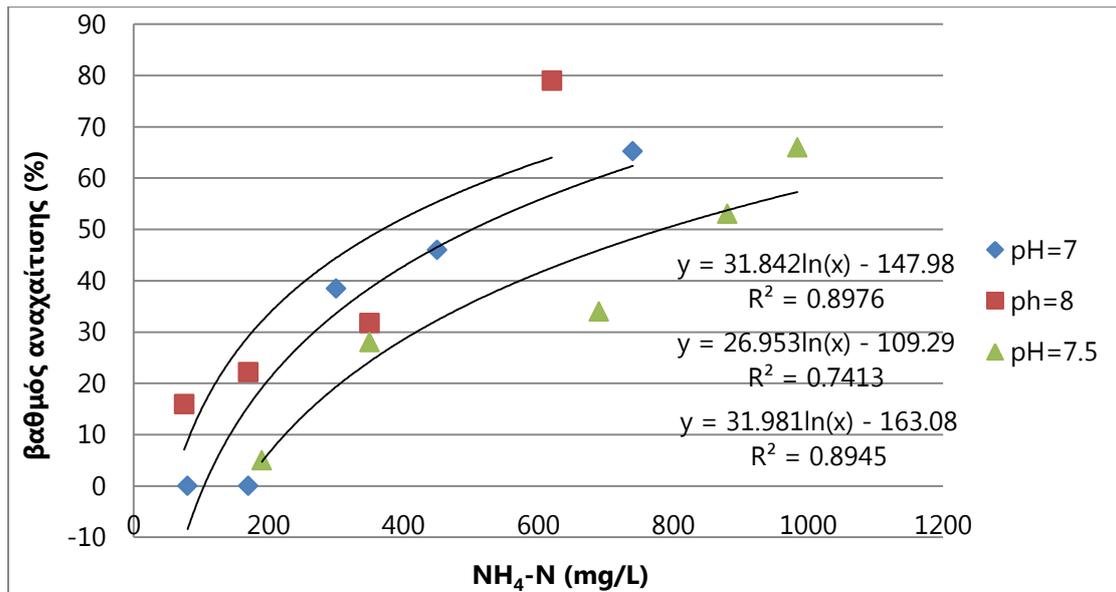
10 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου, και αντίστοιχα της ελεύθερης αμμωνίας, οι ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου και οι βαθμοί αναχαίτισης της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου που προκύπτουν για τις 3 τιμές pH που εξετάστηκαν.

Πίνακας 7. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των batch πειραμάτων

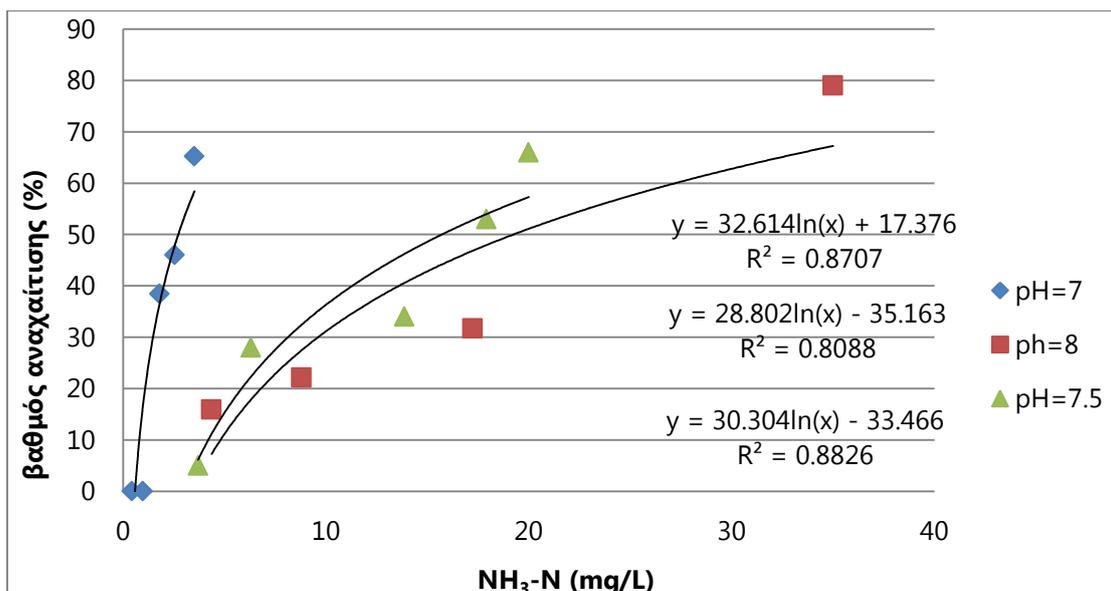
pH	NH ₄ -N (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	PUR control (mg P/gr VSS/hr)	PUR παρουσία τοξικής ουσίας (mg P/gr VSS/hr)	Βαθμός Αναχαίτισης (%)
7	80	0.43	5.67	5.54	0
	170	0.98	5.45	5.92	0
	300	1.77	5.85	3.60	38
	450	2.51	6.50	3.51	46
	740	3.46	4.97	1.73	65
8	75	4.34	2.83	2.38	16
	170	8.74	3.98	3.09	22
	350	17.10	1.54	1.05	32
	620	34.81	5.39	1.14	79
7.5	190	3.65	4.90	4.64	5
	350	6.38	7.21	5.19	28
	690	13.90	4.82	3.17	34
	880	19.08	4.27	2.43	43
	980	19.79	5.86	1.77	70

Στο Διάγραμμα 33 παρουσιάζεται γραφικά ο βαθμός αναχαίτισης της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου για τις διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου που εφαρμόστηκαν, ανά pH.



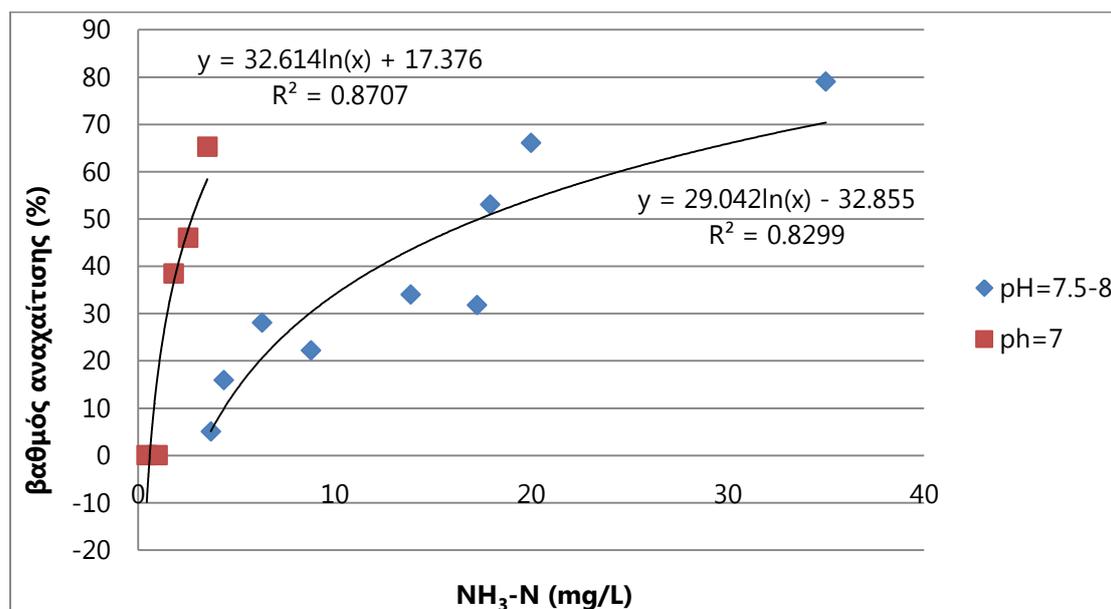
Διάγραμμα 33. Βαθμός αναχαίτισης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου συναρτήσει της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου για pH 7, 7.5 και 8.

Στο Διάγραμμα 33 φαίνεται ότι υπάρχει σχετικά καλή συσχέτιση μεταξύ του βαθμού αναχαίτισης και της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου, η οποία περιγράφεται με τη λογαριθμική καμπύλη. Γενικά, παρατηρείται ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου αυξάνεται λογαριθμικά και ο βαθμός αναχαίτισης, και στις 3 τιμές pH που εξετάστηκαν. Επίσης, παρατηρείται ότι για την ίδια συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου, ο μεγαλύτερος βαθμός αναχαίτισης παρουσιάζεται στο pH ίσο με 8 για συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου ίση με 620 mg/L. Στη συνέχεια κατασκευάζεται το Διάγραμμα 34 ανάγοντας τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας, χρησιμοποιώντας τη Σχέση 6.



Διάγραμμα 34. Βαθμός αναχαίτισης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου συναρτήσει της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας για pH 7, 7.5 και 8.

Με την αναγωγή του αμμωνιακού αζώτου σε ελεύθερη αμμωνία διακρίνεται καλύτερα στο Διάγραμμα 34, η συσχέτιση της αναχαίτισης της απομάκρυνσης φωσφόρου με τη συγκέντρωση του αζώτου και η μεταβολή αυτή είναι σχεδόν λογαριθμική. Τα αποτελέσματα για τις τιμές pH ίσες 7.5 και 8 παρουσιάζουν μια σύγκλιση μεταξύ τους ενώ στο pH του 7 διακρίνεται μια διαφορετική εικόνα. Για το λόγο αυτό κατασκευάζεται το Διάγραμμα 35 όπου διακρίνονται καλύτερα οι παραπάνω παρατηρήσεις.



Διάγραμμα 35. Βαθμός αναχαίτισης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου συναρτήσει της συγκέντρωσης της NH₃-N για pH ίσο με 7 και 7.5- 8.

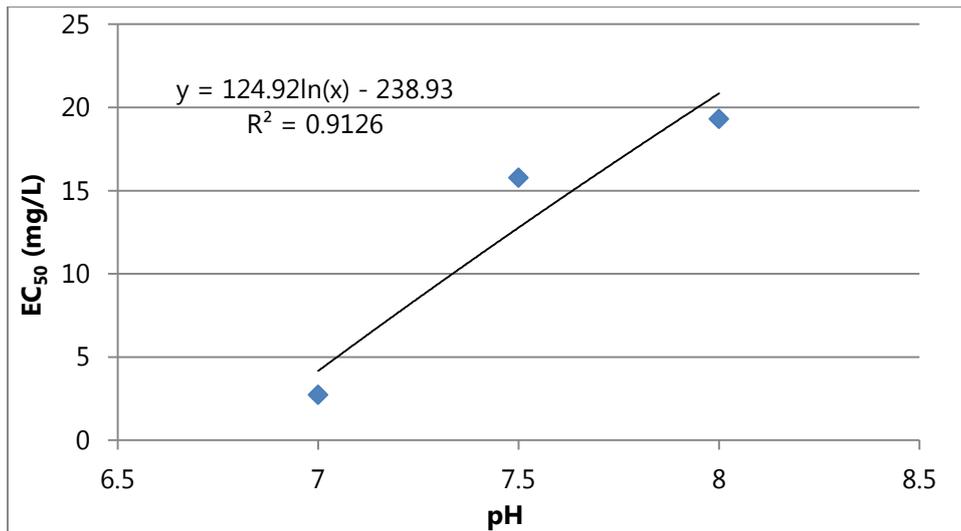
Στο Διάγραμμα 35 παρουσιάζεται ο βαθμός αναχαίτισης της απομάκρυνσης φωσφόρου για διάφορες τιμές συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας στα pH των 7 και 7.5-8. Οι παραπάνω καμπύλες αναμενόταν να συμπίπτουν δεδομένου ότι ο τύπος για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας περιλαμβάνει την παράμετρο του pH. Ωστόσο, παρατηρείται μια διαφοροποίηση στην καμπύλη για το pH του 7, καθώς το προφίλ της αναχαίτισης παρουσιάζει διαφορετική εικόνα. Συγκεκριμένα, από το Διάγραμμα 35 προκύπτει ότι στο pH του 7 η αναχαίτιση της απομάκρυνσης φωσφόρου είναι ιδιαίτερα έντονη και υψηλή ενώ στα pH των 7.5 και 8 υπάρχει μια πιο ομαλή μεταβολή. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 35, το 50% της αναχαίτισης παρουσιάζεται για συγκέντρωση FA < 4 mg/L για pH=7 ενώ για εύρος pH=7.5-8 για FA > 20 mg/L.

Οι αιτίες για την εικόνα αυτή δεν είναι προφανή από την πειραματική διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε. Παρακάτω γίνεται μια προσπάθεια εξήγησης της διαφοροποίησης αυτής.

Μια εξήγηση για την υψηλή αναχαίτιση που παρουσιάζεται στο pH του 7, θα μπορούσε να είναι η ύπαρξη νιτρώδους αζώτου, ως νιτρώδη (NO_2^-) αλλά κυρίως ως ελεύθερο νιτρώδες οξύ (Free Nitrous Acid, FNA) στο ανάμικτο υγρό. Η αναχαιτιστική δράση του ελεύθερου νιτρώδες οξέος στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου είναι ευρέως τεκμηριωμένη στη βιβλιογραφία. Το ποσοστό των FNA επί των νιτρωδών αυξάνεται αντίστροφα με το pH. Επομένως, η αυξημένη αναχαίτιση που παρατηρείται στο pH του 7 θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα της παρουσίας μιας μικρής συγκέντρωσης νιτρωδών που έχει παραχθεί σε συνδυασμό με την επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας. Όμως από το Διάγραμμα 35 παρατηρείται ότι για pH ίσο με 7 και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας, ο βαθμός αναχαίτισης είναι μηδενικός. Συνεπώς, η υψηλή αναχαίτιση δε μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη νιτρώδους αζώτου στο ανάμικτο υγρό. Εξάλλου όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, κατά τη διάρκεια κάποιων των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε μέτρηση των νιτρωδών και δεν παρουσιάστηκε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0.4 mg/L.

Άλλη εξήγηση του παραπάνω φαινομένου μπορεί να είναι ότι η ανάπτυξη και επικράτηση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων ευνοείται σε pH μεγαλύτερο του 7,25 υπό αναερόβιες συνθήκες και μεγαλύτερο του 7 υπό αερόβιες συνθήκες. Συνεπώς, στα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε pH ίσο με 7, ενδεχομένως οι GAOs αποκτούν πλεονέκτημα έναντι των PAOs (Filipe et al., 2001b; Lopez-Vazquez et al., 2007) με αποτέλεσμα να είναι πιο άμεση η επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας σε αυτά. Αντίθετα, σε μεγαλύτερες τιμές pH, δηλαδή στο 7.5 και το 8, επικρατούν οι PAOs και έτσι παρουσιάζεται μεγαλύτερη αντίσταση στην επίδραση της FA, για αυτό και η αναχαίτιση παρουσιάζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι ο Zheng et al., 2014 αναφέρει ότι η αναστολή αυτή στο pH του 7 μπορεί να οφείλεται στο ότι σε χαμηλό pH παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου, η ανάπτυξη των PAOs αναστέλλεται ενώ η ανάπτυξη των GAOs επηρεάζεται ελάχιστα. Κατά συνέπεια επηρεάζεται η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και παρουσιάζονται χαμηλότεροι ρυθμοί αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου (PUR).

Στο Διάγραμμα 36 παρουσιάζεται η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας που προκαλεί 50% αναχαίτιση (EC_{50}) της απομάκρυνσης φωσφόρου για τις 3 τιμές pH που εξετάστηκαν.



Διάγραμμα 36. Συγκέντρωση FA (mg/L) που προκαλεί 50% αναχαίτιση της απομάκρυνσης φωσφόρου για pH 7, 7.5 και 8

Από το Διάγραμμα 36 παρατηρείται ότι υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ της αναχαίτισης της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου και της συγκέντρωσης αλλά και του pH του ανάμικτου υγρού. Η συσχέτιση αυτή περιγράφεται με τη λογαριθμική καμπύλη. Ωστόσο, το αναμενόμενο θα ήταν να παρουσιάζεται η ίδια εικόνα για και στις 3 τιμές pH, εφόσον η ελεύθερη αμμωνία είναι ο τοξικός παράγοντας για τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια. Δηλαδή, σε οποιοδήποτε συνδυασμό pH, θερμοκρασίας και δόσης αμμωνιακού αζώτου η επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας θεωρητικά είναι η ίδια. Η απόκλιση αυτή μπορεί να οφείλεται στους λόγους που περιγράφηκαν παραπάνω.

V ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης του αμμωνιακού αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων. Για το λόγο αυτό σχεδιάστηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ, ένας αντιδραστήρας διακοπτόμενης λειτουργίας (SBR), ο οποίος λειτούργησε κατά την περίοδο Σεπτέμβριος 2017 - Μάρτιος 2018 για την ανάπτυξη και συντήρηση καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Για λόγους διερεύνησης πραγματοποιήθηκε ένα σύνολο batch πειραμάτων με βιομάζα από τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα, για διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και για τιμές pH ίσες με 7, 7.5 και 8. Μέσω αυτών των πειραμάτων προσδιορίστηκε ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια παρουσία ή μη αμμωνιακού αζώτου. Από κάθε πείραμα προέκυψε ένας βαθμός αναχαίτισης της διαδικασίας απομάκρυνσης φωσφόρου για κάθε συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου που εφαρμόστηκε. Η αναχαίτιση αυτή οφείλεται πέρα από το αμμωνιακό άζωτο και στην ελεύθερη αμμωνία, η οποία θεωρείται περισσότερο αναχαιτιστικός παράγοντας για τους μικροοργανισμούς. Το ποσοστό της ελεύθερης αμμωνίας καθορίζεται από το pH και τη θερμοκρασία. Με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, τα κυριότερα αποτελέσματα συνοψίζονται ως εξής:

- Η λειτουργία του SBR αντιδραστήρα βασίστηκε στην εφαρμογή 2 ημερήσιων κύκλων λειτουργίας και στην καθημερινή τροφοδότηση με συνθετικά λύματα. Η ρύθμιση του αερισμού και ο συνεχής έλεγχος του pH ήταν απαραίτητος για την ομαλή λειτουργία του συστήματος. Ενώ η ανάπτυξη των PAOs στις λειτουργικές συνθήκες του αντιδραστήρα ήταν επιτυχής, η διατήρησή τους αποδείχθηκε προβληματική. Οι περιοδικές αστοχίες εργαστηριακών συστημάτων EBPR αποτελούν πολύ σύνηθες φαινόμενο στην βιβλιογραφία. Ενώ τα αίτια αστοχίας δεν έχουν εξακριβωθεί, φαίνεται να σχετίζονται με την μικροβιακή εκτόπιση των PAOs από τους κύριους ανταγωνιστές τους, τα GAOs. Η μεταβολή αυτή φαίνεται να επισπεύδεται σε συνθήκες αφθονίας COD και DO. Επίσης για υψηλές τιμές pH άνω του 8, η μικρή διαθεσιμότητα διαλυτού φωσφόρου ως συνέπεια φαινομένων χημικής κατακρήμνισης ενδέχεται να επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξη των πολυφωσφορικών.
- Παρατηρήθηκε ότι η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου αναχαιτίζεται κατά 30% για συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}$ ίση με 270 mg/L για το pH των 7, 420 mg/L για το pH των 7.5 και 180 mg/L pH των 8. Το 50% της αναχαίτισης παρατηρήθηκε για συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}$ ίση με 500 mg/L για το pH των 7, 790 mg/L για το pH των 7.5 και 370 mg/L pH των 8.

- Ανάγοντας τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας, η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου αναχαιτίζεται κατά 30% για συγκέντρωση FA ίση με 1,9 mg/L για το pH των 7, 10 mg/L για το pH των 7.5 και 13 mg/L pH των 8. Το 50% της αναχαιτίσης παρατηρήθηκε για συγκέντρωση FA ίση με 2,7 mg/L για το pH των 7, 16 mg/L για το pH των 7.5 και 23 mg/L pH των 8.
- Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη ανοχή στην παρουσία αμμωνιακού αζώτου για το pH των 7.5. Πείραμα Control για τα τρία pH που εξετάστηκαν, έδειξε ενισχυμένη απομάκρυνση φωσφόρου σε αυτή τη τιμή. Οι λόγοι για αυτή τη συμπεριφορά δεν έγιναν κατανοητοί, ενδεχομένως όμως να σχετίζονται με την βέλτιστη ενζυματική λειτουργία των πολυφωσφορικών σε αυτές τις συνθήκες.
- Για pH μεγαλύτερο του 7.5, η αναχαιτίση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου φαίνεται να οφείλεται στη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας. Για το pH του 7, η αναχαιτίση για δεδομένη συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας παρατηρείται σημαντικά υψηλότερη συγκριτικά με αυτή που παρουσιάζεται στα pH των 7.5 και 8. Η διαφοροποίηση αυτή ενδέχεται να οφείλεται στην παρουσία κάποιας άλλης αναχαιτιστικής ουσίας η οποία επικρατεί σε χαμηλότερα pH. Μια τέτοια ουσία που έχει επιβεβαιωθεί ότι αναχαιτίζει τη δράση των πολυφωσφορικών βακτηριδίων είναι το FNA που αποτελεί των πρωτονιωμένη μορφή των νιτρωδών. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση των νιτρωδών δεν ξεπέρασε τα 0,4 mg/L κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, η ταυτοποίηση κάποιας επιπλέον παρούσας αναχαιτιστικής ουσίας δεν ήταν δυνατή από την συγκεκριμένη μελέτη.
- Με βάση τα ευρήματα αυτής της εργασίας, ένα σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων, ιδίως τύπου SBR, το οποίο επιθυμεί μέσα από τη διαδικασία της νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης, να επιτύχει και βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου συστήνεται να εφαρμόζει κατάλληλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής ώστε η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου να μην υπερβαίνει τα 300 mg/L και η αναχαιτίση που οφείλεται στην ελεύθερη αμμωνία να είναι χαμηλότερη από 30% στο σύνηθες pH λειτουργίας.
- Η απαίτηση για μικρότερες φορτίσεις NH₄-N που αναφέρθηκε παραπάνω ενισχύεται περεταίρω αν ληφθεί υπόψη η πολύ πιο ισχυρή αναχαιτιστική δράση του FNA, που αποτελεί παράγωγο της μερικής οξειδωσης του αμμωνιακού αζώτου, στην βιολογική απομάκρυνση αζώτου. Η

αποτελεσματική ρύθμιση του pH κατά την λειτουργία ενός συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη την διακύμανση των συγκεντρώσεων της ελεύθερης αμμωνίας και του ελεύθερου νιτρώδους αζώτου, καθώς και τις χημικές διεργασίες κατακρήμνισης/διαλυτοποίησης του φωσφόρου. Γενικά χαμηλότερες τιμές pH κρίνονται βέλτιστες κατά την έναρξη του αερόβιου κύκλου καθώς το άζωτο βρίσκεται στην μορφή $\text{NH}_4\text{-N}$ και υπάρχει επαρκής διαλυτός φώσφορος για τις ανάγκες των PAOs, ενώ η κατάλληλη αύξηση του pH κατά την εξέλιξη της νιτρωδοποίησης θα περιορίσει σημαντικά την αναχαιτιστική δράση των νιτρωδών με το πρόσθετο πλεονέκτημα της χημικής κατακρήμνισης φωσφόρου που συμπληρώνει τη βιολογική απομάκρυνση.

VI ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

- Εκτέλεση περισσότερων πειραμάτων σε εύρος τιμών pH από 6.5 έως 8.5, και προσπάθεια προσδιορισμού άλλου αναχαιτιστικού παράγοντα, πιθανόν από τα ενδιάμεσα στάδια κατά την μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε αμμωνία.
- Κατάστρωση ενός μαθηματικού μοντέλου προσομοίωσης του βαθμού αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηριδίων παρουσία αμμωνιακού αζώτου.
- Μελέτη της συνδυαστικής επίδρασης του αμμωνιακού και του νιτρώδους αζώτου σε ένα σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων με απομάκρυνση θρεπτικών.

VII ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

Ανδρεαδάκης Α., (2015). Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας και Διάθεσης Αστικών Αποβλήτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015.

Ανδρεαδάκης, Δ., (2017). Διερεύνηση της επίδρασης θερμοκρασίας στην απόδοση συστημάτων υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος. Μεταπτυχιακή εργασία. Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων». Αθήνα, 2017.

Βέργου, Θ., (2015). Αξιολόγηση εναλλακτικών συστημάτων επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης. Διπλωματική εργασία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα, 2015.

Κρομμύδας, Δ., (2005). Βιολογική απομάκρυνση αζώτου από υγρά απόβλητα με παράκαμψη της παραγωγής νιτρικών. Μεταπτυχιακή εργασία. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Βιολογίας, Πάτρα, 2005.

Λυμπεράτος Γ., Βαγενάς Δ., (2012). Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων. Εκδόσεις Τζιόλα, 2012.

Μαμάης, Δ., (2009). Σημειώσεις μαθήματος: Εργαστηριακές μέθοδοι υγειονομικής τεχνολογίας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ. 18-26, Αθήνα, 2009.

Μαμάης, Δ., (2016). Σημειώσεις μαθήματος: Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, Κεφάλαιο: Χημική & Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ. 1-29, 2016.

Στάμου, Α.Ι. και Βογιατζής Ζ.Σ., (1994). Βασικές Αρχές και Σχεδιασμός Συστημάτων Επεξεργασίας Αποβλήτων, 2η Έκδοση ΤΕΕ, Αθήνα, 1994.

Στατήρης, Ε., (2016). Εργαστηριακή προσομοίωση συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων από τη γραμμή ιλύος μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης. Μεταπτυχιακή εργασία. Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων». Αθήνα, 2016.

Φραγκισκάτος, Γ., (2017). Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδών. Μεταπτυχιακή εργασία. Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων». Αθήνα, 2017.

Ahn, Y.H., (2006) Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review, Process Biochemistry 41, p. 1709–1721, 2016.

Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., & Shinath, E.G., (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal Water Pollution Control Federation* 48 (5), p. 835-852, 1976.

Arnold, E., Bohm, B., & Wilderer, P.A., (2000). Application of activated sludge and biofilm sequencing batch reactor technology to treat reject water from sludge dewatering systems: a comparison. *Water Science and Technology*, 41, No:1, pp 115-122, 2000.

Artan, N., Wilderer, P., Orhon, D., Morgenroth, E., & Özgür, N., (2001). The mechanism and design of sequencing batch reactor systems for nutrient removal-the state of the art. *Water Science and Technology*, Vol 43, No 3, pp 53-60, 2001.

Arvin, E., & Kristensen, G.H., (1985). Exchange of organics, phosphate and cations between sludge and water in biological phosphorus and nitrogen removal processes. *Wat. Sci. Tech.*, 17(11/12), p. 147-162, 1985.

Aslan, S., & Dahab, M., (2008). Nitritation and denitritation of ammonium-rich wastewater using fluidized-bed biofilm reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), p. 56-63, 2008.

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

Baetens, D., Vanrolleghem, P.A., vanLoosdrecht, M.C.M. & Hosten, L. H., (1999). Temperature effects in bio-P removal, *Water Science and Technology*, 39(1), pp. 215–225, 1999.

Baetens, D., Vanrolleghem, P.A., Van Loosdrecht, M.C.M. & Hosten, L.H., (1999). Temperature effects in bio-P removal. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 39, pp. 215-225, 1999.

Baetens, D., (2000). Enhanced biological phosphorus removal: modelling and experimental design. Ph.D. thesis, Ghent University, Belgium, 2000.

Barnard, J.L., Steven, G.M. & Leslie, P.J., (1985). Design Strategies for Nutrient Removal Plant, *Water Science and Technology*, 17(11–12), pp. 233–242, 1985.

Barth, E.F. and Stensel, H.D., (1981). International nutrient control technology for municipal effluent. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, 53:1691, 1981.

Battistoni, P., Paci, B., Fatone, F. & Pavan, P., (2005). Phosphorus removal from supernatants at low concentration using packed and fluidized-bed reactors, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 44(17), pp. 6701–6707, 2005.

Blackburne, R., Yuan, Z., & Keller, J., (2008). Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Research*, 42(8-9), p. 2166-2176, 2008.

Brdjanovic, D., Slamet, A., Van Loosdrecht, M.C.M., Hooijmans, C.M., Alaerts, G.J. & Heijnen, J.J., (1998). Impact of Excessive Aeration on Biological Phosphorus Removal from Wastewater, *Water Research*, 32(10), pp. 200–208, 1998.

Brett, S., (1997). Phosphorus removal and recovery technologies. (CEEP), Selper Publications, London, Great Britain, 1997.

Carvalho, M., Oehmen, A., Carvalho, G., & Reis, M.A.M., (2014). The effect of substrate competition on the metabolism of polyphosphate accumulating organisms (PAOs). *Water Research* 48 (2014), p. 149-159, 2014.

Converti, A., Rovatti, M., Del Borghi, M., (1995). Biological removal of phosphorus from wastewaters by alternating aerobic and anaerobic conditions. *Water Res.* 1995; 29(1), p.263–9, 1995.

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, p. 33-41, 2016.

Dong, L., Yufeng, L., Huiping, Z., and Jie, Z., (2016). Long term operation of continuous-flow system with enhanced biological phosphorus removal granules at different COD loading. *Bioresource Technology* 216, Beijing , p. 761-767, 2016.

Dosta, J., Galí, A., Benabdallah El-Hadj, T., Macé, S., & Mata-Álvarez, J., (2007). Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite. *Bioresource Technology*, 98(11), p. 2065-2075, 2007.

Du Preez, J.C., (1980). Growth kinetic studies of *Actinobacter calcoaceticus* with special reference to acetate and ethanol as carbon sources. Doctoral thesis, Univ. of Orange Free State, Bloemfontein, S.A., 1980.

Duncan, M. and Nige, H., (2003). *The Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. 1st edn. Elsevier, 2003.

EPA-Environmental Protection Agency, (1987). Guide standard and protocol for testing microbiological water purifiers. United States, 1987.

Erdal, U.G., Erdal, Z.K., & Randall, C.W., (2003). The competition between PAO (phosphorus accumulating organisms) and GAO (glycogen accumulating organisms) in EBPR (enhanced biological phosphorus removal) systems at

different temperatures and the effects on system performance. *Water Sci. Technol.*, 47 (11):1, 2003.

Filipe, C.D.M., Daigger, G.T., Grady Jr., C.P.L., (2001a). A metabolic model for acetate uptake under anaerobic conditions by Glycogen Accumulating Organisms: stoichiometry, kinetics and effect of pH. *Biotechnol. Bioeng.*, 76 (1), p. 17-31, 2001.

Filipe, C.D.M., Daigger, G.T., Grady Jr., C.P.L., (2001b). pH as a key factor in the competition between GLY-accumulating organisms and phosphorus-accumulating organisms. *Wat. Environ. Res.* 73 (2), p. 223, 2001.

Florentz, M., Caille, D., Bourdon, F., Sibony, J., (1987). Biological phosphorus removal in France. *Water Sci Technol*; 19(4), p. 1171–1173, 1987.

Freitas, F., Temudo, M.F., Carvalho, G., Oehmen, A., Reis, M.A., (2009). Robustness of sludge enriched with short SBR cycles for biological nutrient removal. *Bioresour Tech-nol*; 100, p. 1969–1976, 2009.

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, p. 15-22, 2013.

Frison, N., Katsou, E., Malamis, S., Bolzonella, D., & Fatone, F., (2013). Biological nutrients removal via nitrite from the supernatant of anaerobic co-digestion using a pilot scale sequencing batch reactor operating under transient conditions. *Chemical Engineering Journal*, 230, p. 595-604, 2013.

Fukase, T., Shibata, M., & Miyaji, Y., (1984). The Role of an Anaerobic Stage on Biological Phosphorus Removal. *Water Sci. Technol*, 17, p. 69, 1984.

Fux, C., Boehler, M., Huber, P., Brunner, I., & Siegrist, H., (2003). Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. *Journal of Biotechnology*, 99(3), p. 295-306, 2003.

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

Ganigué, R., López, H., Balaguer, M.D., & Colprim, J., (2007). Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Res.* 41 (15), p. 3317–3326, 2007.

Gilbert P.A. and DeJong A.L., (1977). The use of phosphate in detergents and possible replacements for phosphate. Ciba Foundation Symposium, vol. 57, pp. 253–268, 1977.

Groenestijin, J.W., and Deinema, M.H., (1985). Actinobacter strain 210 A. Proc., Int. Conf. Mgmt, Strategies for Phosphorus in the Envir., Selper Ltd. London, UK, p. 405-410, 1985.

Guisasola, A., Vargas, M., Marcelino, M., Lafuente, J., Casas, C., & Baeza, J.A., (2007). On-line monitoring of the enhanced biological phosphorus removal process using respirometry and titrimetry. Biochemical Engineering Journal 35, p. 371–379, 2007.

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

Hultman, B., Levlin, E., Johansson, L., Al-najjar, N., Li, P. & Elzbieta, P., (2011). Nutrient removal and sludge handling, pp. 171–178, 2011.

Ibrahim, M., Yusof, N., Mohd Yusoff, M.Z., & Hassan, M.A., (2016). Enrichment of anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria for short start-up of the anammox process: a review. Desalin. Water Treat 57 (30), p. 13958–13978, 2016.

Janssen, P.M., Meinena, K. & Van der Roest, H.F., (2002). Biological Phosphorus Removal. IWA, 2002.

Jeon, C.O., Lee, D.S., Lee, M.W. & Park, J.M., (2001). Enhanced Biological Phosphorus Removal in an Anaerobic-Aerobic Sequencing Batch Reactor: Effect of pH. Water Environment Research, Vol. 73, No. 3 (May - Jun., 2001), pp. 301-306, 2001.

Johansson, P., (1994). SIPHOR a kinetic model for simulation of biological phosphate removal. Ph.D. thesis, Lund University, Sweden, 1994.

Johnston, A.E. and Dawson, C.J., (2005). Phosphorus in agriculture and in relation to water quality. (Book). Agricultural Industries Confederation, UK, 2005.

Jones, R.M., Dold, P.L., Takács, I., Chapman, K., Wett, B., Murthy, S., & O'Shaughnessy, M., (2007). Simulation for operation and control of reject water treatment processes. Water Environment Federation, 2007.

Kim, D.S., Jung, N.S., & Park, Y.S., (2008). Characteristics of nitrogen and phosphorus removal in SBR and SBBR with different ammonium loading rates. Korean J. Chem. Eng., 25(4), p. 793-800, 2008.

- Kimura, Y., Isaka, K., Kazama, F., & Sumino, T., (2010). Effects of nitrite inhibition on anaerobic ammonium oxidation. *Appl Microbiol Biotechnol*, 86, p. 359–365, 2010.
- Kuba, T., Wachtmeister, A., Loosdrecht, M.C.M., & Heijnen, J.J., (1994). Effect of nitrate on phosphorus release in biological phosphorus removal systems. *Wat. Sci.Tech.Vol.30, No6*, pp. 263-269, 1994.
- Lotti, T., Kleerebezem, R., Abelleira-Pereira, J. M., Abbas, B., & van Loosdrecht, M. C. M., (2015). Faster through training: The anammox case. *Water Research*, 81, p. 261-268, 2015.
- Liu, W.T., Mino, T., Nakamura, K. & Matsuo, T., (1994). Role of glycogen in acetate uptake and polyhydroxyalkanoate synthesis in anaerobic/aerobic activated-sludge with a minimized polyphosphate content. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 775, p. 535–540, 1994.
- Liu, W.T. Nakamura, K., Matsuo, T., & Mino, T., (1997). Internal Energy-Based Competition Between Polyphosphate- and Glycogen Accumulating Bacteria in Biological Phosphorus Removal Reactors Effect of PIC Feeding Ratio. *Water Res. (G.B.)*, 31, p. 1430, 1997.
- Lopez-Vazquez, C.M., Oehmen, A., Hooijmans, C.M., Brdjanovic, D., Gijzen, H.J., Yuan, Z., & van Loosdrecht, M.C.M., (2009). Modeling the PAO-GAO competition: effects of carbon source, pH and temperature. *Water Res.* 43 (2), p. 450-462, 2009.
- Ma, B., Wang, S., Cao, S., Miao, Y., Jia, F., Du, R., & Peng, Y., (2016). Biological nitrogen removal from sewage via anammox: Recent advances. *Bioresource Technology*, 200, p. 981- 990, 2016.
- Mace, S., and Mata-Alvarez, J., (2002). Utilization of SBR Technology for Wastewater Treatment: An Overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, p. 5539-5553, 2002.
- Malamis, S., Katsou, E. & Fatone, F., (2015a). Sewage Treatment Plants. Economic Evaluation of Innovative Technologies for Energy Efficiency. Edited by K.P. Tsagarakis & K. Stamatelou. IWA Publications, 2015.
- Malamis, S., Katsou, E., & Fatone, F., (2015b). Integration of energy efficient processes in carbon and nutrient removal from sewage. In: Stamatelou, K., Tsagarakis, K. (Eds.), *Sewage Treatment Plants: Economic Evaluation of Innovative Technologies for Energy Efficiency*. IWA Publishing, United Kingdom, pp. 71–94., 2015

Malnou, D., Meganck, M., Faup, G.M. & du Rostu, M., (1984). Biological phosphorus removal: study of the main parameters. *Water Science Technology*, 16(10/11), 1984.

Mamais D. and Jenkins D., (1992). The Effects of MCRT and Temperature on Enhanced Biological Phosphorus Removal, *Water Science and Technology*, 26(5–6), pp. 955–965, 1992.

Massara, T.M., Malamis, S., Guisasola, A., Baeza, J.A., Noutsopoulos, C., & Katsou, E., (2017). A review on nitrous oxide (N₂O) emissions during biological nutrient removal from municipal wastewater and sludge reject water. *Science of the Total Environment* 596–597 (2017), p. 106–123, 1994.

Matsuo, Y., (1994). Effect of the Anaerobic Solid Retention Time on Enhanced Biological Phosphorus Removal. *Water Sei. Technol*, 30, p. 193, 1994.

Metcalf and Eddy, I., (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th Edition, McGraw-Hill, New York, USA, 2003.

Mc Clintock, S.A., Randall, C.W. & Pattarkine, V.M., (1992). The effect of temperature and mean cell residence time on enhanced biological phosphorus removal processes. *Environmental Engineering, the Proceedings of the 1991 Specialty Conference on Environmental Engineering*, pp. 319–324, 1992.

Mc Laren, A.R. and Wood, R.L., (1976). Effective phosphorus removal from sewage by biological means. *Water SA*, 2(1), p. 47-50, 1976.

Mino, T., Arun V., Tsuzuki Y. & Matsuo T., (1987). Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in the biological phosphorus removal. *Advances in Water Pollution and control*. Oxford, Pergamon Press, p. 27–38, 1987.

Morgenroth, E., Wilderer, P.A., 1998. Modeling of enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch biofilm reactor. *Water Science Technology*; Vol 37, No 4 –5, p. 583– 5877, 1998.

Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., and Lester, J.N., (1998). Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Science of The Total Environment*, 212(1), pp. 69–81, 1998.

Oehmen, A., Lemos, P.C., Carvalho, G., Yuan, Z., Keller, J., Blackall, L.L. & Reis, M.A., (2007). Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. *Water Res.*, 41, p. 2271–2300, 2007.

Oehmen, A., Yuan, Z., Blackall, L.L., Keller, J., (2005). Comparison of acetate and propionate uptake by polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms. *Biotechnol. Bioeng.* 91 (2), p. 162-168, 2005.

Pattarkine, V.M., (1991). The role of metals in enhanced biological phosphorus removal from wastewater. Ph.D. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, p. 328, 1991.

Pijuan, M., Ye, L., & Yuan, Z., (2010). Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of poly-phosphate accumulating organisms. *Water Research*, 44, p. 6063-6072, 2010.

Pijuan, M., Ye, L., & Yuan, Z., (2011). Could nitrite/free nitrous acid favour GAOs over PAOs in enhanced biological phosphorus removal systems? *Water Science & Technology*, 63.2, 2011.

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), p. 2541-2546, 2002.

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

Qian, W., Peng, Y., Li, X., Zhang, Q., & Ma, B., (2017). The inhibitory effects of free ammonia on ammonia oxidizing bacteria and nitrite oxidizing bacteria under anaerobic condition. *Bioresource Technology*, 243, p. 1247–1250, 2017.

Rensink, J.H. Biologische defosfatering en proces bepalende factoren. NVA Symposium - Amersfoort - The Netherlands (In Dutch), 1981.

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

Ruiz, G., Jeison, D., & Chamy, R., (2003). Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*, 7(6), p. 1371-1377, 2003.

Saunders, A.M., Oehmen, A., Blackall, L.L., Yuan, Z., & Keller, J., (2003). The effect of GAO (glycogen accumulating organisms) on anaerobic carbon requirements in full-scale Australian EBPR (enhanced biological phosphorus removal) plants. *Water Sci. Technol.*, 47, 2003.

Schuler, A.J. and Jenkins, D., (2003). Enhanced biological phosphorus removal from wastewater by biomass with different phosphorus contents, Part 1: Experimental results and comparison with metabolic models. *Water Environ. Res.*, 75 (6), p. 485, 2003.

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

Sell, R.L., Krichen, D.J., Noichl, O.J. & Hartzog, D.G., (1981). Low temperature biological phosphorus removal. Proc., 54th Water Pollut. Control Fed. Conf., 1981.

Seviour, R.J., Mino, T., & Onuki, M., (2003). The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. FEMS Microbiol. Rev., 27, p. 99–127, 2003.

Shapiro, J., (1967). Induced Rapid Release and Uptake of Phosphate by Microorganism. Science 10 Mar 1967: Vol. 155, Issue 3767, pp. 1269-1271, 1967.

Shen, N., and Zhou, Y., (2016). Enhanced biological phosphorus removal with different carbon sources. Appl Microbiol Biotechnol, DOI 10.1007/s00253-016-7518-4, 2016.

Smolders, C.M., Song, Y-I., Hooijmans, C.M., Brdjanovic, D., Moussa, M.S., Gijzen, H.J., & van Loosdrecht, M.C.M., (2007). Short-term temperature effects tests on the anaerobic metabolism of Glycogen Accumulating Organisms. Biotech. Bieng., 2007.

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

Sun, H., Peng, Y., & Shi, X., (2015a). Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic– aerobic process: organic removal by simultaneous denitrification and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite. Bioresource Technology, 177, p. 337–345, 2015.

Sun, H., You, Y.J., Zhao, H.N., Guo, Y., Yu, H.Y., Li, H., & Ma, J., (2015b). Inhibitory effect of free ammonia on the activity of nitrifying bacteria and recoverability. China Environ. Sci. 35 (1), p. 95–100, 2015.

Takai T., Hirata A., Yamauchi K. & Inamori Y., (1997). Effects of temperature and volatile fatty acids on nitrification–denitrification activity in small–scale anaerobic–aerobic recirculation biofilm process. Water Science Technol., 35(6), p. 101-108, 1997.

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

Tetreault, M.J., Benedict, A.H., Kaempfer, C., & Barth, E.F., (1986). Biological Phosphorus Removal: A Technology Evaluation. Article in Journal - Water Pollution Control Federation 58(8), p. 823-837, 1986.

- Thomas, M., Wright, P., Blackall, LL., Urbain, V., & Keller, J., (2003). Optimization of Noosa BNR plant to improve performance and reduce operating costs. *Water Sci. Technol.*, 47 (12), p. 141, 2003.
- 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), p. 6051-6058, 2010.
- Tsamili, V. and Mitraks, M., (2016). 'Comparative Study OF Phosphate Removal From Waste Using Chemical Precipitation Methods', Department of Chemical Engineering, Aristotile University of Thessaloniki, 2016.
- Turk, O., and Mavinic, D.S., (1986). Preliminary assessment of a shortcut in nitrogen removal from wastewater. *Can. J. Civ. Eng.* 13, p. 600-605, 1986.
- Turk, O., and Mavinic, D.S., (1987). Benefits of using selective inhibition to remove nitrogen from highly nitrogenous wastes. *Environ. Technol. Lett.* 8, p. 419–426, 1987.
- Turovskiy, I.S. and Mathai, P.K., (2006). *Wastewater Sludge Processing*, 1st Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
- Vaiopoulou, E. and Aivasidis, A., (2008). A modified UCT method for biological nutrient removal: Configuration and performance, *Chemosphere*, 72(7), pp. 1062–1068, 2008.
- Van Loosdrecht M.C.M., (2008). Innovative nitrogen removal. In: *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. Eds. Henze, M., van Loosdrecht, M.C.M., Ekama G. and Brdjanovic, D., IWA Publishing. London UK, pp. 139–153, 2008.
- Ventosa I Capell, B., (2015). Simultaneous ammonium and phosphate removal by metal inorganic salt modification of natural zeolite. *Universitat Politècnica de Catalunya*, 2015.
- Villaverde, S., (2004). Recent developments on biological nutrient removal processes for wastewater treatment. *Environmental Science and Bio-Technology* 3, p. 171–183, 2004.
- Wentzel, M.C., Dold, P.L., Ekama, G.A., & Marais, G.v.R., (1985). Kinetics of biological phosphorus release. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 17, Paris, pp. 57-71, 1985.
- Ye, R.W., and Thomas, S.M., (2001). Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications. Volume 4, Issue 3, 1 June 2001, p. 307-312, 2001.

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, p. 1-7, 2012.

Zeng, R.J., van Loosdrecht, M.C.M., Yuan, Z., & Keller, J., (2003). Metabolic model for glycogenaccumulating organisms in anaerobic/aerobic activated sludge sludge systems. *Biotechnol. Bioeng.*, 81(1), p. 92, 2003.

Zhang, Y., Islam, M.D.S., McPhedran, K.N., Dong, S., Rashed, E.M., El-Shafei, M.M., Noureldin, A.M., & El-Din, M.G., (2017). A comparative study of microbial dynamics and phosphorus removal for a two side-stream wastewater treatment processes. *RSC Advances*, 7, p. 45938–45948, 2017.

Zheng, X., Sun, P., Lou, J., Cai, J., Song, Y., Yu, S., (2013). Inhibition of free ammonia to the granule-based enhanced biological phosphorus removal system and the recoverability. *Bioresour Technol*; 148, p.343–351, 2013.

Zheng, X., Sun, P., Han, J., Song, Y., Hu, Z., Fan, H., Lv, S., (2014). Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) – A mini-review. *Process Biochemistry* 49, p. 2207–2213, 2014.

Zhou, Y., Pijuan, M., & Yuan, Z., (2007). Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by polyphosphate accumulating organisms. *Biotechnol. Bioeng.* 98 (4), p. 903-912. 2007.

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

VIII ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗΣ

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 1

pH ($\pm 0,1$)	NH ₄ -N (mg/L)	V _{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7	167	10.3	10/10/17	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	99.34	22.3	-	-
0:30:00	111.46	22.5	6.20	-
1:00:00	97.32	22.6	6.43	2.42
1:30:00	85.88	22.6	5.00	-
2:00:00	85.07	23.0	-	-
2:30:00	78.60	23.0	6.90	2.40
3:00:00	66.48	22.9	5.80	-
3:30:00	56.65	22.8	-	-
4:00:00	54.63	22.7	-	-
<i>Average</i>	82	23	6.1	2.4

Batch A					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	111.06	22.7	-	-	160.85
0:30:00	119.41	22.9	5.00	-	162.00
1:00:00	115.10	22.9	6.16	3.78	168.05
1:30:00	91.40	22.6	6.76	-	172.82
2:00:00	84.66	22.9	-	-	169.39
2:30:00	77.39	23.2	6.60	3.51	158.38
3:00:00	65.40	23.1	-	-	166.69
3:30:00	64.60	-	-	-	164.17
4:00:00	63.52	-	-	-	169.73
<i>Average</i>	88	23	6.1	3.6	166

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	121.03	22.7	-	-	168.29
0:30:00	116.18	23	5.50	-	171.16
1:00:00	93.15	22.9	6.47	3.78	166.23
1:30:00	91.53	22.8	6.53	-	165.12
2:00:00	81.43	22.9	-	-	159.56
2:30:00	73.35	23.1	6.42	3.65	169.22
3:00:00	71.20	23	-	-	168.90
3:30:00	60.42	-	-	-	170.79
4:00:00	57.05	-	-	-	169.67
<i>Average</i>	85	23	6.23	3.7	168

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	3.52
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	3.06

❖ **ΠΕΙΡΑΜΑ 2**

pH (±0,1)	NH₄-N (mg/L)	V_{NH4-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7	300	17.9	16/10/17	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	68.26	22.2	0.00	2.25
0:30:00	62.53	22.4	6.85	-
1:00:00	55.60	22.5	7.80	2.46
1:30:00	48.59	22.4	7.33	-
2:00:00	43.61	22.4	7.84	2.46
3:00:00	34.92	22.1	7.81	2.48
4:00:00	24.96	22.7	6.10	2.45
<i>Average</i>	48	22	6.2	2.4

Batch A					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	61.86	22.8	0.00	4.95	294.74
0:30:00	59.50	23.1	4.73	-	-
1:00:00	45.56	23	5.98	5.03	257.82
1:30:00	38.43	22.8	6.28	-	-
2:00:00	32.63	22.6	5.97	5.02	314.91
3:00:00	26.10	22.1	6.10	5.01	323.40
4:00:00	20.45	22.4	2.22	4.98	343.43
<i>Average</i>	41	23	4.5	5	307

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	64.49	22.7	0.00	4.95	290.99
0:30:00	65.03	23.1	4.89	-	-
1:00:00	45.43	22.8	5.66	5.02	245.13
1:30:00	37.28	22.7	6.18	-	-
2:00:00	31.62	22.5	5.48	5.04	331.31
3:00:00	23.75	22.1	5.66	5.00	319.15
4:00:00	22.47	22.7	2.14	4.99	319.19
<i>Average</i>	41	23	4.3	5	301

Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.16
-------------------------------------------------	------

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 3

pH (±0,1)	NH₄-N (mg/L)	V_{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7	437	30.1	17/11/17	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	91.29	21.6	-	2.11
0:30:00	80.85	21.8	6.61	-
1:00:00	63.27	22	7.22	2.16
1:30:00	48.80	22.2	7.90	-
2:00:00	37.01	22.4	7.48	2.13
3:00:00	16.68	22.9	-	-
4:00:00	0.51	23.1	-	-
5:00:00	-	23.2	-	-
6:00:00	-	23.3	-	-
<i>Average</i>	48	22.5	5.8	2.1

Batch A					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	101.05	21.8	-	6.31	425.60
0:30:00	94.12	21.9	7.67	-	408.80
1:00:00	78.90	22	7.92	6.31	-
1:30:00	69.94	22.2	8.08	-	442.40
2:00:00	65.97	22.3	8.07	6.27	-
3:00:00	53.51	22.5	-	-	448.00
4:00:00	44.15	22.6	-	-	436.80
5:00:00	38.83	22.8	-	-	-
6:00:00	38.76	22.9	-	-	414.40
<i>Average</i>	65	22.9	6.13	3.6	429

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	105.29	21.9	-	6.29	448.00
0:30:00	95.26	22.0	4.89	-	481.60
1:00:00	78.22	22.3	5.66	6.29	-
1:30:00	68.93	22.5	6.18	-	436.80
2:00:00	62.94	22.4	5.48	6.26	-
3:00:00	51.56	22.8	5.66	-	431.20
4:00:00	44.69	23.1	2.14	-	436.80
5:00:00	40.98	23.4	-	-	-
6:00:00	36.61	23.6	-	-	431.20
<i>Average</i>	65	22.9	4.3	6.3	444

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	3.44
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	3.18

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 4

pH ($\pm 0,1$)	NH ₄ -N (mg/L)	V _{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7	80	4.5	21/11/17	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	64.69	20.5	-	-
0:30:00	69.74	21	6.54	2.34
1:00:00	64.76	21.2	7.95	-
1:30:00	57.08	21.5	-	2.33
2:00:00	41.99	21.5	8.2	2.29
3:00:00	25.83	21.6	8.38	-
4:00:00	14.39	21.8	8.11	-
5:00:00	5.50	-	-	-
6:00:00	3.61	21.8	8.24	2.26
<i>Average</i>	39	21.4	7.8	2.3

Batch A					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	62.13	21	-	-	67.20
0:30:00	62.60	21.2	6.88	2.92	81.20
1:00:00	59.44	21.7	7.45	-	89.60
1:30:00	37.69	21.9	-	2.90	88.20
2:00:00	30.08	21.8	7.57	2.87	79.80
3:00:00	24.15	21.7	7.90	-	81.20
4:00:00	6.98	21.6	7.54	-	88.20
5:00:00	0	-	-	-	88.20
6:00:00	0.51	21.5	8.42	2.84	85.40
<i>Average</i>	31	21.6	7.5	2.9	83

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	74.32	21	-	-	72.80
0:30:00	75.66	21	5.55	2.98	79.80
1:00:00	62.74	21.5	7.85	-	75.60
1:30:00	49.34	21.5	-	2.96	77.00
2:00:00	38.90	21.6	7.83	2.94	81.20
3:00:00	24.49	21.6	8.22	-	84.00
4:00:00	12.57	21.7	8.04	-	79.80
5:00:00	4.55	-	-	-	74.20
6:00:00	-0.03	21.7	8.03	2.89	65.80
<i>Average</i>	38	21.5	7.5	3.0	77

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	2.68
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.68

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 5

pH ($\pm 0,1$)	NH₄-N (mg/L)	V_{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
8	75	4.5	28/11/17	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	50.14	22.5	-	-
0:30:00	52.03	22.7	6.55	2.55
1:00:00	56.27	23.0	-	-
1:30:00	56.00	23.0	8.17	2.63
2:00:00	47.72	23.2	-	2.66
3:00:00	41.66	22.8	8.13	2.66
4:00:00	37.55	22.9	7.50	-
5:00:00	30.01	22.8	8.12	2.66
6:00:00	27.45	-	-	-
<i>Average</i>	44	22.9	7.7	2.6

Batch A					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	43.34	22.9	-	-	70.00
0:30:00	53.38	23.2	6.70	3.10	81.20
1:00:00	71.22	23.7	-	-	78.40
1:30:00	50.68	23.7	7.65	-	81.20
2:00:00	47.58	23.8	-	3.15	78.40
3:00:00	32.97	23.6	8.08	3.12	75.60
4:00:00	39.30	23.7	7.20		72.80
5:00:00	30.01	23.6	7.85	3.07	75.60
6:00:00	33.98	-			70.00
<i>Average</i>	45	23.5	7.5	3.1	76

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	53.71	22.8	-	-	61.60
0:30:00	73.31	23.0	7.07	3.12	75.60
1:00:00	55.33	23.1	-	-	78.40
1:30:00	53.71	23.1	8.14	-	78.40
2:00:00	50.55	23.2	-	3.19	72.80
3:00:00	43.68	-	-	-	72.80
4:00:00	42.26	22.9	8.18	3.2	70.00
5:00:00	39.03	23.0	8	-	78.40
6:00:00	35.80	22.9	8.16	3.2	72.80
<i>Average</i>	50	23	7.8	3.2	73

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	2.50
Πηκτικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.14

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 6

pH ($\pm 0,1$)	NH₄-N (mg/L)	V_{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7	740	48.7	21/12/17	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	55.33	18.8	3.94	2.27
0:30:00	50.21	19.2	8.28	2.40
1:00:00	44.42	19.3	-	2.48
1:30:00	33.85	19.6	8.89	2.48
2:00:00	31.22	19.5	8.75	2.48
3:00:00	26.37	20.0	9.15	2.47
4:00:00	21.25	20.4	8.99	2.47
5:00:00	19.10	-	-	-
6:00:00	15.87	20.8	8.91	2.48
<i>Average</i>	33	19.7	8.1	2.4

Batch A					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	62.40	19.4	7.80	8.70	765.63
0:30:00	59.23	18.4	8.44	8.86	726.37
1:00:00	56.61	18.0	-	8.88	729.95
1:30:00	55.46	18.8	8.92	8.84	684.02
2:00:00	54.79	19.0	8.79	8.84	762.73
3:00:00	48.06	20.3	9.12	8.81	764.52
4:00:00	47.85	21.2	9.01	8.78	733.13
5:00:00	39.71	-	-	-	766.44
6:00:00	36.94	22.1	9.33	8.78	771.86
<i>Average</i>	51	19.7	8.8	8.8	745

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	64.42	19.5	6.64	8.76	738.66
0:30:00	58.96	18.9	7.76	8.82	753.68
1:00:00	54.52	18.4	-	8.92	712.02
1:30:00	53.64	18.6	8.89	8.92	761.25
2:00:00	49.00	18.6	8.93	8.94	706.08
3:00:00	44.49	20.2	9.16	8.92	777.21
4:00:00	39.84	20.8	8.90	8.91	732.04
5:00:00	36.74	-	-	-	717.40
6:00:00	34.52	22.5	8.50	8.91	721.27
<i>Average</i>	48	19.7	8.4	8.9	736

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	3.00
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.60

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 7

pH ($\pm 0,1$)	NH ₄ -N (mg/L)	V _{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
8	167	8.5	9/01/18	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	47.85	20.6	6.70	2.39
0:30:00	50.08	20.5	7.80	2.46
1:00:00	64.62	20.7	7.49	2.55
1:30:00	49.94	20.6	8.13	2.53
2:00:00	42.20	20.8	7.56	2.62
3:00:00	30.82	21.2	7.42	2.72
4:00:00	20.58	21.7	7.96	2.77
5:00:00	13.04	21.7	7.90	2.77
6:00:00	10.14	21.6	7.69	2.74
<i>Average</i>	37	21.0	7.6	2.6

Batch A					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	55.73	21.5	3.96	3.60	170.75
0:30:00	66.57	21.4	7.11	3.54	177.63
1:00:00	73.71	21.6	6.91	3.74	176.73
1:30:00	57.08	21.4	6.68	3.72	174.61
2:00:00	53.38	21.6	5.67	3.72	168.64
3:00:00	43.95	21.8	6.97	3.70	172.10
4:00:00	34.92	22.5	6.57	3.62	151.12
5:00:00	28.53	22.5	6.44	3.63	175.07
6:00:00	21.52	22.4	6.74	3.61	160.12
<i>Average</i>	48	21.9	6.3	3.7	170

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	56.14	21.4	4.62	3.67	151.64
0:30:00	58.22	21.3	4.73	3.73	174.53
1:00:00	66.98	21.2	4.88	3.72	181.38
1:30:00	54.05	21.2	4.99	3.70	164.35
2:00:00	43.27	21.1	5.88	3.70	146.48
3:00:00	38.36	21.7	5.75	3.74	156.91
4:00:00	35.87	22.4	6.00	3.71	166.95
5:00:00	28.80	22.6	6.77	3.69	170.71
6:00:00	23.88	22.4	6.78	3.68	163.97
<i>Average</i>	45	21.7	5.6	3.7	164

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	2.50
Πηκτικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.06

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 8

pH ($\pm 0,1$)	NH ₄ -N (mg/L)	V _{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
8	350	17.3	13/01/18	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	44.08	20.4	6.75	2.27
0:30:00	48.12	20.5	6.10	2.28
1:00:00	46.10	20.5	7.98	2.37
1:30:00	42.87	20.3	8.45	2.43
2:00:00	46.17	20.3	8.47	2.48
3:00:00	37.28	20.7	8.22	2.55
4:00:00	37.95	21.1	8.07	2.45
5:00:00	35.19	21.6	8.20	2.35
6:00:00	25.90	21.8	8.21	2.40
<i>Average</i>	40	20.8	7.8	2.4

Batch A					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	57.21	20.4	7.77	4.78	301.03
0:30:00	59.37	20.4	7.88	4.77	399.28
1:00:00	63.61	20.6	6.78	4.85	419.63
1:30:00	61.12	20.8	8.52	4.89	289.39
2:00:00	52.97	20.8	8.50	4.89	285.81
3:00:00	50.41	20.9	7.82	4.71	395.68
4:00:00	56.68	20.7	8.00	4.87	345.79
5:00:00	53.04	20.8	8.43	4.85	295.35
6:00:00	49.07	21.0	8.44	4.83	300.01
<i>Average</i>	56	20.7	8.0	4.8	337

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	55.06	20.3	6.12	4.69	297.53
0:30:00	63.48	20.4	5.80	4.73	374.83
1:00:00	63.21	20.6	6.00	4.77	355.23
1:30:00	61.39	20.7	8.28	4.82	375.72
2:00:00	53.51	20.7	8.46	4.76	382.76
3:00:00	58.70	20.8	8.47	4.82	360.90
4:00:00	53.71	20.9	8.26	4.81	396.75
5:00:00	51.36	20.9	8.34	4.81	401.28
6:00:00	46.64	20.9	8.39	4.80	369.54
<i>Average</i>	56	20.7	7.6	4.8	368

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	2.68
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.30

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 9

pH ($\pm 0,1$)	NH ₄ -N (mg/L)	V _{NH4-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
8	620	49	25/02/18	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	103.52	21.3	-	-
0:30:00	95.57	21.2	-	-
1:00:00	92.47	21.3	6.67	-
1:30:00	76.04	21.4	6.85	2.23
2:00:00	70.52	21.6	-	-
2:30:00	60.56	21.9	6.93	-
3:00:00	56.92	22.1	-	-
3:30:00	51.67	22.3	6.97	-
4:00:00	41.84	22.4	7.04	2.30
<i>Average</i>	72	21.7	6.9	2.3

Batch A					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	103.38	21.8	-	-	554.25
0:30:00	77.79	22.1	-	-	773.75
1:00:00	60.29	22.3	6.03	-	628.74
1:30:00	59.88	22.7	6.19	7.29	700.02
2:00:00	59.61	23.4	-	-	680.64
2:30:00	55.44	23.4	5.9	-	597.41
3:00:00	54.90	23.6	-	-	561.73
3:30:00	53.42	23.8	6.06	-	598.89
4:00:00	52.74	24.1	6.38	7.85	619.58
<i>Average</i>	64	23.0	6.1	7.6	635

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	106.48	21.7	-	-	651.52
0:30:00	80.08	21.9	-	-	578.75
1:00:00	68.50	22.0	6.96	-	617.14
1:30:00	66.75	22.2	6.80	7.37	611.60
2:00:00	62.31	22.5	-	-	544.64
2:30:00	66.08	22.7	6.39	-	602.38
3:00:00	61.09	23.0	-	-	612.17
3:30:00	61.23	23.0	6.65	-	588.34
4:00:00	55.71	23.4	6.71	7.78	635.50
<i>Average</i>	70	22.5	6.7	7.6	605

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	3.36
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.84

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 10

pH ($\pm 0,1$)	NH ₄ -N (mg/L)	V _{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7,5	350	23.3	4/03/18	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	105.13	22.8	-	-
0:30:00	111.60	22.6	5.40	2.45
1:00:00	103.65	22.3	-	-
1:30:00	80.22	22.2	6.00	-
2:00:00	68.23	22.3	-	-
2:30:00	53.82	22.4	6.02	2.35
3:00:00	48.97	22,6	-	-
3:30:00	41.84	22.9	6.00	-
4:00:00	37.39	22.8	6.05	2.55
<i>Average</i>	72	22.5	5.9	2.5

Batch A					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	108.50	22.8	-	-	352.97
0:30:00	128.57	22.7	5.98	5.65	-
1:00:00	118.74	22.4	-	-	-
1:30:00	105.27	22.5	6.23	-	347.11
2:00:00	99.07	22.6	-	-	-
2:30:00	88.70	22.7	5.99	5.61	-
3:00:00	77.79	22.9	-	-	-
3:30:00	71.46	23.4	6.03	-	-
4:00:00	69.58	23.6	5.99	5.60	345.78
<i>Average</i>	96	22.8	6.0	6.0	349

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	105.40	22.8	-	-	339.98
0:30:00	132.61	22.6	5.50	5.67	-
1:00:00	113.35	22.5	-	-	-
1:30:00	104.60	22.6	6.14	-	353.57
2:00:00	97.59	22.5	-	-	-
2:30:00	89.65	22.7	5.96	5.64	-
3:00:00	82.10	22.8	-	-	-
3:30:00	77.26	23.3	6.09	-	-
4:00:00	74.16	23.5	6.15	5.63	346.89
<i>Average</i>	97	22.8	6.0	5.6	347

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	3.28
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.92

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 11

pH ($\pm 0,1$)	NH ₄ -N (mg/L)	V _{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7,5	691	42.2	9/03/18	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	72.90	24.2	-	-
0:30:00	80.65	23.7	5.31	2.41
1:00:00	70.21	23.4	-	-
1:30:00	64.02	23.3	-	-
2:00:00	54.72	23.2	7.40	-
2:30:00	48.46	23.4	-	2.39
3:00:00	39.91	23.8	6.87	-
3:30:00	35.06	23.6	-	-
4:00:00	28.32	23.6	7.06	2.45
<i>Average</i>	55	23.6	6.7	2.4

Batch A					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	74.32	24.1	-	-	691.85
0:30:00	82.06	23.9	5.59	8.73	704.46
1:00:00	98.43	23.5	-	-	728.04
1:30:00	97.08	23.6	-	-	672.63
2:00:00	92.10	23.7	6.78	8.65	635.67
2:30:00	85.03	24.5	-	-	721.27
3:00:00	81.73	24.2	6.58	-	694.49
3:30:00	74.59	23.6	-	-	668.66
4:00:00	67.25	24.5	6.87	8.69	695.05
<i>Average</i>	84	24.0	6.0	8.7	690

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
0:00:00	75.26	24.2	-	-	679.00
0:30:00	83.88	24	5.63	8.69	685.61
1:00:00	99.50	23.9	-	-	684.13
1:30:00	99.91	23.8	-	-	632.26
2:00:00	94.25	23.8	6.82	8.72	706.59
2:30:00	92.97	24.1	-	-	695.64
3:00:00	82.67	24.6	6.68	-	715.82
3:30:00	79.44	24.9	-	-	699.74
4:00:00	79.71	25	6.82	8.70	724.41
<i>Average</i>	88	24.3	6.5	8.7	691

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	3.38
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.94

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 12

pH ($\pm 0,1$)	NH₄-N (mg/L)	V_{NH₄-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7,5	980	76.4	13/03/18	Αερόβιες

Batch Control					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NO₂-N (mg/L)
0:00:00	65.6	23.3	-	-	-
0:30:00	64.8	23.2	6.90	-	-
1:00:00	81.9	23.3	6.50	2.40	-
1:30:00	68.5	23.5	-	-	0.43
2:00:00	62.7	23.7	-	-	-
2:30:00	50.7	23.6	-	2.55	-
3:00:00	42.6	24.3	5.86	-	-
3:30:00	34.0	24.9	-	-	-
4:00:00	29.5	25.2	5.98	2.47	-
<i>Average</i>	56	23.9	6.3	2.5	-

Batch A						
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)	NO₂-N (mg/L)
0:00:00	64.6	23.5	-	-	982.55	-
0:30:00	93.1	23.4	7.10	-	979.19	-
1:00:00	95.7	23.6	7.40	13.70	941.92	-
1:30:00	93.0	23.7	-	-	1008.38	0.21
2:00:00	91.3	23.8	-	-	962.08	-
2:30:00	88.1	24.2	-	13.88	1002.31	-
3:00:00	85.2	24.3	6.84	-	984.72	-
3:30:00	81.9	24.6	-	-	1002.94	-
4:00:00	80.6	24.9	6.80	12.97	991.07	-
<i>Average</i>	86	24.0	6.0	13.5	984	-

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	68.7	23.3	-	-	994.26
0:30:00	96.1	23.2	7.20	-	911.53
1:00:00	98.8	25.3	7.10	14.27	930.91
1:30:00	97.7	23.5	-	-	1013.36
2:00:00	95.7	23.6	-	-	1032.90
2:30:00	95.5	24.2	-	14,73	966.31
3:00:00	89.8	24.5	6.76	-	1001.75
3:30:00	87.5	24.7	-	-	995.75
4:00:00	82.5	25.0	6.83	13,97	1008.44
<i>Average</i>	90	24.1	7.0	14.3	984

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	3.40
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	3.00

❖ ΠΕΙΡΑΜΑ 13

pH ($\pm 0,1$)	NH₄-N (mg/L)	V_{NH4-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7,5	190	12.1	17/03/18	Αερόβιες

Batch Control				
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
0:00:00	66.84	22.8	-	2.63
0:30:00	74.12	22.6	-	-
1:00:00	87.18	22.6	6.63	-
1:30:00	82.74	22.6	-	-
2:00:00	72.90	22.6	7.48	2.60
2:30:00	65.50	22.8	-	-
3:00:00	59.17	23	7.47	-
3:30:00	54.25	23.2	-	-
4:00:00	48.53	23.3	7.58	2.60
<i>Average</i>	68	22.8	7.3	2.6

Batch A					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	74.25	23	-	4.34	188.34
0:30:00	77.35	23.4	-	-	182.72
1:00:00	94.18	23.3	7.41	-	196.28
1:30:00	93.04	23.2	-	-	188.81
2:00:00	82.20	23.2	7.31	4.35	182.72
2:30:00	73.91	23.5	-	-	184.72
3:00:00	66.71	23.7	7.63	-	193.06
3:30:00	61.12	23.8	-	-	187.76
4:00:00	57.28	23.8	7.67	4.31	190.38
<i>Average</i>	76	23.4	6.0	4.3	188

Batch B επαναληπτικό					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
0:00:00	75.60	23.1	-	4.38	188.72
0:30:00	80.24	23.2	-	-	175.81
1:00:00	92.77	23.3	6.16	-	188.06
1:30:00	90.41	23.4	-	-	187.46
2:00:00	86.64	23.6	7.35	4.41	188.84
2:30:00	76.07	23.7	-	-	194.60
3:00:00	71.56	23.8	7.44	-	193.40
3:30:00	64.62	23.9	-	-	195.91
4:00:00	60.65	23.9	7.64	4.36	197.39
<i>Average</i>	78	23.5	7.1	4.4	190

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	3.08
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.72

❖ **ΠΕΙΡΑΜΑ 14**

ρΗ (±0,1)	NH ₄ -N (mg/L)	V _{NH4-N} (mL)	Ημερομηνία	Συνθήκες
7,5	880	59	27/03/18	Αερόβιες

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – MLSS (gr/L)	2.82
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – MLVSS (gr/L)	2.50

✓ **COD = 400 mg/L**

Batch Control 1				
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
-1:00:00	56.07	-	-	-
0:00:00	61.79	23.7	-	-
0:30:00	58.49	24	6.58	-
1:00:00	60.65	24.3	6.7	-
1:30:00	61.05	24.7	6.7	2.72
2:00:00	53.51	24.9	-	-
2:30:00	49.27	25.4	-	-
3:00:00	44.69	25.7	-	-
3:30:00	44.62	25.5	5.88	-
4:00:00	43.07	25.7	6.32	2.80
<i>Average</i>	53	24.9	6.4	2.8

Batch A					
Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH ₄ -N (mg/L)
-1:00:00	62.80	-	-	-	871.36
0:00:00	63.61	23.7	-	-	897.59
0:30:00	66.44	23.9	7.1	-	-
1:00:00	73.64	24.4	7.55	-	-
1:30:00	86.04	24.9	7.3	10.62	-
2:00:00	80.72	25.3	-	-	-
2:30:00	79.44	25.8	-	-	-
3:00:00	78.09	26.1	-	-	-
3:30:00	72.10	25.9	5.89	-	-
4:00:00	70.21	26.0	6.37	10.20	883.46
<i>Average</i>	73	25.1	6.0	10.4	884

✓ **COD = 80 mg/L**

Batch Control 2				
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND
-1:00:00	58.43	-	-	-
0:00:00	64.89	23.8	-	-
0:30:00	66.98	24.1	4.84	-
1:00:00	66.17	23.8	7.06	-
1:30:00	68.06	23.7	7.54	3.52
2:00:00	66.04	23.7	-	-
2:30:00	63.27	24.0	-	-
3:00:00	61.59	23.4	-	-
3:30:00	59.23	23.3	6.71	-
4:00:00	58.29	24.0	6.60	3.10
<i>Average</i>	63	23.8	6.6	3.3

Batch B					
Χρόνος (min)	PO₄-P (mg/L)	T (°C)	DO (mg/L)	COND	NH₄-N (mg/L)
-1:00:00	63.81	-	-	-	889.71
0:00:00	62.26	23.3	-	-	816.79
0:30:00	68.59	23.7	6.95	-	-
1:00:00	79.23	24.0	6.40	-	-
1:30:00	91.42	24.2	7.55	11.00	-
2:00:00	87.65	24.2	-	-	-
2:30:00	86.17	24.6	-	-	-
3:00:00	83.27	24.6	-	-	-
3:30:00	75.06	24.5	6.61	-	-
4:00:00	72.90	24.9	6.54	10.50	854.58
<i>Average</i>	77	24.2	6.8	10.5	854

❖ **Διερεύνηση PUR για διάφορα pH απουσία τοξικού παράγοντα**

28/11/2017

Χρόνος (min)	PO ₄ -P (mg/L)		
	pH=7	pH=7.5	pH=8
-0:30:00	57.3	51.5	39.2
0:00:00	53.4	50.7	37.6
0:30:00	47.5	43.0	31.2
1:00:00	37.1	32.2	19.0
1:30:00	27.3	22.5	16.7
2:00:00	26.1	14.3	11.1

NO₂-N < 0.4 mg/L

❖ **Παρακολούθηση Αντιδραστήρα SBR**

Time	pH (±0,1)	DO (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	Συνθήκες
11.15	-	-		140.6	25.73	21.3	-	αναερόβιες
11.45	7.54	-	22.3	102	29.15	34.7	-	αναερόβιες
12.15	7.56	-	22.4	56	28.74	48	-	αναερόβιες
12.17	7.45	-	22.4	176.6	37.37	51.8	-	αναερόβιες
13.00	7.52	-	24.4	150	40.71	55.7	-	αναερόβιες
14.00	7.63	0.08	22.5	91.6	37.65	60	-	αερόβιες
14.30	7.97	4.28	22.6	57.95	35.8	47.5	<0,23	αερόβιες
15.00	8.09	1.29	22.7	24.3	36.24	30.8	<0,23	αερόβιες
15.30	8.14	3.53	22.8	25.3	33.76	23.7	0.39	αερόβιες
16.00	8.15	2.67	22.8	61.7	31.24	15.85	0.55	αερόβιες
17.00	8.31	4	23.0	28.8	-	8.39	-	αερόβιες
18.00	8.4	4.12	23.1	16.5	-	5.18	1.43	αερόβιες
19.00	8.45	5.44	23.2	16.8	-	3.46	1.99	αερόβιες
20.00	8.48	3.4	23.3	-	23.15	1.95	2.82	αερόβιες
21.10	8.51	1.73	23.3	-	22.14	1.62	3.04	ανοξικές
21.12	8.23	-	23.3	-	28.44	5.58	-	ανοξικές
21.45	8.04	0.57	23.1	-	-	25	0.29	ανοξικές
22.15	7.94	0.07	23.2	-	-	65.48	<0,23	ανοξικές
23.00	7.87	0.03	23.3	-	-	65	<0,23	ανοξικές

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά - MLSS (gr/L)	3.10
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά - MLVSS (gr/L)	2.87
Ολικός φώσφορος - TP_{average} (mg/L)	102.2

