



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**« ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ »**

**ΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ  
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ  
ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ  
ΑΖΩΤΟΥ ΑΠΟ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ  
ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ**

*Πασπαράκης Εμμανουήλ*

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΡΩΝ»**

**Αθήνα, Οκτώβριος 2018**

**Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής  
Συμεών Μαλαμής**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Συμεών Μαλαμή, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, καθώς βέβαια και για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διάρκεια υλοποίησης αυτής της εργασίας.

Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Δανιήλ Μαμάη και την Επίκουρη Καθηγήτρια Αικατερίνη Νάνου-Γιάνναρου για τη συμμετοχή τους και την αξιολόγηση της εργασίας μου.

Τους υποψήφιους διδάκτορες Ευάγγελο Στατήρη και Σταυρούλα Καππά για τη βοήθεια που μου παρείχαν κατά την συγγραφή και προετοιμασία της εργασίας μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους τους συναδέλφους και τους προϊστάμενούς μου για τη στήριξή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών, αλλά και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους συγγενείς, φίλους και συμφοιτητές μου για τη μεγάλη συμπαράσταση κατά την εκπόνηση της εργασίας μου.

Και πάνω απ' όλα τους γονείς μου και τα αδέρφια μου για την αγάπη και υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκαν οι διεργασίες και οι τεχνολογίες βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου από τα στραγγίδια αφυδάτωσης της ιλύος. Τα στραγγίδια αφυδάτωσης παράγονται κατά την αφυδάτωση της χωνεμένης ιλύος και συνήθως στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Ε.Ε.Λ.) ανακυκλοφορούνται στην είσοδο της εγκατάστασης. Η ανακυκλοφορία αυτή, αυξάνει σημαντικά το φορτίο αζώτου στο κύριο ρεύμα επεξεργασίας, και για αυτό το λόγο συστήνονται εναλλακτικές μέθοδοι χωριστής επεξεργασίας των στραγγιδίων.

Εκτός από τη διεργασία της συμβατικής νιτροποίησης απονιτροποίησης, τα τελευταία χρόνια έχουν διερευνηθεί διάφορες άλλες διεργασίες, όπως η διεργασία της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης, η διεργασία της αυτοτροφικής απομάκρυνσης αζώτου και της βιολογικής ενίσχυσης μέσω της προσθήκης βιομάζας νιτροποιητών.

Κατά τη διεργασία της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης, συντελείται μόνο το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης, όπου το αμμωνιακό άζωτο μετατρέπεται σε νιτρώδη. Στη συνέχεια, υπό ανοξικές συνθήκες και παρουσία οργανικού άνθρακα, τα νιτρώδη ανάγονται σε αέριο άζωτο. Η διεργασία εφαρμόζεται κυρίως μέσω της τεχνολογίας SHARON ή σε αντιδραστήρες SBR.

Η αναερόβια οξειδωση του αμμωνιακού αζώτου γίνεται σε συνδυασμό με την μερική νιτροδοποίηση, ώστε να υπάρχει αναλογία νιτρωδών προς αμμωνιακό άζωτο 1:1. Τεχνολογίες που έχουν εφαρμοστεί για την μερική νιτροδοποίηση και αναερόβια οξειδωση αμμωνιακού αζώτου είναι οι SHARON για την μερική νιτροδοποίηση και η χρήση αντιδραστήρων SBR σε σύστημα ενός ή δύο αντιδραστήρων. Οι τεχνολογίες IFAS, NEREDA, CANON και OLAND, αφορούν τεχνολογίες προσκολλημένης βιομάζας και μπορούν να λάβουν χώρα και σε έναν μόνο αντιδραστήρα.

Τέλος, προκύπτει ότι η συμβατική μέθοδος νιτροποίησης απονιτροποίησης, όπως ήταν αναμενόμενο, είναι ακριβότερη, λόγω της απαίτησης σε ενέργεια για αερισμό και προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα για την απονιτροποίηση. Οι τεχνολογίες μερικής νιτροδοποίησης-αναερόβιας οξειδωσης αμμωνιακού αζώτου είναι οι πιο οικονομικές, μπορούν να εφαρμοστούν αποτελεσματικά και σε συστήματα ενός αντιδραστήρα σε περίπτωση που δεν υπάρχει διαθέσιμος χώρος, με σημαντικό όμως μειονέκτημά τους την μεγάλη περίοδο εκκίνησης. Ενώ τα συστήματα ενός ή και δύο αντιδραστήρων SBR παρουσιάζουν μεγάλες αποδόσεις απομάκρυνσης αζώτου, με μειονέκτημα όμως το υψηλό κόστος αυτοματισμού και συντήρησης που απαιτείται για την ομαλή λειτουργία τους.

## **ABSTRACT**

In the present study, the processes and technologies of biological nitrogen removal from sludge dewatering effluents were studied. Sludge reject water is produced upon dewatering of the digested sludge; the usual management practice for this liquid is to return it at the inlet of the wastewater treatment plant (WWTP). This recirculation usually results in a significant (10-30%) increase of the nutrient load with the WWTP receives. To relieve WWTP from such a load alternative methods of separately treating the reject water are recommended. Apart from the conventional nitrification denitrification process, in recent years nitrification-denitrification, partial nitrification coupled with anaerobic ammonium oxidation and bio-augmentation processes are being investigated.

During the nitrification-denitrification process, nitrification is stopped in the first stage, where the ammonium is converted to nitrite. Subsequently, under anoxic conditions and in the presence of organic carbon, nitrites are reduced to nitrogen gas. The process is mainly implemented through SHARON technology or SBR reactors.

Anaerobic ammonium oxidation is carried out in combination with partial nitrification to give a ratio of nitrite to ammonia nitrogen of 1:1. Technologies that have been applied for the partial nitrification and anaerobic oxidation of ammonium are the SHARON process and the use of SBR reactors in one or two reactor systems. IFAS, NEREDA, CANON and OLAND are attached growth biomass technologies and can also take place in a single reactor.

The conventional nitrification/denitrification process, as expected, is more expensive, due to the demand for energy for aeration and addition of an external carbon source for denitrification. The partial nitrification-anaerobic ammonium oxidation technology is the most economical, can be also applied effectively in a single reactor system in case of space limitation, but with the major drawback of high start-up period. SBR reactor systems exhibit high nitrogen removal efficiency, but with main drawback, the high cost of mechanical automation and maintenance required for smooth operation.

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b>1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</b>	<b>6</b>
2.1	Γενικά	6
2.2	Προέλευση-παραγωγή ιλύος αστικών λυμάτων	9
2.3	Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά ιλύος	12
2.4	Επεξεργασία Ιλύος	13
2.4.1	Στόχος της επεξεργασίας	13
2.4.2	Μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος	13
2.5	Στραγγίδια Αφυδάτωσης Ιλύος	15
2.5.1	Γενικά	15
2.5.2	Ποιοτικά χαρακτηριστικά των στραγγιδίων αφυδάτωσης	17
<b>3</b>	<b>ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΖΩΤΟΥ</b>	<b>18</b>
3.1	Γενικά	18
3.2	Νιτροποίηση	20
3.2.1	Εισαγωγή	20
3.2.2	Νιτρωδοποιητές	20
3.2.3	Νιτρικοποιητές	22
3.2.4	Αντιδράσεις	22
3.2.5	Παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία	23
3.3	Απονιτροποίηση	25
3.3.1	Γενικά	25
3.3.2	Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία	27
3.4	Νιτρωδοποίηση Απονιτρωδοποίηση	27
3.4.1	Νιτρωδοποίηση	28

3.4.2	Παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία .....	29
3.4.3	Απονιτροδοποίηση .....	32
3.5	Αναερόβια οξείδωση αμμωνιακού αζώτου .....	32
3.5.1	Γενικά.....	32
3.5.2	Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία.....	34
3.6	Ετεροτροφική νιτροποίηση και αυτοτροφική απονιτροποίηση .....	41
3.6.1	Ετεροτροφικοί Νιτροποιητές (Heterotrophic Nitrifiers).....	41
3.6.2	Αυτοτροφική απονιτροποίηση .....	42
<b>4</b>	<b>ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΖΩΤΟΥ .....</b>	<b>46</b>
4.1	Γενικά.....	46
4.2	Συστήματα Αιωρούμενης Βιομάζας.....	46
4.2.1	Σύστημα ενεργού ιλύος-CSTR .....	46
4.2.2	Αντιδραστήρας εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας.....	47
4.2.3	Σύστημα Nereda.....	48
4.3	Συστήματα Προσκολλημένης Βιομάζας .....	50
4.3.1	Σύστημα MBBR.....	50
4.4	Συνδυασμός Αιωρούμενης και Προσκολλημένης Βιομάζας .....	51
4.5	Τεχνολογίες Βιολογικής Απομάκρυνσης Αζώτου .....	51
4.5.1	Τεχνολογίες Νιτροδοποίησης-Απονιτροδοποίησης.....	51
4.5.2	Τεχνολογίες Νιτροδοποίησης –Αναερόβιας Οξείδωσης Αμμωνιακού Αζώτου .....	55
4.5.3	Τεχνολογία Βιολογικής ενίσχυσης.....	62
<b>5</b>	<b>ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ .....</b>	<b>65</b>
5.1	Βασικά κριτήρια επιλογής μεθόδου επεξεργασίας.....	65
5.2	Σύγκριση Τεχνολογιών.....	66
5.2.1	Σύγκριση Τεχνολογιών Νιτροδοποίησης-Απονιτροδοποίησης.....	68
5.2.2	Σύγκριση Τεχνολογιών Μερικής Νιτροδοποίησης – Αναερόβιας Οξείδωσης Αμμωνιακού Αζώτου .....	70

6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	74
7	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	76

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ**

Πίνακας 2.1: Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων (Tchobanoglous and Barton, 1991). .....	7
Πίνακας 2.2: Τυπικά χαρακτηριστικά ιλύος ανάλογα με το βαθμό επεξεργασίας (Κάρτσωνας 2005) .....	11
Πίνακας 2.3: Μέθοδοι Επεξεργασία Ιλύος (Αγγελάκης κ.α., 2005).....	15
Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά στραγγιδίων χωνεμένης ιλύος .....	17
Πίνακας 3.1: Επιτρεπόμενα όρια για απορρίψεις από Μονάδες Επεξεργασία Λυμάτων (ΚΥΑ 5679/400/1997) .....	19
Πίνακας 4.1: Λειτουργικές παράμετροι στον αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας IFAS (Zhang et a. 2015) .....	62
Πίνακας 5.1: Σύγκριση Βιολογικών Διεργασιών ως προς την τεχνολογία και τα λειτουργικά χαρακτηριστικά.....	67
Πίνακας 5.2: Σύγκριση Τεχνολογιών νιτρωδοποίησης απονιτρωδοποίησης .....	68
Πίνακας 5.3: Σύγκριση Τεχνολογιών Μερικής Νιτρωδοποίησης-Αναερόβιας Οξειδωσης Αμμωνιακού Αζώτου .....	70
Πίνακας 5.4: Σύγκριση βιολογικών διεργασιών απομάκρυνσης αζώτου (Malamis et al., 2015).....	72

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ**

Εικόνα 4.1: Μικροβιακή κατανομή σε Α) βιοκροκίδα και Β) ετεροτροφική κοκκώδης βιομάζα ..	50
Εικόνα 4.2: Βιοφορείς Kaldnes (Bertino, 2010) .....	59

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ**

Σχήμα 2.1: Τυπικό Διάγραμμα Ροής Ε.Ε.Λ με τη μέθοδο της ενεργού Ιλύος (Νταρακάς, 2010).....	9
Σχήμα 3.1: Μορφές και Συμβολισμοί των Διαφόρων Μορφών Αζώτου (Νταρακάς, 2010) .....	20

Σχήμα 3.2:Μεταφορά Ηλεκτρονίων στο βακτήριο Nitrosomonas Europaea (Whittaker, 2000) ....	21
Σχήμα 3.3:Nitrosomonas και Nitrobacter (www.biyolojidefteri.com).....	22
Σχήμα 3.4:Εξάρτηση της νιτροποίησης από την θερμοκρασία (Henze et.al., 1995).....	24
Σχήμα 3.5: Συγκεντρώσεις $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ ( $\diamond$ ) και $\text{NO}_2^- \text{-N}$ ( $\square$ ) στην εκροή του αντιδραστήρα SBR Dosta et al., 2007). ....	36
Σχήμα 3.6:Προφίλ συγκεντρώσεων των ενώσεων αζώτου και του pH του αντιδραστήρα στις διαφορετικές εισροές δισανθρακικών: (a) 1.0 g/L; (b) 1.5 g/L; (c) 1.75 g/L; (d) 2.0 g/L, (Liao et al. 2008) .....	38
Σχήμα 3.7: Ποσοστά απομάκρυνσης αμμωνιακών και νιτρικών ως προς τις συγκεντρώσεις διτανθρακικού νατρίου, (Liao et al., 2008).....	38
Σχήμα 3.8: Επίδραση των KCl (●), NaCl (▲ ) and $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (□) στη μέγιστη %SAA (Specific Anammox Activity), (Dapena-Mora et al. 2007).....	41
Σχήμα 4.1: Κύκλοι λειτουργίας ενός συστήματος SBR (www.edeya.gr) .....	47
Σχήμα 4.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στον μέγιστο ανάπτυξης για νιτροδοποιητές και νιτριοποιητές (Van Dongen et al., 2001) .....	53
Σχήμα 4.3: Σχηματική Απεικόνιση Βιολογικής Ενίσχυσης με την μέθοδο BABE ( van Loosdrecht, 2008) .....	63
Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ροής επιλογής μεθόδου για την επεξεργασία στραγγιδίων (van Loosdrecht, 2008) .....	65
Σχήμα 5.2: Επιλογή του βέλτιστου HRT με βάση τη συγκέντρωση του εισερχόμενου αμμωνιακού αζώτου των στραγγιδίων σε αντιδραστήρες SHARON και SBR με εφαρμογή νιτροποίησης/απονιτροποίησης (Gustavsson, 2010) .....	69



# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, είναι η διερεύνηση των βιολογιών διεργασιών και τεχνολογιών που αφορούν την επεξεργασία των στραγγιδίων αφυδάτωσης της ιλύος σε ΕΕΛ. Συνήθως, τα στραγγίδια αυτά επιστρέφονται στην είσοδο των ΕΕΛ. Παρόλο που αποτελούν μικρό ποσοστό (περίπου 2%) της συνολικής εισερχόμενης παροχής στην εγκατάσταση, λόγω της υψηλής τους φόρτισης σε θρεπτικά συστατικά, συμβάλουν σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης των προαναφερθέντων (10-30% σε ολικό άζωτο και φώσφορο) στον βιολογικό αντιδραστήρα (Solon, 2015).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται ανάλυση των εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας των στραγγιδίων αφυδάτωσης. Η εργασία περιλαμβάνει 6 βασικά κεφάλαια συμπεριλαμβανομένου και του παρόντος.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή όσον αφορά τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην προέλευση, στα ποιοτικά και στα ποσοτικά χαρακτηριστικά των στραγγιδίων αφυδάτωσης.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις μορφές αζώτου που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα και αναλύονται οι βιοχημικές διεργασίες οι οποίες εφαρμόζονται για την απομάκρυνση του από αυτά. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συστήματα αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για την βιολογική απομάκρυνση αζώτου από τα υγρά απόβλητα, ενώ στη συνέχεια αναλύονται οι τεχνολογίες που εφαρμόζονται για την απομάκρυνσή του από τα στραγγίδια αφυδάτωσης της ιλύος.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση και σύγκριση των μεθόδων επιλογής της κατάλληλης τεχνολογίας και στη συνέχεια ακολουθεί η σύγκριση των αποτελεσμάτων της βιβλιογραφικής ανασκόπησης. Τέλος στο 6 κεφάλαιο παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα της παρούσας εργασίας.

## 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

### 2.1 Γενικά

Τα αστικά λύματα εμπίπτουν στη γενικότερη κατηγορία των υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα παράγονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες εξαιτίας των οποίων έχουν υποστεί αλλαγή των φυσικών, χημικών και/ή βιολογικών ιδιοτήτων του και συνεπώς είτε είναι αδύνατο πλέον να χρησιμοποιηθούν ως έχει για τον ίδιο σκοπό, είτε η χρήση τους εμπεριέχει κινδύνους. Συνεπώς, τα υγρά απόβλητα έχουν χάσει την ικανότητα της προηγούμενης αξιοποίησής τους και είναι πλέον ένα υποβαθμισμένο προϊόν, το οποίο απαιτεί κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μπορεί να διατεθεί ή να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια.

Τα υγρά απόβλητα ανάλογα με την προέλευσή τους διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες (Οδηγία 91/271/ΕΟΚ):

α. Αστικά λύματα – τα οικιακά λύματα ή το μίγμα οικιακών λυμάτων με βιομηχανικά λύματα ή και όμβρια ύδατα.

β. Οικιακά λύματα- τα λύματα από περιοχές κατοικίας και υπηρεσιών που προέρχονται κυρίως από τον ανθρώπινο μεταβολισμό και τις εμπορικές δραστηριότητες.

γ. Βιομηχανικά λύματα – οποιαδήποτε λύματα που απορρίπτονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική δραστηριότητα, και τα οποία δεν είναι οικιακά λύματα ή όμβρια ύδατα.

Σε αντίθεση με τα αστικά λύματα τα οποία έχουν σχετικά σταθερή σύσταση, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων μπορεί να εμφανίζουν πολύ μεγάλες διαφοροποιήσεις ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας και τη συγκεκριμένη παραγωγική διαδικασία.

Κύριο χαρακτηριστικό των βιομηχανικών και αστικών υγρών αποβλήτων είναι ότι αποτελούνται κυρίως από νερό, με ορισμένες ξένες προσμίξεις, που τα καθιστούν ακατάλληλα για διάφορες χρήσεις και επηρεάζουν δυσμενώς τους τελικούς αποδέκτες. Ο Πίνακας 2.1, κατατάσσει τα ανεπεξέργαστα υγρά αστικά λύματα σε ασθενή, ενδιάμεσα και ισχυρά, ανάλογα με τα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά τους. (Tchobanoglous and Barton, 1991).

*Πίνακας 2.1: Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων (Tchobanoglous and Barton, 1991).*

Παράμετρος	Συγκέντρωση (mg/L)		
	Ασθενές	Ενδιάμεσο	Ισχυρό
Ολικά στερεά	350	720	1200
BOD <sub>5</sub>	110	220	400
COD	250	500	1000
TOC	80	160	290
TN	20	40	85
TP	4	8	15
Χλωρικά	30	50	100
Θειικά	20	30	50
Αλκαλικότητα	50	100	200
Λίπη-Έλαια	50	100	150

Στην Ελλάδα οι απαιτήσεις για επεξεργασία και διάθεση των αστικών υγρών αποβλήτων, καθορίζονται από την Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 5673/400/1997 (ΦΕΚ. 192/Β'/14-03-1997) με τίτλο ‘‘Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων’’, η οποία εναρμονίζει την Ελληνική Νομοθεσία με την Οδηγία 91/271 της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Σύμφωνα με την ανωτέρω Οδηγία, καθορίζεται η ελάχιστη αναγκαία τεχνική υποδομή (δίκτυα αποχέτευσης και εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων) που πρέπει να διαθέτουν οι πόλεις και οι οικισμοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ανάλογα με τον ισοδύναμο πληθυσμό και τον υδάτινο αποδέκτη των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Επίσης, καθορίζονται τα ανώτατα επιτρεπτά όρια των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων λυμάτων που πρέπει να επιτυγχάνονται στις εκροές των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και παράλληλα προβλέπονται συγκεκριμένα χρονικά όρια μέσα στα οποία οι οικισμοί, που εμπίπτουν στις διατάξεις της, οφείλουν να ολοκληρώσουν την απαιτούμενη σε κάθε περίπτωση υποδομή συλλογής, επεξεργασίας και διάθεσης των αστικών τους λυμάτων.

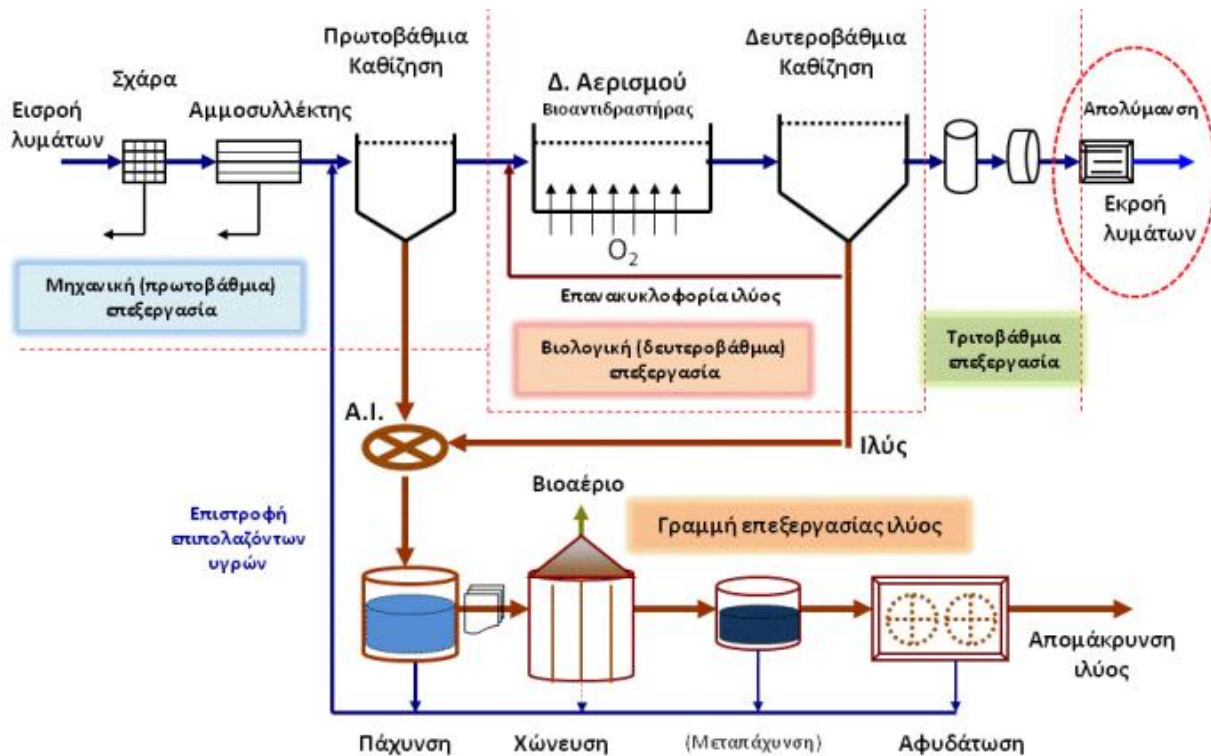
Στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) συντελούνται διάφορες βιολογικές, φυσικές και χημικές διεργασίες, στα ανεπεξέργαστα λύματα, με τελικό προϊόν τα επεξεργασμένα λύματα και βασικό παραπροϊόν την ιλύ. Τα κύρια στάδια επεξεργασίας των αστικών λυμάτων είναι η προεπεξεργασία, η πρωτοβάθμια, η δευτεροβάθμια και η τριτοβάθμια επεξεργασία.

Η προεπεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων έχει ως κύριο στόχο την προστασία του κατάντη εξοπλισμού μετέπειτα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων από ορισμένα χαρακτηριστικά των αποβλήτων (πχ ογκώδη αντικείμενα που αιωρούνται, λιπών, ελαίων και άμμου), τα οποία ενδέχεται να δημιουργήσουν πρόβλημα στις μονάδες που ακολουθούν. Η προεπεξεργασία περιλαμβάνει συνήθως την εσχάρωση, αμμοσυλλογή ή λιποσυλλογή (Τσώνης, 2004). Στη συνέχεια, τα προεπεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα, πριν τη βιολογική επεξεργασία, διέρχονται από την πρωτοβάθμια επεξεργασία, η οποία στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Η απομάκρυνση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των αιωρούμενων στερεών από 50 έως 70% και του οργανικού φορτίου από 30% έως 50% (Ανδρεαδάκης, 2015).

Σε ότι αφορά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, έχει ως σκοπό την απομάκρυνση του διαλυτού οργανικού φορτίου και των αιωρούμενων στερεών των λυμάτων, η οποία επιτελείται με βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών ουσιών και στη συνέχεια απομάκρυνση των σχηματιζόμενων αιωρημάτων με δευτεροβάθμια καθίζηση. Επιπλέον, στοχεύει στην μείωση των αζωτούχων και των φωσφορικών ενώσεων που υπάρχουν στα λύματα. Η απομάκρυνση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου (BOD<sub>5</sub>), και των αιωρούμενων στερεών κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία (σε συνδυασμό με την πρωτοβάθμια) είναι κατά μέσο όρο της τάξεως του 90% (Νταρακάς, 2010).

Τέλος, η τριτοβάθμια επεξεργασία ακολουθεί τα προηγούμενα στάδια και αποσκοπεί στην περαιτέρω απομάκρυνση στερεών, οργανικού φορτίου, χρώματος, αζωτούχων ενώσεων, φωσφορικών καθώς επίσης και παθογόνων μικροοργανισμών και ιών (Νταρακάς, 2010).

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής των σταδίων που περιγράφηκαν παραπάνω.



*Σχήμα 2.1: Τυπικό Διάγραμμα Ροής Ε.Ε.Α με τη μέθοδο της ενεργού Ιλύος (Νταρακάς, 2010)*

## 2.2 Προέλευση-παραγωγή ιλύος αστικών λυμάτων

Το σύνολο των διεργασιών επεξεργασίας των αστικών υγρών αποβλήτων έχουν ως αναπόφευκτο επακόλουθο τη δημιουργία ιλύος. Σε μια τυπική ΕΕΑ, η ιλύς παράγεται από δύο διεργασίες την πρωτοβάθμια και τη δευτεροβάθμια καθίζηση.

Παρότι η ιλύς αντιπροσωπεύει σε όγκο μόνο το 0,5 % του όγκου των λυμάτων, λόγω του σημαντικού ρυπαντικού της φορτίου, των παθογόνων μικροοργανισμών και της υδαρής τα κατάστασης απαιτεί συμπληρωματική επεξεργασία ώστε να καταστεί αβλαβής, το κόστος της οποίας ανέρχεται στο 25-30% του συνολικού κόστους κατασκευής μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (Κάρτσωνας, 2005).

Σύμφωνα με την Οδηγία 86/278/ΕΟΚ, ως ιλύς των αστικών λυμάτων ορίζεται «η ιλύς που προέρχεται από σταθμούς καθαρισμού που επεξεργάζονται οικιακά ή αστικά λύματα και από άλλους σταθμούς καθαρισμού που επεξεργάζονται λύματα, των οποίων η σύνθεση είναι παρόμοια με τη σύνθεση των οικιακών και αστικών λυμάτων». Επίσης, η ιλύς που προέρχεται από σηπτικούς βόθρους και άλλες παρόμοιες εγκαταστάσεις για την επεξεργασία των λυμάτων καλύπτεται από την προαναφερθείσα Οδηγία.

Ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας των λυμάτων διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες ιλύος:

*Πρωτοβάθμια Ιλύς:* Ως πρωτοβάθμια ιλύς ορίζεται η ιλύς που παράγεται από την πρωτοβάθμια καθίζηση της εγκατάστασης επεξεργασία λυμάτων και κυρίως αποτελείται από τα καθιζήσιμα αιωρούμενα στερεά, τα οποία περιέχονται στα ανεπεξέργαστα λύματα. Συνήθως, συμπυκνώνεται σε ικανοποιητικό βαθμό στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης. Η συγκέντρωση των ολικών στερεών στην ανεπεξέργαστη πρωτοβάθμια ιλύς, κυμαίνεται μεταξύ 1 και 3%. Σε περίπτωση που δεν έχει προηγηθεί εξάμμωση ή τα λύματα περιλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες βιομηχανικών λυμάτων ή μεγάλες συγκεντρώσεις από λεπτόκοκκα αδρανή στερεά (λόγω παντοροϊκού δικτύου), μπορεί να παρατηρηθούν μεγαλύτερες ποσότητες στερεών (Κελεσιδής, 2010)

*Δευτεροβάθμια Ιλύς:* Ως Δευτεροβάθμια ή βιολογική ιλύς χαρακτηρίζεται η ιλύς η οποία παράγεται κατά τις διεργασίες της βιολογικής επεξεργασίας της ΕΕΛ, σε συστήματα όπως η ενεργός ιλύς (activated sludge), οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (membrane bioreactors), τα χαλικοδιωλιστήρια (trickling filters) οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (rotating biological contactors) κ.α.. Η βιολογική ιλύς περιλαμβάνει κατά βάση βιομάζα και επιπλέον μη βιοαποδομήσιμα στερεά τα οποία δεν απομακρύνθηκαν κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία.

Οι ποσότητες και τα χαρακτηριστικά της δευτεροβάθμιας ιλύος ποικίλλει ανάλογα με το χρόνο παραμονής των στερεών στο σύστημα,.

Σε περίπτωση που η ΕΕΛ δεν διαθέτει σύστημα προεπεξεργασίας και πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, τότε η δευτεροβάθμια ιλύς είναι πιθανό να περιέχει και φερτές ύλες, όπως άμμο, χαλίκια και νηματώδη υλικά. Τυπικά, η ενεργός ιλύς περιέχει στερεά σε συγκέντρωση (επί ξηρού) 0,4 – 1,5% κ.β.. Η συγκέντρωση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι ο χρόνος παραμονής της ιλύος στο σύστημα (θc), τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των λυμάτων, η ύπαρξη ζώνης απονιτροποίησης στον βιολογικό αντιδραστήρα, κλπ (Κελεσιδής, 2010).

*Χημική Ιλύς:* Η προσθήκη ασβέστη ή μεταλλικών αλάτων σε διάφορα σημεία μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων, π.χ. για την κατακρήμνιση του φωσφόρου, αυξάνει τη συνολική παραγωγή της ιλύος. Ανάλογα με το ακριβές σημείο εφαρμογής των χημικών, στην πρωτοβάθμια ή τελική καθίζηση, μπορεί να παρατηρηθούν αυξημένες ποσότητες πρωτοβάθμιας ή βιολογικής ιλύος.

Η παραγωγή χημικής ιλύος είναι αποτέλεσμα πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων και επηρεάζεται από τη χημική σύσταση των λυμάτων και ιδίως από την αλκαλικότητα, το pH, τον τρόπο μίξης, το χρόνο επαφής και φυσικά από το είδος και τη δόση του χημικού. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η

προσθήκη ασβέστη στα λύματα μπορεί να επιφέρει αύξηση των στερεών της ιλύος μέχρι και 200%, ενώ η προσθήκη μεταλλικών αλάτων γενικά προκαλεί πολύ χαμηλότερες αυξήσεις της τάξεως του 25 έως 50% (Κελεσίδης, 2010).

*Μικτή ιλύς:* Η πρωτοβάθμια και η δευτεροβάθμια ιλύς όταν αναμιχθούν παράγουν την μικτή ιλύ (Κελεσίδης, 2010).

*Χωνεμένη ιλύς:* Η χωνεμένη ιλύς παράγεται κατά τις διεργασίες αερόβιας και αναερόβια χώνευσης της πρωτοβάθμιας και ή δευτεροβάθμιας ιλύος. Οι συγκεκριμένες διεργασίες έχουν ως σκοπό τη (Κελεσίδης, 2010):

- Σταθεροποίηση της οργανικής ιλύς και τη μείωση της δυσοσμίας
- Μείωση του αριθμού των παθογόνων μικροοργανισμών

Στον πίνακα 2.2 δίνονται τα τυπικά χαρακτηριστικά των διαφορετικών ειδών ιλύος που παράγονται σε μια Μονάδα Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων ανάλογα με τον βαθμό επεξεργασίας.

*Πίνακας 2.2: Τυπικά χαρακτηριστικά ιλύος ανάλογα με το βαθμό επεξεργασίας (Κάρτσωνας 2005)*

		Κατηγορία ιλύος				
		A	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C	D
Ολικά στερεά (DS)	kg/m <sup>3</sup>	12	9	7	10	30
Πτητικά Στερεά (VS)	%DS	65	67	77	72	50
pH		6	7	7	6,5	7
C	%VS	51,5	52,5	53	51	49
H	%VS	7	6	6,7	7,4	7,7
O	%VS	35,5	33	33	33	35
N	%VS	4,5	7,5	6,3	7,1	6,2
C/N		11,4	7	8,7	7,2	7,9
P	%DS	2	2	2	2	2
Cl	%DS	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
K	%DS	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Al	%DS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ca	%DS	10	10	10	10	10

Fe	%DS	2	2	2	2	2
Mg	%DS	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Λίπη	%DS	18	8	10	14	10
Πρωτεΐνες	%DS	24	36	34	30	18
Θερμική ισχύς	kWh/t DS	4200	4100	4800	4600	3000

A: πρωτοβάθμια ιλύς

B1: βιολογική ιλύς (χαμηλή φόρτιση >20kgBOD<sub>5</sub>/kgMLSS)

B2: βιολογική ιλύς (υψηλή και μέση φόρτιση <0,2 kg BOD<sub>5</sub>/kgMLSS)

C: μικτή ιλύς

D: χωνεμένη ιλύς

### 2.3 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά ιλύος

Τα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της ιλύος αποτελούν απαραίτητο στοιχείο για τον καθορισμό ενός σχεδίου διαχείρισής της, καθώς επηρεάζουν σημαντικά τις εναλλακτικές μεθόδους διάθεσης και επαναχρησιμοποίησής της. Πιο συγκεκριμένα, τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, οι πιο βασικοί εκ των οποίων είναι η ποσότητα και η σύσταση των εισερχόμενων λυμάτων στην ΕΕΛ, το είδος των μεθόδων επεξεργασίας που εφαρμόζονται και οι λειτουργικές τους παράμετροι.

Η αφυδατωμένη ιλύς που προέρχεται από επεξεργασία αστικών λυμάτων έχει στερεά περίπου 25-30% και αποτελείται κυρίως από πρωτεΐνη, χουμικές ουσίες, υδρογονάνθρακες, ασβέστιο, μαγνήσιο, σίδηρο, αργίλιο, νάτριο, κάλιο, άζωτο (1,5- 3,5 %), φώσφορο (0,75-4,0 %) και ίσως κάποια βαρέα μέταλλα (Κουλουμπής, 2001).

Το άζωτο και ο φώσφορος, δύο από τα πιο βασικά στοιχεία για την ανάπτυξη των οργανισμών, περιέχονται σε μεγάλες σχετικά ποσότητες στην ιλύ. Το άζωτο (N) της ιλύος μετά την εφαρμογή της στο έδαφος, υπόκειται σε σειρά βιοχημικών και φυσικοχημικών διεργασιών, οι οποίες επηρεάζονται έντονα από τη θερμοκρασία, την υγρασία, τον αερισμό και την οξύτητα του εδάφους.

Λόγω των μεγάλων ποσοτήτων αζώτου και φωσφόρου που περιέχονται στην ιλύ, εάν δεν πραγματοποιηθεί ορθή διαχείριση αυτής, μπορεί να δημιουργηθούν σοβαρά προβλήματα στο



περιβάλλον, μέσω των εκπομπών αζώτου στην ατμόσφαιρα ως αέρια αμμωνία και ως υποξείδιο του αζώτου, Επιπλέον, η διείσδυση των νιτρικών στα υπόγεια νερά μέσω της επιφανειακής απορροής συντελεί στη ρύπανση του υπόγειου υδροφόρου (Κάρτσωνας, 2005).

Επίσης, η ιλύς περιέχει ποσότητες θείου, ασβεστίου, μαγνησίου ψευδαργύρου, χαλκού, σιδήρου και μαγγανίου, ενώ μπορεί να βρεθούν και ποσότητες βορίου, στοιχείο το οποίο είναι τοξικό στις ευαίσθητες καλλιέργειες (Κουλουμπής κ.α., 2005).

## 2.4 Επεξεργασία Ιλύος

### 2.4.1 Στόχος της επεξεργασίας

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

α) σταθεροποίησης ιλύος: μετατροπή της σε μια αδρανή (σταθερή βιολογικά) μάζα ώστε η διάθεσή της στο περιβάλλον να μην εγκυμονεί κινδύνους, λόγω της ανεξέλεγκτης διάσπασής της και

β) αφυδάτωση ιλύος: η μείωση του όγκου της, ώστε να μειωθεί το κόστος επεξεργασίας της και μεταφοράς της. (Water Environment Federation, 1996)

γ) υγειονομοποίησης ιλύος: μείωση του μικροβιολογικού φορτίου και συγκεκριμένα των παθογόνων μικροοργανισμών σε αποδεκτά επίπεδα.

### 2.4.2 Μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος

#### Προετοιμασία

Για την ικανοποιητική πάχυνση και αφυδάτωση της ιλύος είναι αναγκαία τις περισσότερες φορές η προετοιμασία της ιλύος (sludge conditioning). Με την προσθήκη χημικών στην ιλύ, πριν από την πάχυνση και την αφυδάτωσή της, προκαλείται συσσωμάτωση των στερεών της ιλύος, με αποτέλεσμα τη διευκόλυνση του διαχωρισμού του νερού (Αγγελάκης , 2005).

#### Πάχυνση

Η πάχυνση είναι το πρώτο στάδιο επεξεργασίας της ιλύος και έχει ως στόχο τη μείωση της περιεκτικότητας της ιλύος σε νερό. Επιπλέον, λαμβάνει χώρα πριν τη σταθεροποίηση και την αφυδάτωση της ιλύος, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης των αντίστοιχων διεργασιών. Η

παχυμένη ιλύς συνήθως έχει συγκέντρωση μέχρι και 6% ( $60 \text{ kg/m}^3$ ) (Αγγελάκης, 2005). Οι τεχνικές πάχυνσης που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι οι εξής: πάχυνση με βαρύτητα, με φυγοκέντριση, με επίπλευση αλλά και οι τράπεζες πάχυνσης.

### Σταθεροποίηση

Η σταθεροποίηση αποσκοπεί στη μετατροπή της ιλύος σε μια κατάσταση όπου μετριάζονται σημαντικά οι βιολογικές δράσεις ή άλλες μετατροπές που προκαλούν οσμές, καθώς και τη θανάτωση ή αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών. Επίσης αποσκοπεί στην μείωση του όγκου της ιλύος και την παραγωγή βιοαερίου.

Ο περιορισμός της έκλυσης οσμών επιτυγχάνεται είτε με περιορισμό του διαθέσιμου οργανικού υλικού, το οποίο διασπάται, είτε με παρεμπόδιση της διάσπασης του υπάρχοντος οργανικού υλικού. Η παρεμπόδιση αυτή ανάγεται στη δημιουργία συνθηκών που δεν είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση της ιλύος είναι η αλκαλική σταθεροποίηση η οποία επιτυγχάνεται συνήθως με την προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου, η αναερόβια χώνευση, η αερόβια χώνευση και η λιπασματοποίηση (ή κομποστοποίηση) (Τσώνης, 2004).

### Αφυδάτωση

Με την αφυδάτωση επιτυγχάνεται περαιτέρω μείωση του όγκου του τελικού προϊόντος με μείωση της περιεκτικότητάς της ιλύος σε νερό. Ανάλογα με τον τρόπο αφυδάτωσης, το τελικό προϊόν μπορεί να περιέχει ξηρά στερεά μέχρι και 30% ( $300 \text{ kg/m}^3$ ) (Αγγελάκης κ.α., 2005).

### Ξήρανση

Με την ξήρανση της ιλύος επιτυγχάνεται απομάκρυνση του νερού από την ιλύ. Κατά την εφαρμογή της θερμικής ξήρανσης επιδιώκεται και μπορεί να επιτευχθεί ποσοστό υγρασίας στο τελικό προϊόν μικρότερο από 10%, με αποτέλεσμα την (Αγγελάκης κ.α., 2005):

- ❖ Μείωση του όγκου και της μάζας της ιλύος
- ❖ Σταθεροποίηση της ιλύος
- ❖ Καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών
- ❖ Αύξηση της θερμικής αξίας του τελικού προϊόντος

Η διαδικασία επεξεργασίας της ιλύος είναι δυνατόν να περιλαμβάνει μια ή/και να συνδυάζει περισσότερες από μια διεργασίες. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζεται το σύνολο των δυνατών διεργασιών που εφαρμόζονται για την επεξεργασία της ιλύος.

*Πίνακας 2.3: Μέθοδοι Επεξεργασία Ιλύος (Αγγελάκης κ.α., 2005)*

Διεργασία	Τρόπος επεξεργασίας	Στόχος
Προετοιμασία Ιλύος (conditioning)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Χημική προετοιμασία</li> <li>• Θερμική προετοιμασία</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Βελτίωση της δομής της ιλύος για διευκόλυνση των διεργασιών που θα ακολουθήσουν</li> </ul>
Πάχυνση	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πάχυνση με βαρύτητα</li> <li>• Μηχανική πάχυνση</li> <li>• Επίπλευση με αέρα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Μείωση περιεκτικότητας της ιλύος σε νερό</li> </ul>
Σταθεροποίηση και/ή απολύμανση	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Αναερόβια χώνευση</li> <li>• Αερόβια χώνευση</li> <li>• Κομποστοποίηση</li> <li>• Επεξεργασία με ασβέστη</li> <li>• Θερμική ξήρανση</li> <li>• Παστερίωση</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Μείωση της παραγωγής οσμών</li> <li>○ Μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών</li> </ul>
Αφυδάτωση	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Κλίνες ξήρανσης</li> <li>• Ταινιοφιλτρόπρεσα</li> <li>• Φυγοκέντριση</li> <li>• Φιλτρόπρεσα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Μείωση της περιεκτικότητας της ιλύος σε νερό</li> </ul>
Ξήρανση	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ξηραντής</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Μείωση περιεκτικότητας της ιλύος σε νερό</li> <li>○ Μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών</li> </ul>

## 2.5 Στραγγίδια Αφυδάτωσης Ιλύος

### 2.5.1 Γενικά

Το στραγγίδια αφυδάτωσης παράγονται κατά την αφυδάτωση της χωνεμένης ιλύος. Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων οι οποίες εξυπηρετούν μεγάλους ισοδύναμους πληθυσμούς (>50.000), η ιλύς που προκύπτει από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης,

η οποία έχει περίπου 1-6% περιεκτικότητα σε στερεά, υφίσταται αφυδάτωση στις μονάδες πάχυνσης και στη συνέχεια οδηγείται στις μονάδες αναερόβιας χώνευσης, όπου και πραγματοποιείται σταθεροποίησή της. Περίπου το 70% της πρωτοβάθμιας ιλύος που εισέρχεται στον χωνευτή, αποτελείται από εύκολα βιοδιασπάσιμο οργανικό υλικό (Chen et al., 2002). Το αντίστοιχο ποσοστό στη δευτεροβάθμια ιλύς εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του βιοαντιδραστήρα. Η αναερόβια χώνευση, εφαρμόζεται στην παχυμένη ιλύς και αποσκοπεί στη μείωση, σταθεροποίηση και μερική απολύμανσή της, υπό αναερόβιες συνθήκες. Η βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης των αναερόβιων βακτηριδίων είναι η μεσοφιλική περιοχή (30° C έως 35° C) ή η θερμοφιλική περιοχή (55°C έως 60°C) (Αγγελάκης κ.α., 2005).

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης δημιουργεί μια σταθεροποιημένη ιλύ, μειώνοντας περίπου την συνολική περιεκτικότητα σε στερεά κατά 30-50% (Chen et al., 2002). Η αναερόβια χώνευση μετατρέπει τα βιοδιασπώμενα οργανικά υλικά σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, μέσω της υδρόλυσης του οργανικού αζώτου, απελευθερώνεται αμμωνία, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πλούσιας σε αμμωνιακά εκροής (Ανδρεαδάκης, 2015).

Μετά το στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, καθώς η ιλύς βρίσκεται ακόμα σε υδαρή μορφή, παρόλο που περιέχει υψηλό ποσοστό στερεών, περίπου στο 4-5%, ακολουθεί το στάδιο της αφυδάτωσης. Η διαδικασία της αφυδάτωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε φυσικά (κλίβες ξήρανσης), είτε με μηχανικές μηχανικές (ταινιοφιλτρόπρεςσες). Σχεδόν όλες οι μηχανικές μέθοδοι απαιτούν την προεπεξεργασία της ιλύος με προσθήκη κροκιδωτικού. Η επεξεργασία αυτή έχει ως στόχο τη διευκόλυνση του διαχωρισμού του υγρού.

Η ανακυκλοφορία των στραγγιδίων που προκύπτουν από τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης και αφυδάτωσης και η ενσωμάτωση τους με το εισερχόμενο ρεύμα των υγρών αποβλήτων, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα σε μια ΕΕΛ. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να οδηγήσουν στην εμφάνιση λειτουργικών προβλημάτων, καθώς το συνολικό εισερχόμενο φορτίο αζώτου μπορεί να αυξηθεί έως και 30% (παρ' όλο που αποτελεί μόνο το 2% της εισερχόμενης παροχής), με αποτέλεσμα τη μείωση της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων. Παρόλο που η εφαρμογή μιας χωριστής μεθόδου επεξεργασία των στραγγιδίων αφυδάτωσης απαιτεί πρόσθετο εξοπλισμό, τα τελευταία χρόνια θεωρείται ως ιδανική λύση πριν την επανακυκλοφορία των στραγγιδίων στην εγκατάσταση (Guo et al., 2010).

## 2.5.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά των στραγγιδίων αφυδάτωσης

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ιλύς περιέχει στερεά, νερό, παθογόνους μικροοργανισμούς, βαρέα μέταλλα και θρεπτικά στοιχεία. Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζονται τα τυπικά χαρακτηριστικά των στραγγιδίων χώνευσης και αφυδάτωσης.

*Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά στραγγιδίων χωνεμένης ιλύος*

Παράμετρος	Διακύμανση
COD (mg/L)	300-2500
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	158-253
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	500-2500
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	0-5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	0.10
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)	10-200
Αιωρούμενα Στερεά (mg/L)	100-2500
pH	7,8-8,5
Αλκαλικότητα (mg/L)	3000-8000

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα στραγγίδια αφυδάτωσης χαρακτηρίζονται από οι υψηλές συγκεντρώσεις σε αμμωνιακό άζωτο, μεγάλες διακυμάνσεις σε COD και υψηλές θερμοκρασίες (25-35°C) λόγω της χώνευσης που διενεργείται κάτω από μεσοφιλικές ή θερμοφιλικές συνθήκες (Gustavsson, 2010).

Τέλος, τα στραγγίδια χαρακτηρίζονται από χαμηλή αναλογία COD:TKN (< 1.0) λόγω της διάσπασης του οργανικού φορτίου στους χωνευτές. Επομένως, για την απονιτροποίηση κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα, εφόσον το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο δεν επαρκεί (Gustavsson, 2010).

### 3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΖΩΤΟΥ

#### 3.1 Γενικά

Το άζωτο είναι βασικό στοιχείο για τη σύνθεση των πρωτεϊνών και η γνώση των μορφών που απαντάται στα υγρά απόβλητα, καθώς επίσης και οι συγκεντρώσεις οποιαδήποτε μορφής, είναι απαραίτητες για τη διαδικασία αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των βιολογικών διεργασιών επεξεργασίας των αστικών λυμάτων (Metcalf and Eddy, 2003).

Το άζωτο στα αστικά λύματα βρίσκεται με τη μορφή του οργανικού αζώτου και της αμμωνίας. Ειδικότερα, το οργανικό άζωτο εμφανίζεται κυρίως υπό μορφή ουρίας και πρωτεϊνών, ενώ υδρολύεται σε μεγάλο βαθμό άμεσα σε αμμωνία, η οποία ανάλογα με το pH των λυμάτων μπορεί να μετασχηματιστεί. Πιο συγκεκριμένα, σε όξινες ή ουδέτερες συνθήκες παρατηρείται η παρουσία του αμμωνιακού ιόντος ( $\text{NH}_4^+$ ), ενώ καθώς το pH αυξάνεται και παίρνει τιμές μεγαλύτερες του 8, παρατηρείται συσσώρευση αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ).

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

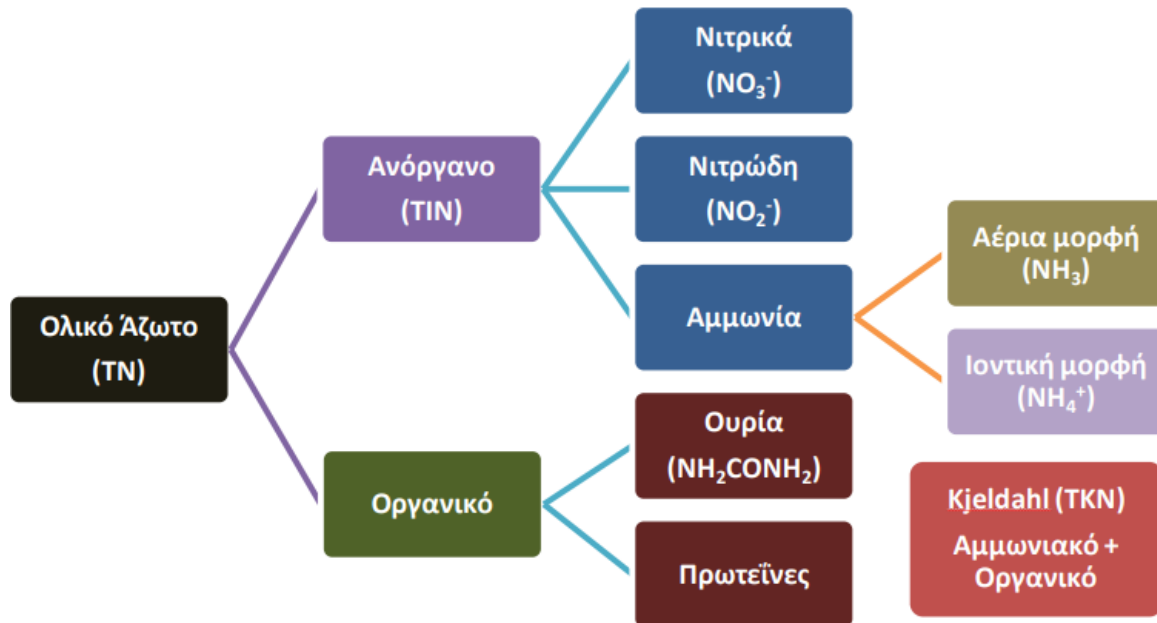
Τα νιτρώδη ιόντα ( $\text{NO}_2^-$ ), τα οποία είναι ιδιαίτερα τοξικά και αποτελούν δείκτη προϋπάρχουσας ρύπανσης στα φυσικά νερά, σπάνια υπάρχουν σε υψηλή συγκέντρωση στα υγρά απόβλητα. Συνήθως, οξειδώνονται πολύ γρήγορα σε νιτρικά ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ). Τα νιτρώδη που τυχόν βρίσκονται στις εκροές των Ε.Ε.Λ., οξειδώνονται από το χλώριο κατά την απολύμανση και αυτό οδηγεί στην αύξηση της δόσης του χλωρίου και επομένως και στο κόστος της απολύμανσης. Η υπερίσχυση των νιτρικών ( $\text{NO}_3^-$ ) ιόντων, τα οποία αποτελούν την πιο οξειδωμένη μορφή του αζώτου στα υγρά απόβλητα, υποδηλώνει ότι τα απόβλητα σταθεροποιήθηκαν αναφορικά με τις απαιτήσεις σε οξυγόνο.

Όπως ορίζεται από την ΚΥΑ 5679/400/1997 στους ευαίσθητους υδάτινους αποδέκτες επεξεργασμένων εκροών απαιτείται πάντα η απομάκρυνση του αζώτου από τα υγρά απόβλητα (δηλαδή,  $N_{\text{Tot}} < 15 \text{ mg/L}$  για ισοδύναμο πληθυσμό (ι.π.) από 10.000 έως 100.000 και  $N_{\text{Tot}} < 10 \text{ mg/L}$  όταν ι.π.>100.000).

*Πίνακας 3.1: Επιτρεπόμενα όρια για απορρίψεις από Μονάδες Επεξεργασία Λυμάτων (ΚΥΑ 5679/400/1997)*

Ευαίσθητοι Αποδέκτες	
Παράμετρος Ρύπανσης	Μέγιστο Επιτρεπόμενο Όριο
BOD <sub>5</sub> στους 20° C	25 mg/L
COD	125 mg/L
TSS	35 mg/L
TP	1 mg/L για ιπ >100.000
TN	10 mg/L για ιπ >100.000

Το άζωτο και ο φώσφορος ως θρεπτικά συστατικά, παρότι είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της ζωής σε ένα υδάτινο οικοσύστημα, οι αυξημένες συγκεντρώσεις τους μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα ευτροφισμού. Ως ευτροφισμός, ορίζεται ο εμπλουτισμός ενός επιφανειακού υδάτινου οικοσυστήματος με θρεπτικά συστατικά (νιτρικά και φωσφορικά ιόντα, που προέρχονται από απορρυπαντικά, λιπάσματα, απόβλητα), τα οποία προκαλούν επιταχυνόμενη ανάπτυξη των αλγών και των φυκών, η οποία με την πάροδο του χρόνου οδηγεί σε ανεπιθύμητες αλλαγές στην ποιότητα του νερού και διαταράσσει την οικολογία του συστήματος.



*Σχήμα 3.1: Μορφές και Συμβολισμοί των Διαφόρων Μορφών Αζώτου (Νταρακάς, 2010)*

## 3.2 Νιτροποίηση

### 3.2.1 Εισαγωγή

Η διεργασία της νιτροποίησης αποτελείται από δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδη, ενώ στο δεύτερο τα νιτρώδη οξειδώνονται σε νιτρικά. Στα στάδια που προαναφέρθηκαν, αναπτύσσονται διαφορετικού είδους αυτότροφα βακτήρια υπό αερόβιες συνθήκες, τα οποία χρησιμοποιούν την αμμωνία ή τα νιτρώδη ως πηγή ενέργειας, το οξυγόνο που παρέχεται από τον αερισμό ως δέκτη ηλεκτρονίων και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως πηγή άνθρακα.

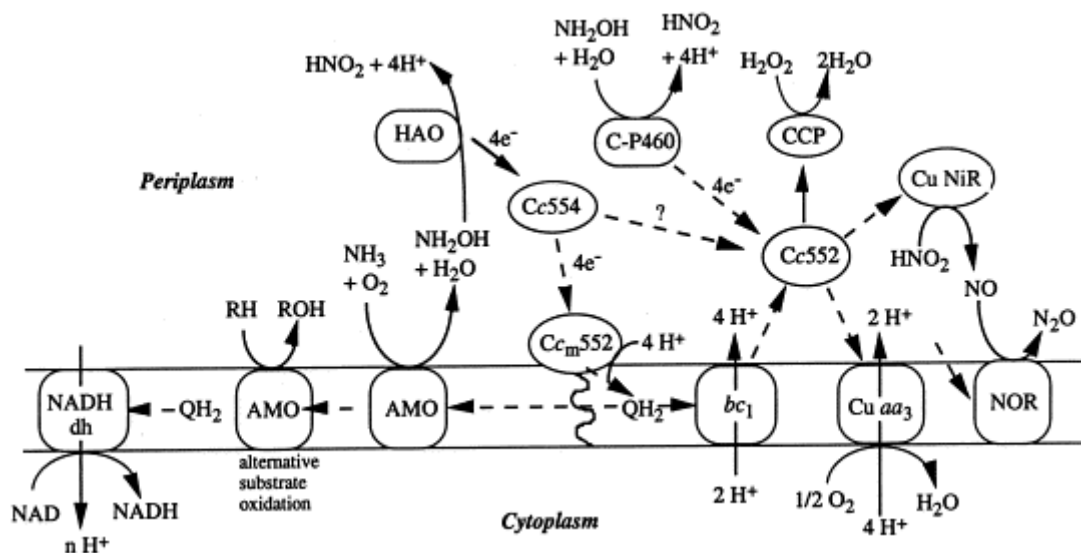
### 3.2.2 Νιτρωδοποιητές

Η νιτροποίηση πραγματοποιείται από δύο ομάδες μικροοργανισμών, οι οποίες δρουν συλλογικά για την επίτευξη της διεργασίας της νιτροποίησης. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από μικροοργανισμούς οι οποίοι οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη. Η ομάδα αυτή είναι η γνωστή ως Νιτρωδοποιητές (Ammonia-Oxidizing Bacteria, AOB) και περιλαμβάνει ορισμένα αυτότροφα είδη βακτηρίων, τα οποία οξειδώνουν την αμμωνία, χρησιμοποιώντας το διοξείδιο του άνθρακα σαν πηγή άνθρακα. Η αμμωνία είναι η μόνη πηγή ενέργειας και το κύριο μεταβολικό τους προϊόν είναι τα νιτρώδη (Ward, 2015).



Σύμφωνα με τους Belluci et al. (2011) όλα τα νιτροδοποιητικά βακτήρια ανήκουν στην κατηγορία β-proteobacteria. Αντιπροσωπευτικός εκπρόσωπος των AOB είναι το γένος *Nitrosomonas*. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλα είδη που είναι σε θέση να πραγματοποιήσουν την ίδια διεργασία, όπως τα βακτήρια *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosovibrio*, *Nitrosolobus* κ.α..

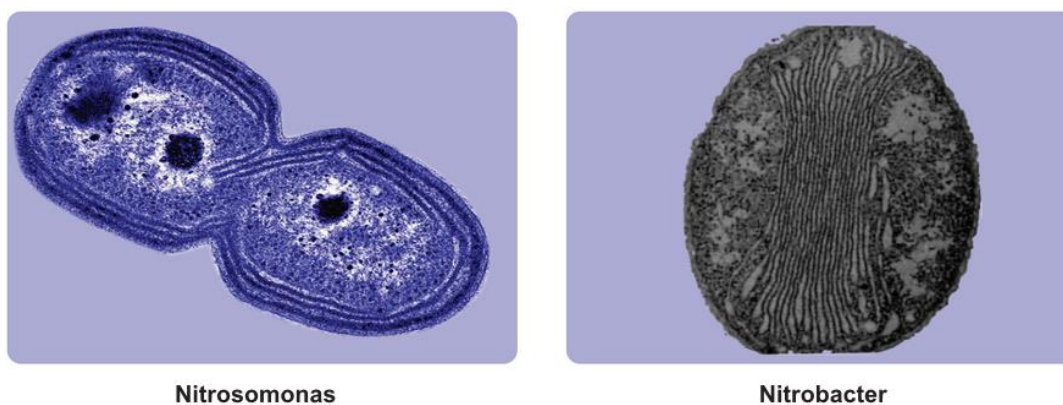
Εκτός από την καθαρή παραγωγή νιτροδών οι νιτροδοποιητές είναι επίσης ικανοί να παράγουν υποξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ ) με δύο διαφορετικές οδούς. Οι περισσότερες μελέτες νιτροδοποιητών μικροοργανισμών που έχουν πραγματοποιηθεί έως σήμερα, διαθέτουν τα γονίδια και τα ένζυμα που είναι απαραίτητα για τη μερική απονιτροποίηση, που μετατρέπει τα νιτρώδη σε νιτρικό οξύδιο ( $NO$ ) και μετά σε υποξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ ). Τα εμπλεκόμενα γονίδια είναι παρόμοια με εκείνα που απαντώνται σε απονιτροποιητικά και η διαδικασία συχνά αναφέρεται ως απονιτροποίηση νιτροποιητή (nitrifier denitrification). Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή  $N_2O$ , ενώ η πλήρης απονιτροποίηση με τα συνήθη βακτήρια απονιτροποίησης παράγει  $N_2O$  μόνο ως παροδικό ενδιάμεσο. Μια δεύτερη οδός παράγει  $N_2O$  από υδροξυλαμίνη ( $NH_2OH$ ), η οποία είναι ένα ενδιάμεσο στην οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη από το AOB. Η βιοχημική οδός της απονιτροποίησης νιτροποιητών της παραγωγής  $N_2O$  ευνοείται κατά τη διάρκεια της νιτροποίησης σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου, το οποίο σημαίνει ότι οι νιτροποιητές χρησιμοποιούν αυτή την οδό για την αναερόβια αναπνοή, όπως και οι απονιτροποιητές (Ward, 2015). Στο Σχήμα 3.2 φαίνονται κάποιες από τις διεργασίες που περιγράφηκαν παραπάνω.



Σχήμα 3.2: Μεταφορά Ηλεκτρονίων στο βακτήριο *Nitrosomonas europaea* (Whittaker, 2000)

### 3.2.3 Νιτρικοποιητές

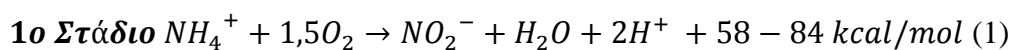
Η δεύτερη ομάδα βακτηρίων νιτροποίησης είναι οι νιτρικοποιητές (Nitrite-Oxidizing Bacteria, NOB) τα οποία περιλαμβάνουν αρκετά γνωστά γένη, με γνωστότερο το γένος *Nitrobacter*. Είναι χημειολιθοτροφικοί μικροοργανισμοί, όπως τα AOB, και χρησιμοποιούν τα νιτρώδη ως πηγή ενέργειας και το διοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα μέσω του κύκλου του Calvin. Ωστόσο, υπάρχουν γένη, όπως το γένος *Nitrospina* το οποίο αφθονεί στα ωκεάνια συστήματα,, που χρησιμοποιούν την αναγωγική βιοχημική οδό του τρικαρβοξυλικού οξέος.. Να σημειωθεί επίσης ότι δεν είναι γνωστά άλλα μονοπάτια ούτε διάφορα είδη βακτηρίων τα οποία να είναι ικανά ή να εμπλέκονται στην οξείδωση νιτρωδών στο περιβάλλον (Ward, 2015).



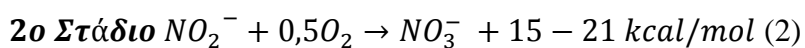
Σχήμα 3.3: Nitrosomonas και Nitrobacter ([www.biyolojidefteri.com](http://www.biyolojidefteri.com))

### 3.2.4 Αντιδράσεις

Η αντίδραση που περιγράφει το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης, απελευθερώνει περίπου τετραπλάσια ενεργεία, σε σχέση με αυτή που περιγράφει το δεύτερο στάδιο και έχει ως εξής (Shuler, 2002):



Η αερόβια οξείδωση νιτρωδών πραγματοποιείται με την ακόλουθη στοιχειομετρία:





Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, η στοιχειομετρική απαίτηση σε οξυγόνο ισούται με:  $1,5 \cdot 32/14 = 3,43 \text{ mg } O_2 \text{ mg}^{-1} \text{ N}$  για την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου και  $0,5 \cdot 32/14 = 1,14 \text{ mg } O_2 \text{ mg}^{-1} \text{ N}$  για την οξείδωση των νιτρωδών. Επομένως, απαιτούνται συνολικά  $4,57 \text{ mg } O_2 \text{ mg}^{-1} \text{ N}$  (Bertino, 2010). Ωστόσο ένα μικρό μέρος του αζώτου χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιομάζας με αποτέλεσμα η στοιχειομετρία να είναι  $4,33 \text{ mg } O_2 \text{ mg}^{-1} \text{ N}$

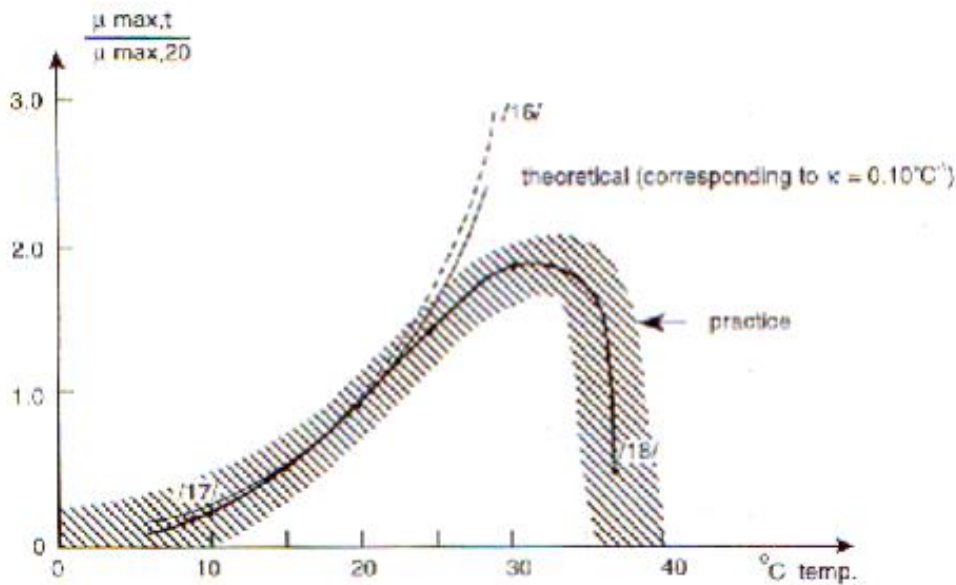
### 3.2.5 Παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία

#### Επίδραση Οργανικού φορτίου

Οι αντιδράσεις νιτροποίησης απελευθερώνουν ενέργεια. Το πρώτο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Η νιτροποίηση μπορεί να επιτευχθεί είτε σε ένα στάδιο μαζί με την απομάκρυνση BOD, είτε σε δύο στάδια με ξεχωριστές μονάδες απομάκρυνσης BOD και νιτροποίησης. Η επιλογή μεταξύ των διεργασιών του ενός και των δύο σταδίων τυπικά εξαρτάται από το λόγο του άνθρακα προς το άζωτο στην είσοδο της παροχής τροφοδοσίας. Συνήθως, ο λόγος αυτός εκφράζεται ως  $BOD_5/TKN$ . Η απόδοση της ανάπτυξης των νιτροβακτηρίων είναι χαμηλή ( $0,2 \text{ gr ξηρών κυττάρων/gr N}$ ) και το ποσοστό τους στο συνολικό μικροβιακό πληθυσμό μπορεί να είναι μικρό. Για παράδειγμα  $BOD_5/TKN=10$  το ποσοστό των νιτροβακτηρίων είναι  $0,02$  ενώ σε  $BOD_5/TKN=0,5$  το ποσοστό αυτό ανεβαίνει σε  $0,35$  (Shuler, 2002).

#### Επίδραση θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία ασκεί έντονη επίδραση στη νιτροποίηση, τόσο στους ρυθμούς ανάπτυξης των μικροοργανισμών, όσο και στις αντίστοιχες σταθερές κορεσμού. Η βέλτιστη θερμοκρασία βρίσκεται στο εύρος  $25^\circ\text{C}$  έως  $35^\circ\text{C}$  τόσο για τα βακτήρια *Nitrosomonas* όσο και για τα *Nitrobacter*, ενώ δεν παρατηρείται καμία δραστηριότητα κάτω από  $5^\circ\text{C}$  ή πάνω από  $35^\circ\text{C}$  για τα *Nitrosomonas* και κάτω από  $5^\circ\text{C}$  ή πάνω από  $40^\circ\text{C}$  για τα *Nitrobacter*. Ο ρυθμός ανάπτυξης σχεδόν διπλασιάζεται για κάθε αύξηση θερμοκρασίας  $10^\circ\text{C}$ , αλλά πέρα από τους  $30^\circ\text{C}$  ξαφνικά μειώνεται και στους  $38^\circ$  είναι σχεδόν ίδιος με τους  $5^\circ\text{C}$  (Σχήμα 3.4). Οι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ανθεκτικοί στις μικρές θερμοκρασίες. Αντιθέτως, σε υψηλές θερμοκρασίες η ενεργότητα τους μειώνεται, διότι αποτελούνται από πρωτεΐνες (Henze et.al., 1995, Camilla Grunditz and Gunner Dalhammar, 1999).



*Σχήμα 3.4: Εξάρτηση της νιτροποίησης από την θερμοκρασία (Henze et.al., 1995)*

### Επίδραση pH

Η επίδραση του pH είναι πολύ σημαντική καθώς επηρεάζει τους ρυθμούς ανάπτυξης των βακτηρίων, καθώς και την ισορροπία μεταξύ νιτρώδων και νιτρώδους οξέων ( $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ ) και του αμμωνιακού αζώτου με την αμμωνία ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) (Jimenez et al. 2012). Σύμφωνα με τους Grunditz και Dalhammar (2001), το βέλτιστο pH για τους νιτρωδοποιητές είναι το 8,1 και η δραστηριότητά τους μειώνεται κατά 20% σε pH 6,7 και 9,1. Σε τιμές pH από 5,8-6 η απόδοση του συστήματος μπορεί να μειωθεί από 80% έως 90% σε σχέση με pH=7. Οι βέλτιστες αποδόσεις νιτροποίησης παρατηρούνται σε pH 7,5 έως 8 (Metcalf-Eddy, 2003).

### Επίδραση Οξυγόνου

Η παρουσία οξυγόνου είναι απολύτως απαραίτητη για την ανάπτυξη τόσο των Nitrosomonas όσο και των Nitrobacter. Η νιτροποίηση επιτυγχάνεται καλύτερα με αιωρούμενη βιομάζα, χρησιμοποιώντας συνήθως παραλλαγές της μεθόδου ενεργού ιλύος. Επίσης, διεργασίες προσκολλημένης βιομάζας με καλό αερισμό μπορεί να οδηγήσουν σε νιτροποίηση με συντελεστή απόδοσης μεγαλύτερο του 90%. Και στα δύο συστήματα τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου πρέπει να είναι υψηλά (>2mg/l) (Shuler, 2002).

## Επίδραση των Ενώσεων Αζώτου

Η νιτροποίηση επίσης μπορεί να αναχαιτιστεί από την ύπαρξη μη ιονισμένης αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) ή ελεύθερη αμμωνία, και μη ιονισμένο νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_2$ ). Η αναχαίτιση εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των ενώσεων αζώτου στο σύστημα, την θερμοκρασία και το pH (Metcalf-Eddy, 2003).

### 3.3 Απονιτροποίηση

#### 3.3.1 Γενικά

Η μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό άζωτο δεν επαρκεί για την απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα. Για την απομάκρυνση των παραγόμενων νιτρικών και νιτρωδών είναι απαραίτητη η διεργασία της απονιτροποίησης. Η απονιτροποίηση μπορεί να οριστεί ως η βιολογική αναγωγή των νιτρικών και νιτρωδών τελικά προς αέριο άζωτο, το οποίο λόγω της μικρής διαλυτότητας του στο νερό, διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Η απομάκρυνση των νιτρικών επιτυγχάνεται κατά τη διεργασία της ανοξικής αναπνοής των μικροοργανισμών, όπου ως πηγή ενέργειας και άνθρακα χρησιμοποιείται το διαθέσιμο οργανικό φορτίο των λυμάτων και ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων τα νιτρικά, τα οποία τελικά ανάγονται σε μοριακό άζωτο. (Δοκιανάκης, 2006).

Υπάρχουν δύο τύποι αναγωγής των νιτρικών, οι οποίες είναι η αφομοιωτική και η μη αφομοιωτική αναγωγή. Στην αφομοιωτική αναγωγή τα νιτρικά ανάγονται σε αμμωνία και αφομοιώνονται από την κυτταρική βιομάζα. Αντίθετα, στα μη αφομοιωτική αναγωγή τα νιτρικά ανάγονται σε νιτρώδη και κατόπιν σε στοιχειακό άζωτο (Shuler, 2002).

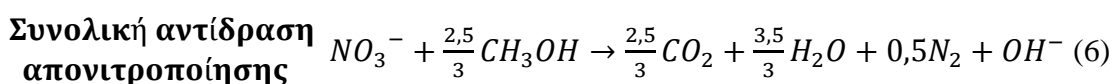
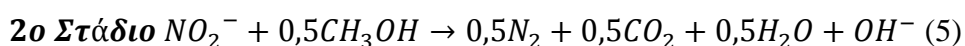
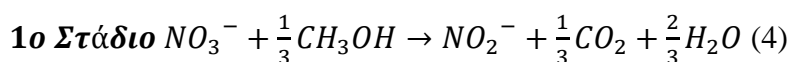
Για την αναγωγή των  $\text{NO}_3^-$  σε μοριακό άζωτο είναι αναγκαία η παρουσία μη αφομοιωτικών ενζύμων (Ανδρεαδάκης, 1986). Επιπλέον, όταν τα υγρά απόβλητα δεν διαθέτουν αρκετό οργανικό υλικό, θα πρέπει να προστεθεί κατάλληλη εξωτερική πηγή άνθρακα. Η επιλογή της πηγής άνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί στην απονιτροποίηση, εξαρτάται από τρεις σημαντικούς παράγοντες: τη διαθεσιμότητα του υλικού, το ρυθμό της αντίδρασης και το κόστος. Γενικά ο ρυθμός αντίδρασης είναι υψηλότερος στις εύκολα βιοδιασπώμενες πηγές άνθρακα, απ' ό τι στις δυσκολότερα βιοδιασπώμενες,

Έτσι προτιμάται πολλές φορές η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα. Συχνότερα αυτή είναι μεθανόλη ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) που είναι ευρέως διαθέσιμη, σταθερής ποιότητας και αναλογικά μη δαπανηρή και έχει χαμηλό συντελεστή μετατροπής κυτταροπλάσματος (Ανδρεαδάκης, 2015).

Οι απονιτροποιητικοί οργανισμοί που αφθονούν στα λύματα περιλαμβάνουν τα είδη: Acinetobacter, Ahromobacter, Alcaligenes, Aerobacter, Mikrococcus, Bacillus, Pseudomonas, Flabobaterum, Proteus.

Αυτή ακριβώς η ιδιότητα της ποικιλίας των απονιτροποιητικών βακτηριδίων διευκολύνει την εφαρμογή της διεργασίας της απονιτροποίησης κάτω από πλατιά διακύμανση των περιβαλλοντολογικών συνθηκών. Σε κάθε περίπτωση, κατάλληλο περιβάλλον για απονιτροποίηση είναι η παρουσία των νιτρικών ( $\text{NO}_3$ ) και ενός δότη ηλεκτρονίων (πηγή άνθρακα), καθώς βέβαια και η απουσία οξυγόνου. Και αυτό συμβαίνει 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 (Ward, 2015).

Υπό ανοξικές συνθήκες, η απονιτροποίηση μπορεί να απλοποιηθεί ως το άθροισμα της απονιτροποίησης – απονιτροδοποίησης:



Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του αέριου αζώτου στο νερό, αυτό διαφεύγει στην ατμόσφαιρα,. Η δεύτερη αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω του σχηματισμού των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}$  και  $\text{N}_2\text{O}$ ), τα οποία στη συνέχεια ανάγονται σε αέριο άζωτο. Όπως φαίνεται και στην εξίσωση, για την απονιτροποίηση απαιτείται πηγή άνθρακα. Πηγή άνθρακα μπορεί να αποτελούν είτε τα ακατέργαστα λύματα, είτε μια εξωτερική πηγή άνθρακα (π.χ. αιθανόλη, μεθανόλη, μελάσα, οξικό οξύ κ.α.). Η μεθανόλη (που φαίνεται και στην εξίσωση) αποτελεί τοξική ένωση για τον άνθρωπο, οπότε άλλες πηγές θα είναι πιο αποδεκτές. Σε περίπτωση που αυτές η πηγές άνθρακα είναι ελλιπείς, τα βακτήρια βασίζονται στην ενδογενή αναπνοή για τις ανάγκες σε άνθρακα. Επομένως,

η απομάκρυνση των νιτρικών είναι μικρότερη, όπως και η απομάκρυνση αζώτου λόγω της σύνθεσης νέας βιομάζας (Bertino, 2010).

### 3.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία

Η αλκαλικότητα και το pH αυξάνεται κατά τη διεργασία της απονιτροποίησης αντίθετα με τη διεργασία της νιτροποίησης. Σε σύγκριση με τους νιτροποιητές, δεν υπάρχει τόσο μεγάλη ανησυχία στις μεταβολές του pH. Πιο συγκεκριμένα, για pH από 7 έως 8, δεν υπάρχουν σημαντικές μεταβολές στην απόδοση της απονιτροποίησης, ενώ η απόδοση αρχίζει να μειώνεται σταδιακά για  $\text{pH} < 7$  (Metcalf-Eddy, 2003). Σε γενικές γραμμές έχει βρεθεί ότι η διεργασία της απονιτροποίησης αναστέλλεται σε όξινες συνθήκες ( $\text{pH} < 6.5$ ).

Επιπλέον, η αλκαλικότητα που παράγεται κατά την απονιτροποίηση είναι μικρότερη κατά το ήμισυ από εκείνη που αναλώνεται κατά τη διεργασία της νιτροποίησης. Πιο συγκεκριμένα, παράγονται 3,57 gr αλκαλικότητας ως  $\text{CaCO}_3$  ανά gr νιτρικού αζώτου που ανάγεται. Επομένως, ένα μέρος της αλκαλικότητας που καταναλώθηκε κατά τη διεργασία της νιτροποίησης, ανακτάται κατά τη διεργασία της απονιτροποίησης (Νταρακάς, 2010). Όσον αφορά τη θερμοκρασία, έχει αποδειχθεί ότι από 20° έως 30°C παρατηρούνται μεγαλύτερες αποδόσεις απονιτροποίησης (Shuler, 2002).

## 3.4 Νιτρωδοποίηση Απονιτρωδοποίηση

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον στην βιολογική απομάκρυνση του αζώτου, έχει στραφεί σε εναλλακτικές μεθόδους νιτροποίησης απονιτροποίησης. Πιο συγκεκριμένα, η νιτροποίηση σταματά στο πρώτο στάδιο, όπου το αμμωνιακό άζωτο μετατρέπεται σε νιτρώδη (νιτρωδοποίησης). Στη συνέχεια, υπό ανοξικές συνθήκες και παρουσία οργανικού άνθρακα, τα νιτρώδη ανάγονται σε αέριο άζωτο.

Η νιτρωδοποίηση/απονιτρωδοποίηση, αποτελεί ελκυστική μέθοδο στην βιολογική απομάκρυνση αζώτου. Σε σύγκριση με την συμβατική μέθοδο νιτροποίησης απονιτροποίησης προσφέρει τα εξής αποτελέσματα (Queiroz et al. 2011):

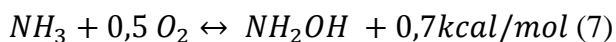
1. μείωση της απαίτησης σε οξυγόνο κατά 25%, και κατ' επέκταση μείωση της απαιτούμενης ενέργειας για αερισμό στην εγκατάσταση επεξεργασία λυμάτων.
2. Μείωση της παραγωγής βιομάζας και κατ' επέκταση μείωσης της παραγωγής λάσπης έως και 50%
3. Μείωση της απαίτησης σε άνθρακα από τα ετεροτροφικά βακτήρια έως και 40%.

### 3.4.1 Νιτρωδοποίηση

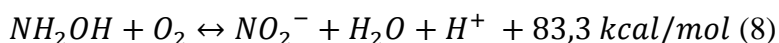
Συγκριτικά με την νιτροποίηση που παρουσιάστηκε παραπάνω, η νιτρωδοποίηση αποτελείται μόνο από το πρώτο στάδιο της οξειδωσης του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη, ενώ το δεύτερο στάδιο της οξειδωσης των νιτρωδών σε νιτρικά παρεμποδίζεται. Επομένως, για την επίτευξη της διεργασίας της νιτρωδοποίησης θα πρέπει οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο σε νιτρώδη (AOB) να αναπτυχθούν, ενώ οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB) θα πρέπει να αναχαιτιστούν.

Οι βασικές βιοχημικές αντιδράσεις που συνήθως χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τη νιτροποίηση, αποτελούν υπεραπλουστεύσεις των πραγματικών καταβολικών διεργασιών των νιτρωδοποιητικών και νιτρικοποιητικών βακτηρίων. Στην πραγματικότητα λαμβάνει χώρα μία σειρά από βιοχημικές αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής.

Η νιτρωδοποίηση ξεκινά από το εσωτερικό της κυτταροπλασματικής μεμβράνης, όπου η αμμωνία οξειδώνεται σε υδροξυλαμίνη, με τη βοήθεια της αμμωνιακής μονοοξυγενάσης (ammonia monooxygenase, AMO) (Δοκιανάκης, 2006):



Η ενεργοποίηση του ενζύμου της αμμωνιακής μονοοξυγενάσης απαιτεί ενέργεια και γι' αυτό το κύτταρο δεν αποκομίζει κάποια ενέργεια από την αντίδραση. Στη συνέχεια, η υδροξυλαμίνη ( $NH_2OH$ ) μεταφέρεται στο περίπλασμα και μετατρέπεται σε νιτρώδη με ταυτόχρονο σχηματισμό ενός ελεύθερου πρωτονίου.

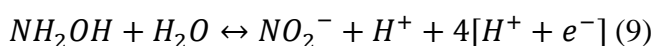


Η υδροξυλαμίνη θα μπορούσε να είναι υπόστρωμα για την νιτροποίηση, αλλά έχει βρεθεί ότι είναι τοξική σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Επίσης, η υδραζίνη είναι ένας ανταγωνιστικός παρεμποδιστής για την κανονική οξειδωση της υδροξυλαμίνης και μπορεί να προστεθεί στο θρεπτικό μέσο, έτσι ώστε να είναι εφικτό να εξεταστεί μόνο η αντίδραση κατάλυσης της

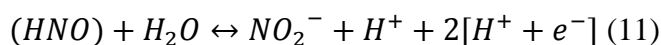
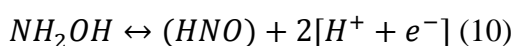


αμμωνιακής μονοοξυγενάσης. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αύξηση στην οξύτητα κατά τη νιτροποίηση προέρχεται εξ ολοκλήρου από την αντίδραση (8). Αυτή η πηγή των κατιόντων υδρογόνου μπορεί εύκολα να ανατρέψει τη ρυθμιστική δυνατότητα των υγρών αποβλήτων. (Δοκιανάκης, 2006).

Η εξίσωση (7) χρειάζεται απευθείας οξυγόνο, ενώ η εξίσωση (8) είναι από μόνη της συστατικό αφυδρογόνωσης που ακολουθείται από πολλές ανταλλαγές ηλεκτρονίων. Το οξυγόνο δεν συμμετέχει απευθείας στη δημιουργία των νιτρωδών από το πρώτο ενδιάμεσο, την υδροξυλαμίνη. Αντί αυτού, το νερό μετατρέπεται σε δότη υδρογόνων από ένα περιπλασματικό ένζυμο, την οξειδοαναγωγή της υδροξυλαμίνης (hydroxylamine oxidoreductase, HAO). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αναγωγικών ισοδύναμων, τα οποία μπορούν να έχουν σημασία ως άτομα υδρογόνου ( $H^+ + e^-$ ), ή απλά ως ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) (Δοκιανάκης, 2006).



Τα αναγωγικά ισοδύναμα σχηματίζονται σε ζευγάρια και το ενδιάμεσο της εξίσωσης (9) είναι ένας ενζυμικός δεσμός (μικρής χρονικής διάρκειας) (Δοκιανάκης, 2006).



### 3.4.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία

#### Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

Η νιτροποίηση αποτελεί αερόβια διεργασία, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα να αποτελεί σημαντική παράμετρο. Για συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου από 1,7 έως 5,7mg/L η νιτροποίηση δεν επηρεάζεται, καθώς πραγματοποιούνται κανονικά τόσο η νιτρωδοποίηση, όσο και η νιτρικοποίηση. Για συγκεντρώσεις διαλυμένου

οξυγόνου μικρότερες από 1,4mg/L, ενώ η νιτροδοποίηση πραγματοποιείται κανονικά, η νιτροποίηση περιορίζεται και παρατηρείται συσσώρευση νιτροδών. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (< 0, 5mg/L) έχει παρατηρηθεί ότι η επίδραση στα AOB βακτήρια είναι μικρότερη απ' ότι στα NOB (Κρομμυδάς, 2005). Επομένως, ένα καλό εύρος συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου για την επικράτηση των AOB βακτηρίων είναι μεταξύ 0,5-1,5 mg/L.

### Επίδραση του pH

Τα νιτροποιητικά βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στις διαταραχές της αλκαλικότητας. Για τα είδη Nitrosomonas οι βέλτιστες τιμές pH κυμαίνονται από 7,9 έως 8,2 (Soliman και Eldyasti 2016). Για pH μικρότερο του 6,35 και μεγαλύτερο του 9,05 παρατηρήθηκε πλήρης αναχαίτιση της νιτροποίησης. Σε τιμές pH από 8,65 έως 8,95 παρατηρήθηκε συσσώρευση νιτροδών, η οποία οφείλεται στην παρεμπόδιση της νιτροποίησης (Κρομμυδάς, 2005).

### Επίδραση Ελεύθερης αμμωνίας και Ελεύθερου Νιτρώδους Οξέως

Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για να εξετάσουν την επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) και του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (HNO<sub>2</sub>) στην εφαρμογή της νιτροδοποίησης. Σύμφωνα με τους Van Hulle et al. (2010), η ελεύθερη αμμωνία (FA) και το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) σε αυτές της μη ιονισμένες μορφές αζώτου ασκούν μεγάλη επίδραση στη διεργασία της νιτροδοποίησης, καθώς αποτελούν ταυτόχρονα και υπόστρωμα αλλά και αναχαιτιστικό παράγοντα για τους νιτροδοποιητές και του νιτροποιητές. Όπως αναφέρουν οι Van Hulle et al., (2010), γνωρίζοντας τις συγκεντρώσεις του ολικού αμμωνιακού (TAN) και νιτρώδους (TNO<sub>2</sub>) αζώτου, το pH και την θερμοκρασία (°C) οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας και του ελεύθερου νιτρώδους οξέως υπολογίζονται από τις εξής σχέσεις:

$$[NH_3] = \frac{[TAN]10^{pH}}{e^{6344/T+273+10^{pH}}} \quad (12)$$

$$[HNO_2] = \frac{[TNO_2]10^{-pH}}{e^{-2300/T+273+10^{-pH}}} \quad (13)$$

Ο λόγος μεταξύ των φορτισμένων (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> και NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) και μη φορτισμένων (NH<sub>3</sub> και HNO<sub>2</sub>) καθορίζεται από τις τιμές του pH και της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα. Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας αυξάνεται με την αύξηση του pH, ενώ συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους

οξέως μειώνεται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την υπερίσχυση των νιτροδοποιητών, λόγω καταστολής των νιτροκοποιητών. Οι νιτροκοποιητές περιορίζονται σε υψηλότερα pH (7,5-8), λόγω της αύξησης της ελεύθερης αμμωνίας για συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου στο ανάμικτο υγρό άνω των 50 mg/L (Van Hulle et al., 2010).

Ωστόσο, υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας και νιτρώδους οξέως μπορεί να προκαλέσουν αναχαίτιση ολόκληρης της διεργασίας. Οι νιτροδοποιητές αναχαιτίζονται σε συγκεντρώσεις αμμωνίας από 8-120 mg NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> και νιτρώδους οξέως σε συγκεντρώσεις από 0,2-2,8 mg HNO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> ενώ για τους νιτροκοποιητές σε συγκεντρώσεις 0,08-0,82 mg NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> για την αμμωνία και 0,06-0,83 mg HNO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> για το νιτρώδες οξύ. Ωστόσο, αυτά τα όρια εξαρτώνται από την προσαρμογή των βακτηρίων. Σε υψηλότερα pH οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας είναι υψηλότερες, περιορίζοντας την ανάπτυξη των νιτροκοποιητών, λόγω της υψηλότερης ευαισθησίας τους στην ελεύθερη αμμωνία τους από τους νιτροδοποιητές (Anthonisen, 1976).

#### Επίδραση της Θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία αποτελεί σημαντική παράμετρο για την διεργασία της νιτροδοποίησης, αλλά λόγω της συνεχούς μεταφοράς μάζας, των χημικών και των βιοχημικών διεργασιών, η επίδρασή της είναι δύσκολο να καθοριστεί. Σε πειράματα με καθαρές αποικίες μικροοργανισμών, οι νιτροδοποιητές παρουσίασαν βέλτιστους ρυθμούς ανάπτυξης στους 35°C ενώ οι νιτροκοποιητές στους 38°C. Μακροπρόθεσμες θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 40°C είναι αναμενόμενο να προκαλέσουν αναστολή ολόκληρης της διεργασίας (Van Hulle et al., 2010). Οι Jianlong et al., (2004) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στον μέγιστο ειδικό ρυθμό οξειδωσης της αμμωνίας. Για αύξηση της θερμοκρασίας σταδιακά από 12°C σε 30°C υπήρξε μια αύξηση του μέγιστου ειδικού ρυθμού οξειδωσης κατά 4.5 φορές περίπου. Σε συνδυασμό με τιμή του pH=7.5 και τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου 1.5 mg L<sup>-1</sup>, είναι δυνατό να επιτευχθεί αξιοσημείωτη συσσώρευση νιτρώδων.

#### Επίδραση της Ηλικίας της Ιλύος

Η διατήρηση των νιτροδοποιητών και η έκπλυση των νιτροκοποιητών από το σύστημα μπορεί να πραγματοποιηθεί με την κατάλληλη επιλογή του χρόνου παραμονής της λάσπης στον αντιδραστήρα. Ο ελάχιστος χρόνος διπλασιασμού των νιτροδοποιητών είναι 7-8 h ενώ για τους νιτροκοποιητές είναι 10-13 h (Van Hulle et al., 2010). Οι Changyong et al. (2011) αναφέρουν ότι η έκπλυση των NOB βακτηρίων μπορεί να επιτευχθεί μέσω χαμηλότερων SRT, ενώ καθώς αυξάνεται η ηλικία της ιλύος απαιτείται περισσότερος χρόνος για την επίτευξη ικανοποιητικής

νιτρωδοποίησης. Οι ίδιοι συγγραφείς αναφέρουν ως βέλτιστο χρόνο παραμονής των στερεών τις 10-20 ημέρες για την επίτευξη μερικής νιτροποίησης κάτι που έρχεται σε συμφωνία και με τους Pollice et al. (2002) οι οποίοι πέτυχαν την εφαρμογή νιτρωδοποίησης σε σύστημα συνεχούς αερισμού με χρόνο παραμονής των στερεών ίσο με περίπου 10 ημέρες. Αντίθετα, διαπίστωσαν ότι σε σύστημα με συνθήκες διακοπτόμενου αερισμού και περιορισμένο διαλυμένο οξυγόνο η ηλικία της ιλύος δεν επηρεάζει την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη.

### 3.4.3 Απονιτρωδοποίηση

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

Η μέθοδος νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης για την απομάκρυνση του αζώτου αποτελεί πλέον την καλύτερη μέθοδο για την απομάκρυνση του αζώτου σε μεγάλης κλίμακας συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων. Η απομάκρυνση αζώτου επιτυγχάνεται με την αναχαίτιση των νιτριοποιητικών βακτηρίων.

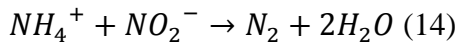
## 3.5 Αναερόβια οξείδωση αμμωνιακού αζώτου

### 3.5.1 Γενικά

Ο συνδυασμός των διεργασιών νιτροποίησης - απονιτροποίησης, αποτελεί παραδοσιακή μέθοδο για την απομάκρυνση του αζώτου από τα υγρά απόβλητα. Ωστόσο, η έλλειψη απαραίτητων εκτάσεων ή διάφοροι οικονομικοί περιορισμοί, δεν επιτρέπουν την αύξηση της δυναμικότητας των υπαρχόντων εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, ιδιαίτερα στην περίπτωση που αυτά εμφανίζουν μεγάλα φορτία αμμωνίου. Η λύση σε αυτό το ζήτημα μπορεί να δοθεί μέσω της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας, η οποία διευρύνει τους ορίζοντες για νέες και εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας.

Τα αναερόβια βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιούν τα νιτρώδη ως δέκτη ηλεκτρονίου και να μετατρέπουν αναερόβια την αμμωνία και τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο. Σε αντίθεση με τη συμβατική μέθοδο νιτροποίησης-απονιτροποίησης, η αναερόβια οξείδωση του αμμωνίου είναι μια αυτότροφη διεργασία. Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τα διττανθρακικά ιόντα ως πηγή άνθρακα.

Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διεργασία αυτή 1 mol αμμωνίου οξειδώνεται με 1 mol νιτρωδών για την παραγωγή αζώτου  $N_2$ , απουσία οξυγόνου (Strous et al. 1997):

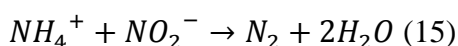


Συγκριτικά με την απονιτροποίηση, αυτή η μέθοδος παράγει διπλάσια ποσότητα αζώτου ( $N_2$ ) ανά mol νιτρωδών που καταναλώνονται, ενώ αυξάνει την παραγωγή αζώτου σε περιπτώσεις όπου η νιτροποίηση είναι περιορισμένη. Σύμφωνα με τους Jetten et al. (2008), ένα στα δύο μόρια αζώτου στην ατμόσφαιρα έχει παραχθεί μέσω της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας. Άλλα στοιχεία δείχνουν ότι τα anammox αντιπροσωπεύουν το 13-51% της συνολικής παραγωγής  $N_2$  στα βαθιά ωκεάνια ιζήματα (Penton, 2009).

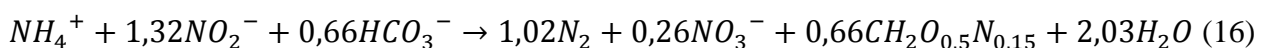
Από πειράματα έχει παρατηρηθεί ένας πολύ χαμηλός ρυθμό ανάπτυξης των anammox βακτηρίων (χρόνος διπλασιασμού 11 ημερών) (Strous et al., 1998 και Strous et al., 1999). Επομένως, οι αντιδραστήρες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για αυτή τη νέα μέθοδο επεξεργασίας, θα πρέπει να έχουν ικανοποιητικό χρόνο παραμονής της βιομάζας, καθώς και μια αργή περίοδο εκκίνησης της διεργασίας.

Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας πραγματοποιείται από Planctomycetes του γένους Candidatus “Brocadia anammoxidans” και “Kuenenia stuttgartiensis”, από κάποια είδη του γένους “Scalindua” (Schmid et al., 2003), καθώς και από το μέλος, “Anammoxoglobus propionicus” (Kartal et al. 2007b). Λόγω του ότι είναι αυτότροφοι μικροοργανισμοί, μία πλήρης μετατροπή του αμμωνίου σε αέριο άζωτο μπορεί να λάβει χώρα χωρίς την προσθήκη οργανικής ύλης (Jetten et al., 2002 και Van Dongen et al., 2001). Επιπλέον, τα anammox βακτήρια δεν καταναλώνουν αμμωνία και νιτρώδη σε αναλογία 1:1, όπως θα ήταν αναμενόμενο από τον καταβολισμό τους αλλά σε αναλογία 1:1,3, όπως φαίνεται και από τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται παρακάτω (Van Dongen et al., 2001):

Αναερόβια οξείδωσης αμμωνίας (χωρίς κυτταρική σύνθεση)



Αναερόβια οξείδωσης αμμωνίας (με κυτταρική σύνθεση)



Η περίσσεια των 0.3 mol νιτρωδών (ανά mol αμμωνίας), οξειδώνεται αναερόβια σε νιτρικά (Van de Graaf et al., 1996).

Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας χαρακτηρίζεται όχι μόνο από τον αργό ρυθμό ανάπτυξης, αλλά και από την αλληλεπίδραση με άλλα βακτήρια. Τα αναπνοοχ βακτήρια απαιτούν μια κοντινή πηγή νιτρωδών. Στο πλαίσιο αυτό, υπάρχουν δύο τρόποι για την επίτευξη υψηλών ρυθμών απομάκρυνσης, μέσω της αναερόβιας οξείδωσης:

α. δύο αντιδραστήρες σε σειρά, με πρώτο στάδιο τον αντιδραστήρα της μερικής νιτρωδοποίησης και δεύτερο στάδιο τη μονάδα της αναερόβιας οξείδωσης του αμμωνίου- με αυτήν τη διάταξη οι δύο βιολογικές διεργασίες μπορούν να ελεγχθούν ξεχωριστά (Van Dongen et al., 2001 και Fux et al., 2004).

β. η χρήση συστημάτων με βιοφίλμ όπου η κλασική νιτροποίηση αναπτύσσεται στα εξωτερικά αερόβια στρώματα και η αναερόβια οξείδωση λαμβάνει χώρα στις ενδότερες ζώνες του βιοφίλμ, από τα αναπνοοχ βακτήρια. Επομένως, οι συγκεντρώσεις οξυγόνου αποτελούν την πιο σημαντική παράμετρο για τον έλεγχο αυτής της διεργασίας (Egli et al., 2003) .

γ. η χρήση συστημάτων με αντιδραστήρες SBR, όπου εναλλάσσονται η ανοξική και η αερόβια φάση, ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Αρχικά ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με αέρα για μερικά λεπτά, ενώ στη συνέχεια και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Η διάρκεια της αερόβιας και της αναερόβιας φάσης εξαρτώνται από τη δραστηριότητα τόσο της νιτρωδοποίησης , όσο και της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας (Joss et al, 2009).

Η δραστηριότητα των αναπνοοχ βακτηρίων έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση αερίου αζώτου από το σύστημα. Η επικράτηση των αναπνοοχ βακτηρίων, έχει ως αποτέλεσμα την αναερόβια απομάκρυνση αμμωνίου με χρήση νιτρωδών, τα οποία προέρχονται από την αερόβια οξείδωση αμμωνίας, (Ward, 2015).

### 3.5.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία

#### Επίδραση Διαλυμένου Οξυγόνου

Το διαλυμένο οξυγόνο είναι παράγοντας αναχαιτίσης της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας. Οι Jetten et al. 1998, από τέσσερα διαδοχικά πειράματα με συγκεντρώσεις από 2 έως 0% της συγκέντρωσης κορεσμού σε αέρα, παρατήρησαν ότι δεν υπήρξε καμία διεργασία αναπνοοχ σε

συγκεντρώσεις αέρα 0,5, 1 και 2% της συγκέντρωσης κορεσμού. Η δράση των μικροοργανισμών αναμμοξ ξεκίνησε όταν το οξυγόνο απουσίαζε εξ ολοκλήρου από το σύστημα. (Jetten et al. 1998).

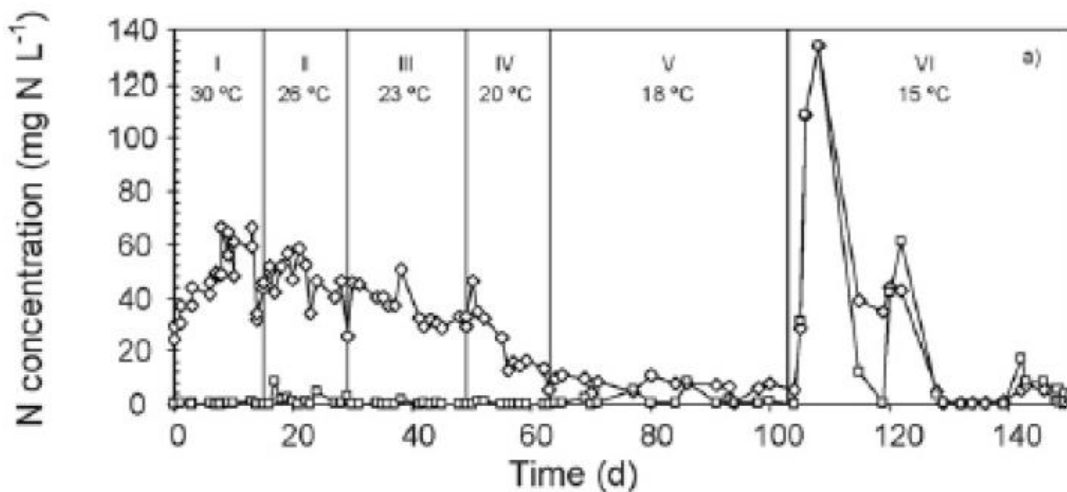
### Επίδραση Θερμοκρασίας

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας είναι η θερμοκρασία. Σύμφωνα με αρκετούς ερευνητές, το βέλτιστο εύρος θερμοκρασίας για την αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας αντιστοιχεί στους 30 – 40°C (Strous et al., 1999; Egli et al., 2001; Yang et al., 2006). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί δραστηριότητα των αναμμοξ βακτηριδίων τόσο σε μικρότερες, όσο και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά, κάτω από 15°C και πάνω από 40°C, δεν παρατηρείται καμία σημαντική αναμμοξ δραστηριότητα. Πιο συγκεκριμένα, πέρα από αυτές τις θερμοκρασίες η δραστηριότητα τους αναστέλλεται και δεν αποκαθίσταται με την επαναφορά της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με έρευνα των Egli et al. (2001), πραγματοποιήθηκαν επώσεις σε θερμοκρασίες 11, 20, 25, 30, 37 και 45 °C, προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη θερμοκρασία για τα βακτήρια αναμμοξ. Η υψηλότερη δραστηριότητα (ως ποσοστό παραγωγής N<sub>2</sub>) παρατηρήθηκε στους 37 °C. Ωστόσο, καμία αναμμοξ δραστηριότητα δεν παρατηρήθηκε στους 45°C και η δραστηριότητα τους δεν μπορούσε να αποκατασταθεί με μείωση της θερμοκρασίας στους 37°C. Ακόμη παρατηρήθηκε ότι η δραστηριότητα αναμμοξ στους 11 °C ήταν περίπου στο 24% της δραστηριότητας στους 37 °C.

Οι Dosta et al. (2007) δοκίμασαν την εφαρμογή της αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους 30°C, όπου θεωρούνται οι καλύτερες δυνατές συνθήκες. Αρχικά, μελετήθηκαν οι βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις της θερμοκρασίας στη βιομάζα αναμμοξ, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactors). Η μέγιστη δραστηριότητα παρατηρήθηκε στους 35–40°C. Αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στους 45°C, παρουσίασαν αρνητική επίπτωση της θερμοκρασίας στη δραστηριότητα των αναμμοξ βακτηρίων. Για τον προσδιορισμό των μακροπρόθεσμων επιπτώσεων χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας (SBR), ο οποίος λειτούργησε σε διαφορετικές θερμοκρασίες (από 30 μέχρι 15°C). Το σύστημα λειτούργησε με επιτυχία στους 18°C, αλλά όταν η θερμοκρασία μειώθηκε στους 15°C, το σύστημα δεν κατάφερε να απομακρύνει όλα τα νιτρώδη και έτσι ακολούθησε συσσώρευση. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην πλήρη αστοχία του συστήματος, δεδομένου ότι τα νιτρώδη ακόμα και σε μέτριες συγκεντρώσεις (30-50 gNO<sub>2</sub>-N m<sup>-3</sup>) αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τα αναμμοξ βακτήρια (Fux et al., 2004). Η συμπεριφορά

του συστήματος απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5. Χαρακτηριστική είναι η αύξηση των συγκεντρώσεων των  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{NO}_2^-$  με την απότομη αλλαγή κλίσης της καμπύλης, κατά το πέρασμα στην 100<sup>η</sup> ημέρα, όπου η θερμοκρασία μειώθηκε στους 15°C.



Σχήμα 3.5: Συγκεντρώσεις  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  ( $\diamond$ ) και  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  ( $\square$ ) στην εκροή του αντιδραστήρα SBR Dosta et al., 2007).

### Οργανικό φορτίο

Τα αναμμοξ βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στην παρουσία κάποιων πηγών οργανικής ύλης, όπως για παράδειγμα στις αλκοόλες και ειδικά στη μεθανόλη. Ακόμα δηλαδή και μία πολύ μικρή συκέντρωση μεθανόλης, ίση με  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , οδηγεί σε άμεση, πλήρη και μη αντιστρέψιμη αναστολή της αναερόβιας οξείδωσης του αμμωνίου (Paredes et al., 2007). Το γεγονός αυτό θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, διότι η μεθανόλη χρησιμοποιείται συχνά για την απομάκρυνση των νιτρικών στο στάδιο της απονιτροποίησης.

Ο σχηματισμός φορμαλδεΐδης από το αναμμοξ ένζυμο υδροξυλαμίνη οξειδοαναγωγή (hydroxylamine oxidoreductase) ταυτοποιήθηκε ως η πιθανή αιτία της αναστολής που προκαλεί η μεθανόλη. Αντιθέτως, τα οργανικά οξέα δεν φαίνεται να αναχαιτίζουν τόσο πολύ τη βιομάζα αναμμοξ όταν αυτά απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Το προπιονικό οξύ οξειδώθηκε από τα βακτήρια με τα νιτρικά και/ή τα νιτρώδη ως δέκτη ηλεκτρονίου, ενώ ταυτόχρονα έλαβε χώρα η αναερόβια οξείδωση του αμμωνίου. Σε μια καλλιέργεια εμπλουτισμού αναμμοξ βακτηρίων, η οποία τροφοδοτήθηκε με προπιονικό οξύ για 150 ημέρες, η ποσότητα των αναμμοξ κυττάρων και απονιτροποιητικών βακτηρίων δεν άλλαξε σημαντικά με το χρόνο, γεγονός που υποδεικνύει



ότι τα αναμμοξ βακτήρια μπορούν να ανταγωνιστούν επιτυχώς τα ετερότροφα απονιτροποιητικά βακτήρια ακόμη και με παρουσία προπιονικού οξέος (Güven et al., 2005).

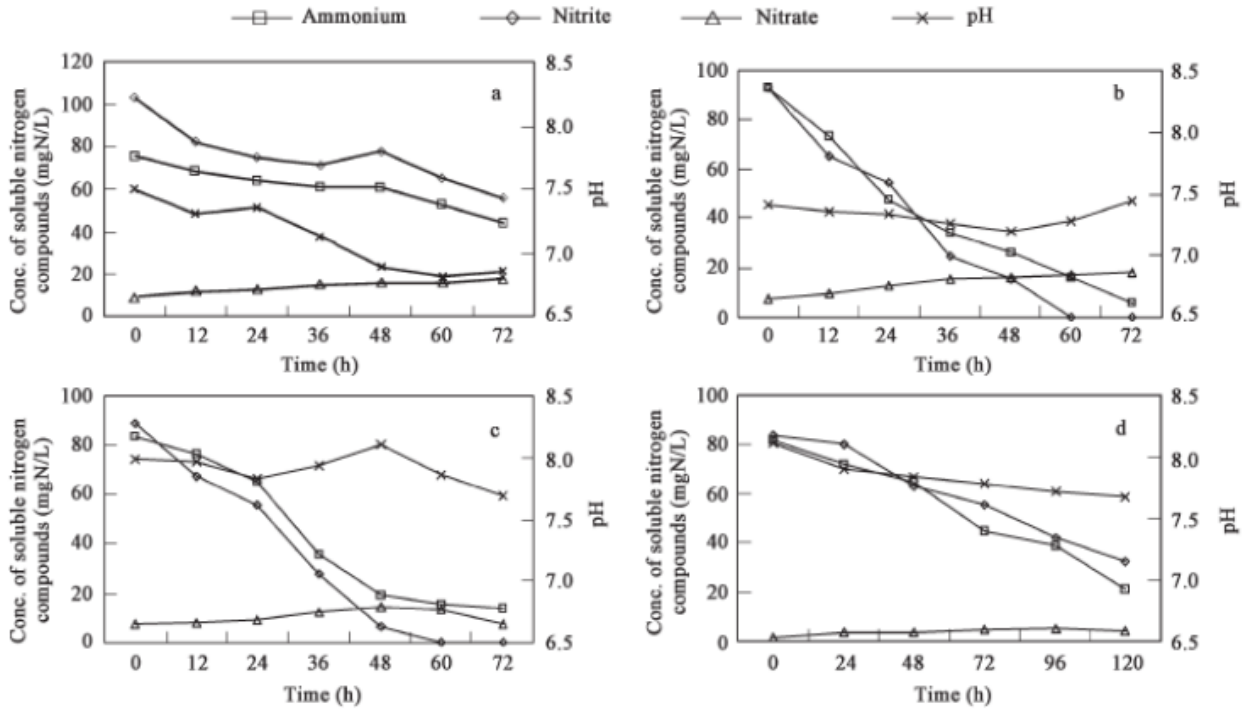
Οι Chamchoi et al. (2008) παρατήρησαν αναχαίτιση της δραστηριότητας για συγκεντρώσεις οργανικής ύλης μεγαλύτερες των  $300\text{ mg L}^{-1}$  (σε όρους COD), σε αντιδραστήρα στον οποίο προστέθηκε γάλα ως πηγή άνθρακα, ενώ οι Darpena-Mora et al. (2007) παρατήρησαν αναχαίτιση της διεργασίας αναμμοξ για συγκέντρωση οξικού οξέος στα  $50\text{ mM}$ . Τέλος, έχει παρατηρηθεί ολική διακοπή της διεργασίας για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των  $237\text{ mg L}^{-1}$  (για οργανική φόρτιση  $112\text{ mg COD L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) για στραγγίδια αφυδάτωσης που έχουν υποστεί αναερόβια χώνευση και για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των  $290\text{ mg L}^{-1}$  (οργανική φόρτιση  $136\text{ mg L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) για μερικώς οξειδωμένα στραγγίδια από απόβλητα χοιροτροφικών αποβλήτων (Molinuevo et al., 2009; Li et al., 2011).

#### Ανόργανος Άνθρακας

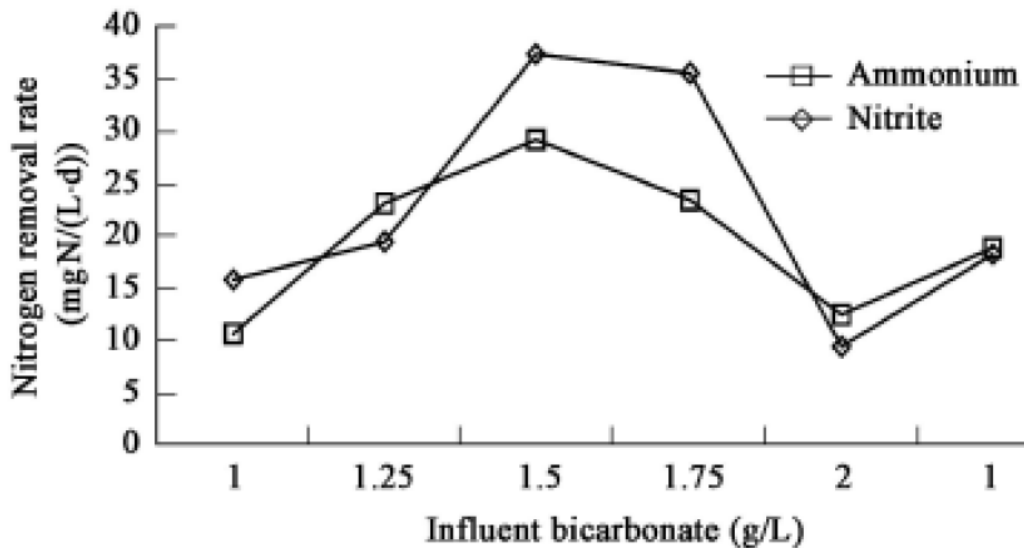
Έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη ανόργανου άνθρακα και κυρίως με τη μορφή διττανθρακικών έχουν θετικές επιπτώσεις στη διεργασία αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου, με βέλτιστη συγκέντρωση εισροής διττανθρακικών γύρω στο  $1,5\text{ g L}^{-1}$ .

Οι Liao et al. (2008) ερεύνησαν την επίδραση της προσθήκης ανόργανου άνθρακα στη διεργασία αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου σε αντιδραστήρα SBR. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με προσθήκη διττανθρακικού νατρίου, σε συγκεντρώσεις  $1,0, 1,25, 1,5, 1,75,$  και  $2,0\text{ g NaHCO}_3\text{ L}^{-1}$  σε διάρκεια  $20\text{ d}$ . Οι συγκεντρώσεις  $\text{mg NH}_4^+\text{-N}$  και  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  της εισροής παρέμειναν σταθερές κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος και ίσες με  $80 \pm 10\text{ mg L}^{-1}$ .

Η συμπεριφορά της διεργασίας αναερόβιας οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου ήταν διαφορετική για τις διαφορετικές εισροές διττανθρακικού. Οι μεταβολές του αμμωνιακού αζώτου, των νιτροδών, των νιτρικών, καθώς και του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για τις διαφορετικές τιμές διττανθρακικού φαίνονται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Προφίλ συγκεντρώσεων των ενώσεων αζώτου και του pH του αντιδραστήρα στις διαφορετικές εισροές διτανθρακικών: (a) 1.0 g/L; (b) 1.5 g/L; (c) 1.75 g/L; (d) 2.0 g/L, (Liao et al. 2008)



Σχήμα 3.7: Ποσοστά απομάκρυνσης αμμωνιακών και νιτρικών ως προς τις συγκεντρώσεις διτανθρακικού νατρίου, (Liao et al., 2008).

Το Σχήμα 3.7 δείχνει τα ποσοστά απομάκρυνσης αμμωνιακών και νιτρικών για τις διάφορες συγκεντρώσεις εισροής διτανθρακικών. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των αμμωνιακών έφτασε στην

υψηλότερη τιμή του  $29,1 \text{ mg NH}_4^+\text{-N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  σε συγκέντρωση  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  διττανθρακικού, αλλά μειώθηκε σε  $12,3 \text{ mg NH}_4^+\text{-N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  σε συγκέντρωση  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ . Ο ρυθμός απομάκρυνσης των νιτρικών αυξήθηκε από  $15,9$  σε  $37,3 \text{ mg NO}_2^-\text{-N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  όταν το διττανθρακικό αυξήθηκε από  $1,0$  σε  $1,5 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  και μειώθηκε απότομα σε  $9,5 \text{ mg NO}_2^-\text{-N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  σε συγκέντρωση διττανθρακικών  $2,0 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Όταν η συγκέντρωση των διττανθρακικών μειώθηκε σε  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , η δραστηριότητα αναμμοξ αποκαταστάθηκε και ο ρυθμός απομάκρυνσης τόσο των αμμωνιακών, όσο και των νιτρικών αυξήθηκε και έφτασε στο  $18,7 \text{ mg NH}_4^+\text{-N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  και  $18,3 \text{ mg NO}_2^-\text{-N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , αντίστοιχα. Η βέλτιστη συγκέντρωση εισροής διττανθρακικών ήταν  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ , και η συνολική απομάκρυνση ολικού αζώτου ήταν  $66,4 \text{ mg N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .

### Επίδραση pH

Τα βακτήρια αναμμοξ είναι ευαίσθητα στις μεταβολές του pH, με αποτέλεσμα ο έλεγχος του είναι απαραίτητος κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Οι βέλτιστες τιμές του pH για την ανάπτυξη και την δράση των βακτηρίων αναμμοξ, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, κυμαίνονται από  $6.7\text{--}8.3$  (Strous et al., 1999). Παρ' όλα αυτά έχει παρατηρηθεί δραστηριότητα και σε μεγαλύτερες διακυμάνσεις pH ( $6,5\text{-}9,3$ ) (Egli et al., 2001). Επιπλέον, το pH συνδέεται άμεσα με την συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας και του ελεύθερου νιτρικού οξέως. Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλές τιμές pH η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας αυξάνεται και η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρικού οξέως μειώνεται, ενώ σε χαμηλά pH συμβαίνει το αντίθετο (Tomaszewski et al., 2017).

### Επίδραση Ενώσεων Αζώτου

Μια σημαντική παράμετρος για την αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας είναι η συγκέντρωση των νιτρικών. Τα νιτρικά αποτελούν βασικό υπόστρωμα αλλά ταυτόχρονα και αναχαιτιστικό παράγοντα για τη διεργασία. Πολλές μελέτες έχουν διερευνήσει την επίδραση της συγκέντρωσης των νιτρικών στα βακτήρια αναμμοξ, ωστόσο, οι συγκεντρώσεις αυτές καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα.

Οι Strous et al. (1999) ανέφεραν πλήρη αναχαιτίση για συγκεντρώσεις νιτρικών άνω των  $100 \text{ mg-N/L}$ . Οι Dapena-Mora et al. (2007) παρατήρησαν αναστολή της τάξης του  $50\%$  της διεργασίας αναμμοξ για συγκεντρώσεις νιτρικών στα  $350 \text{ mg-N/L}$ . Οι Egli et al. (2001) παρατήρησαν αναστολή του γένους *Ca. Kuenenia stuttgartiensis* μόνο σε συγκεντρώσεις υψηλότερες των  $182 \text{ mg-N/L}$ . Οι Fux et al. (2004) έδειξαν ότι για μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις  $30$  έως  $50 \text{ mg-N/L}$  για  $6$  μέρες) αναστέλλεται η δραστηριότητα των αναμμοξ βακτηρίων, ενώ

κατέγραψαν μεγάλες περιόδους ανάκαμψης. Οι Bettazzi et al. (2010) για επαναλαμβανόμενες δόσεις νιτρικών μεγαλύτερες των 30 mg-N/L, παρατήρησαν μείωση της απόδοσης της διεργασίας, ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 60mg/L η διεργασία διακοπτόταν για μικρά χρονικά διαστήματα. Οι Lotti et al. (2012) διαπίστωσαν ότι η απόδοση της διεργασίας μειώνεται με την αύξηση του χρόνου επαφής. Με την απομάκρυνση των νιτρικών από το σύστημα η διεργασία σταδιακά επιστρέφει στους κανονικούς της ρυθμούς (Lotti et al., 2012).

Το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (Free nitrous acid, FNA) έχει επίσης αναφερθεί ότι επιδρά ανασταλτικά στα βακτήρια anammox (Fernandez et al., 2012). Ωστόσο, σε φυσιολογικές τιμές pH (pH>7) έχει παρατηρηθεί ότι τα νιτρώδη αποτελούν μεγαλύτερο αναχαιτιστικό παράγοντα από ότι το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (Puyol et al., 2013).

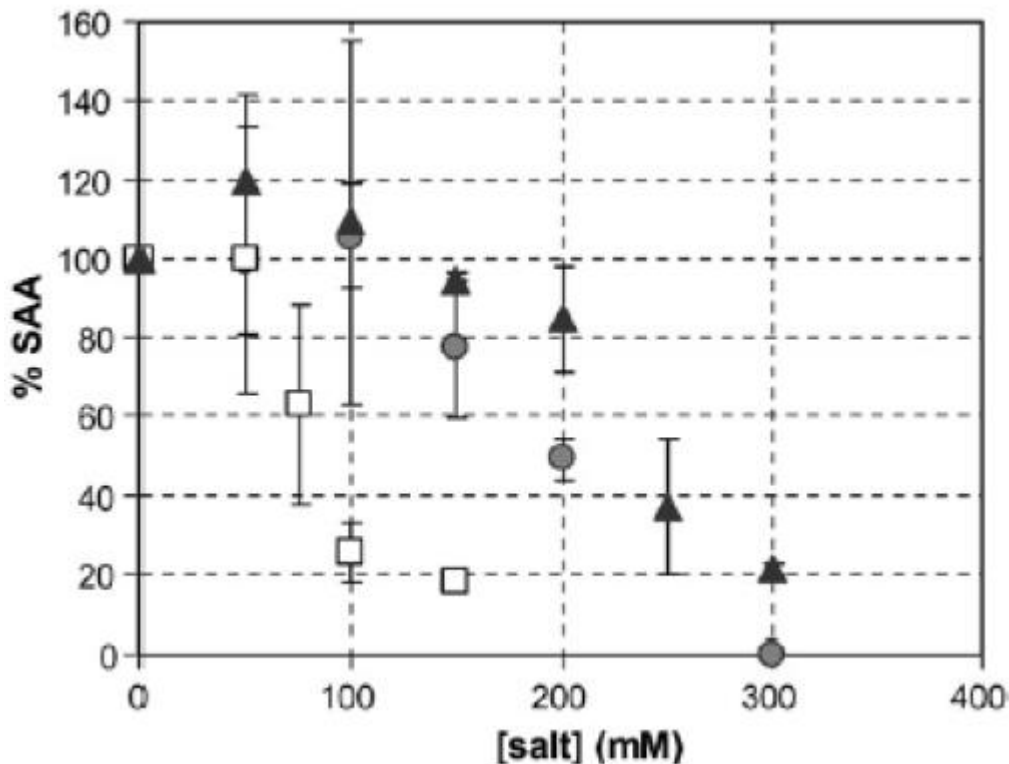
Το αμμωνιακό και το νιτρικό άζωτο αποτελούν αναχαιτιστικούς παράγοντες για τα βακτήρια anammox μόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις, της τάξης των εκατοντάδων mg-N/L (Dapena-Mora et al., 2007 και Strous et al., 1997). Για το αμμωνιακό άζωτο αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να αποδοθεί στην αναστολή λόγω της ελεύθερης αμμωνίας. Σύμφωνα με τους Fernandez et al., (2012) προκαλείται αναχαιτίση των διεργασιών κατά 50% για συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας της τάξης των 35-40mg N L<sup>-1</sup> (Lackner et al., 2014). Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας που έχουν αναφερθεί σαν αναχαιτιστικοί παράγοντες είναι 1,7 και 2 mg N L<sup>-1</sup> (Jung et al., 2007 και Jaroszynski et al., 2012).

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διεργασία anammox είναι η φόρτιση αζώτου (nitrogen load rate, NLR). Σε υψηλές φορτίσεις εισερχόμενου αζώτου τα βακτήρια anammox είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα, οποιαδήποτε επιπλέον μεταβολή στις συνθήκες μπορεί να επηρεάσει την απόδοσή τους. Για το λόγο αυτό, η φόρτιση του εισερχόμενου αζώτου πρέπει να ελέγχεται για λόγους σταθερότητας της διεργασίας. Η βέλτιστη φόρτιση αζώτου για τη δράση των βακτηρίων anammox δεν έχει κάποια ενιαία τιμή και μπορεί να έχει μεγάλες διακυμάνσεις, ανάλογα με το είδος και τη σύσταση των υγρών αποβλήτων που εισέρχονται, αλλά και το είδος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται (Jin et al., 2012).

### Αλατότητα

Οι Dapena – Mora et al. (2007) μελέτησαν την επίδραση διάφορων αλάτων στην διεργασία anammox. Συγκεκριμένα μελέτησαν την επίδραση του NaCl, KCl και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Η επίδραση της συγκέντρωσης διαφόρων αλάτων στην ειδική ενεργότητα αναμμox (SAA) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8. Συγκεντρώσεις NaCl κάτω από 150 mM δεν επηρέασαν τη δραστηριότητα αναμμox, ενώ για συγκεντρώσεις KCl και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> μεγαλύτερες από 100 και 50 mM αντίστοιχα εμφανίστηκαν αναχαίτισεις. Σύμφωνα με τους ερευνητές υπεύθυνα για τον περιορισμό της δραστηριότητας των βακτηρίων αναμμox είναι τα ιόντα νατρίου που περιέχονται στο NaCl και στο Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



*Σχήμα 3.8: Επίδραση των KCl (●), NaCl (▲) and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (□) στη μέγιστη %SAA (Specific Anammox Activity), (Dapena-Mora et al. 2007)*

### 3.6 Ετεροτροφική νιτροποίηση και αυτοτροφική απονιτροποίηση

#### 3.6.1 Ετεροτροφικοί Νιτροποιητές (Heterotrophic Nitrifiers)

Η ικανότητα νιτροποίησης μέσω οδών που εμπλέκουν ανόργανους μετασχηματισμούς, που συνήθως συνδέονται με τους αυτοτροφικούς νιτροποιητές που περιγράφηκαν παραπάνω ή μέσω οδών που περιλαμβάνουν οργανικά ενδιάμεσα, αλλά έχουν αποτέλεσμα την καθαρή οξείδωση του αμμωνίου, έχει αποδοθεί σε ορισμένα ετερότροφα βακτήρια και μύκητες. Η ετεροτροφική

νιτροποίηση δεν συντηρεί την ενέργεια και οι ρυθμοί που παρατηρούνται είναι βραδύτεροι από τους ρυθμούς που παρατηρούνται στους συμβατικούς νιτροποιητές (Ward, 2015).

Οι van Niel et al. (1993) αναφέρουν ότι οι ετεροτροφικοί νιτροποιητές μπορούν να προτιμηθούν από τους αυτοτροφικούς νιτροποιητές σε περιβάλλοντα με χαμηλό ή/και υψηλό pH και σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (0,3-0,8 mg L<sup>-1</sup>). Πολλοί ετεροτροφικοί νιτροποιητές έχουν την ικανότητα να απονιτροποιούν άμεσα τα παραγόμενα νιτρικά και νιτρώδη και να τα μετατρέπουν σε οξείδια του αζώτου ή αέριο άζωτο μέσω απονιτροποιητικών ενζύμων (simultaneous nitrification-denitrification, SND). Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται κυρίως σε αερόβια συστήματα, όπου ομάδες ετεροτροφικών νιτροποιητών έχουν απομονωθεί (Lisa Y Stein, 2011). Ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί που έχουν την ικανότητα νιτροποίησης αποτελούν οι *Thiosphaera pantotropha*, *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus* sp., *Comamonas* sp., *Alcaligenes faecalis* και ο *Diaphorobacter* sp (Zhao, 2010).

Τα πλεονεκτήματα που παρέχει η ετεροτροφική νιτροποίηση έναντι των παραδοσιακών μεθόδων, είναι η ταυτόχρονη νιτροποίηση και απονιτροποίηση, λόγω της χρήσης οργανικού υλικού σε συνδυασμό με την ανθεκτικότητα των οργανισμών αυτών στο οξυγόνο. Επίσης, η απονιτροποίηση που γίνεται παράλληλα, μπορεί να ισορροπήσει το pH του αντιδραστήρα από την αύξηση του pH λόγω νιτροποίησης (Li, 2015). Οι van Niel et al. (1993) ωστόσο αναφέρουν, ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου ανά μονάδα βιομάζας με ετεροτροφικούς νιτροποιητές, είναι δύο με τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη, σε σχέση με τους αυτοτροφικούς νιτροποιητές.

### 3.6.2 Αυτοτροφική απονιτροποίηση

Η μετατροπή των νιτρικών (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) και/ή των νιτρωδών (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) σε αέριο άζωτο (N<sub>2</sub>) με δότη ηλεκτρονίων το υδρογόνο (H<sub>2</sub>) ή διάφορες θεικές ενώσεις (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, S<sup>0</sup>, S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ή τα διττανθρακικά (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) σαν πηγή άνθρακα με την δράση των βακτηρίων οξειδωσης του θείου ονομάζεται αυτοτροφική απονιτροποίηση (Koenig et al., 2005; Fernandez et al., 2006).

#### 3.6.2.1 Βακτήρια οξειδωσης των θεικών

Τα βακτήρια οξειδωσης του θείου είναι μια ετερογενής ομάδα, τα μέλη της οποίας έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν αναγωγικές ενώσεις θείου ως πηγή ενέργειας. Αυτά τα βακτήρια είναι υποχρεωτικά ή προαιρετικά χημειολιθοτροφικά και μπορούν να αναπτυχθούν σε μεσοφιλικά και θερμοφιλικά περιβάλλοντα (Robertson and Kuenen, 1992; Krishnakumar and Manilal, 1999).

Στη φύση, τα βακτήρια αυτά απαντώνται συχνά στα ανοξικά και αερόβια ιζήματα και στην επιφάνεια του νερού, όπου οι συγκεντρώσεις των θειικών είναι επίσης χαμηλές, καθώς και σε αντιδραστήρες UASB και σε συστήματα ενεργούς ιλύος (Robertson and Kuenen, 1992; Krishnakumar and Manilal, 1999; Gadekar *et al.*, 2006)

Υπάρχουν πολλοί μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν τις θειούχες ενώσεις σαν πηγή ενέργειας, αλλά ελάχιστοι που να μπορούν να ανάγουν ταυτόχρονα τα νιτρικά και τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο. Τα αυτότροφα απονιτροποιητικά βακτήρια είναι μέλη του γένους Proteobacteria, μεταξύ αυτών, το πιο γνωστό είναι το βακτήριο Thiobacillus denitrificans.

Κατά την αυτοτροφική απονιτροποίηση πραγματοποιούνται ταυτόχρονα δύο αντιδράσεις. Η πρώτη είναι η αναγωγή των νιτρωδών σε αέριο άζωτο και η δεύτερη είναι η οξείδωση των θειούχων ενώσεων σε θειικά. Οι αντιδράσεις αυτές χρησιμοποιούν μια σειρά από ένζυμα για την απονιτροποίηση και την οξείδωση των θειούχων ενώσεων.

Σύμφωνα με τις Moura και Moura (2001) Κατά την απονιτροποίηση αναγνωρίζονται τέσσερα στάδια που ανάγονται από ένζυμα:

1. Αναγωγή των νιτρωδών σε νιτρικά με τη χρήση του ενζύμου νιτρική ρεδουκτάση (nitrate reductase, Nar)
2. Αναγωγή των νιτρωδών σε μονοξειδίο του αζώτου με τη χρήση του ενζύμου νιτρώδες ρεδουκτάση (nitrite reductase, Nir)
3. Αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου σε υποξειδίο του αζώτου με τη χρήση του ενζύμου ρεδουκτάση του μονοξειδίου του αζώτου (nitric oxide reductase, Nos)
4. Αναγωγή του υποξειδίου του αζώτου σε αέριο άζωτο με τη χρήση του ενζύμου ρεδουκτάση του υποξειδίου του αζώτου (nitrous oxide reductase, N2or)

#### 3.6.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία

##### Επίδραση θερμοκρασίας

Τα βακτήρια οξείδωσης των θειούχων ενώσεων έχουν εντοπιστεί σε μεσοφιλικά περιβάλλοντα (25-35°C) και η βέλτιστη λειτουργία τους παρουσιάζεται στους 35°C. Για θερμοκρασίες υψηλότερες των 40°C ή χαμηλότερες των 15°C ο βαθμός απόδοσης της αυτοτροφικής απονιτροποίησης μειώνεται σημαντικά (Oh *et al.*, 2000).

### Επίδραση pH

Όπως όλοι οι μικροοργανισμοί έτσι και τα αυτοτροφικά βακτήρια λειτουργούν βέλτιστα σε κάποια συγκεκριμένα εύρη pH. Το βακτήριο *Thiobacillus denitrificans* για παράδειγμα λειτουργεί βέλτιστα σε pH 7-8. Σε αυτό το εύρος pH τα τελικά προϊόντα είναι το αέριο άζωτο και τα θειικά. Σε τιμές μικρότερες του 7 η απονιτροποίηση είναι ημιτελής και ανιχνεύονται διάφορα ενδιάμεσα παραπροϊόντα όπως νιτρώδη και στοιχειακό θείο. Σε τιμές pH μικρότερες από 6 και μεγαλύτερες από 9 παρατηρείται πλήρης αναχαίτιση της διεργασίας (Oh et al., 2000).

### Επίδραση αλκαλικότητας

Η ύπαρξη των διττανθρακικών στο σύστημα είναι απαραίτητα για την εξουδετέρωση των παραγόμενων πρωτονίων που παράγονται κατά την αντίδραση καθώς επίσης και την συνεισφορά τους σαν πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη των βακτηρίων. Για δότη ηλεκτρονίων τα θειοθειικά ( $S_2O_3^{2-}$ ), το υδρόθειο ( $H_2S$ ) και το στοιχειακό θείο ( $S^0$ ) η κατανάλωση αλκαλικότητας σε όρους ανθρακικού ασβεστίου ( $CaCO_3$ ) ανά γραμμάριο νιτρικού αζώτου που απομακρύνεται είναι 2,49, 0,93 και 4,57 αντίστοιχα (Ortiz, 2011).

Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποίησαν το ανθρακικό ασβέστιο για την εξουδετέρωση της αύξησης του pH για την αυτοτροφική απονιτροποίηση με την χρήση του θείου σαν δότη ηλεκτρονίων. Σε αυτές τις περιπτώσεις η αλκαλικότητα κυμάνθηκε από 85-95mg  $CaCO_3/L$  σε τιμές pH από 6,9-7,5 (Moon et al., 2004)

### Επίδραση του λόγου Θείου προς Άζωτο

Έχει παρατηρηθεί ότι ο λόγος S/N της τροφοδοσίας παίζει σημαντικό ρόλο στην αυτοτροφική απονιτροποίηση. Οι Oh et al. (2000) χρησιμοποίησαν διαφορετικούς λόγους S/N με το θειοθειικό σαν δότη ηλεκτρονίων και τα νιτρικά σαν δέκτη ηλεκτρονίων. Στο πείραμά τους παρατήρησαν ότι για λόγο S/N μικρότερο του 6,51 η απονιτροποίηση ήταν ημιτελής και τα νιτρικά ανάχθηκαν μόνο σε νιτρώδη.

### Επίδραση του Οξυγόνου

Το οξυγόνο και τα νιτρικά αποτελούν δέκτες ηλεκτρονίων για την οξειδωση των θειούχων ενώσεων. Η οξειδωση των θειούχων ενώσεων παρουσία οξυγόνου ευνοείται έναντι της χρήσης με νιτρικά. Επομένως η παρουσία οξυγόνου αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα της αυτοτροφικής απονιτροποίησης. Διάφορες μελέτες έχουν αναφέρουν σαν ελάχιστη συγκέντρωση διαλυμένου,



ώστε να μην διακόπτεται η διεργασία της αυτοτροφικής απονιτροποίησης, τιμές μεταξύ 0,1 και 0,3 mg O<sub>2</sub>/L (Ortiz, 2011).

## 4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΖΩΤΟΥ

### 4.1 Γενικά

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασία λυμάτων, η νιτροποίηση/απονιτροποίηση μπορεί να πραγματοποιείται σε συστήματα αιωρούμενης βιομάζας, σε συστήματα προσκολλημένης βιομάζας ή σε συνδυασμό των δύο συστημάτων.

### 4.2 Συστήματα Αιωρούμενης Βιομάζας

#### 4.2.1 Σύστημα ενεργού ιλύος-CSTR

Στα αερόβια συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων κυριαρχεί η μέθοδος της «ενεργού ιλύος». Η ενεργός ιλύς αποτελείται από μια συσσωμάτωση μικροοργανισμών, οργανικών αιωρούμενων και κολλοειδών στερεών, οργανικών ουσιών κολλοειδούς υφής, ενδιάμεσων προϊόντων βιολογικής αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων και αδρανών στερεών που δεν επιδέχονται αποσύνθεση (Νταρακάς, 2010).

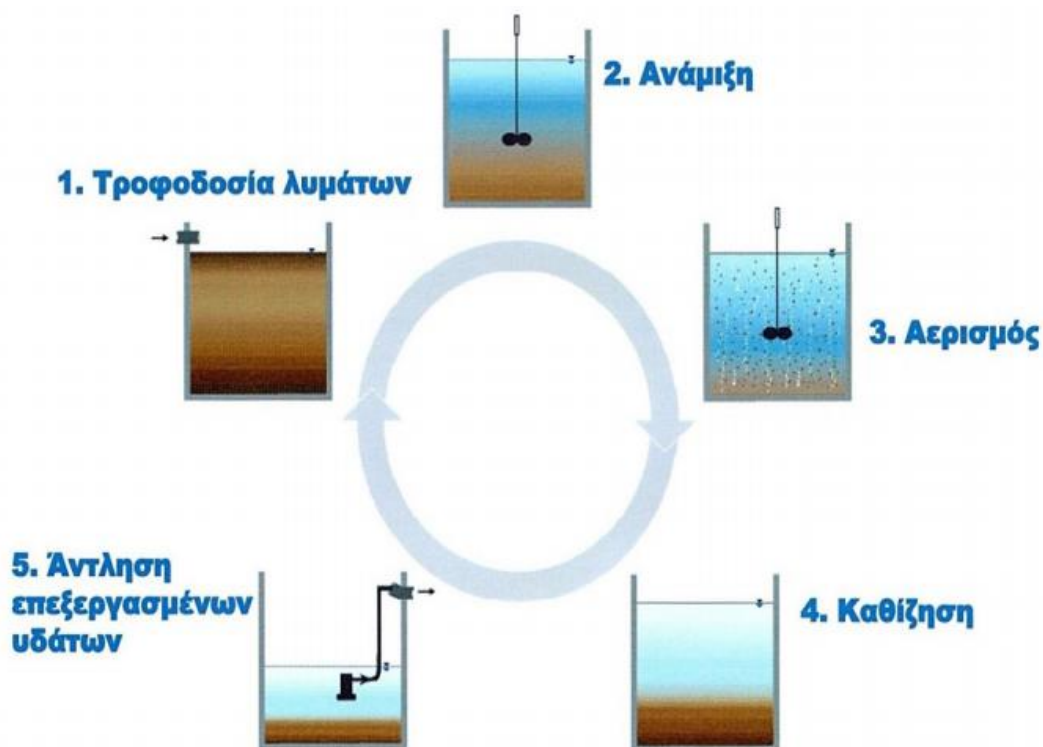
Η μέθοδος της ενεργού ιλύος εφαρμόζεται σε έναν αριθμό παραλλαγών που παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, είναι όμως κατά περίπτωση επιλέξιμες για την ικανοποίηση των ιδιαιτεροτήτων κάθε εφαρμογής. Η διαδικασία συνίσταται από δύο βασικές διεργασίες, τον αερισμό και την καθίζηση. Στη δεξαμενή αερισμού ή δεξαμενή ενεργού ιλύος ή βιοαντιδραστήρα, παρέχεται ο κατάλληλος χρόνος για την ανάμιξη και τον αερισμό των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων με την αιωρούμενη βιομάζα, δηλαδή το μικροβιακό εναιώρημα, το οποίο γενικά αναφέρεται ως αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS) και πτητικά στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids, MLVSS) που είναι ουσιαστικά το οργανικό περιεχόμενο των MLSS. Η δεξαμενή ενεργού ιλύος προσφέρει το κατάλληλο περιβάλλον, όπου η αιωρούμενη βιολογικά ενεργός μάζα, αυξάνεται συνεχώς. Οι μικροοργανισμοί προσροφούν διαλυμένες οργανικές ενώσεις, τις οξειδώνουν και τις απομακρύνουν από το ρεύμα των αποβλήτων (Νταρακάς, 2010).

Στη δεξαμενή καθίζησης η οποία ακολουθεί, η αιωρούμενη βιολογική μάζα, δηλαδή οι οργανικές ενώσεις που δεν οξειδώθηκαν προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, αλλά μετατράπηκαν σε βακτηριακή μάζα, καθιζάνουν και απομακρύνονται από το σύστημα. Ένα μέρος αυτής της βακτηριακής μάζας επιστρέφει- επανακυκλοφορείται από τη δεξαμενή καθίζησης στη δεξαμενή αερισμού, το στάδιο αυτό ονομάζεται επανακυκλοφορία ιλύος (βιομάζας). Ο σκοπός της επανακυκλοφορίας είναι να διατηρηθεί επαρκής χρόνος παραμονής των στερεών για την ανάπτυξη

των απαιτούμενων μικροοργανισμών. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται υψηλή συγκέντρωση μικροοργανισμών, ικανή για την προσρόφηση και αποικοδόμηση του εισερχόμενου οργανικού φορτίου. Η επανακυκλοφορία της βιομάζας, η οποία μπορεί να φτάσει σε ποσοστό και το 100-150% της εισερχόμενης παροχής, είναι σημαντικότερη λειτουργική παράμετρος ελέγχου που ρυθμίζει τη λειτουργία της διεργασίας. Η ελεγχόμενη αυξομείωση της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στον βιοαντιδραστήρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιτευχθεί απομάκρυνση σε μεταβαλλόμενες συνθήκες εισόδου. Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι η ορθή λειτουργία της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης παίζει σημαντικό ρόλο στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (Νταρακάς, 2010).

#### 4.2.2 Αντιδραστήρας εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας

Ο αντιδραστήρας SBR (sequencing batch reactor) αποτελεί μια παραλλαγή του συστήματος της ενεργού ιλύος. Σε αυτό το σύστημα, τα λύματα εισέρχονται σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, όπου υφίστανται επεξεργασία και στη συνέχεια εκκενώνονται από το σύστημα. Σε έναν μόνο αντιδραστήρα SBR μπορούν να επιτευχθούν όλες οι διεργασίες (τροφοδοσία, βιολογική επεξεργασία, καθίζηση, εκκένωση)(EPA, 1999) .



*Σχήμα 4.1: Κύκλοι λειτουργίας ενός συστήματος SBR (www.edeyg.gr)*

Πιο συγκεκριμένα, μόλις ο αντιδραστήρας γεμίσει, συμπεριφέρεται όπως ένας συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, αλλά χωρίς συνεχόμενη εισροή ή εκροή σταθερής παροχής λυμάτων. Ο αερισμός και η ανάμειξη διακόπτεται όταν οι βιολογικές αντιδράσεις ολοκληρωθούν, η βιομάζα καθιζάνει και η επεξεργασμένη εκροή απομακρύνεται. Η περίσσεια βιομάζας απομακρύνεται οποιαδήποτε στιγμή κατά τη διάρκεια του κύκλου. Η συχνή και σταθερή απομάκρυνση έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση του δείκτη μάζας του υποστρώματος των εισρεόντων λυμάτων σε βιομάζα σχεδόν σταθερό από κύκλο σε κύκλο (Νταρακάς, 2010).

Για τη βελτιστοποίηση του συστήματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο ή περισσότεροι αντιδραστήρες, σε μια προκαθορισμένη ακολουθία λειτουργιών. Τα συστήματα SBR έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι στιγμής επιτυχώς στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων (EPA, 1999).

Επιπλέον, οι εναλλασσόμενοι κύκλοι του συστήματος μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν για την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών, εάν αυτό καθίσταται απαραίτητο. Αυτό καθιστά εξαιρετικά ευέλικτα τα συστήματα SBR ώστε να προσαρμόζονται στις αλλαγές των παραμέτρων των εκρεόντων λυμάτων (Νταρακάς, 2010). Ως μειονέκτημα του συστήματος θα πρέπει να αναφερθεί η ενεργειακή κατανάλωση και η απαίτηση αξιόλογου ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού και συστημάτων αυτοματισμού (Ανδρεαδάκης, 2015).

Το μέγεθος ενός αντιδραστήρα SBR εξαρτάται από το φορτίο του αζώτου, τους ρυθμούς αντίδρασης και τις ιδιότητες καθίζησης. Οι ρυθμοί νιτρωδοποίησης συνήθως κυμαίνονται μεταξύ  $1.2\text{--}1.4 \text{ kg N m}^3 \text{ d}^{-1}$  (Wett et al., 1998; Fux et al., 2003; Gustavsson et al., 2010) και κυρίως επηρεάζονται από τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου (Gustavsson et al., 2008) και του νιτρώδους οξέος, καθώς και από τη διαθεσιμότητα της ανόργανης πηγής άνθρακα (Vadivelu et al., 2007). Οι ρυθμοί απονιτρωδοποίησης ποικίλλουν ανάλογα με το είδος της προστιθέμενης πηγής άνθρακα, της έλλειψης άνθρακα, της συγκέντρωσης FNA και/ή των νιτρικών οξειδίων (Fux et al., 2006; Gustavsson et al., 2010; Yuan & Pijuan, 2009). Οι συνηθισμένοι ρυθμοί απονιτρωδοποίησης σε εφαρμογές πλήρους κλίμακας κυμαίνονται μεταξύ  $1.4\text{--}2.2 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (Fux et al., 2003; Gustavsson et al., 2010).

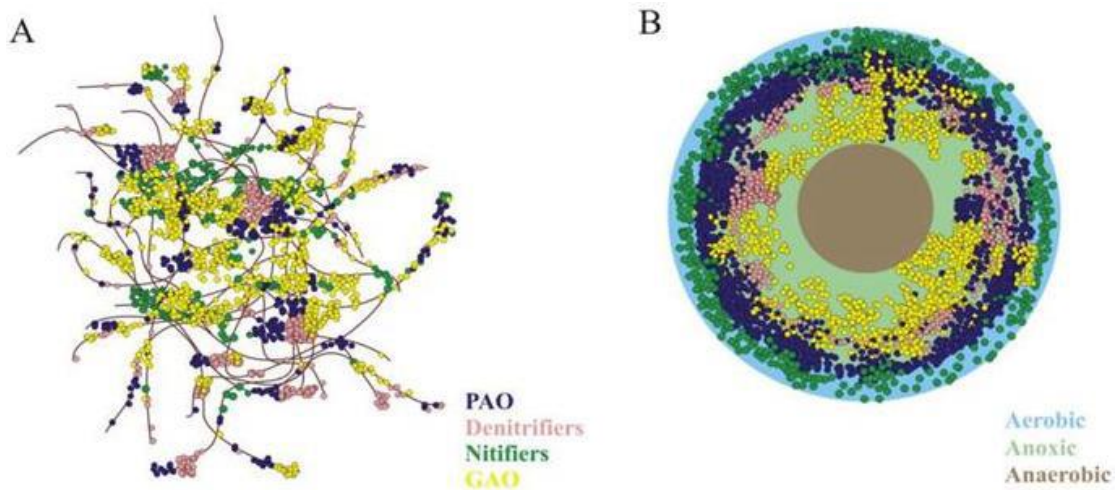
#### 4.2.3 Σύστημα Nereda

Το σύστημα Nereda, αποτελεί ένα παραλλαγμένο σύστημα ενεργού ιλύος βασισμένο στην κοκκώδη βιομάζα. Ο μικροβιακός πληθυσμός κατανέμεται στη βιομάζα με τέτοιο τρόπο ώστε οι βιολογικές διεργασίες να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Πιο συγκεκριμένα, η νιτροποίηση να

λαμβάνει χώρα στο εξωτερικό στρώμα των κροκίδων, όπου επικρατούν αερόβιες συνθήκες και η απονιτροποίηση στα εσωτερικό μέρος των κροκίδων, όπου τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου παραμένουν χαμηλά (Guillén, 2016).

Σε σύγκριση με την αναπτυσσόμενη βιομάζα σε κροκίδες, η κοκκώδης βιομάζα προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα, καθιστώντας την έτσι ως μια ελκυστική μέθοδο για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Οι κόκκοι έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα και πιο ισχυρή μικροβιακή δομή από τις κροκίδες. Επομένως έχει και μια μεγαλύτερη ταχύτητα καθίζησης, η οποία μπορεί να είναι τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερη από τις κροκίδες. Αυτή η ικανότητα των κόκκων, επιτρέπει τη χρήση υψηλών υδραυλικών φορτίσεων στους αντιδραστήρες, χωρίς την έκπλυση της βιομάζας. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικρότερες δεξαμενές καθίζησης ή και σε ορισμένες περιπτώσεις δεν απαιτείται επιπλέον δεξαμενή για το διαχωρισμό της βιομάζας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά το οικολογικό αποτύπωμα αλλά και οι πόροι που θα χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή του συστήματος. Επιπροσθέτως, ο υψηλός χρόνος παραμονής της βιομάζας ενισχύει τη λειτουργία του αντιδραστήρα και την απομάκρυνση των διαφόρων ρύπων.

Από μικροβιακή σκοπιά, οι κόκκοι αποτελούνται από διαφορετικά στρώματα, όπου μπορούν να συνυπάρχουν διάφορα ήδη μικροοργανισμών και να εκτελούν ταυτόχρονα διάφορες βιοχημικές διεργασίες. Σε συμβατικές μονάδες επεξεργασία λυμάτων με βιομάζα από βιοκροκίδες, απαιτούνται διαφορετικές μονάδες και ανακύκλωση ιλύος, ώστε να επιτευχθούν οι αερόβιες και οι αναερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, στην κοκκώδη ιλύ αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες μπορούν να πραγματοποιούνται στον ίδιο κόκκο, καθώς η στρωμάτωση επιτρέπει διαφορετικές συνθήκες κατά μήκος της βιομάζας. Για παράδειγμα, σε ένα αερόβιο σύστημα, στο εξωτερικό στρώμα της κοκκώδης βιομάζας όπου το οξυγόνο είναι διαθέσιμο, μπορούν να αναπτύσσονται οι νιτροποιητές, ενώ στα εσωτερικά στρώματα μπορούν να αναπτύσσονται τα βακτήρια της αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας και οι απονιτροποιητές, κάτω υπό ανοξικές συνθήκες (Castro-Barros, 2013).



*Εικόνα 4.1: Μικροβιακή κατανομή σε Α) βιοκροκίδα και Β) ετεροτροφική κοκκώδης βιομάζα*

### 4.3 Συστήματα Προσκολλημένης Βιομάζας

Διαφορετικά είδη αντιδραστήρων έχουν αναπτυχθεί για την εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων των διεργασιών προσκολλημένης βιομάζας. Οι αντιδραστήρες προσκολλημένης βιομάζας μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες: βιοφίλμ σταθερού υποστρώματος σε σταθερό φορέα, και σε βιοφίλμ κινούμενου φορέα.

Στην κατηγορία των αντιδραστήρων σταθερού φορέα, ανήκουν τα διασταλαγματικά φίλτρα (trickling filter) και οι αντιδραστήρες βυθισμένου βιοφίλμ σταθερής κλίνης (submerged fixed bed biofilm reactors, SFBFR), όπου ο φορέας παραμένει σταθερός ενώ το νερό κινείται πάνω στο βιοφίλμ.

Στην κατηγορία αντιδραστήρων κινούμενου φορέα, ανήκουν οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (rotating biological contractor, RBC), οι αντιδραστήρες κινούμενης κλίνης (moving bed biofilm reactor, MBBR) και οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed reactor, FBR), όπου ο φορέας βρίσκεται σε συνεχή κίνηση λόγω του αερισμού, της μηχανικής ανάδευσης και των υδραυλικών δυνάμεων (Forde, 2013).

#### 4.3.1 Σύστημα MBBR

Μία από τις πρόσφατες εκδοχές των αερόβιων βιοαντιδραστήρων στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι οι αντιδραστήρες βιοφίλμ κινούμενης κλίνης (MBBR). Οι αντιδραστήρες MBBR αποτελούν μια καινοτόμο και υποσχόμενη μέθοδο προσκολλημένης βιομάζας. Οι

αντιδραστήρες βασίζονται στους αιωρούμενους βιολογικούς φορείς με πυκνότητα λίγο μικρότερη από το νερό, ώστε να παραμένει σε συνεχή κίνηση με τον αερισμό. Ο όγκος πλήρωσης του φορέα στους περισσότερους αντιδραστήρες MBBR καταλαμβάνει περίπου το 30-70% του προβλεπόμενου όγκου της δεξαμενής. Η ενεργή βιομάζα συνδέεται με τους φορείς, ώστε να κινείται ελεύθερα μέσα στον αντιδραστήρα (Hashemi, 2018).

Οι αντιδραστήρες κινούμενης ρευστοποιημένης κλίνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για απομάκρυνση οργανικού άνθρακα, όσο και για βιολογική απομάκρυνση αζώτου (Hashemi, 2018).

Ωστόσο, η εφαρμογή των συστημάτων MBBR, δεν εξαρτάται μόνο από την οργανική φόρτιση, αλλά και από τον τύπο του φορέα. Για το λόγο, το πάχος του βιολογικού στρώματος πάνω στο φορέα αλλάζει ανάλογα με τον τύπο του φορέα και την οργανική φόρτιση. Οι βιοφορείς στα συστήματα MBBR παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην επικράτηση των επιθυμητών βακτηρίων πάνω στο βιολογικό στρώμα, καθώς και στη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Σε εφαρμογές συστημάτων MBBR έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά βιοφορέων. Μερικοί από αυτούς είναι (Hashemi, 2018):

- ❖ Πλαστικό πολυαιθυλένιου
- ❖ Σπόγγος πολυουραιθάνης
- ❖ Βιοαποδομήσιμο πολυμερές
- ❖ Κοκκώδης ενεργός άνθρακας

#### 4.4 Συνδυασμός Αιωρούμενης και Προσκολλημένης Βιομάζας

Ένα καινοτόμο σύστημα συνδυασμένης προσκολλημένης και αιωρούμενης βιομάζας, αποτελεί το σύστημα IFAS (integrated fixed film activated sludge). Η διαφορά του συστήματος IFAS με το σύστημα MBBR είναι ότι στο σύστημα IFAS η αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών επιτυγχάνεται με την ανακυκλοφορία της λάσπης (Borner and Trubenbach, 2017).

#### 4.5 Τεχνολογίες Βιολογικής Απομάκρυνσης Αζώτου

##### 4.5.1 Τεχνολογίες Νιτρωδοποίησης-Απονιτρωδοποίησης

###### 4.5.1.1 Νιτρωδοποίηση-Απονιτρωδοποίηση μέσω της τεχνολογίας SHARON

Η τεχνολογία SHARON (single reactor system for high activity ammonia removal over nitrite), είναι μια τεχνολογία συνεχούς ροής χωρίς κατακράτηση ιλύος. Κύριος στόχος της τεχνολογίας

SHARON είναι η μείωση του κόστους του αερισμού, μέσω της οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη (Van Kempen et al., 2001; Fux et al., 2003).

Σύμφωνα με τους Hellinga et al. (1998), αναπτύχθηκε αρχικά για την επεξεργασία ενός ρεύματος στραγγιδίων αφυδάτωσης, πλούσιο σε αμμωνιακά, αφού πρώτα είχε υποστεί αναερόβια χώνευση. Σύμφωνα με τους Khin et al. (2004) είναι ιδανική για απομάκρυνση αζώτου από ρεύματα αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακών (>0,5gN/L) (Khin et al., 2004).

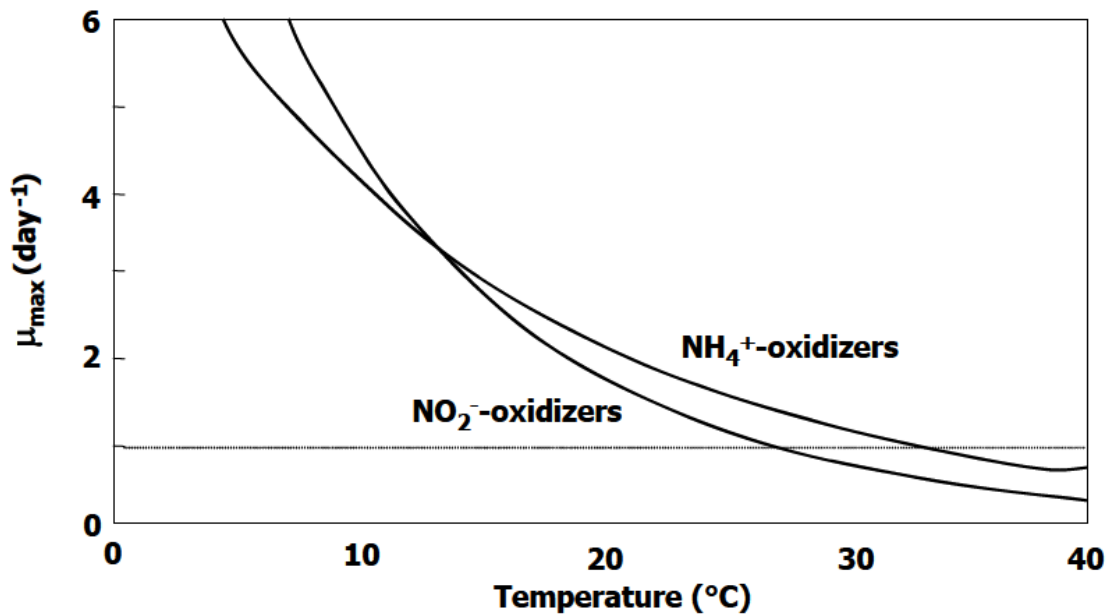
Κύριος στόχος του συστήματος SHARON, είναι η αυτοτροφική οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη, αναχαιτίζοντας ταυτόχρονα τα βακτήρια για την περαιτέρω οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά. Οι σημαντικότερες λειτουργικές μεταβλητές για τη σταθερή απόδοση του συστήματος είναι:

- Η θερμοκρασία
- Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής
- Το διαλυμένο οξυγόνο
- Το pH
- Η συγκέντρωση του υποστρώματος και των αναχαιτιστικών ουσιών

Η λειτουργία του βασίζεται στην επιλογή κατάλληλου υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT), ο οποίος ταυτίζεται με το χρόνο παραμονής των στερεών, στο συγκεκριμένο είδος αντιδραστήρα (SRT). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής επιλέγεται ώστε να περιορίσει την ανάπτυξη των νιττικοποιητών (NOB) και ταυτόχρονα να διατηρήσει τους νιτρωδοποιητές (AOB) στο σύστημα. Σύμφωνα με τους Hellinga et al. (1998), ολική συσσώρευση νιτρωδών επιτεύχθηκε με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1d και θερμοκρασία ίση με 35°C.

Γενικότερα, η διεργασία απαιτεί αυξημένες θερμοκρασίες (άνω των 25°C), στις οποίες ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των νιτρωδοποιητών είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό ανάπτυξης των νιττικοποιητών. Η τεχνολογία SHARON εκμεταλλεύεται αυτόν τον παράγοντα με σκοπό την υπερίσχυση των νιτρωδοποιητών έναντι των νιττικοποιητών. Σύμφωνα με το Σχήμα 4.2, ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των νιτρωδοποιητών στους 35°C είναι 2 φορές μεγαλύτερος από το μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των νιττικοποιητών (1d<sup>-1</sup> και 0, 5d<sup>-1</sup> αντίστοιχα). Επομένως, με την κατάλληλη επιλογή του χρόνου παραμονής, οι νιττικοποιητές απομακρύνονται από το σύστημα (Khin et al., 2004).





*Σχήμα 4.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στον μέγιστο ανάπτυξης για νιτροδοποιητές και νιτριοποιητές (Van Dongen et al., 2001)*

Οι Fux et al. (2006) εφάρμοσαν την τεχνολογία SHARON σε αντιδραστήρα CSTR εργαστηριακής κλίμακας και όγκου ίσου με 5,65L για την επεξεργασία στραγγιδίων αφυδάτωσης χωνεμένης υλύος. Τα στραγγίδια συλλεγόταν από ΕΕΛ κάθε 2 με 3 βδομάδες και αποθηκεύονταν σε δεξαμενή των 50L πριν την διοχέτευσή τους στον αντιδραστήρα. Τα στραγγίδια είχαν συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου  $1135\text{gNm}^{-3}$  και η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν ίση με 30-32°C. Για συνολικό υδραυλικό χρόνο παραμονής 2,3d παρατηρήθηκε απομάκρυνση αζώτου κατά μέσο όρο 67%. Κατά το στάδιο της νιτροδοποίησης, ο ρυθμός απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου ήταν  $0,6\text{ kgNH}_4^+-\text{Nm}^{-3}\text{d}^{-1}$ , ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσης των νιτροδών κατά την απονιτροδοποίηση ήταν  $1\text{ kgNO}_2^--\text{Nm}^{-3}\text{d}^{-1}$ . Ως πηγή άνθρακα για τη διεργασία της απονιτροδοποίησης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα αιθανόλης και η δόση της σε όρους COD ήταν ίση με  $3,2\text{gCODg}^{-1}\text{N}$ .

Οι Van Kempen et al. (2001) ανέλυσαν την εφαρμογή της τεχνολογίας SHARON, σε εγκατάσταση επεξεργασία λυμάτων στο Ρότερνταμ, για την επεξεργασία χωνεμένων στραγγιδίων αφυδάτωσης. Η μέση φόρτιση σε άζωτο ήταν  $520\text{kgN d}^{-1}$ , ενώ η μέση συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου ήταν  $1230\text{mgNH}_4^+-\text{N/L}$ . Η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν στους 30°C και ο συνολικός υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν 1,5d. Για την απονιτροδοποίηση ο ανοξικός χρόνος παραμονής κυμάνθηκε από 0,5 έως 1,5d και ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη. Η

απόδοση απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου που παρατηρήθηκε, κυμάνθηκε από 65-90%. Η συγκέντρωση του ολικού αζώτου Kjeldahl στην έξοδο της εγκατάστασης με την εφαρμογή της τεχνολογίας SHARON μειώθηκε από 6,1 σε 2,1 mg N L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.1.2 Νιτρωδοποίηση-Απονιτρωδοποίηση σε σύστημα SBR

Οι Fux et al. (2006) μελέτησαν την νιτρωδοποίηση-απονιτρωδοποίηση σε αντιδραστήρα SBR σε δύο διαφορετικά πειράματα με δύο τρόπους εισαγωγής των στραγγιδίων. Στο πρώτο πείραμα η εισαγωγή στραγγιδίων στον αντιδραστήρα ήταν συνεχόμενη κατά τη διάρκεια της λειτουργίας, ενώ στον δεύτερο η εισαγωγή των στραγγιδίων γινόταν στην αρχή του κάθε κύκλου. Η λειτουργία του πρώτου αντιδραστήρα ήταν παρόμοια με τη λειτουργία σε αντιδραστήρα CSTR, όπως η τεχνολογία SHARON, αλλά η βιομάζα δεν ξεπλενόταν από το σύστημα. Η συγκέντρωση αμμωνιακών στην είσοδο ήταν 1105 g N m<sup>-3</sup>, ο μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν 1 μέρα και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 30-32°C. Ο κάθε κύκλος περιλάμβανε τρεις υπό-κύκλους αερόβιων/ανοξικών συνθηκών. Ο ρυθμός παραγωγής νιτρωδών κυμάνθηκε από 3 έως 3,6 kg NO<sub>2</sub>-N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, ενώ ο ρυθμός απονιτρωδοποίησης που παρατηρήθηκε ήταν από 3,2 έως 4,3 kg NO<sub>2</sub>-N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Η μέση κατανάλωση COD που παρατηρήθηκε κατά την απονιτρωδοποίηση ήταν 1,94 gCOD g<sup>-1</sup> N<sub>απομ</sub>. Η απόδοση απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου που παρατηρήθηκε για συνεχόμενη δόση στραγγιδίων ήταν κατά μέσο όρο 87%.

Για τη λειτουργία του αντιδραστήρα SBR και την προσθήκη των στραγγιδίων στην αρχή του κάθε κύκλου, οι συνθήκες ήταν παρόμοιες. Ο ρυθμός απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου που παρατηρήθηκε ήταν ίσος με 2kg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, ενώ ο ρυθμός απονιτρωδοποίησης που παρατηρήθηκε ήταν ίσος με 3,2kg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Η απόδοση απομάκρυνσης αζώτου που παρατηρήθηκε έφτασε τα 93% με μέσο υδραυλικό χρόνο παραμονής 1,6 d (Fux et al., 2006).

Οι Dosta et al. (2007) πραγματοποίησαν βιολογική απομάκρυνση αζώτου χωνεμένων στραγγιδίων αφυδάτωσης, μέσω νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης, σε αντιδραστήρα SBR εργαστηριακής κλίμακας και όγκου 3L. Ο κάθε κύκλος είχε συνολική διάρκεια 8 ωρών, συμπεριλάμβανε συνολικά 9 στάδια και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 30°C. Τα στάδια περιλάμβαναν την πλήρωση του αντιδραστήρα, 3 εναλλαγές αερόβιων και ανοξικών συνθηκών, καθίζηση και εκκένωση του υπερκείμενου υγρού. Το διαλυμένο οξυγόνο διατηρήθηκε κάτω του 1 mg L<sup>-1</sup> και το pH κυμάνθηκε από 7,5 έως 8,5. Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο ήταν 800-900 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup>. Ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου ήταν 19 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N (g VSS h)<sup>-1</sup> κατά την νιτρωδοποίηση, ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσης νιτρωδών κατά την απονιτρωδοποίηση ήταν 40 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N (g VSS h)<sup>-1</sup>. Ως πηγή άνθρακα για την απονιτρωδοποίηση

χρησιμοποιήθηκε οξικό νάτριο (Sodium acetate). Το σύστημα πέτυχε πλήρη απομάκρυνση αζώτου (Η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο της επεξεργασίας ήταν αμελητέα).

#### 4.5.2 Τεχνολογίες Νιτρωδοποίησης –Αναερόβιας Οξειδωσης Αμμωνιακού Αζώτου

Η διεργασία της αναερόβιας οξειδωσης του αμμωνιακού αζώτου (anammox), όπως περιγράφηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, αποτελεί μια εναλλακτική διεργασία απομάκρυνσης αζώτου, η οποία έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα, το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε αέριο άζωτο, κάτω από αναερόβιες συνθήκες, με τα νιτρώδη να λειτουργούν ως δέκτης ηλεκτρονίων και το διοξείδιο του άνθρακα να λειτουργεί ως πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών Anammox. Η διεργασία anammox έχει το πλεονέκτημα του χαμηλού λειτουργικού κόστους, όμως έχει και το μειονέκτημα του πολύ χαμηλού ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων anammox.

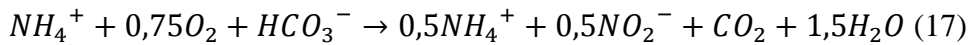
Για υγρά απόβλητα με συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου μικρότερες των 5g/L και σχετικά χαμηλό λόγο βιοδιασπώμενου COD (bCOD) προς άζωτο (τυπική τιμή $\leq$ 2-3), η αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτρωδοποίησης και αναερόβιας οξειδωσης αμμωνιακών συστήνεται, λαμβάνοντας υπόψη οικονομικούς και οικολογικούς παράγοντες (Clippeleir et al, 2011).

Για την απομάκρυνση του αζώτου μέσω των Anammox βακτηρίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντιδραστήρας SBR με κοκκώδη λάσπη ή αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης, λόγω της ομαλής λειτουργία τους για μεγάλο χρονικό διάστημα και τους υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης αζώτου (Strous, 1998; Van Dongen et al., 2001).

##### 4.5.2.1 Τεχνολογία SHARON-ANAMMOX

Το σύστημα SHARON –ANAMMOX είναι ένα σύστημα μερικής νιτρωδοποίησης και αναερόβιας οξειδωσης του αμμωνίου, αλλά σε αντίθεση με την CANON, πραγματοποιείται σε δύο αντιδραστήρες σε σειρά. Στον πρώτον αντιδραστήρα πραγματοποιείται η διεργασία SHARON, όπου περίπου το 50% του αμμωνιακού αζώτου μετατρέπεται σε νιτρώδη. Στο δεύτερο αντιδραστήρα με τη διεργασία Anammox τα παραγόμενα νιτρώδη με τη σειρά τους μετατρέπονται σε αέριο άζωτο.

Σκοπός του πρώτου αντιδραστήρα, είναι η απόκτηση μιας κατάλληλης και σταθερής εκροής για τον αντιδραστήρα Anammox. Η ιδανική εκροή αποτελείται από ένα μείγμα 50:50 νιτρώδη και αμμωνιακού αζώτου σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



Οι λειτουργικές παράμετροι που θα πρέπει να ρυθμίζονται στον αντιδραστήρα SHARON, ώστε να επιτύχει μια εκροή κατάλληλη για τη διεργασία Anammox είναι η θερμοκρασία, το οξυγόνο, το pH, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και η επιλογή κατάλληλου υποστρώματος (Bertino, 2010).

Οι Gali et al. (2007) εφάρμοσαν τη μέθοδο της μερικής νιτροδοποίησης, μέσω της τεχνολογίας SHARON σε χωνεμένα στραγγίδια αφυδάτωσης, για τη δημιουργία κατάλληλης εκροής για την εφαρμογή της αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου. Για την αποφυγή του σχηματισμού νιτρικών, επιλέχθηκε υδραυλικός χρόνος παραμονής 1-2 μέρες. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα διατηρήθηκε στους 35°C. Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου διατηρήθηκε πάνω από 2 mg L<sup>-1</sup> και το pH είχε τιμή περίπου ίση με 6,7. Μετά τις πρώτες 12-14 μέρες λειτουργίας με υδραυλικό χρόνο παραμονής 1,8 d, το σύστημα κατάφερε να διατηρήσει σταθερό το μετασχηματισμό του σε 50% του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη στην εκροή. Επομένως, η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και νιτρώδων στην έξοδο ήταν 350 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup> και 350 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Στις 20 μέρες ο υδραυλικός χρόνος παραμονής μειώθηκε σε 1,4 d, διατηρώντας την εκροή σταθερή. Μετά τις 95 μέρες ο υδραυλικός χρόνος παραμονής μειώθηκε στη 1 μέρα, όπου η απόδοση του συστήματος παρέμεινε σταθερή. Ο ρυθμός απομάκρυνσης ολικού αζώτου που μετρήθηκε ήταν 0,35 kg N d<sup>-1</sup>, ενώ ο ειδικός ρυθμός απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου (specific ammonium uptake rate, sAUR) υπολογίστηκε σε 39 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N g<sup>-1</sup>VSS h<sup>-1</sup>. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε υπό τις εξής συνθήκες: pH=6,6-7,0, T=30-40oC, HRT=1d, και χωρίς κατακράτηση ιλύος (SRT=1d).

Σε περίπτωση της επεξεργασίας στραγγιδίων χωνεμένης ιλύος, δεν απαιτείται προσθήκη χημικών για την αύξηση του pH, καθώς η αναερόβια χώνευση παράγει σημαντική αλκαλικότητα. Η απουσία αναχαιτιστικών μεταβλητών στον αντιδραστήρα Anammox είναι σημαντική, καθώς επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας (Bertino, 2010).

Οι Van Dongen et al., (2001) εφάρμοσαν αρχικά τη μερική νιτροδοποίηση σε αντιδραστήρα SHARON όγκου 10 L. Σκοπός της μερικής νιτροδοποίησης ήταν η παραγωγή μείγματος αμμωνιακού αζώτου προς νιτρώδη 50:50, για τη μετέπειτα αναερόβια οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε αέριο άζωτο. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ρυθμίστηκε στη 1 μέρα και το pH κυμάνθηκε από 6,5 έως 7. Η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου ήταν περίπου 1,2 kg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N m<sup>-3</sup>

και το 53% μετασηματίστηκε σε νιτρώδη. Η αναερόβια οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα SBR κοκκώδης βιομάζας. Ο ρυθμός απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου που παρατηρήθηκε ήταν  $0,27-0,43 \text{ kg NH}_4^+-\text{N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσης νιτρωδών ήταν  $0,35-0,37 \text{ kg NH}_4^+-\text{N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Συνολικά παρατηρήθηκε ρυθμός απομάκρυνσης ολικού αζώτου  $0,91 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  και απόδοση απομάκρυνσης ολικού αζώτου 92%.

Οι Connan et al. (2018) εφάρμοσαν μερική νιτρωδοποίηση/αναερόβια οξείδωση αμμωνιακού αζώτου σε χωνεμένα στραγγίδια αφυδάτωσης. Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε σύστημα που αποτελούνταν από δύο αντιδραστήρες SBR και σε σύστημα που αποτελούνταν από ένα αντιδραστήρα SBR με περιορισμένο αερισμό. Οι όγκοι των αντιδραστήρων ήταν 3,5 L και η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν ίση με  $35^\circ\text{C}$ . Στο σύστημα των δύο αντιδραστήρων η συγκέντρωση αζώτου στην είσοδο ήταν ίση  $1177 \text{ mg NH}_4^+-\text{N L}^{-1}$  ενώ ο ρυθμός φόρτισης αζώτου (NLR) ανέβηκε σταδιακά από 0,4 σε  $1,4 \text{ g N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Εφόσον το σύστημα σταθεροποιήθηκε, μετά από περίπου 50 ημέρες, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ρυθμίστηκε στις 0,87 d, ενώ το pH κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα (5,62-7,12). Ο ρυθμός παραγωγής νιτρωδών που παρατηρήθηκε ήταν ίσος με  $0,61 \text{ g NO}_2^--\text{N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  και οι συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και νιτρωδών στην έξοδο του αντιδραστήρα μερικής νιτρωδοποίησης ήταν  $612 \text{ mg NH}_4^+-\text{N L}^{-1}$  και  $533 \text{ mg NO}_2^--\text{N L}^{-1}$ , αντίστοιχα. Στη συνέχεια, για την αναερόβια οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου, πραγματοποιήθηκε αραιώση 1: 2 και επιλέχθηκε υδραυλικός χρόνος παραμονής ίσος 0,81 d. Για ρυθμό φόρτισης αζώτου  $0,64 \text{ gr N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , ο ρυθμός απομάκρυνσης ολικού αζώτου που σημειώθηκε ήταν ίσος με  $0,56 \text{ g N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  και η απόδοση απομάκρυνσης ολικού αζώτου έφτασε τα 87 %.

Κατά την επεξεργασία των στραγγιδίων σε έναν μόνο αντιδραστήρα SBR, το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης ολικού αζώτου (87%) από το σύστημα, παρατηρήθηκε για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 1,47 d, συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο ίση με  $459 \text{ mg N L}^{-1}$  (έπειτα από αραιώση 1:2) και ρυθμό φόρτισης αζώτου (NLR) ίσο με  $0,33 \text{ g N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου που καταγράφηκε στην έξοδο της εγκατάστασης ήταν  $47 \text{ mg NH}_4^+-\text{N L}^{-1}$  και η απόδοση απομάκρυνσης αζώτου από το σύστημα έφτασε τα 81%.

Οι Dosta et al. (2015) εφάρμοσαν μερική νιτρωδοποίηση/ αναερόβια οξείδωση αμμωνίας με κοκκώδη βιομάζα σε δύο αντιδραστήρες SBR, για την επεξεργασία στραγγιδίων αφυδάτωσης από εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ο πρώτος αντιδραστήρας (όγκου 2 L) λειτούργησε σε θερμοκρασία  $30^\circ\text{C}$  και είχε ως στόχο την κοκκοποίηση της βιομάζας. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ρυθμίστηκε στις 8 h και σε κάθε κύκλο το 50% του ενεργού όγκου του αντιδραστήρα

εναλλάσσονταν. Ο κάθε κύκλος περιλάμβανε 120 min πλήρωση υπό αερόβιες συνθήκες, 117 min αερόβια επεξεργασία, 1 min καθίζηση και 2 min εκκένωση. Η διεργασία Anammox πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα 5 L και η θερμοκρασία αρχικά ρυθμίστηκε στους 33°C. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής κυμάνθηκε από 2,6 έως 12,5 d και εξαρτήθηκε από τη φόρτιση αζώτου. Ο κάθε κύκλος διαρκούσε 6 h και περιλάμβανε 5 h πλήρωση και επεξεργασία υπό ανοξικές συνθήκες, 0,5 h μόνο ανοξική επεξεργασία, 15 min καθίζηση και 15 min εκκένωση του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας μερικής νιτροδοποίησης εμβολιάστηκε με 4,1 g VSS L<sup>-1</sup> νιτροποιητικών κόκκων και η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο ρυθμίστηκε με αραιώση περίπου στα 500 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup>. Σταδιακά η συγκέντρωση αυξανόταν ώστε να φτάσει τη συγκέντρωση προ αραιώσης (740 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup>). Η απόδοση νιτροδοποίησης ήταν της τάξης του 45-55%, ενώ το pH της εκροής ήταν χαμηλότερο από 6, όπου ρυθμίστηκε με καυστικό νάτριο (NaOH) σε 7,2 με 7,4, πριν την επεξεργασία στον αντιδραστήρα Anammox. Για συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου περίπου 370 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup> η μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου που παρατηρήθηκε έφτασε το 91,9%, ενώ η μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης ολικού αζώτου έφτασε τα 88,1%.

#### 4.5.2.2 Τεχνολογία CANON

Η τεχνολογία CANON (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite) αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνολογία για την απομάκρυνση του αζώτου από τα στραγγίδια αφυδάτωσης, η οποία βασίζεται στη νιτροδοποίηση και την αναερόβια οξειδωση του αμμωνιακού αζώτου. Διαφορετικά καλείται ως SNAP (Single-stage Nitrogen removal using the Anammox and Partial nitritation, DEMON ή αερόβια/ανοξική αποαμμωνιοποίηση) (Bertino, 2010). Το σύστημα αυτό μέσω διεργασιών των αυτοτροφικών βακτηρίων anammox, τα οποία χρησιμοποιώντας το αμμωνιακό άζωτο σαν πηγή ενέργειας και τα νιτρώδη σαν τελικό δέκτη ηλεκτρονίων, απομακρύνει το άζωτο από τα στραγγίδια.

Η ταυτόχρονη νιτροδοποίηση και αναερόβια οξειδωση του αμμωνιακού αζώτου επιτυγχάνεται με την συνύπαρξη των αποικιών των AOB και των βακτηρίων anammox σε συστήματα MBBR και αντιδραστήρες με παρατεταμένο αερισμό (SBR ή RBC). Οπότε δεν είναι απαραίτητη η χρήση ξεχωριστών αντιδραστήρων.

Γενικά, παρ' όλα τα πλεονεκτήματά τους, τα συστήματα CANON είναι πιο πολύπλοκα στην πράξη, απ' ό,τι τους αντιδραστήρες δύο σταδίων. Το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι ο ανταγωνισμός των AOB με τους NOB για το οξυγόνο και των NOB με τα βακτήρια anammox για τα νιτρώδη. Η ανάπτυξη των NOB στους αντιδραστήρες CANON περιορίζεται συνήθως με τον περιορισμό της

συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου. Ο περιορισμός αυτός, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη των βακτηρίων αναμμοξ, επιτρέπει την άμεση χρήση των νιτροδών της μερικής νιτροδοποίησης (Sanchez, 2014).

Η βέλτιστη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στον αντιδραστήρα αμμωνιοποίησης με βιοφίλμ, διαφέρει από σύστημα σε σύστημα και κυρίως εξαρτάται στις διαφορετικές συνθήκες που επικρατούν καθώς και στα χαρακτηριστικά των στραγγιδίων πριν την επεξεργασία (van Hulle, 2010, Bertino, 2010).

Το σύστημα CANON, αποτελεί μια διεργασία αυτοτροφικής απομάκρυνσης αζώτου, η οποία προσφέρει μια βιώσιμη εναλλακτική για την επεξεργασία ρευμάτων, με υψηλές φορτίσεις αζώτου, και χαμηλό λόγο άνθρακα προς άζωτο, όπως τα στραγγίδια αφυδάτωσης έπειτα από την αναερόβια χώνευση της ιλύος (Bertino, 2010).

Ο Bertino (2010) πραγματοποίησε εφαρμογή της μεθόδου CANON σε αντιδραστήρες MBBR με χρήση βιοφορέων Kaldnes (βλ Εικόνα 4.2) ως μέσο ανάπτυξης του βιοφίλμ. Η ειδική εσωτερική επιφάνεια των φορέων Kaldnes που χρησιμοποιήθηκαν ήταν  $500\text{m}^2\text{ m}^{-3}$ .



*Εικόνα 4.2: Βιοφορείς Kaldnes (Bertino, 2010)*

Ο αντιδραστήρας είχε μέγεθος 9,345 L ενώ οι φορείς καταλάμβαναν όγκο 3,9L και ο συνολικός όγκος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 7,69L. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 25°C και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) ήταν 2 μέρες. Η εισροή στον αντιδραστήρα είχε παροχή 3,78 L d<sup>-1</sup> και συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου έπειτα από αραίωση 1: 2,5, 400mg L<sup>-1</sup>. Η

συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου κυμάνθηκε από 0,4 έως 1,9 mg O<sub>2</sub>. Ο ρυθμός φόρτισης και απομάκρυνσης ολικού αζώτου κατά μέσο όρο ήταν 0,8 και 0,5 g N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> και η αποδόσεις απομάκρυνσης ολικού και αμμωνιακού αζώτου ήταν 90 και 85% αντίστοιχα.

Επιπροσθέτως, διερευνήθηκε η επεξεργασία χωνεμένων στραγγιδίων αφυδάτωσης σε ένα αντιδραστήρα MBBR όγκου 200L. Ο συνολικός όγκος των φορέων Kaldnes ήταν 80L και ο όγκος που καταλάμβανε η υγρή μάζα στον αντιδραστήρα ήταν 166 L. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 25 με 24,5°C, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου ήταν ίση με 2 + 0,5 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> και το pH κυμάνθηκε από 7 έως 8. Η παροχή εισόδου ήταν 166 L d<sup>-1</sup>, η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου ήταν 900 με 1000 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup> και ο ρυθμός φόρτισης αμμωνιακού αζώτου ήταν περίπου 3,4 mg N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Ο ρυθμός απομάκρυνσης αζώτου κυμάνθηκαν από 2,6 έως 3 g N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Η απόδοση απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα από την αρχή της επεξεργασία (90-96%), ενώ η απόδοση απομάκρυνσης ολικού αζώτου που παρατηρήθηκε ήταν κατά μέσο όρο 80%. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου (Oxygen Uptake Rate) που παρατηρήθηκε για τους νιτροδοποιητές ήταν κατά μέσο όρο 4,3 gr O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, ενώ για τους νιτροκοποιητές ήταν χαμηλότερο της μονάδας, το οποίο αποδεικνύει ότι η δράση τους ήταν μειωμένη. (Bertino, 2010).

Οι Mauricio-Iglesias et al. (2015) εφάρμοσαν αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου σε συνθετικά υγρά απόβλητα, παρόμοιας σύστασης με τα στραγγίδια αφυδάτωσης, σε έναν αντιδραστήρα SBR όγκου 4 L με κοκκώδη βιομάζα. Η λειτουργία του πραγματοποιήθηκε σε κύκλους των 8 h και το ποσοστό του εναλλασσόμενου ενεργού όγκου του αντιδραστήρα ήταν 50%. Η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο ήταν περίπου 500 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup> και ο ρυθμός φόρτισης αμμωνιακού αζώτου ήταν περίπου 750 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. Η απόδοση απομάκρυνσης ολικού αζώτου που παρατηρήθηκε ξεπερνούσε τα 85%.

#### 4.5.2.3 Τεχνολογία OLAND

Η τεχνολογία OLAND (oxygen-limited autotrophic nitrification/denitrification) αποτελεί μια διεργασία μιας φάσης, στην οποία οι αερόβιοι νιτροδοποιητές οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο σε νιτρώδη στην εξωτερική ζώνη του μικροβιακού βιοφίλμ (νιτροδοποίηση), ενώ τα βακτήρια αναπνοο στη συνέχεια, μετατρέπουν τα νιτρώδη και το αμμωνιακό άζωτο σε αέριο άζωτο, στις εσωτερικές ανοξικές ζώνες του μικροβιακού βιοφίλμ (Clippeleir et al., 2011).



Η συγκέντρωση το διαλυμένου οξυγόνου παίζει σημαντικό ρόλο στην ισορροπία μεταξύ νιτροδοποίησης και αναπνοής, καθώς και στην αποφυγή της μετατροπής των νιτροδών σε νιτρικά από τους νιτρικοποιητές.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας OLAND σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα νιτροποίησης απονιτροποίησης που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι η μικρή παραγωγή λάσπης, η αποφυγή χρήσης εξωτερικής πηγής άνθρακα, καθώς και η μείωση του κόστους του αερισμού, έως και 63% (Mulder et al, 2003, Clippeleir et al, 2011).

Οι Rynaert et al. (2003) εφάρμοσαν την τεχνολογία OLAND σε περιστρεφόμενους βιολογικούς δίσκους για την επεξεργασία συνθετικών υγρών αποβλήτων υψηλής συγκέντρωσης αμμωνιακών και χαμηλής οργανικής φόρτισης. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ρυθμίστηκε στην 1 μέρα και η θερμοκρασία στους 30-35°C ενώ το pH κυμάνθηκε σε 7-8. Ο ρυθμός περιστροφής των δίσκων ήταν 2,5 rpm και η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στην υγρή φάση ήταν 0,57 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Η συγκέντρωση αμμωνιακών στην είσοδο του αντιδραστήρα ήταν 840 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N και ο ρυθμός φόρτισης αζώτου (NLR) κυμάνθηκε από 0,675-1189 kg N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Η απόδοση απομάκρυνσης ολικού αζώτου κυμάνθηκε από 85-91%.

Σε παρόμοια μελέτη εφαρμογής της τεχνολογίας OLAND με περιστρεφόμενους βιολογικούς δίσκους, η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 26°C με υδραυλικό χρόνο παραμονής 30-34 ώρες, ενώ το pH διατηρήθηκε στο 7,9. Για συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο 1150-1270 mg L<sup>-1</sup> ο ρυθμός απομάκρυνσης ολικού αζώτου ήταν κατά μέσω όρο 0,7 kg N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, ενώ παρατηρήθηκαν και ρυθμοί απομάκρυνσης έως και 1,3 kgN m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Η απόδοση απομάκρυνσης ολικού αζώτου που παρατηρήθηκε ήταν περίπου της τάξης του 76%. (Vlaeminck et al. 2009)

#### 4.5.2.4 Νιτροδοποίηση Αναερόβιας Οξείδωση Αμμωνιακού Αζώτου με χρήση του αντιδραστήρα IFAS

Οι Zhang et al. (2015) εφάρμοσαν την τεχνολογία του αντιδραστήρα IFAS (integrated fixed-film activated sludge) σε πιλοτικής και πλήρης κλίμακας αντιδραστήρες. Όσον αφορά την εφαρμογή σε πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα, η διάρκεια του πειράματος κράτησε 300 d και πραγματοποιήθηκε σε 4 στάδια, όπου σε κάθε ένα μειωνόταν η συγκέντρωση οξυγόνου και η φόρτιση αμμωνιακού αζώτου αυξανόταν, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.1.

*Πίνακας 4.1: Λειτουργικές παράμετροι στον αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας IFAS (Zhang et al. 2015)*

	Χρόνος	DO	SRT	T	ALR
	d	mg L <sup>-1</sup>	d	°C	kg N m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>
I	1-60	1,5-2,5	Χωρίς έλεγχο	20-25	0,05-0,3
II	61-120	1,5-2,5	20	20-25	0,6
III	121-180	0,5-1,0	12-15	28-29	0,6-0,7
IV	181-300	0,3-0,5	12-15	28-29	0,7-1,3

Στο πρώτο στάδιο, επετεύχθη απομάκρυνση ολικού αζώτου ίση με 9%. Στο δεύτερο στάδιο η απόδοση απομάκρυνσης ολικού αζώτου άρχισε να αυξάνεται λόγω της μερικής νιτροποίησης. Στο τρίτο στάδιο η απόδοση απομάκρυνσης ολικού αζώτου έφτασε το 70% με ρυθμό απομάκρυνσης αζώτου 0,44 kg N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Στο τελευταίο στάδιο ο ρυθμός απομάκρυνσης αζώτου ήταν ίσος με 1,2 kg N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> και η απόδοση απομάκρυνσης σταθεροποιήθηκε στο 85%. Όσον αφορά της μικροβιολογικές αναλύσεις, παρατηρήθηκε ρυθμός κατανάλωση οξυγόνου από τους νιτροδοποιητές ίσος με 192,1 mgO<sub>2</sub> gVSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> στην αιωρούμενη βιομάζα και 20,7 mgO<sub>2</sub> gVSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> στο βιοφίλμ, ενώ ο ρυθμός παραγωγής αερίου αζώτου από τους μικροοργανισμούς αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας ήταν 0,06 g N<sub>2</sub>-N gVSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> στην αιωρούμενη βιομάζα και 0,36 g N<sub>2</sub>-N gVSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> στο βιοφίλμ.

Για την εφαρμογή της τεχνολογίας σε πλήρους κλίμακας αντιδραστήρα, προηγήθηκε προεπεξεργασία με κροκκίδωση και καθίζηση για τη μείωση των αιωρούμενων στερεών. Ο εμβολιασμός ώριμης βιομάζας μικροοργανισμών αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου έπαιξε σημαντικό ρόλο στη γρήγορη εκκίνηση των διεργασιών νιτροδοποίησης/αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου και η απόδοση απομάκρυνσης του ολικού αζώτου αυξήθηκε με γρήγορο ρυθμό από 35 σε 80%, σε χρονικό διάστημα μόλις 2 εβδομάδων. Έπειτα, με την αύξηση της παροχής, ο ρυθμός φόρτισης αμμωνιακού αζώτου αυξήθηκε σε 0,5 kg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Η μέση απόδοση απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε έφτασε το 84% και ο ρυθμός απομάκρυνσης ολικού αζώτου έφτασε τα 0,48 kg N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> (Zhang et al., 2015).

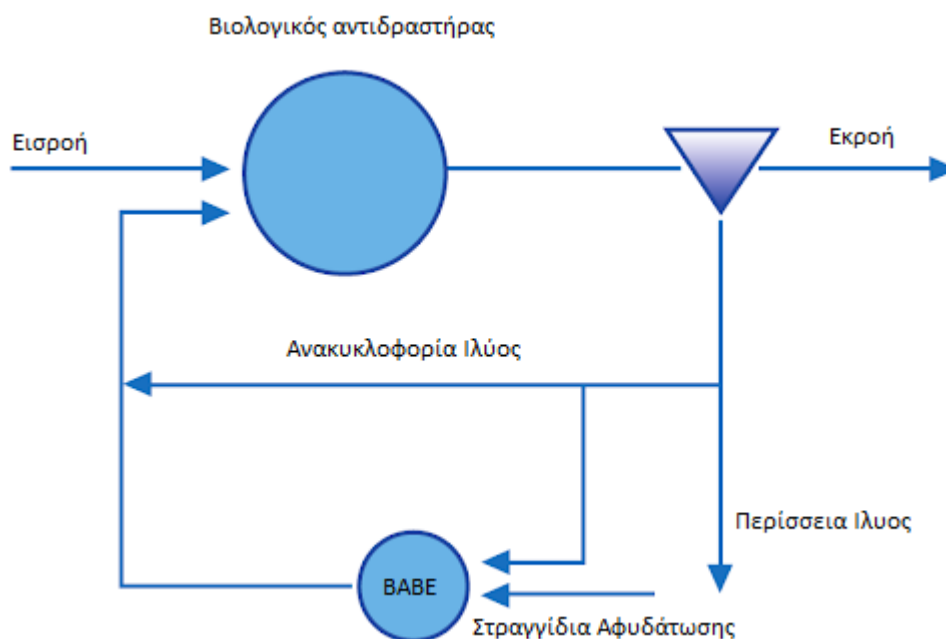
#### 4.5.3 Τεχνολογία Βιολογικής ενίσχυσης.

Το βασικό κριτήριο σχεδιασμού σε μια μονάδα επεξεργασίας είναι ο απαιτούμενος αερόβιος χρόνος παραμονής στερεών (SRT) των νιτροποιητικών βακτηρίων, ο οποίος δύσκολα παρουσιάζει αύξηση σε ψυχρότερα κλίματα (van Loosdrecht, 2008). Η τεχνολογία βιολογικής ενίσχυσης (Bio-augmentation) είναι μια εναλλακτική μέθοδος ενίσχυσης της απόδοσης ενός

συστήματος, με την προσθήκη νιτροποιητών, ώστε να μειωθεί ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής στερεών (SRT). (Salem et al., 2003).

Η μέθοδος αυτή ενέχει δύο βασικούς κινδύνους: 1) τα βακτήρια που θα εμβολιαστούν στο σύστημα μπορεί να μην είναι ο κατάλληλος τύπος νιτροποιητών για το συγκεκριμένο σύστημα επεξεργασίας 2) οι αιωρούμενοι μικροοργανισμοί που θα προστεθούν, μπορούν να αφομοιωθούν αποτελεσματικά από τα πρωτόζωα της ιλύος. Επομένως, συστήνεται η καλλιέργεια νιτροποιητών με συνεχόμενη προσθήκη λάσπης και χωνεμένων στραγγιδίων αφυδάτωσης (van Loosdrecht, 2008).

Η πιο γνωστή μέθοδος για την επεξεργασία στραγγιδίων αφυδάτωσης αποτελεί η τεχνολογία BABE (Bio Augmentation Batch Enhanced). Η λειτουργία της βασίζεται στην ανάπτυξη των νιτροποιητών σε κροκίδες λάσπης (Salem et., 2003) και μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε σύστημα με έναν αντιδραστήρα, όσο και σε σύστημα των δύο αντιδραστήρων (Padin, 2009). Σε συστήματα ενός αντιδραστήρα, αρχικά λαμβάνει χώρα η αερόβια φάση και τα στραγγίδια και η λάσπη διοχετεύονται στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα η ανοξική φάση, όπου πραγματοποιείται η απονιτροποίηση και η καθίζηση της λάσπης. Στο τέλος της φάσης, το μείγμα νιτροποιητικής λάσπης που έχει δημιουργηθεί πριν προλάβει να καθιζάνει τελείως, εμβολιάζεται στο κύριο ρεύμα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. (Padin, 2009).



*Σχήμα 4.3: Σχηματική Απεικόνιση Βιολογικής Ενίσχυσης με την μέθοδο BABE ( van Loosdrecht, 2008)*

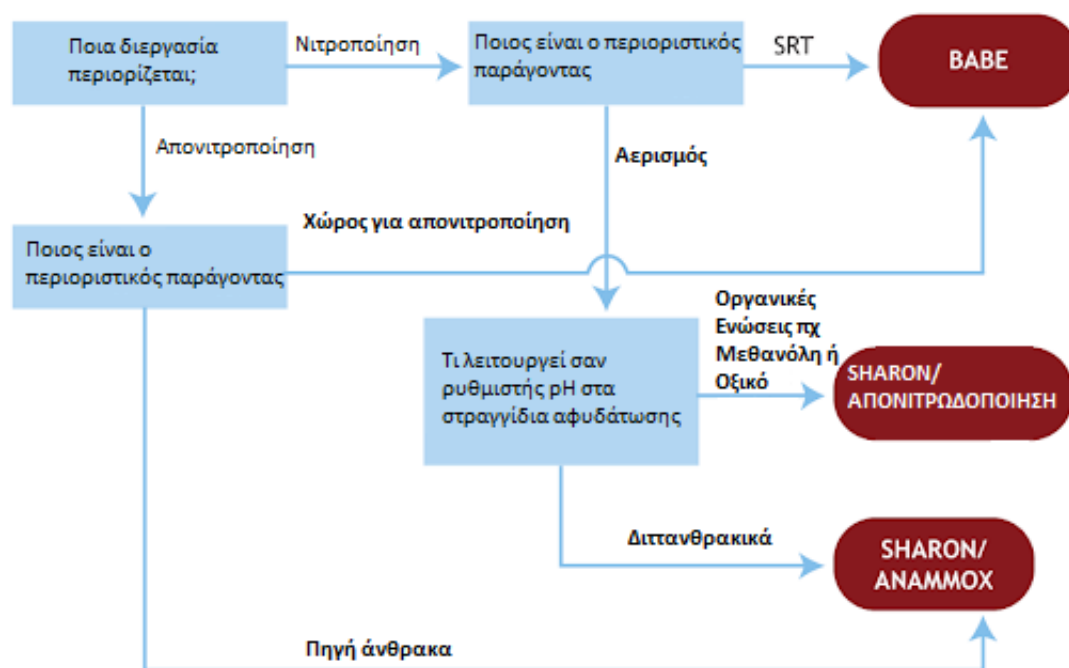
Σε συστήματα δύο αντιδραστήρων, προηγείται ο ανοξικός αντιδραστήρας, όπου ακολουθείται από τον αερόβιο. Η ανάμειξη στραγγιδίων και λάσπης γίνεται στον ανοξικό αντιδραστήρα και στη συνέχεια διοχετεύονται στον αερόβιο. Η μεταφορά νιτρικών και νιτρικών στον ανοξικό αντιδραστήρα πραγματοποιείται με ανακυκλοφορία από τον αερόβιο αντιδραστήρα (Padin, 2009).

Σε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων στο Χρόνινγκεν της Ολλανδίας, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο της εγκατάστασης από 13,3 σε 5,2 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup> (Padin, 2009). Σε πιλοτικής κλίμακας μελέτη, η βιολογική ενίσχυση με τη χρήση της τεχνολογίας BABE προκάλεσε αύξηση των πληθυσμών των νιτροδοποιητών και των νιτριοποιητών από 4 σε 8% και από 2 σε 9% αντίστοιχα στον αερόβιο αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα αύξηση της απόδοσης της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης. Με την εφαρμογή της τεχνολογίας BABE, η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο της εγκατάστασης ήταν 0,1 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup>, ενώ χωρίς την εφαρμογή της τεχνολογίας BABE η συγκέντρωση ήταν κατά μέσο όρο 2,5 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup> (Eskicioglu et al., 2018).

## 5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ

### 5.1 Βασικά κριτήρια επιλογής μεθόδου επεξεργασίας

Η πληθώρα των μεθόδων για την επεξεργασία των στραγγιδίων καθιστά πολλές φορές ιδιαίτερα δύσκολη την επιλογή της κατάλληλης για κάθε περίπτωση. Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται κυρίως από τους περιορισμούς στους οποίους υπόκειται το εκάστοτε σύστημα επεξεργασίας. Ωστόσο, είναι πολύ σημαντικό τα κριτήρια που λαμβάνονται για την επιλογή της ανάλογης μεθόδου να είναι πολύ συγκεκριμένα και ευδιάκριτα. Σε κάθε περίπτωση λαμβάνονται υπόψη ένα σύνολο απλών κανόνων που έχει προταθεί. Το Σχήμα 5.1 παρουσιάζει ένα διάγραμμα ροής του van Loosdrecht (2008) για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας στραγγιδίων κατά περίπτωση.



*Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ροής επιλογής μεθόδου για την επεξεργασία στραγγιδίων (van Loosdrecht, 2008)*

Προβλήματα αποδοτικότητας κατά τη διεργασία της νιτροποίησης μπορούν να προκύψουν είτε λόγω της επιλογής πολύ χαμηλού χρόνου παραμονής στερεών (SRT), οπότε και κρίνεται αναγκαία η εφαρμογή της μεθόδου βιολογικής ενίσχυσης (BABE), είτε λόγω σημαντικής αύξησης της απαιτούμενης ποσότητας οξυγόνου, οπότε και κρίνεται απαραίτητη η χωριστή επεξεργασία

των στραγγιδίων. Εάν υπάρχει διαθεσιμότητα σε οργανική ύλη είτε ως εξωτερική πηγή άνθρακα (μεθανόλη ή οξικό) είτε ως εσωτερική πηγή (χρήση οργανικού άνθρακα από ανακυκλοφορία ιλύος), για την ρύθμιση του pH κρίνεται κατάλληλη η εφαρμογή της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης, ενώ στην περίπτωση που το ρόλο του ρυθμιστή pH παίζει το διττανθρακικό, τότε συστήνεται χρήση τεχνολογιών νιτροδοποίησης-αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου (Anammox). Προβλήματα στην απόδοση της απονιτροποίησης μπορούν να παρουσιαστούν είτε λόγω έλλειψης της απαιτούμενης ποσότητας άνθρακα, οπότε καταλληλότερη τεχνολογία επεξεργασίας κρίνεται η τεχνολογία νιτροδοποίησης-αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου, είτε λόγω έλλειψης απαιτούμενου χώρου για την πραγματοποίηση των διεργασιών οπότε η εφαρμογή της μεθόδου βιολογικής ενίσχυσης κρίνεται πιο ελκυστική (van Loosdrecht, 2008).

Στα συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων όπου εφαρμόζεται η διεργασία της μερικής νιτροποίησης το στάδιο της απονιτροδοποίησης μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω ετερότροφων βακτηρίων είτε μέσω των anammox, με την κατάλληλη διεργασία να επιλέγεται ανάλογα με το επίπεδο της διαθέσιμης πηγής άνθρακα. Η δραστηριότητα των ετεροτροφικών βακτηρίων ανταγωνίζεται τη δραστηριότητα των βακτηρίων Anammox, και εξαρτάται από την διαθεσιμότητα του οργανικού φορτίου των λυμάτων. Ωστόσο, η αναλογία COD:N είναι συνήθως χαμηλή στα στραγγίδια. Επομένως, η εφαρμογή ενός συστήματος νιτροδοποίησης-αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου συστήνεται λόγω του χαμηλότερου ενεργειακού κόστους (καθώς απαιτείται οξυγόνο μόνο κατά το στάδιο της νιτροδοποίησης), χωρίς να παρουσιάζεται ταυτόχρονα ανάγκη για προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα (van Loosdrecht, 2008).

## 5.2 Σύγκριση Τεχνολογιών

Για την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών των στραγγιδίων που επιστρέφονται στην κύρια γραμμή της ΕΕΛ, συστήνεται κατά κύριο λόγο η επιλογή τριών διαφορετικών διεργασιών βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου. Οι διεργασίες αυτές είναι η συμβατική μέθοδος νιτροποίησης/απονιτροποίησης, η μέθοδος νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης και η μέθοδος μερικής νιτροδοποίησης/αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου. Για την εφαρμογή αυτών των διεργασιών έχουν δοκιμαστεί μια σειρά από τεχνολογίες, οι οποίες διαχωρίζονται ανάλογα τον τύπο και τον αριθμό των αντιδραστήρων, καθώς και το είδος της βιομάζας που χρησιμοποιείται.

Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζεται μια λίστα με διάφορες εφαρμογές των εν λόγω διεργασιών με αναφορά στα βασικά λειτουργικά χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων και στα κύρια αποτελέσματα της λειτουργίας τους.

*Πίνακας 5.1: Σύγκριση Βιολογικών Διεργασιών ως προς την τεχνολογία και τα λειτουργικά χαρακτηριστικά*

	Τεχνολογία	Αντιδραστήρας	HRT (d)	T (°C)	N <sub>rem</sub> (%)	Βιβλιογραφία
Νιτροδοποίηση-Απονιτροδοποίηση	SHARON	CSTR	2,7	30-32	67	(Fux et al., 2006)
		CSTR (f)	1,5	30	70-80	(van Kempen et al. 2001)
		SBR	1,6	30-32	93	(Fux et al., 2006)
		SBR	1	30-32	87	(Fux et al., 2006)
		SBR	1	30	100%	(Dosta et al. 2007)
Μερική Νιτροδοποίηση- Αναammox	SHARON	CSTR-SBR	1		92	(van Dongen et al. 2001)
		SBR-SBR	0,87/0,98	35	87	(Connan et al. 2018)
		SBR	1,47	35	81	(Connan et al. 2018)
		SBR	1,37	35	75	(Connan et al. 2018)
		SBR-SBR GRANULAR	0,33	30	88,1	(Dosta et al. 2015)
	IFAS	CSTR (p)	0,9-1	28-29	85	(Zhang et al. 2015)
		PFR (f)	1	31-33	84	(Zhang et al. 2015)
	NEREDA	SBR	0,33		>85	(Mauricio-Iglesias et al. 2015)
	CANON	MBBR	2	25	85**	(Bertino, 2010)
		MBBR (p)	1,2	24-25	83**	(Bertino, 2010)
	OLAND	RBC	1	30-35	85-91	(Pynaert et al. 2003)
RBC		0,66	-	75-90	(Clippeleir, et al. 2011)	

- (p) πιλοτικής κλίμακας  
 (f) πλήρους κλίμακας  
 \*\* Αφορά ολικό ανόργανο άζωτο

### 5.2.1 Σύγκριση Τεχνολογιών Νιτρωδοποίησης-Απονιτρωδοποίησης

Όσον αφορά τις διεργασίες νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης, η χρήση αντιδραστήρων SBR παρουσιάζουν σαφές πλεονέκτημα, ως προς την απόδοση της απομάκρυνσης αζώτου, σε σχέση με την χρήση αντιδραστήρων CSTR και την εφαρμογή της διεργασίας σε αντιδραστήρες SHARON. Στον πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι ρυθμοί φόρτισης αμμωνιακού αζώτου, οι ρυθμοί απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου και νιτρωδών, καθώς και η απόδοσης απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου ανάλογα με τον τύπο αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται.

*Πίνακας 5.2: Σύγκριση Τεχνολογιών νιτρωδοποίησης απονιτρωδοποίησης*

		NLR	AUR	NUR	N <sub>rem</sub>	Βιβλιογραφία
SHARON- Απονιτρωδοποίηση	CSTR	1,2	0,6	1	67	(Fux et al., 2006)
Νιτρωδοποίηση- Απονιτρωδοποίηση	SBR	1,2	2	3,2	93	(Fux et al., 2006)
	SBR	1,2	3-3,6	3,2-4,3	87	(Fux et al., 2006)
	SBR	0,8-0,9	1,37	2,88	100%	(Dosta et al. 2007)

NLR:  $\text{kgNH}_4^+-\text{N m}^{-3}\text{d}^{-1}$

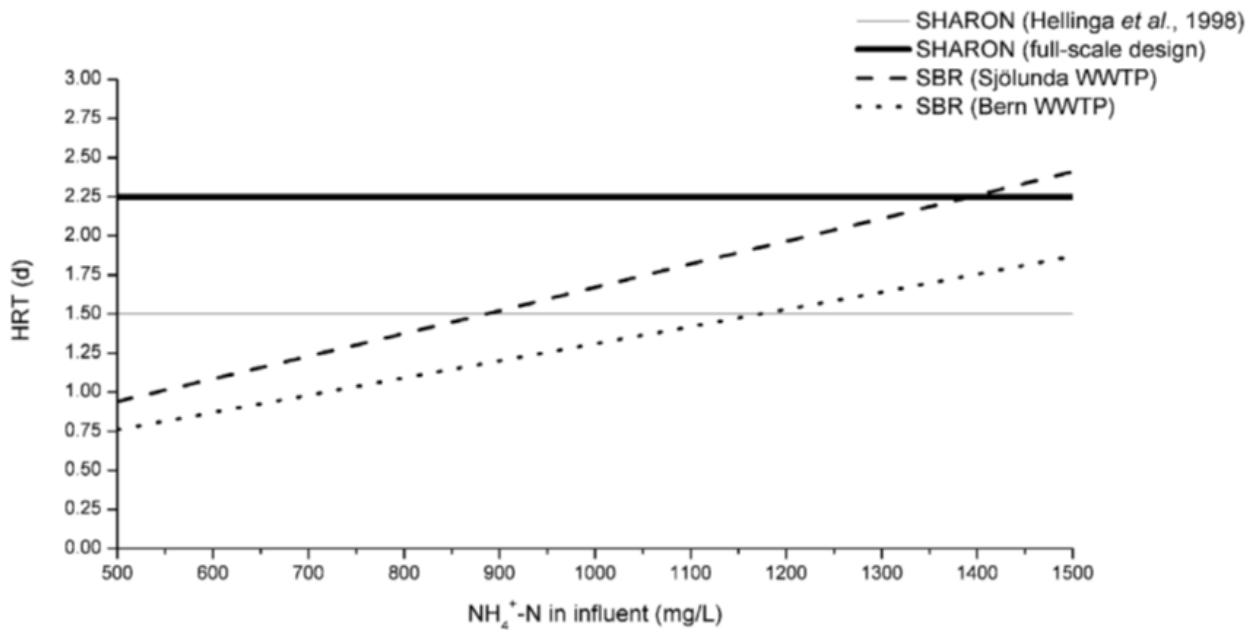
NUR:  $\text{kgNO}_2^--\text{N m}^{-3}\text{d}^{-1}$

AUR:  $\text{kgNH}_4^+-\text{N m}^{-3}\text{d}^{-1}$

N<sub>rem</sub>: %

Οι Fux et al. (2006) αναφέρουν ότι μεγαλύτερες αποδόσεις μπορούν να επιτευχθούν με την αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η σύγκριση του υδραυλικού χρόνου παραμονής που απαιτείται για την μείωση σε ποσοστό 95% της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στην εκροή ενός συστήματος SHARON και ενός συστήματος SBR, ανάλογα με τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο.





*Σχήμα 5.2: Επιλογή του βέλτιστου HRT με βάση τη συγκέντρωση του εισερχόμενου αμμωνιακού αζώτου των στραγγιδίων σε αντιδραστήρες SHARON και SBR με εφαρμογή νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης (Gustavsson, 2010)*

Όπως αναφέρει ο Gustavsson (2010) για την επεξεργασία στραγγιδίων με υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, το μέγεθος ενός αντιδραστήρα SHARON θα πρέπει να είναι τουλάχιστον διπλάσιο σε σύγκριση με ένα αντιδραστήρα SBR.

Ο αντιδραστήρας SHARON παρουσιάζει ευκολία κατά τη λειτουργία του, καθώς οι βασικές λειτουργικές παράμετροι που θα πρέπει να ελεγχθούν είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και η θερμοκρασία. Η λειτουργία των αντιδραστήρων SBR βασίζεται στον έλεγχο άλλων παραμέτρων για την επίτευξη της νιτροδοποίησης, όπως είναι για παράδειγμα η εφαρμογή χαμηλών συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου. Οι σχετικά υψηλοί χρόνοι παραμονής των στερεών σε αντιδραστήρες SBR, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στους αντιδραστήρες SHARON, επιτρέπει την υδρόλυση του οργανικού άνθρακα που υπάρχει στη βιομάζα, αυξάνοντας έτσι τον διαθέσιμο άνθρακα για την απονιτροδοποίηση (Gustavsson, 2010).

Επιπλέον, η τεχνολογία SHARON είναι πιο ευαίσθητη σε αναχαιτιστικούς παράγοντες, καθώς η έκπλυση της βιομάζας πραγματοποιείται γρήγορα. Αντίθετα, οι αντιδραστήρες SBR είναι πιο αποδοτικοί ως προς την αντιμετώπιση αναχαιτιστικών παραμέτρων, λόγω των μεγαλύτερων SRT που εφαρμόζονται. Όπως αναφέρει ο Gustavsson (2010), η διεργασία της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης μπορεί να ξεκινήσει σχετικά σύντομα, εντός 3 εβδομάδων με τον εμβολιασμό ενεργούς ιλύος από την κύρια γραμμή επεξεργασίας. Οι van Kempen et al., (2001), σε μελέτη τους

παρατήρησαν, ότι η νιτρωδοποίηση απονιτρωδοποίηση με την χρήση της τεχνολογίας SHARON χρειάστηκε μια περίοδο εκκίνησης 7 εβδομάδων.

## 5.2.2 Σύγκριση Τεχνολογιών Μερικής Νιτρωδοποίησης – Αναερόβιας Οξειδωσης Αμμωνιακού Αζώτου

### 5.2.2.1 Σύγκριση τεχνολογιών ως προς τον αριθμό αντιδραστήρων

Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 5.3, είναι εμφανές ότι συστήματα δύο αντιδραστήρων όπου εφαρμόζεται η διεργασία της μερικής νιτρωδοποίησης/αναμμοξ παρουσιάζουν μεγαλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης αζώτου σε σχέση με τα συστήματα ενός αντιδραστήρα.

*Πίνακας 5.3: Σύγκριση Τεχνολογιών Μερικής Νιτρωδοποίησης-Αναερόβιας Οξειδωσης Αμμωνιακού Αζώτου*

	Τεχνολογία	Αντιδραστήρας	NLR	NRR	Nrem	Βιβλιογραφία
Μερική Νιτρωδοποίηση- Αναμμοξ	SHARON	CSTR/SBR	1,17*	0,91	92	(van Dongen et al. 2001)
		SBR/SBR	1,3	1,2	87	(Connan et al. 2018)
		SBR	0,33***	0,27	81	(Connan et al. 2018)
		SBR	0,67	0,50	75	(Connan et al. 2018)
		SBR-SBR GRANULAR	2,27		88,1	(Dosta et al. 2015)
	IFAS	CSTR (p)	1,3	1,2	85	(Zhang et al. 2015)
		PFR (f)	0,5	0,48	84	(Zhang et al. 2015)
	NEREDA	SBR	0,75		>85	(Mauricio-Iglesias et al. 2015)
	CANON	MBBR	0,1**/****	0,075**/****	85**	(Bertino, 2010)
		MBBR(p)	0,84**	0,7**	83**	(Bertino, 2010)
OLAND	RBC	0,675-1,189		85-91	(Pynaert et al. 2003)	

		RBC	0,8-0.85*	0,6-0,7	75-90	(Clippeleir, et al. 2011)
--	--	-----	-----------	---------	-------	---------------------------

NLR:  $\text{kgNH}_4^+-\text{N m}^{-3}\text{d}^{-1}$   
 NRR:  $\text{kgN m}^{-3}\text{d}^{-1}$   
 $N_{\text{rem}}$ : %

\*Αφορά ολικό άζωτο  
 \*\*Αφορά ολικό ανόργανο άζωτο  
 \*\*\* Έπειτα από αραίωση

Στα συστήματα δύο αντιδραστήρων οι διεργασίες νιτροδοποίησης και αναερόβιας οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου διαχωρίζονται, ώστε να προσφέρεται μεγαλύτερη ευελιξία όσον αφορά την επιλογή των λειτουργικών παραμέτρων σε κάθε αντιδραστήρα.. Σημαντικός παράγοντας είναι η διατήρηση μιας σταθερής ποιότητας εκροής στον πρώτο αντιδραστήρα, ώστε να αποφευχθούν δυσμενείς συνθήκες για τα βακτήρια anammox που αναπτύσσονται στον δεύτερο. Επιπλέον, οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις νιτροδών στην είσοδο του αντιδραστήρα αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου πρέπει να αποφεύγονται, ώστε οι συνθήκες για τα anammox βακτήρια να είναι οι βέλτιστες. Για την αποφυγή αυτών των περιπτώσεων είτε εφαρμόζεται μερική νιτροδοποίηση στον πρώτο αντιδραστήρα είτε πραγματοποιείται ανακυκλοφορία της εκροής του αντιδραστήρα, στον οποίο πραγματοποιείται η αναερόβια οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου (Gustavsson, 2010). Όσον αφορά τις εκπομπές υποξειδίου του αζώτου οι Joss et al. (2009) παρατήρησαν μικρότερες εκπομπές σε συστήματα ενός αντιδραστήρα, σε σύγκριση με συστήματα δύο αντιδραστήρων, ενώ επίσης επισήμαναν ότι ένα σύστημα ενός αντιδραστήρα είναι συγκριτικά ευκολότερο στη λειτουργία του.

#### 5.2.2.2 Σύγκριση Τεχνολογιών ως προς το είδος της βιομάζας

Τα συστήματα προσκολλημένης βιομάζας παρουσιάζουν συνήθως μεγαλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης αζώτου σε σύγκριση με τα συστήματα αιωρούμενης βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.3, τα συστήματα προσκολλημένης βιομάζας που μελετήθηκαν (IFAS, MBBR) παρουσιάζουν αποδόσεις απομάκρυνσης αζώτου από 84% και πάνω, ενώ καμία από τις τεχνολογίες αιωρούμενης βιομάζας δεν παρουσίασε απόδοση απομάκρυνσης μεγαλύτερη του 85%. Η αυτοτροφική απομάκρυνση του αζώτου μπορεί να εφαρμοσθεί σε σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (biofilm), σε κοκκώδη βιομάζα (granulated sludge) και σε αιωρούμενη βιομάζα με κροκίδες (floc based biomass). Οι διεργασίες μπορεί να λάβουν χώρα είτε σε έναν είτε σε δύο αντιδραστήρες. Στην πρώτη περίπτωση όλες οι διεργασίες επιτελούνται στον ίδιο αντιδραστήρα, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η μερική νιτροδοποίηση λαμβάνει χώρα σε ξεχωριστό αντιδραστήρα από ότι η διεργασία anammox (Gustavsson, 2010; Malamis et al., 2015).

Στις τεχνολογίες που έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες έρευνες, αιωρούμενη βιομάζα χρησιμοποιήθηκε κυρίως στις διεργασίες νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης και σε συστήματα δύο αντιδραστήρων κατά την μερική απονιτροδοποίηση-αναερόβια οξείδωση αμμωνιακού αζώτου. Κοκκώδη βιομάζα εφαρμόστηκε επιτυχώς κατά τη χρήση της τεχνολογίας Nereda από τους Mauricio-Iglesias et al., (2015) σε σύστημα ενός αντιδραστήρα αλλά και από τους Dosta et al., (2015) σε σύστημα δύο αντιδραστήρων.

Συστήματα προσκολλημένης βιομάζας, εφαρμόστηκαν με επιτυχία κατά τη χρήση των τεχνολογιών IFAS, CANON και OLAND. Η τεχνολογία IFAS αποτελεί συνδυασμό προσκολλημένης και αιωρούμενης βιομάζας, η τεχνολογία CANON βασίζεται στην εφαρμογή αντιδραστήρα κινούμενης MBBR, ενώ η OLAND στη χρήση περιστρεφόμενων βιολογικών δίσκων (RBC).

#### 5.2.2.3 Σύγκριση Τεχνολογιών νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης και μερικής απονιτροδοποίησης/αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου

Τόσο η νιτροδοποίηση/απονιτροδοποίηση όσο και η απονιτροδοποίηση/αναερόβια οξείδωση αμμωνιακού αζώτου μπορούν να επιτύχουν ικανοποιητικούς ρυθμούς και αποδόσεις απομάκρυνσης αζώτου (Πίνακας 5.1, Πίνακας 5.2, και Πίνακας 5.3).

Στον πίνακα 5.4 πραγματοποιείται μια σύγκριση μεταξύ των διεργασιών της συμβατικής νιτροποίησης/απονιτροποίησης, της νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης και της αυτοτροφικής απομάκρυνσης αζώτου, μέσω μερικής νιτροδοποίησης/αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου. Η σύγκριση βασίζεται κυρίως στις απαιτήσεις σε αερισμό, σε οργανικό άνθρακα για την απονιτροποίηση και στην ποσότητα περίσσειας ιλύος που παράγεται.

*Πίνακας 5.4: Σύγκριση βιολογικών διεργασιών απομάκρυνσης αζώτου (Malamis et al., 2015)*

Παράμετρος	Νιτροποίηση/ απονιτροποίηση	Νιτροδοποίηση/ απονιτροδοποίηση	Αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου
Απαιτήσεις οξυγόνου (kgO <sub>2</sub> /kgN <sub>απομ.</sub> )	4,33	3,25	1,85
Απαιτούμενος οργανικός άνθρακας (kgCOD/kgN <sub>απομ.</sub> )	2,86/(1-Y <sub>H</sub> )	1,72/(1-Y <sub>H</sub> )	Μηδενικές απαιτήσεις
Παραγωγή Περίσσειας ιλύος	0,5-1,0	0,4-0,8	0,08-0,1

(kgVSS/kgN <sub>απομ.</sub> )			
Ολικό κόστος <sup>1</sup> (€/kgN <sub>απομ.</sub> )	3,5-5,5	2,5-3,5	1,5-2,5
Εκκίνηση Διεργασιών	Γρήγορη εκκίνηση (3-4 εβδομάδες)	Γρήγορη εκκίνηση (3-4 εβδομάδες)	Αργή εκκίνηση (6-18 μήνες)
Απαιτούμενες συνθήκες	Ελεύθερη αμμωνία < 1 mg NH <sub>3</sub> /L	Ελεύθερη αμμωνία = 1 - 10 mgNH <sub>3</sub> -N/L	DO < 0,5 mg/L στα anammox NH <sub>4</sub> -N > 10 mg/L NH <sub>3</sub> = 1 – 10 mg L
Ευνοϊκές συνθήκες λειτουργίας	Θερμοκρασίες 15-20 °C	Βασικό pH (7,5-8,5) Υψηλές θερμοκρασίες (30-40°C)	Βιοφίλμ, κοκκώδης βιομάζα

<sup>1</sup>: Συμπεριλαμβάνει το αρχικό κόστος επένδυσης και το λειτουργικό κόστος

Όπως γίνεται αντιληπτό, η αυτοτροφική απομάκρυνση του αζώτου παρουσιάζει τις χαμηλότερες απαιτήσεις σε οξυγόνο, δεν απαιτεί οργανικό άνθρακα και η ποσότητα περίσσειας ιλύος που παράγεται είναι πολύ μικρή. Ωστόσο, ο κίνδυνος αναχαιτίσης των βακτηρίων anammox που μπορεί να προκύψει από τη μεταβολή κάποιων λειτουργικών συνθηκών, σε συνδυασμό με τη μακρά περίοδο εκκίνησης της διεργασίας, αποτελούν βασικά μειονεκτήματα της διεργασίας που πρέπει να ληφθούν υπόψη.

Η διεργασία αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου μπορεί να αναχαιτισθεί από διάφορες ουσίες συμπεριλαμβανομένου των νιτροδών και αμμωνιακών που υπάρχουν στον αντιδραστήρα, στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν κάποιες τιμές. Πιο συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 3.5.2, πλήρης αναχαιτίση παρατηρήθηκε για συγκεντρώσεις μεθανόλης μεγαλύτερες των 40 mg L<sup>-1</sup> και COD σε χωνεμένα στραγγίδια αφυδάτωσης μεγαλύτερες των 237 mg L<sup>-1</sup>. Επίσης, αναφέρεται εκθετική μείωση της απόδοσης των βακτηρίων Anammox σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 2 mg L<sup>-1</sup> για το διττανθρακικό νάτριο, μεγαλύτερες των 30 για τα νιτρώδη και 35-40 της ελεύθερης αμμωνίας.

Επομένως, αυτό απαιτεί πολύ καλό έλεγχο της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε ανάγκη για επανεκκίνηση της διεργασίας, σε περίπτωση πλήρους αναχαιτίσης (Malamis et al., 2015).

## 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, επιχειρήθηκε μια ολοκληρωμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση, όσον αφορά της βιολογικές διεργασίες και τις τεχνολογίες απομάκρυνσης αζώτου από τα στραγγίδια αφυδάτωσης της ιλύος.

Οι βιολογικές διεργασίες που αναλύθηκαν ήταν η συμβατική νιτροποίηση -απονιτροποίηση, η νιτρωδοποίηση - απονιτρωδοποίηση και αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας, ενώ οι πατενταρισμένες τεχνολογίες που αναλύθηκαν ήταν η SHARON, η IFAS, η NEREDA, η CANON και η OLAND. Επίσης, αναλύθηκε η επεξεργασία των στραγγιδίων αφυδάτωσης σε αντιδραστήρες SBR, καθώς και μέσω της τεχνολογίας της βιολογικής ενίσχυσης BABE.

Το κύριο συμπέρασμα που προέκυψε από την παραπάνω ανάλυση, είναι ότι η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου για κάθε περίπτωση δεν είναι εύκολη. Οι σημαντικότερες μεταβλητές, που πρέπει να λάβει υπόψη του ο λειτουργός ή ο μηχανικός του σχεδιασμού της εγκατάστασης, είναι:

1. η απαιτούμενη ενέργεια που πρέπει να δαπανήσει σε αερισμό και θέρμανση στις δεξαμενές επεξεργασίας,
2. η διαθεσιμότητα πηγής άνθρακα που απαιτείται για την απονιτροποίηση ή απονιτρωδοποίηση,
3. ο διαθέσιμος χώρος που υπάρχει στην εγκατάσταση, όσον αφορά την προσθήκη ή όχι νέων δεξαμενών,
4. καθώς και η σύσταση των εισερχόμενων αποβλήτων στην εγκατάσταση επεξεργασία λυμάτων, για τυχόν παρουσία αναχαιτιστικών ουσιών.

Ωστόσο, βάσει όλων το παραπάνω προέκυψαν τα εξής:

1. Η συμβατική μέθοδος νιτροποίησης απονιτροποίησης, όπως ήταν αναμενόμενο είναι ακριβότερη (3,5-5,5 €/kgN<sub>απομ</sub>), λόγω της απαίτησης σε ενέργεια για αερισμό και προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα για την απονιτροποίηση.
2. Η τεχνολογίες της νιτρωδοποίησης απονιτρωδοποίησης, λόγω τις παράκαμψης των νιτρικών είναι σαφώς πιο οικονομικές (2,5-3,5 €/kgN<sub>απομ</sub>) από την συμβατική μέθοδο νιτροποίησης απονιτροποίησης και εύκολες στην εφαρμογή καθώς απαιτείται μικρό διάστημα εκκίνησης (3-4 εβδομάδες).

3. Οι τεχνολογίες μερικής νιτροδοποίησης-αναερόβιας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου είναι οι πιο οικονομικές (1,5-2,5 €/kgN<sub>απομ</sub>) και μπορούν να εφαρμοστούν αποτελεσματικά και σε συστήματα ενός αντιδραστήρα σε περίπτωση που δεν υπάρχει διαθέσιμος χώρος, με χρήση συστημάτων προσκολλημένης βιομάζας. Σημαντικό μειονέκτημά τους αποτελεί η μεγάλη περίοδο εκκίνησης (6-18 μήνες).
4. Η εφαρμογή της τεχνολογίας SHARON είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την αναερόβια οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου ( $N_{rem}>90$ ), παρά με την απονιτροδοποίηση ( $N_{rem}<80\%$ ).
5. Τα συστήματα ενός ή και δύο αντιδραστήρων SBR παρουσιάζουν μεγάλες αποδόσεις απομάκρυνσης αζώτου ( $N_{rem}>75$ ), με μειονέκτημα όμως το υψηλό κόστος των αυτοματισμών και της συντήρησης που απαιτείται για την ομαλή λειτουργία τους.

## 7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αγγελάκης Α., Βούρβαχη Κ., Διαβάτης Η., Ευμορφοπούλου Α., Κάρτσωνας Ν., Μαμάης Δ., Μποσδογιάννη Α., Στάμου Α., Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης των παραπροϊόντων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ΤΕΕ, Αθήνα., 2005

Ανδρεαδάκης Α., Επεξεργασία και διαχείριση λυμάτων και ιλύος., Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο., 2015

Ανδρεαδάκης Α., Σημειώσεις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας και Διάθεσης Αστικών Αποβλήτων. Τομέας Υδατικών Πόρων Υδραυλικών και Θαλάσσιων Έργων, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα., 1986.

Δοκιανάκης Σ., Επίδραση ξενοβιοτικών ουσών και του διαλυμένου οξυγόνου στη διεργασία της νιτροποίησης και βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης αζώτου από αστικά λύματα. Διδακτορική εργασία. Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα., 2006.

Κάρτσωνας, Ν., Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασίας», Καρδίτσα., 2005

Κελεσιδής Α., Διερεύνηση Των Μεθόδων Επεξεργασίας και Τελικής Διάθεσης της Ιλύος στις Χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης., Μεταπτυχιακή Εργασία., Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Διαχείριση Αποβλήτων», Εθνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2010.

Κουλουμπής Π., «Δυνατότητες Γεωργικής Αξιοποίησης της ιλύος των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας των Αστικών Λυμάτων», Δημερίδα για την ολοκληρωμένη διαχείριση οργανικών αποβλήτων και υπολειμμάτων., Αθήνα., 2001.

Κουλουμπής Π., Τσαντήλας Χ., Γκαντίδης Ν., Εγχειρίδιο Ορθής Γεωργικής Πρακτικής για την Ενδεδειγμένη Αξιοποίηση της Ιλύος των Αστικών Λυμάτων, Εκδόσεις Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων., 2007

Νταρακάς Ε., Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Τεχνική Περιβάλλοντος), Τομέας Υδραυλικής & Τεχνικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης., 2010

Τερζάκης Σ., Σύγκριση της απόδοσης εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος., Χανιά, 2009



- Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B., Srinath E.G., Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid., *Water Pollut. Control. Fed.*, 48, 835–852., 1976.
- Bellucci M. and Curtis T. P., Ammonia-Oxidizing Bacteria in Wastewater., *Methods in Enzymology*, Volume 496., 269-286, 2011
- Bertino A., Study on One-Stage Partial Nitrification-Anammox Process in Moving Bed Biofilm Reactors: A Sustainable Nitrogen Removal, Master Thesis., Politecnico Di Torino., 2010.
- Bettazzi E. , Caffaz S., Vannini C. , Lubello C., Nitrite inhibition and intermediates effects on anammox bacteria: a batch-scale experimental study *Process Biochem.*, 45, pp. 573-580., 2010
- Borner C., Tröbenbach R., Biological water treatment: MBBR & IFAS technology., *Filtration+Separation*, 2017
- Castro-Barros C. M., Guideline for Granular sludge reactor design, Sanitas, 2013
- Chamchoi, N. and Nitisoravut, S. Anammox enrichment from different conventional sludges, *Chemosphere* 66, 2225–2232, 2007.
- Changyong W., Yongzhen P., Shuying W., Li Xiaoling and Wang Randeng., Effect of Sludge Retention Time on Nitrite Accumulation in Real-time Control Biological Nitrogen Removal Sequencing Batch Reactor., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3) 512-517., 2011
- Chen G., Lock Y. P., & Mujumdar A. S., Sludge dewatering and drying. *Drying Technology*, 20(4-5), 883-916., 2002
- Clippeleir De H., Yan X., Verstraete W. and Vlaeminck S. E., OLAND is feasible to treat sewage-like nitrogen concentrations at low hydraulic residence time., *Communications in agricultural and applied biological sciences*, 2011
- Connan R., Dabert P., Moya-Espinosa M., Bridoux G., Coupling of partial nitrification and anammox in two- and one-stage systems: Process operation, N<sub>2</sub>O emission and microbial community, *Journal of Cleaner Production* 203, 559-573., 2018
- Dapena-Mora, A., Fernández, J., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., Múndez, R. and Jetten, M.S.M. Evaluation of activity and inhibition effects on anammox process and batch tests based on the nitrogen gas production. *Enz. Microb. Technol.* 40, 859–865, 2007.

- Dosta, J., Fernandez, I., Vazquez-Padin, J.R., Mosquera-Corral, A. , Campos, J.L., Mata-A´lvarez, J. and Méndez, R. Short- and long-term effects of temperature on the Anammox process. *Journal of Hazardous Materials* 154, 688–693, 2007
- Dosta J., Gali A., Benabdallah El-Hadj T., Mace S., Mata-Alvarez J., Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite., *Bioresource Technology*, 98, 2065-2075, 2007
- Dosta J., Vila J., Sancho I., Basset N., Grifoll M., Mata-Alvarez J., Two-step partial nitritation/Anammox process in granulation reactors: Start-up operation and microbial characterization *Journal of Environmental Management* 164, 196-205, 2015
- Egli, K., Bosshard, F., Werlen, C., Lais, P., Siegrist, H., Zehnder, A.J.B. and van der Meer, J.R. Microbial Composition and Structure of a Rotating Biological Contactor Biofilm Treating Ammonium-Rich Wastewater without Organic Carbon. *Microbial Ecology* 45, 419 – 432, 2003.
- Eskicioglu C., Galvagno G., Cimon C., Approaches and processes for ammonia removal from side-streams of municipal effluent treatment plants., *Bioresource Technology* 268, 797–810., 2018
- Fernández N., Gómez R., Amils R., Sierra-Alvarez R., Field J.A. and Sanz J.L. Microbiological and structural aspects of granular sludge from autotrophic denitrifying reactors., *Water Science and Technology*, 54(2), 11-17, 2006
- Fernández I., J. Dosta, C. Fajardo, J.L. Campos, A. Mosquera-Corral, R.Méndez, Short- and long-term effects of ammonium and nitrite on the anammox process., *Environ. Manag.*, 95, 170-174, 2012
- Forde, Paul., Treatment of wastewater using an innovative biofilm reactor the air suction flow biofilm reactor., *Doctoral Thesis*, 2013
- Fux C., Lange K., Faessler A., Huber P., Grueniger B., Siegrist H., Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite—SBR or SHARON? *Water Sci. Technol.*, 48, 9–18, 2003
- Fux, C., Marchesi, V., Brunner, I. and Siegrist, H. Anaerobic ammonium oxidation of ammonium-rich waste streams in fixed-bed reactors, *Water Sci. Technol.* 49 (11/12), 77–82, 2004.
- Fux C., Velten S., Carozzi V., Soley D., Keller J., Efficient and stable nitritation and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading, *Water Res.*, 40, 2765-2775, 2006

Gadekar S., Nemati M. and Hill G.A., Batch and continuous biooxidation of sulphide by *Thiomicrospira* sp. CVO: Reaction kinetics and stoichiometry. *Water Research*, 40:2436-2446., 2006.

Gali A., Dosta J., M.C.M. van Loosdrecht, Mata-Alvarez J., Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process., *Process Biochemistry* 42, 715–720, 2007

Grunditz C. and Dalhammar G., Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*., 1999

Guillén-Sánchez J. A., Autotrophic Nitrogen Removal From Low Concentrated Effluents., Master Thesis., 2016

Guo, C. H., Stabnikov, V., & Ivanov, V., The removal of nitrogen and phosphorus from reject water of municipal wastewater treatment plant using ferric and nitrate bioreductions. *Bioresource technology*, 101(11), 3992-3999, 2010.

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

Guyen, A., Dapena, B., Kartal, M.C., Schmid, B., Maas, K., Van de Pas Schoonen, S., Sozen, R., Mendez, H.J.M., Op den Camp, M.S.M., Jetten, M., Strous, I. and Schmidt, I. Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 1066–1071, 2005.

Hashemi Seyedbehnam., Biological reject water treatment by using moving bed biofilm reactors (MBBR), Master Thesis, 2018.

Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., van Loosdrecht M.C.M. και Heijnen, J.J., The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium rich wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 37(9):135–142., 1998

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C.M. and Marais G.v.R., Activated Sludge Model No. 2. IAWQ Scientific and Technical Report No. 3, London, UK., 1995.

Jetten M.S.M., L. Niftrik, M. Strous, B. Kartal, J. Keltjens, H. Op den Camp *Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, 44, pp. 65-84., 2009

- Jetten M.S.M., Strous, M., van de Pas-Schoonen, K.T., Schalk, J., van Dongen, U.G.J.M., van de Graaf, A.A., Logemann, S., Muyzer, G., van Loosdrecht, M.C.M. and Kuenene, J.G. The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol Rev* 22, 421–437, 1999.
- Jetten M.S.M., The microbial nitrogen cycle *Environmental Microbiology* 10(11), 2903–2909, 2008.
- Jianlong W, Jing K., The characteristics of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) by granular sludge from an EGSB reactor. *Process Biochem* 40, 1973–1978, 2005
- Jin R. C., Yang G. F., Yu J. J., Zheng P., The inhibition of the Anammox process: A review., *Chemical Engineering Journal.*, 197, 67–79., 2012
- Joss A., Salzgeber D., Eugster J., König R., Rottermann K., Burger S., Fabijan P., Leumann S., Mohn J., Siegrist H., Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 5301-5306, 2009.
- Khin T., Annachhatre A. P., Nobel microbial nitrogen removal processes., *Biotechnology Advances* 22, 519–532, 2004
- Krishnakumar B. and Manilal., Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying condition. *Biotechnology Letters.*, 21, 437-440, 1999
- Li X., Wu S., Shen Y., Ning Y., Zhang X., Sun X., Zhang B., Chen J., Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification by Four Novel Isolated Bacteria., *Pol. J. Environ. Stud.*, 24(4), 1677-1682, 2015
- Liao D., Xiaoming, L., Yang, Q., Zeng, G., Guo, L. and Yue, X. Effect of inorganic carbon on anaerobic ammonium oxidation enriched in sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Sciences* 20, 940–944, 2008
- Lotti T., van der Star W.R.L. , Kleerebezem R., Lubello C. , van Loosdrecht M.C.M., The effect of nitrite inhibition on the anammox process *Water Res.*, 46, 2559-2569, 2012
- Malamis, S., Katsou, E., Fatone F., Integration of energy efficient processes in carbon and nutrient removal from sewage, in: Tsagarakis K.P., Stamatelatos K., eds. *Sewage Treatment Plants: Economic Evaluation of Innovative Technologies for Energy Efficiency*. Elsevier., 2015

- Mauricio-Iglesias M., Vangsgaard A. K., Gernaey K. V., Smets B. F., Sin G., A novel control strategy for single-stage autotrophic nitrogen removal in SBR., *Chemical Engineering Journal* 260, 64–73, 2015
- Metcalf & Eddy., “Wastewater Engineering: treatment and reuse”, Fourth Edition revised by Tchobanoglou G., Burton F., Stensel D., McGraw-Hill., 2003
- Molinuevo B., Garcia M.C., Karakashev D. and Angelidaki E., Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: Effect of organic matter content on process performance, *Biores. Technol.* 100, 2171-2175, 2009
- Moura I. and Moura J.J.G., Structural aspects of denitrifying enzyme. *Current Opinion in Chemical Biology*, 5, 168–175, 2001
- Oh S. E., Kim K. S., Choi H. C., Cho J. and Kim I.S., Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrifying sulphur bacteria. *Water Research & Technology*, 42(3-4): 959-68., 2000
- Ortiz María del Carmen Fajardo., Autotrophic denitrification for treatment of wastewater with high concentration of sulphur and nitrogen compounds, doctoral thesis, Santiago de Compostela, 2011
- Paredes, D., Kuschik, P., Stange, F., Müller, R. A. and Köser, H. Model experiments on improving nitrogen removal in laboratory scale subsurface constructed wetlands by enhancing the anaerobic ammonia oxidation. *Water Science and Technology*, 56 (3), 145-150, 2007a.
- Penton R., C. Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox), *Soil Biology* 16, 149-158, 2009
- Pollice A., Tandoi V., Lestingi C., Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Research*, 36(10), 2541-2546., 2002.
- Puyol D., Carvajal-Arroyo J.M. , Sierra-Alvarez R., Field J.A., Nitrite (not free nitrous acid) is the main inhibitor of the anammox process at common pH conditions., *Biotechnol. Lett.*, 36(3) 547-551, 2013.
- Pynaert K., Smets B. F., Wyffels S., Beheydt D., Siciliano S. D., and Verstraete W., Characterization of an Autotrophic Nitrogen-Removing Biofilm from a Highly Loaded Lab-Scale Rotating Biological Contactor., *Applied and Environmental Microbiology*, 3626–3635, 2003

Queiroz L. M., Aun M. V., Morita D. M. and Sobrinho P. A., Biological Nitrogen Removal over Nitritation/Denitritation Using Phenol As Carbon Source., *Brazilian Journal of Chemical Engineering.*, 28(02), 197-207, 2011

Rodriguez-Sanchez A., Gonzalez-Martinez A., Martinez-Toledo M. V., Garcia-Ruiz M. J., Osorio F. and Gonzalez-Lopez J., The Effect of Influent Characteristics and Operational Conditions over the Performance and Microbial Community Structure of Partial Nitritation Reactors., *Water*, 6, 1905-1924, 2014

Salem S., D.H.J.G. Berends, J.J. Heijnen, M.C.M. Van Loosdrecht., Bio-augmentation by nitrification with return sludge., *Water Research* 37, 1794-1804, 2003

Schmid, M., Walsh, K., Webb, R., Rijpstra, W.I.C., van de PasSchoonen, K., Verbruggen, M.J., Hill, T., Moffett, B., Fuerst, J., Schouten, S., Damste, J.S.S., Harris, J., Shaw, P., Jetten, M. and Strous, M. Candidatus "Scalindua brodae", sp nov., Candidatus "Scalindua wagneri", sp nov., two new species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *Systematic and Applied Microbiology* 26 (4), 529-538, 2003

Shuler M. L., Kargi Fikret., *Μηχανική Βιοδιεργασιών Βασικές Έννοιες., Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.*, 2002.

Stein L. Y., *Heterotrophic Nitrification and Nitrifier Denitrification*, ASM Press, 96-115., 2011

Stijn W.H., Van Hulle, Helge J.P. Vandeweyer, Boudewijn D. Meesschaert, Peter A. Vanrolleghem, Pascal Dejans, Ann Dumoulin., Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams., *Chemical Engineering Journal.*, 162, 1-20, 2010

Strous, M., Fuerst, J.A., Kramer, E.H.M., Logemann, S., Muyzer, G., vandePas-Schoonen, K.T., Webb, R., Kuenen, J.G. and Jetten, M.S.M. Missing lithotroph identified as new planctomycete, *Nature*, 400(6743), 446-449, 1999

Strous M., van Gerven E., Zheng P., Kuenen JG. and Jetten M.S.M. Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) Process in different reactor configurations. *Water Res* 31, 1955–196, 1997

Tchobanoglous, G. and F. Burton., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*. Metcalf and Eddy, 3rd Ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1991

- Tomaszewski M., Grzegorz C., Ziembinska-Buczynska A., Influence of temperature and pH on the anammox process: A review and meta-analysis., *Chemosphere*, 182, 203-214, 2017
- Van de Graaf A. A., de Bruijn P., Robertson L.A., Jetten M.S.M. and Kuenen J.G., Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology (UK)*, 142,2187–96, 1996
- Van Dongen U., Jetten M.S.M. and Van Loosdrecht M.C.M. The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater, *Water Sci. Technol.* 44(1), 153–160, 2001
- Van Kempen R., Mulder J.W., Uijterlinde C.A. and Loosdrecht M.C.M., Overview: full scale experience of the SHARON® process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering., *Water Science and Technology*, 44(1), 145–152, 2001
- Van Loosdrecht M.C.M., Innovative nitrogen removal. In: *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. Eds. Henze M., van Loosdrecht M. C. M., Ekama G. and Brdjanovic D., 139–153, IWA Publishing. London UK., 2008
- Van Niel E.W.J., Arts P.A.M., Wesselink B.J., Robertson L.A. and Kuenen J.G., Competition between heterotrophic and autotrophic nitrifiers for ammonia in chemostat cultures., *FEMS Microbiology Ecology* 102, 109-118, 1993
- Vazquez-Padina J.R., Pozo M.J., Jarpa M., Figueroa M., Franco A., Mosquera-Corral A., Campos J.L., Mendez R., Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR., *Journal of Hazardous Materials* 166, 336–341, 2009
- Vlaeminck, S. E., A. Terada, B. F. Smets, D. Van der Linden, N. Boon, W. Verstraete & M. Carballa, Nitrogen Removal from Digested Black Water by One-Stage Partial Nitritation and Anammox. *Environ Sci Technol*, 43(13), 5035-5041, 2009
- Ward B. B., Nitrification, *Encyclopedia of Ecology (Second Edition)*, 2, 351-358, 2013
- Water Environment Federation., *Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants*, Water Environment Federation, volume 3, USA, 1996
- Whittaker M, Bergmann D, Arciero D, Hooper AB. Electron transfer during the oxidation of ammonia by the chemolithotrophic bacterium *Nitrosomonas europaea*. *Biochim. Biophys. Acta* 1459, 346–55, 2000

Xu X., Wang G., Zhou L., Yu H., Yang F., Start-up of a full-scale SNAD-MBBR process for treating sludge digester liquor., *Chemical Engineering Journal.*, 343, 447-483., 2018

Zhang L., Zhang S., Peng Y., Han X., Gan Y., Nitrogen removal performance and microbial distribution in pilot- and full-scale integrated fixed-biofilm activated sludge reactors based on nitrification-anammox process., *Bioresource Technology* 196, 448–453., 2015

Zhigang L., Ma Y., Hira D., Fujii T., Furukawa K., Factors affecting the treatment of reject water by the anammox process., *Bioresource Technology*, 102, 5702–5708, 2011