



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Πειραματική διερεύνηση της επίδρασης
της ελεύθερης αμμωνίας στις διεργασίες της
νιτροποίησης και της νιτρωδοποίησης»**

Δημόπουλος Αθανάσιος

**Επιβλέπων Καθηγητής:
Συμεών Μαλαμής,
Επίκουρος Καθηγητής**

Αθήνα, Μάρτιος 2019

Ευχαριστίες

Με το πέρας της παρούσας εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως, τον επιβλέποντα, Επίκουρο Καθηγητή, κ. Συμεών Μαλαμή, για την επιστημονική καθοδήγησή του και την άψογη συνεργασία του, καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντας μου την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τον Υ.Δ Βαγγέλη Στατήρη, για την αδιάκοπη παρουσία του και βοήθειά του, σε όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή κ. Κουρή Νίκο καθώς και τους εργαζόμενους στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, για την αρμονική τους συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν, όποτε τη χρειάστηκα.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή κ. Μαμάη Δανιήλ και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο, του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, για την επιμελή και αδιάλειπτη διδασκαλία τους, που μου έδωσε το κίνητρο να ασχοληθώ με το παρόν επιστημονικό αντικείμενο.

Δημόπουλος Αθανάσιος

Μάρτιος 2019

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η διερεύνηση της αναχαίτισης που προκαλεί η ελεύθερη αμμωνία FA ($\text{NH}_3 - \text{N}$) στις βιολογικές διεργασίες της νιτροδοποίησης και νιτροποίησης. Για το σκοπό αυτό, διενεργήθηκαν πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) σε δύο διαφορετικά είδη βιομάζας. Η πρώτη προήλθε από πιλοτικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (SBR) που λειτουργεί στην Ψυττάλεια με σκοπό την επεξεργασία στραγγιδίων τα οποία προκύπτουν μετά από αναερόβια χώνευση και αφυδάτωση της ιλύος, ενώ η δεύτερη προήλθε από τους βιοαντιδραστήρες της ΕΕΛ Ψυττάλειας.

Η βιομάζα από τον πιλοτικό αντιδραστήρα SBR μπορεί να θεωρηθεί εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου επομένως και FA, καθώς τα στραγγίδια που επεξεργάζεται η πιλοτική μονάδα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου ($>1300 \text{ mg L}^{-1}$) και χαμηλή συγκέντρωση οργανικού άνθρακα. Η επεξεργασία των στραγγιδίων στον αντιδραστήρα SBR, γίνεται μέσω της διεργασίας της νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης.

Αντίθετα, η βιομάζα από τους αντιδραστήρες της ΕΕΛ Ψυττάλειας, μπορεί να χαρακτηριστεί ως μη εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και ελεύθερης αμμωνίας καθώς προέρχεται από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων μέσω της διεργασίας της συμβατικής νιτροποίησης/απονιτροποίησης.

Τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας είχαν ως στόχο τη διερεύνηση της αναχαίτισης που μπορεί να προκαλέσουν διαφορετικές συγκεντρώσεις FA στις δύο διαφορετικές βιομάζες που εξετάστηκαν. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων batch, τα οποία έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας μεταξύ της περιόδου 3/11/2017 και 27/3/2018. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν και για τις δύο βιομάζες, σε τρία διαφορετικά pH (7,5, 8, και 8,5) και σε τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου (100, 200, 350 και 500 mg L^{-1}). Τα batch πειράματα, σε συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 100 mg L^{-1} , χρησιμοποιήθηκαν ως control για τον υπολογισμό της αναχαίτισης των ρυθμών οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου, στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου. Όλα

τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον 2 φορές, για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων και με σκοπό τη μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν, ότι η εγκλιματισμένη βιομάζα από τον πιλοτικό αντιδραστήρα SBR, παρουσιάζει σημαντική ανοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας σε σχέση με τη μη εγκλιματισμένη βιομάζα από την ΕΕΛ Ψυττάλειας. Επιπλέον, στις συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας που έλαβαν χώρα τα πειράματα, η εγκλιματισμένη βιομάζα παρουσίασε αύξηση παρά αναχαίτιση, στους ρυθμούς νιτροδοποίησης, με την αύξηση των συγκεντρώσεων της ελεύθερης αμμωνίας. Αντίθετα, η μη εγκλιματισμένη βιομάζα παρουσίασε σταδιακή αναχαίτιση των ρυθμών νιτροποίησης συναρτήσει των αυξανόμενων συγκεντρώσεων ελεύθερης αμμωνίας.

Πιο συγκεκριμένα, σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας ίση με $17,7 \text{ mgN L}^{-1}$, η εγκλιματισμένη βιομάζα παρουσίασε αύξηση κατά 35,7% στους ρυθμούς οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου (AUR), σε σχέση με τους αντίστοιχους για συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας $3,9 \text{ mgN L}^{-1}$, σε $\text{pH} = 8$, ενώ η μη εγκλιματισμένη, για τις ίδιες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας, στο ίδιο pH , παρουσίασε αναχαίτιση 58,2%. Αντίστοιχα για συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας ίση με $64,1 \text{ mgN L}^{-1}$, σε $\text{pH} = 8,5$, η εγκλιματισμένη βιομάζα παρουσίασε βελτίωση στους ρυθμούς AUR κατά 43,8% σε σχέση με τους αντίστοιχους για συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας $12,8 \text{ mgN L}^{-1}$, ενώ η βιομάζα από την ΕΕΛ Ψυττάλειας παρουσίασε αναχαίτιση κατά 57,3%.

Abstract

The aim of this thesis, is to investigate the inhibition caused by free ammonia FA ($\text{NH}_3 - \text{N}$) in the biological processes of nitrification and denitrification. For this purpose batch experiments were carried out on two different kinds of biomass. The first type of biomass came from a pilot Sequential Batch Reactor (SBR) operating in Psytalia in order to treat sludge reject water resulting from hydrolysis, anaerobic digestion and dewatering of activated sludge. In the SBR, biological nitrogen removal from sludge reject water is implemented via the process of nitrification/denitrification. Biomass from the SBR pilot reactor can be considered acclimated to high concentrations of ammonium nitrogen and therefore to free ammonia (FA), as the sludge reject water processed by the pilot SBR plant is characterized by high concentrations of ammonium nitrogen ($> 1300 \text{ mg L}^{-1}$) and low organic carbon concentration.

The second type of biomass came from the bioreactors of the Psytalia WWTP. By contrast, the biomass from the Psytalia WWTP reactors, can be considered as non acclimated in high concentrations of ammonium nitrogen and free ammonia, as it comes from a conventional urban wastewater treatment system, where nitrogen is removed through the conventional nitrification/denitrification process.

The batch experiments, aimed at investigating the inhibition caused by different FA concentrations, in the two different types of biomass that were tested. For this reason, a series of batch experiments took place at the Laboratory of Sanitary Technology between 3/11/2017 and 27/3/2018. Experiments were performed on both types of biomass, at three different pH (7.5, 8, and 8.5) and at four different initial concentrations of ammonium nitrogen (100, 200, 350 and 500 mg L^{-1}). The batch experiments at an ammonium nitrogen concentration of 100 mg L^{-1} , were used as a control, to calculate the inhibition of oxidation rates at the remaining ammonium nitrogen concentrations. All experiments were performed at least 2 times to minimize errors and to ensure greater reliability of the results.

The results of the experiments showed that the acclimated biomass from the SBR pilot reactor presents considerable tolerance to high concentrations of free ammonia compared to

the non-acclimated biomass from the Psyttalia WWTP. In fact, in the specific concentrations of free ammonia that the experiments took place, acclimated biomass showed improvement rather than inhibition at the nitrification rates, increasing the concentrations of free ammonia. Conversely, non-acclimated biomass showed gradual inhibition of nitrification rates as a result of increasing concentrations of free ammonia.

More specifically, at a free ammonia concentration of 17.7 mgN L^{-1} , acclimated biomass increased by 35.7% its ammonium uptake rate (AUR), compared to the corresponding free ammonia concentration of 3.9 mgN L^{-1} , at $\text{pH} = 8$, while the non-acclimated biomass, for the same concentrations of free ammonia, at the same pH, showed an AUR inhibition of 58.2%. Respectively, at a free ammonia concentration of 64.1 mgN L^{-1} at $\text{pH} 8.5$, acclimated biomass showed an increase in AUR of 43.8% relative to the corresponding free ammonia concentration of 12.8 mgN L^{-1} , while the biomass from WWTP of Psyttalia presented an AUR inhibition of 57.3%.

Πίνακας περιεχομένων

Ευρετήριο γραφημάτων	10
Ευρετήριο πινάκων	11
Ευρετήριο εικόνων	12
1. Εισαγωγή.....	14
2. Βιολογική απομάκρυνση αζώτου από στραγγίδια έργων ιλύος.	16
2.1 Άζωτο στα λύματα	16
2.2 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου	17
2.2.1 Νιτροποίηση-Απονιτροποίηση.....	17
2.2.1.1 Νιτροποίηση.....	18
2.2.1.2 Απονιτροποίηση	19
2.2.2 Νιτρωδοποίηση – Απονιτρωδοποίηση	20
2.2.2.1 Νιτρωδοποίηση.....	21
2.2.2.2 Απονιτρωδοποίηση	22
2.2.3 Αναερόβια οξείδωση αμμωνίας (ANAMMOX)	23
2.3 Παράγοντες αναχαίτισης AOB και NOB βακτηρίων.....	25
2.3.1 Ελεύθερη αμμωνία (FA)	25
2.3.2 Ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA).....	29
2.3.4 Η τιμή του pH	30
2.3.5. Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO).....	32
2.3.6. Θερμοκρασία.....	33
2.3.7. Ηλικία της Υλίας.....	34
2.3.8. Φόρτιση αζώτου (NLR)	35
2.4. Στραγγίδια έργων επεξεργασίας ιλύος	36
2.5 Συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων έργων ιλύος	39
2.5.1 Αντιδραστήρες εναλλασσόμενων φάσεων (Sequential Batch Reactors, SBR)	39
2.5.2 Άλλα συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων έργων ιλύος	45
3. Πειραματικό Πρωτόκολλο.....	48
3.1. Εισαγωγή	48
3.2 Εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα	49
3.2.1 Εγκλιματισμένη βιομάζα.....	49
3.2.2 Μη εγκλιματισμένη βιομάζα.....	52

3.3 Χαρακτηριστικά εξοπλισμού πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch)	53
3.4 Περιγραφή διεξαγωγής πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch)	54
3.4.1. Πειράματα batch για τη διερεύνηση της αναχαίτισης λόγω FA.....	54
3.5. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων	61
3.5.1 Προσδιορισμός των TSS και VSS	61
3.5.2 Προσδιορισμός του ολικού και διαλυτού COD.....	63
3.5.3 Προσδιορισμός διαλυμένου οξυγόνου (DO)	65
3.5.4 Προσδιορισμός pH και θερμοκρασίας.....	66
3.5.5 Προσδιορισμός Αγωγιμότητας.....	67
3.5.6 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου.	67
3.5.7 Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου NO ₃ -N.....	70
3.5.8 Προσδιορισμός νιτρώδους αζώτου NO ₂ -N	71
3.6. Βασικά πειραματικά μεγέθη	71
3.6.1 Προσδιορισμός του ρυθμού νιτρωδοποίησης - νιτροποίησης (AUR)	71
3.6.2 Υπολογισμός ελεύθερης αμμωνίας (FA)	73
4. Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	76
4.1 Εισαγωγή	76
4.2 Συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας (FA).....	77
4.2.1 Ελεύθερη αμμωνία (FA) και pH.....	77
4.2.2 Ελεύθερη αμμωνία (FA) και συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου.	79
4.2.3 Ελεύθερη αμμωνία (FA) και θερμοκρασία (T).	80
4.3 Ρυθμοί οξείδωσης αμμωνίας (Ammonium Uptake Rate).....	80
4.4 Αναχαίτιση AUR.....	93
4.4.1 Υπολογισμός Αναχαίτισης AUR.....	93
4.4.2 Διαγράμματα και σχολιασμός αναχαίτισης ρυθμών AUR, εγκλιματισμένης και μη εγκλιματισμένης βιομάζας.	96
5. Συμπεράσματα	103

Ευρετήριο γραφημάτων

Σχήμα 2.1: Οι βασικές διεργασίες μεταροπής του αζώτου(Gustavsson, 2010).....	17
Σχήμα 2.2: Κλασικός κύκλος αζώτου (Young-Ho Ahn 2006).....	18
Σχήμα 2.3: Κύκλος μερικής νιτροποίησης (Young-Ho Ahn, 2006).....	21
Σχήμα 2.4: Κύκλος αζώτου Anammox (Biosolids and Organic Resources Conference November 18th, 2013).....	25
Σχήμα 2.5: Ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου (OUR), συναρτήσει της συγκέντρωσης FA (Hulle et al., 2007).	28
Σχήμα 2.6: Ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου (OUR), συναρτήσει της συγκέντρωσης HNO_2 , σε διαφορετικές θερμοκρασίες και pH Προέλευση Hulle et al., 2007.....	30
Σχήμα 2.7: Ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου (OUR), pH και συγκεντρώσεις FA και FNA (Ganigue et al., 2007).....	31
Σχήμα 2.8: Ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου (OUR), συναρτήσει του pH, για AOB, σε θερμοκρασίες 25°c και 35°c (Hulle et al., 2007).	32
Σχήμα 2.9: Συμβατικά συστήματα και συστήματα SBR (International Water Association, IWA publishing).	40
Σχήμα 2.10: Κύκλοι λειτουργίας SBR (Qarani Aziz et al., 2013).....	41
Σχήμα 3.1: Ενδεικτική μεταβολή αμμωνιακού αζώτου $\text{NH}_4 - \text{N}$ και νιτρώδους αζώτου $\text{NO}_2 - \text{N}$ κατά το πείραμα (batch) στις 6/3/18.	73
Σχήμα 4.1: Καμπύλες μεταβολής της ελεύθερης αμμωνίας (FA), συναρτήσει του pH, για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$).....	78
Σχήμα 4.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας (FA) συναρτήσει της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$), στα διαφορετικά pH.	79
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα ρυθμών AUR, ανά συγκέντρωση FA, για τους δύο τύπους βιομάζας, σε pH=7,5. 82	
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ρυθμών AUR, ανά συγκέντρωση FA, για τους δύο τύπους βιομάζας, σε pH=8,0.	82
Σχήμα 4.5: : Διάγραμμα ρυθμών AUR, ανά συγκέντρωση FA, για τους δύο τύπους βιομάζας, σε pH=8,5.	83
Σχήμα 4.6: Διακύμανση AUR, σε συνδυασμό για τις δύο βιομάζες και την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει του pH, για συγκέντρωση $\text{NH}_4 - \text{N} = 100 \text{ mg/ L}$	84
Σχήμα 4.7: Διακύμανση AUR, σε συνδυασμό για τις δύο βιομάζες και την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει του pH, για συγκέντρωση $\text{NH}_4 - \text{N} = 200 \text{ mg/ L}$	85

Σχήμα 4.8: Διακύμανση AUR, σε συνδυασμό για τις δύο βιομάζες και την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει του pH, για συγκέντρωση $\text{NH}_4 - \text{N} = 350 \text{ mg/L}$	85
Σχήμα 4.9: Διακύμανση AUR, σε συνδυασμό για τις δύο βιομάζες και την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει του pH, για συγκέντρωση $\text{NH}_4 - \text{N} = 500 \text{ mg/L}$	86
Σχήμα 4.10: Διάγραμμα ρυθμών AUR με βάση τα νιτρώδη (NO_2), συναρτήσει της ελεύθερης αμμωνίας (FA), σε pH 7,5.....	88
Σχήμα 4.11: Διάγραμμα ρυθμών AUR με βάση τα νιτρώδη (NO_2), συναρτήσει της ελεύθερης αμμωνίας (FA), σε pH 8,0.....	88
Σχήμα 4.12: Διάγραμμα ρυθμών AUR με βάση τα νιτρώδη (NO_2), συναρτήσει της ελεύθερης αμμωνίας (FA), σε pH 8,5.....	89
Σχήμα 4.13: Συγκεντρωτική παρουσίαση των διακυμάνσεων των AUR συναρτήσει του pH, για την εγκλιματισμένη βιομάζα.....	90
Σχήμα 4.14: Συγκεντρωτική παρουσίαση όλων των ρυθμών AUR της εγκλιματισμένης βιομάζας, με την αύξηση της ελεύθερης αμμωνίας (FA).	90
Σχήμα 4.15: AUR συναρτήσει του pH, για τη μη εγκλιματισμένη βιομάζα.....	92
Σχήμα 4.16: Η αναχαίτιση AUR (%), για τις δύο βιομάζες, σε συνδυασμό με την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει της αύξησης του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$), σε pH = 7,5.....	96
Σχήμα 4.17: Η αναχαίτιση AUR (%) για τις δύο βιομάζες, σε συνδυασμό με την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει της αύξησης του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$), σε pH = 8.....	97
Σχήμα 4.18: Η αναχαίτιση AUR (%) για τις δύο βιομάζες, σε συνδυασμό με την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει της αύξησης του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$), σε pH = 8,5.....	97
Σχήμα 4.19: Οι αναχαίτισεις AUR (%) συνολικά για τη μη εγκλιματισμένη βιομάζα της ΕΕΛ Ψυττάλειας, σε σχέση με την ελεύθερη αμμωνία (FA).	100

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 3.1: Ενδεικτικό πείραμα (batch) (27/2/18) για τον προσδιορισμό της αναχαίτισης λόγω της ελεύθερης αμμωνίας σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα.....	58
Πίνακας 3.2: Ενδεικτικό πείραμα (batch) (15/2/18) σε βιομάζα από τον SBR.	74
Πίνακας 3.3: Ενδεικτικό παράδειγμα υπολογισμού FA, για συγκέντρωση $\text{NH}_4 - \text{N} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ και pH = 7,5 για τα τέσσερα διαφορετικά πειράματα batch.	75
Πίνακας 4.1: Συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας (FA), ανά pH και συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$)	77

Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα AUR ₂₀ ανά pH και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) της εγκλιματισμένης βιομάζας από τον αντιδραστήρα SBR.....	81
Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα AUR ₂₀ ανά pH και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) της μη εγκλιματισμένης βιομάζας, από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας.	81
Πίνακας 4.4: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα AUR ₂₀ μέσω νιτρωδών (NO ₂ -N), ανά pH και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) της εγκλιματισμένης βιομάζας.....	87
Πίνακας 4.5: Ποσοστά αναχαιτίσης, για την εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα, ανά pH και συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου.	94
Πίνακας 4.6: Ποσοστά αναχαιτίσης, για την εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα, ανά pH και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA).....	95
Πίνακας 4.7: Αναχαιτίσεις AUR % για τις δύο βιομάζες, σε σχέση με τους ρυθμούς AUR για pH = 7,5, ανά συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (NH ₄ - N).....	99

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Εγκατάσταση αντιδραστήρα SBR πιλοτικού προγράμματος στην Ψυττάλεια.....	51
Εικόνα 2: Βασικά μέρη πιλοτικού συστήματος SBR για την επεξεργασία των στραγγιδίων αφυδάτωσης.	51
Εικόνα 3: Διεξαγωγή πειράματος batch.	54
Εικόνα 4: Ξηραντήρας και φούρνος 105 °C.	62
Εικόνα 5: Ηλεκτρονικός ζυγός και φούρνος 550 °C.....	63
Εικόνα 6: Συσκευή χώνευσης και φασματοφωτόμετρο.....	65
Εικόνα 7: Οξυγονόμετρο 315i και Multi 3410 της εταιρίας WTW.....	66
Εικόνα 8: pHμετρο τύπου 3110 και τύπου 315i της εταιρίας WTW.	67
Εικόνα 9: Συσκευή απόσταξης BUCHI K-31.	69
Εικόνα 10: Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου.....	70

1. Εισαγωγή

Όλες οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στον κόσμο, περιλαμβάνουν συστήματα επεξεργασίας της παραγόμενης λύσης. Σκοπός των συστημάτων αυτών, είναι η μείωση της υγρασίας, η υγειονομοποίηση και η σταθεροποίηση της λύσης για την ασφαλή διάθεση της. Η επεξεργασία της λύσης περιλαμβάνει διεργασίες, όπως η πάχυνση, η αναερόβια χώνευση, η αφυδάτωση, η ξήρανση κ.α.

Από τα έργα επεξεργασίας της λύσης και κυρίως από την αναερόβια χώνευση, προκύπτει ένα ρεύμα στραγγιδίων με ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου. Η ανακυκλοφορία αυτού του ρεύματος στραγγιδίων στην είσοδο της ΕΕΛ αυξάνει σημαντικά το φορτίο εισερχόμενης αμμωνίας στην εγκατάσταση. Η ξεχωριστή επεξεργασία των στραγγιδίων αφυδάτωσης μπορεί να μειώσει αυτό το φορτίο έως και 20%.

Οι μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου και το χαμηλό βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο, που χαρακτηρίζει τα στραγγίδια αφυδάτωσης, έχουν οδηγήσει στην εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας έναντι της συμβατικής νιτροποίησης – απονιτροποίησης, με κυριότερες τις μεθόδους νιτροποίησης/απονιτροποίησης και μερικής νιτροποίησης - anammox.

Η εφαρμογή της μεθόδου της νιτροποίησης/απονιτροποίησης φαντάζει ιδανική με βάση τα χαρακτηριστικά αυτών των στραγγιδίων και συνεισφέρει σημαντικά στη μείωση του κόστους διαχείρισής τους.

Η διεργασία της νιτροποίησης στοχεύει στο να αναπτυχθούν επιλεκτικά τα βακτήρια που οξειδώνουν την αμμωνία (AOB), παρεμποδίζοντας παράλληλα την ανάπτυξη των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB). Συνήθως βρίσκει εφαρμογή σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε ο βαθμός με τον οποίο επηρεάζει η υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και κυρίως η ελεύθερη αμμωνία, την απόδοση της διεργασίας της νιτροποίησης στην οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου. Για το σκοπό αυτό, διεξήχθησαν εργαστηριακά πειράματα σε βιομάζα από αντιδραστήρα SBR, όπου λαμβάνει χώρα η διεργασία της νιτροποίησης–απονιτροποίησης. Ο αντιδραστήρας αυτός τροφοδοτείται με στραγγίδια αφυδάτωσης από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας, με στόχο τη μείωση

του αζωτούχου φορτίου. Επίσης, αντίστοιχα πειράματα διεξήχθησαν και σε βιομάζα από τους βιοαντιδραστήρες της ΕΕΛ Ψυττάλειας, για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Κύριος στόχος της παρούσας εργασίας, είναι η διερεύνηση της αναχαίτισης που προκαλεί η ελεύθερη αμμωνία στις διεργασίες της νιτροδοποίησης και νιτροποίησης, συγκρίνοντας μια εγκλιματισμένη και μια μη εγκλιματισμένη βιομάζα, σε διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και τιμές pH.

Στην εργασία περιλαμβάνονται πέντε κεφάλαια με την εξής δομή:

1. Στο πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνεται η παρούσα εισαγωγή όπου μεταξύ άλλων, διευκρινίζεται ο σκοπός της εργασίας.
2. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση για την παρουσία του αζώτου στα λύματα και τα στραγγίδια αφυδάτωσης, τις βιολογικές διεργασίες για την απομάκρυνσή του, τους παράγοντες που επηρεάζουν αυτές τις διεργασίες καθώς επίσης και τις τεχνολογίες στις οποίες βρίσκουν εφαρμογή αυτές οι διεργασίες.
3. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται ο πειραματικός εξοπλισμός, οι πειραματικές προδιαγραφές που ακολουθήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, καθώς επίσης και οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.
4. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της εργασίας, με το σχολιασμό και τους αντίστοιχους πίνακες και γραφήματα
5. Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο, αναγράφονται τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξε η παρούσα εργασία από τη διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων.

2. Βιολογική απομάκρυνση αζώτου από στραγγίδια έργων ιλύος.

2.1 Άζωτο στα λύματα

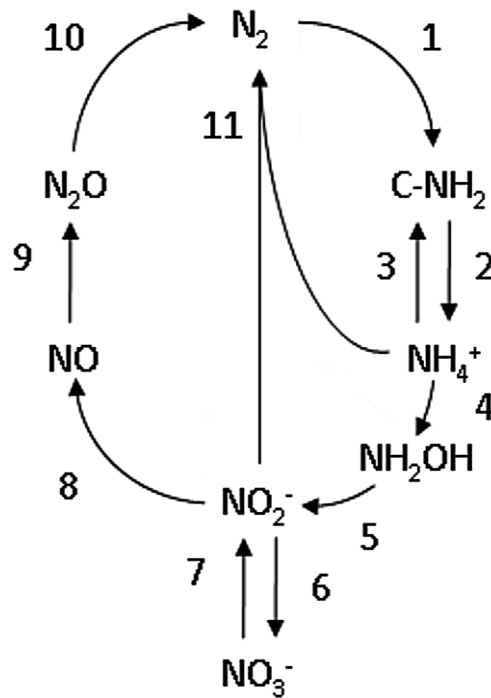
Τα αστικά λύματα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου. Το άζωτο καθώς και άλλα στοιχεία που περιέχονται στα λύματα (π.χ φωσφόρος, θείο, βαρέα μέταλλα κ.τ.λ.), αποτελούν σημαντικούς ρυπογόνους παράγοντες και μπορούν να διαταράξουν την ισορροπία των οικολογικών συστημάτων με τη δημιουργία διαφόρων φαινομένων (αποξυγόνωσης, ευτροφισμού κ.α). Η ανάγκη λοιπόν για την επεξεργασία των λυμάτων και την απομείωση των ρυπογόνων φορτίσεων, πριν την απόθεση στον υδάτινο αποδέκτη είναι επιτακτική.

Συγκεκριμένα το άζωτο είναι ουσιώδες συστατικό του κυτταρικού πρωτοπλάσματος και συμμετέχει σε πλήθος βιοχημικών αντιδράσεων και διεργασιών. Στα αστικά λύματα το άζωτο συναντάται στη μορφή οργανικών ενώσεων (κυρίως πρωτεϊνών και ουρίας, Ανδρεαδάκης 1986), αμμωνίας, νιτρώδους και νιτρικού αζώτου, με τις δύο τελευταίες μορφές πιο σπάνιες σε ανεπεξέργαστα λύματα.

Οι οργανικές αζωτούχες ενώσεις γρήγορα και κατά μεγάλο ποσοστό υδρολύονται σε αμμωνία. Έτσι σε ανεπεξέργαστα λύματα εμφανίζονται και οι δύο αυτές μορφές αζώτου σε αναλογία που εξαρτάται από την "ηλικία" των λυμάτων (Ανδρεαδάκης 1986).

Η αμμωνία βρίσκεται στα λύματα σε ισορροπία με ιόντα αμμωνίου. Ανάλογα με το pH παρατηρείται συσσώρευση αμμωνιακού ιόντος (NH_4^+) ή αμμωνίας (NH_3). Ειδικότερα, σε όξινο ή ουδέτερο pH επικρατεί η μορφή του αμμωνιακού ιόντος και καθώς το pH αυξάνεται παρατηρείται συσσώρευση αμμωνίας. Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι για $T = 25^\circ\text{C}$ και $\text{pH} = 11$ το ποσοστό της αμμωνίας είναι 98% (Ανδρεαδάκης 1986).

Για τον προσδιορισμό λοιπόν του αζώτου στα λύματα, διακρίνουμε τη συγκέντρωση του σε ολικό άζωτο, αμμωνιακό άζωτο, ολικό κατά Kjeldahl άζωτο, νιτρώδες και νιτρικό άζωτο. Το ολικό άζωτο περιλαμβάνει όλες τις μορφές αζώτου, ενώ το ολικό κατά Kjeldahl άζωτο περιλαμβάνει το οργανικό και το αμμωνιακό. Το νιτρώδες και το νιτρικό άζωτο προκύπτουν μετά από αερισμό και οξείδωση της αμμωνίας.



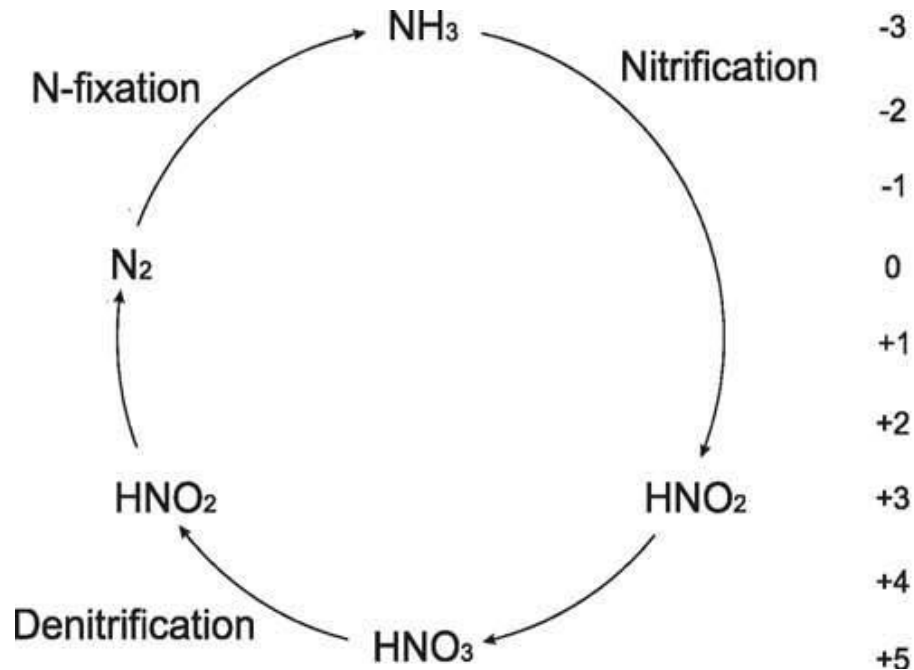
Σχήμα 2.1: Οι βασικές διεργασίες μετατροπής του αζώτου(Gustavsson, 2010)

Η συγκέντρωση ολικού αζώτου σε επεξεργασμένα λύματα που διατίθενται σε ευαίσθητους ως προς ευτροφισμό αποδέκτες δεν πρέπει να ξεπερνά τα 15mgL^{-1} ή η ελάχιστη μείωση σε σχέση με το φορτίο αζώτου που μετράται στην είσοδο πρέπει να αγγίζει το 70 – 80 % (Οδηγία 91/271/ΕΟΚ).

2.2 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου

2.2.1 Νιτροποίηση-Απονιτροποίηση

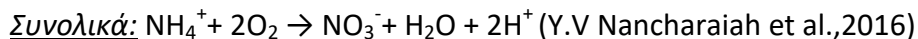
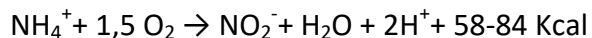
Η μέθοδος της νιτροποίησης-απονιτροποίησης είναι η πιο διαδεδομένη και πιο εφαρμοσμένη μέθοδος βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων παγκοσμίως για την απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου. Με τη βοήθεια συγκεκριμένων βακτηρίων και την προσθήκη αερισμού, η αμμωνία οξειδώνεται σε παράγωγα (νιτρώδη και νιτρικά) και στη συνέχεια αποβάλλεται ως αέριο άζωτο (Fatone et al., 2011) όπως φαίνεται στον κύκλο του αζώτου.



Σχήμα 2.2: Κλασικός κύκλος αζώτου (Young-Ho Ahn 2006)

2.2.1.1 Νιτροποίηση

Η νιτροποίηση είναι το πρώτο σκέλος της διαδικασίας της νιτροποίησης-απονιτροποίησης. Υπεύθυνες για τη διαδικασία της νιτροποίησης είναι δύο ευρύτερες ομάδες αυτοτροφικών χημικοσυνθετικών βακτηρίων, αυτά που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη (AOB: ammonia oxidizing bacteria) και αυτά που εν συνεχεία οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB: nitrite oxidizing bacteria) (Y.V. Nancharaiah et al., 2016). Οι αντιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω:



Η πρώτη αντίδραση επιτελείται με τη βοήθεια των AOB βακτηρίων και η δεύτερη με τη βοήθεια των NOB. Ειδικότερα, σε συνθήκες αερισμού και επομένως παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, τα βακτήρια που οξειδώνουν τη αμμωνία (AOB) χρησιμοποιούν την αμμωνία ως πηγή ενέργειας και ως αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο ώστε αποδομούν την αμμωνία σε

νιτρώδη (NO_2). Στη συνέχεια τα NOB βακτήρια χρησιμοποιώντας πλέον ως πηγή ενέργειας τα νιτρώδη και ως αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο, οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NO_3). Πηγή άνθρακα για τις παραπάνω διεργασίες των βακτηρίων αποτελεί το διαθέσιμο CO_2 (Y.V. Nancharaiah et. al., 2016).

Από τη στοιχειομετρία των παραπάνω αντιδράσεων, μπορεί κανείς εύκολα να συμπεράνει ότι για την οξείδωση ενός γραμμαρίου αμμωνίας απαιτούνται περίπου 4,57 g O_2 . Από αυτά, 3,43 g O_2 απαιτούνται για την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη και 1,14 g O_2/NO_2 , για την οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά. Ακόμα και αν ληφθεί υπόψιν η αμμωνία που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση κυτταρικού υλικού, η απαίτηση οξυγόνου παραμένει σχεδόν ίδια (Young-Ho Ahn, 2006).

Στην κατηγορία των AOB εντάσσονται γένη βακτηρίων όπως τα Nitrosococcus, Nitrosospira, Nitrosovibrio κ.α με το πιο κοινό και συχνά απαντώμενο να είναι το Nitrosomonas (Young-Ho Ahn, 2006). Αντίστοιχα στην κατηγορία των NOB συναντάμε τα Nitrospira, Nitrococcus κ.α με σημαντικότερο και πιο συχνά εμφανιζόμενο να είναι το Nitrobacter (Young-Ho Ahn, 2006).

Τέλος, η εφαρμογή της (πλήρους) νιτροποίησης και άρα η ομαλή δράση των NOB σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), αποτελεί συνάρτηση πολλών παραγόντων και ρυθμιστικών παραμέτρων. Μερικές από αυτές τις παραμέτρους που επιδρούν στο περιβάλλον των βακτηρίων και μπορούν να αναχαιτίσουν ή να ενισχύσουν την ανάπτυξή τους είναι το pH, το διαλυμένο οξυγόνο (DO), η ελεύθερη αμμωνία (FA), το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) και η παρουσία άλλων χημικών ουσιών οργανικών ή μη (βαρέα μέταλλα κ.α) (Mennerich and Albers, 1988; Jubany et al., 2009; Isanta et al., 2015; Picullel et al., 2016; Turk and Mavinic 1989; Randall and Buth, 1984a; Hanaki et al., 1990; Surmacz-Gorska et al., 1997).

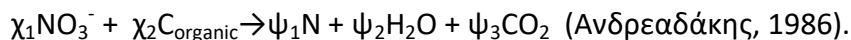
2.2.1.2 Απονιτροποίηση

Η απονιτροποίηση επακολουθεί της διαδικασίας της νιτροποίησης για την ολοκλήρωση της βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου. Κατά την απονιτροποίηση τα νιτρικά που έχουν

συσσωρευθεί μετά την νιτροποίηση ανάγονται σε αέριο άζωτο, με τη βοήθεια αναερόβιων ετεροτοφικών χημικοσυνθετικών βακτηρίων.

Τα αναερόβια ετεροτροφικά βακτήρια, χρησιμοποιούν ως πηγή ενέργειας τον διαθέσιμο άνθρακα και ως αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά και υπό ανοξικές συνθήκες μετατρέπουν τον άνθρακα σε CO₂ και ανάγουν τα νιτρικά σε άζωτο αέριας μορφής (Y.V. Nancharaiah et al., 2016)

Η αντίδραση της απονιτροποίησης λαμβάνει σχηματικά την ακόλουθη μορφή:



Για την διεργασία της απονιτροποίησης, πρέπει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες πρέπει να είναι αυστηρά ανοξικές (διαλυμένο οξυγόνο < 0,5 mg/L, Ανδρεαδάκης 1986). Επίσης το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο πρέπει να επαρκεί για την πλήρη αναγωγή των νιτρικών σε μοριακό άζωτο και την επίτευξη μεγάλων ρυθμών απονιτροποίησης. Συνήθως είναι απαραίτητη η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα, με πιο συχνές επιλογές τη μεθανόλη, την αιθανόλη, την γλυκόζη, το οξικό άλας κ.α (Young-Ho Ahn, 2006).

Τα συνήθη απονιτροποιητικά βακτήρια είναι Gram αρνητικά, α' και β' κλάσης της οικογένειας των Proteobacteria. Μερικά από αυτά είναι τα Pseudomonas, Alcaligenes, Paracoccus κ.α. (Young-Ho Ahn, 2006).

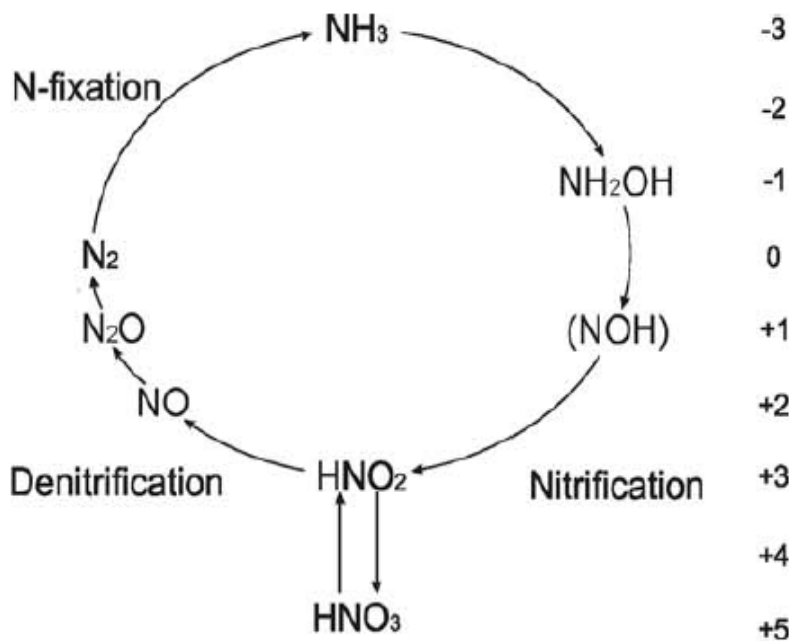
2.2.2 Νιτρωδοποίηση – Απονιτρωδοποίηση

Η διαδικασία της νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης, αποτελεί ουσιαστικά μια συντόμευση της βιολογικής διεργασίας της νιτροποίησης - απονιτροποίησης που αναπτύχθηκε προηγουμένως. Τα τελευταία χρόνια μονοπωλεί το επιστημονικό και ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, φαίνεται ανταγωνιστικότερη και καταλληλότερη σαν μέθοδος για τη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου από την κλασική νιτροποίηση – απονιτροποίηση.

Κατά την διαδικασία της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης, η αμμωνία οξειδώνεται σε νιτρώδη με παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και στη συνέχεια, υπο ανοξικές συνθήκες τα

νιτρώδη ανάγονται σε αέριο άζωτο, παρακάμπτοντας το βήμα της πλήρους νιτροποίησης, δηλαδή της περαιτέρω οξείδωσης των νιτρωδών σε νιτρικά.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την επίτευξη της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης ή μερικής νιτροποίησης (partial nitrification) (Wu et al., 2016), είναι η αναχαίτιση των NOB βακτηρίων, που είναι υπεύθυνα για την οξείδωση των νιτρωδών. Αυτό επιτυγχάνεται με την ρύθμιση και συντήρηση ορισμένων συνθηκών (pH, DO, FA, FNA, T κ.α) (Wu et al., 2016; Sun et al., 2015; Jubany et al., 2009), που ευνοούν την ανάπτυξη των AOB βακτηρίων και αναχαίτίζουν επαρκώς τα NOB μέχρι την σχεδόν πλήρη απομάκρυνσή τους από το εκάστοτε σύστημα.



Σχήμα 2.3: Κύκλος μερικής νιτροποίησης (Young-Ho Ahn, 2006)

2.2.2.1 Νιτρωδοποίηση

Κατά τη νιτρωδοποίηση, η αμμωνία οξειδώνεται σε νιτρώδη, παρουσία οξυγόνου. Βασικοί πρωταγωνιστές για τη διαδικασία της νιτρωδοποίησης είναι τα βακτήρια AOB.

Απαραίτητη προϋπόθεση για αποτελεσματική διεξαγωγή της νιτρωδοποίησης είναι η αναχαίτιση των NOB βακτηρίων, τα οποία ευθύνονται για την περαιτέρω οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά, οπότε η μέθοδος μεταπίπτει στην κλασική νιτροποίηση. Η διαχείριση των παραγόντων και η συντήρηση των συνθηκών που συμβάλλουν στην αναχαίτιση των NOB βακτηρίων στο εκάστοτε σύστημα, είναι μια πολύπλοκη διαδικασία. Για το λόγο αυτό η μέθοδος επιτυγχάνεται ευκολότερα σε συστήματα με διαχείριση των λειτουργικών παραμέτρων σε πραγματικό χρόνο (real time control) όπως εφαρμόστηκε σε συστήματα των Gu et al. (2011), και Sun et al. (2014).

Μερικοί από τους παράγοντες που μπορούν να δράσουν αναχαιτιστικά στους μικροοργανισμούς NOB είναι το pH, το διαλυμένο οξυγόνο (DO), ο χρόνος παραμονής της ιλύος (SRT), η συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA), η συγκέντρωση ελεύθερου νιτρώδους οξέως (FNA), η θερμοκρασία (T) κ.α (Anthonisen et al., 1976; Turk and Mavinic, 1989a,b; Yoon and Kim, 2003)

Η διαδικασία της νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο της νιτροποίησης, τα σπουδαιότερα εκ των οποίων είναι η απαίτηση των βακτηρίων AOB κατά 25% λιγότερο σε οξυγόνο, 40% λιγότερη κατανάλωση σε πηγή άνθρακα, 30% λιγότερη παραγωγή ιλύος και 20% λιγότερες εκπομπές CO₂ (Gustavsson 2010).

Τα οφέλη λοιπόν της μεθόδου είναι προφανή και κατά περίπτωση, όπου οι συνθήκες ενός συστήματος ευνοούν την αναχαίτιση των NOB μικροοργανισμών, η επιλεκτική εφαρμογή της μερικής νιτροποίησης φαντάζει ιδανική. Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελεί η επεξεργασία στραγγιδίων έργων ιλύος τα οποία προκύπτουν από την εφαρμογή αναερόβιας χώνευσης, αφυδάτωσης ή ξήρανσης (Fatone et al., 2011; Frison et al., 2013) και τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας.

2.2.2.2 Απονιτρωδοποίηση

Κατά τη διεργασία της απονιτρωδοποίησης, ετεροτροφικοί, αναερόβιοι, χημικοσυνθετικοί μικροοργανισμοί, χρησιμοποιούν υπό ανοξικές συνθήκες ως πηγή ενέργειας το διαθέσιμο

οργανικό άνθρακα και ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρώδη, τα οποία ανάγονται σε αέριο άζωτο.

Η διεργασία της απονιτρωδοποίησης, δε διαφέρει σε αρχές από την συμβατική απονιτροποίηση, ωστόσο η απαίτηση σε οργανικό φορτίο είναι κατά 40% λιγότερη (Gustavsson, 2010).

Κατά την απονιτρωδοποίηση, όπως συμβαίνει και κατά την συμβατική απονιτροποίηση, παρατηρείται ανάκτηση μέρους της αλκαλικότητας, που καταναλώθηκε κατά την νιτρωδοποίηση (Gustavsson, 2010).

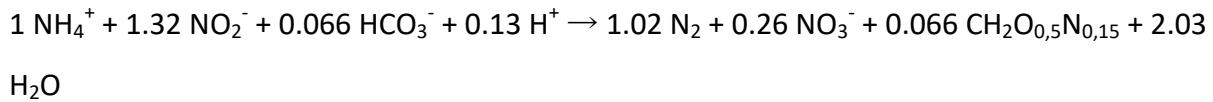
2.2.3 Αναερόβια οξείδωση αμμωνίας (ANAMMOX)

Τις τελευταίες δεκαετίες ανακαλύφθηκε μια πρόσθετη διεργασία στον κύκλο του αζώτου από τον Mulder et al. (1995), η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (anaerobic ammonium oxidation, Anammox).

Κατά την διεργασία αυτή, η αμμωνία οξειδώνεται σε μοριακό άζωτο σε αναερόβιες συνθήκες με τη βοήθεια αναερόβιων αυτοτροφικών βακτηρίων του γένους Planctomycete (Young-Ho Ahn, 2006). Τον δέκτη ηλεκτρονίων αποτελούν αυτή τη φορά τα νιτρώδη. Αυτή η αυτοτροφική διεργασία, παράγει πολύ μικρότερο όγκο υλός σε σχέση με τις άλλες μεθόδους και δεν απαιτεί επιπρόσθετη πηγή άνθρακα μειώνοντας αρκετά το κόστος της διαχείρισης σε σχέση με τους παραδοσιακούς τρόπους διαχείρισης που αναφέρθηκαν προηγουμένως (Yamamoto et al., 2006).

Επίσης, στο κομμάτι της σύνθεσης, τα Anammox βακτήρια χρησιμοποιούν το διαθέσιμο CO₂ και τα νιτρώδη ως πάροχο ηλεκτρονίων αυτή τη φορά, για τη δημιουργία κυτταρικού υλικού (Young-Ho Ahn, 2006).

Για την εφαρμογή της Anammox διεργασίας, για τη βιολογική απομάκρυνση αζώτου, είναι απαραίτητη αρχικά η μερική νιτροποίηση (Chen et al., 2010). Περίπου το 60% της αρχικής συγκέντρωσης αμμωνίας πρέπει να οξειδωθεί σε νιτρώδη για την επιτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου (Yamamoto et al., 2006). Η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι η εξής:

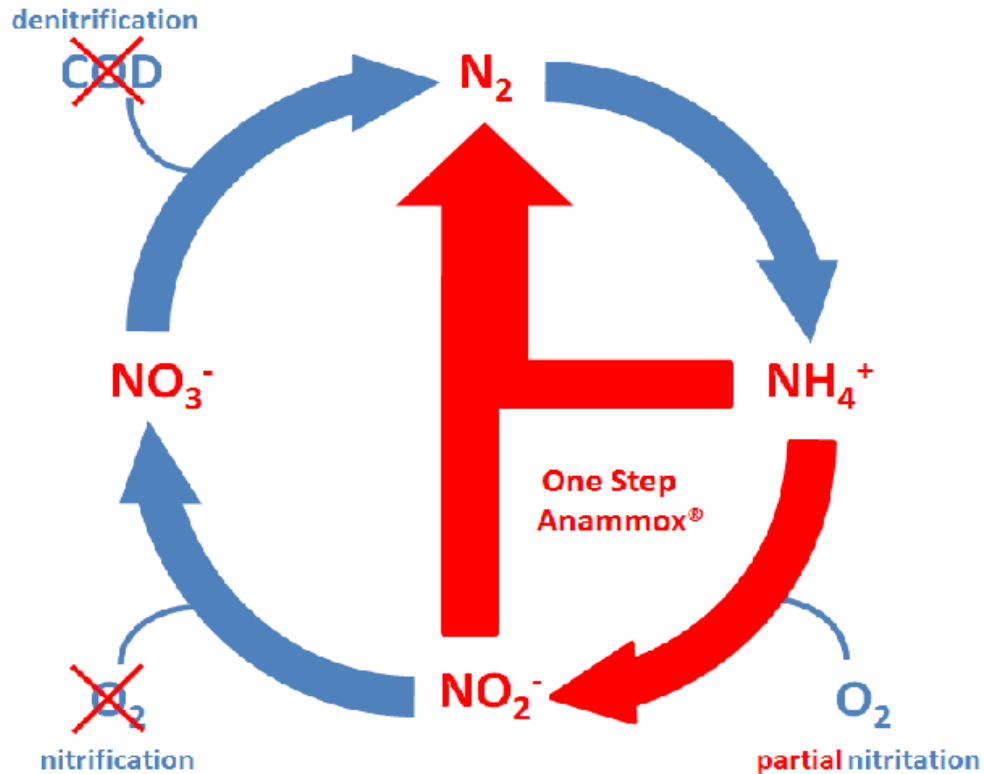


Είναι φανερό λοιπόν ότι η διαδικασία της νιτρωδοποίησης πριν την εφαρμογή της βιολογικής διεργασίας Anammox είναι απαραίτητη αφού οι αντιδράσεις απαιτούν την ύπαρξη νιτρωδών. Για το λόγο αυτό η εφαρμογή της διεργασίας Anammox συνήθως ξεκινά με νιτρωδοποίηση σε μια διαδικασία συνδυασμένης αυτοτροφικής απομάκρυνσης αζώτου δύο βημάτων νιτρωδοποίησης – Anammox (Young-Ho Ahn, 2006).

Ιδιαίτερης προσοχής σε αυτή την αλληλουχία διεργασιών χρήζει η αποτελεσματικότητα της νιτρωδοποίησης και κυρίως η αποφυγή της περαιτέρω οξείδωσης των νιτρωδών σε νιτρικά, παράγοντας που μπορεί να περιορίσει την μετατροπή της αμμωνίας σε αέριο άζωτο (Yamamoto et al., 2006).

Στα αρνητικά της διεργασίας Anammox θα έπρεπε κανείς να αναφέρει αρχικά τους αργούς ρυθμούς ανάπτυξης των βακτηρίων Anammox. Συγκεκριμένα οι Strous et al. (1998) αναφέρουν ως χρόνο διπλασιασμού των βακτηρίων Anammox στους 32-33 °C τις 11 ημέρες. Επίσης έχει παρατηρηθεί η συγκέντρωση των νιτρωδών ως αναχαιτιστικός παράγοντας για τα εν λόγω βακτήρια σε χαμηλές μάλιστα συγκεντρώσεις, 40 mg L⁻¹ Fux et al., (2003) με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές ωστόσο να διαφοροποιούνται.

Ο κύκλος της βιολογικής διεργασίας Anammox φαίνεται σχηματικά παρακάτω:



Σχήμα 2.4: Κύκλος αζώτου Anammox (Biosolids and Organic Resources Conference
November 18th, 2013)

2.3 Παράγοντες αναχαίτισης AOB και NOB βακτηρίων.

2.3.1 Ελεύθερη αμμωνία (FA)

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες της νιτροδοποίησης και της πλήρους νιτροποίησης, αποτελεί η ελεύθερη αμμωνία (FA). Αυτό συμβαίνει διότι η ελεύθερη αμμωνία, αναλόγως με τη συγκέντρωσή της, φαίνεται να αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα τόσο για τα AOB όσο και για τα NOB βακτήρια, τους μικροοργανισμούς δηλαδή που είναι υπεύθυνοι για τις συγκεκριμένες διεργασίες (Anthonisen et al., 1976).

Με τον όρο ελεύθερη αμμωνία (free ammonia, FA) προσδιορίζουμε, το άζωτο που περιέχεται στα λύματα, με τη μορφή του χημικού τύπου της αμμωνίας (NH_3) και όχι με τη μορφή του αμμωνιακού ιόντος (NH_4^+). Οι δύο μορφές βρίσκονται σε ισορροπία στα λύματα, αναλόγως με το pH (Ανδρεαδάκης 1986).

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Anthonisen et al. (1976), η ελεύθερη αμμωνία είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης ολικού αμμωνιακού αζώτου των λυμάτων (total ammonium nitrogen, TAN), του pH και της θερμοκρασίας (T °c):

$$FA \text{ (mg/ L)} = \frac{17}{14} * \frac{TAN * 10^{pH}}{e^{\frac{6334}{273+T}} + 10^{pH}}$$

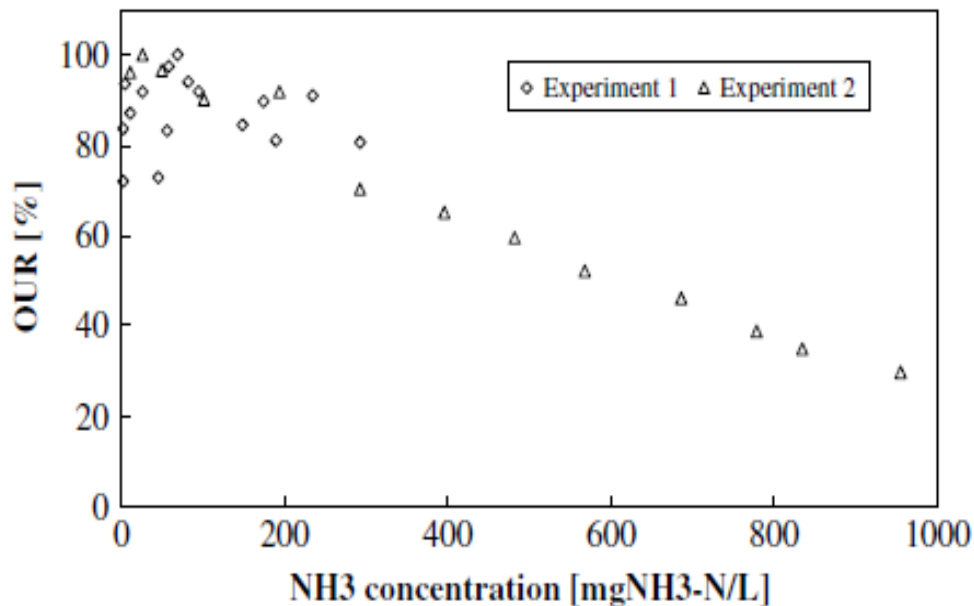
Στην ίδια έρευνα (Anthonisen et al., 1976), διαπιστώθηκε ότι η ελεύθερη αμμωνία αναχαιτίζει τόσο τα AOB βακτήρια όσο και τα NOB, σε διαφορετικές ωστόσο συγκεντρώσεις. Τα NOB βακτήρια φαίνεται να είναι αρκετά πιο ευαίσθητα από τα AOB στην ελεύθερη αμμωνία και παρουσιάζουν αναχαιτίση σε συγκεντρώσεις μόλις από 0,1 mg L⁻¹ έως 1,0 mg L⁻¹. Για τα AOB οι συγκεντρώσεις αυτές κυμαίνονται από 10 έως 150 mg L⁻¹.

Εντούτοις, μεταγενέστερες μελέτες όπως αναφέρεται στην δημοσίευση της Maria Piculell (Piculell et al., 2016), που διεξήχθησαν σε διάφορα συστήματα, δε φαίνεται να επιβεβαιώνουν με ακρίβεια τις τιμές που προτείνει ο Anthonisen, αλλά δείχνουν ότι τα όρια των συγκεντρώσεων της ελεύθερης αμμωνίας που αναχαιτίζουν τους AOB και NOB μικροοργανισμούς δεν είναι ξεκάθαρα (Blackburne et al., 2007, Chung et al., 2006, Vadivelu et al., 2007, 2006a, 2006b).

Ειδικότερα, σύμφωνα με τους Vadivelu et al. (2016) οι οποίοι εξέτασαν την επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας στην αναπνοή των Νιτροβακτηριδίων (NOB), σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (SBR), διαπιστώθηκε ότι η παρεμπόδιση του καταβολισμού των NOB ξεκίνησε σε συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας χαμηλότερες από 1 mg L⁻¹, αλλά μέχρι την συγκέντρωση των 4 mg L⁻¹, η παρεμπόδιση της αναπνοής έφτασε μόλις το 12% εν τη απουσία ανόργανου άνθρακα. Στο σύστημα SBR των Sun et al. (2014) πού μεταξύ άλλων στόχευε στην απομάκρυνση αζώτου από στραγγίδια μέσω μερικής νιτροποίησης, παρατηρήθηκε ότι σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 3 mg L⁻¹, δεν υπήρξε κάποια αναχαιτίση στους NOB. Μόνο όταν η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας άγγιξε κατά μέσο όρο τα 16,2 mg L⁻¹, παρατηρήθηκε πλήρης αναχαιτίση στους NOB μικροοργανισμούς και συσσώρευση νιτρωδών. Επίσης, στην έρευνα των Kim et al. (2006), που εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και

της ελεύθερης αμμωνίας στην νιτροποίηση, σε σύστημα αντιδραστήρα με βιοφίλμ για την επεξεργασία στραγγιδίων, η δραστηριότητα των NOB μειώθηκε κατά 50% σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας μόλις 0,7 mg L⁻¹, ενώ μέχρι τη συγκέντρωση των 17,4 mg L⁻¹, η δραστηριότητα των NOB αναχαιτίστηκε πλήρως και παρουσιάστηκε συσσώρευση νιτρωδών. Σε συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας 78,1 και 91,6 mg L⁻¹, παρατηρήθηκε αναχαίτιση και των AOB βακτηρίων. Στην έρευνα των Hulle et al. (2007) ωστόσο, οι συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας για την αναχαίτιση των AOB βακτηρίων διαφοροποιούνται από τις παραπάνω. Στη συγκεκριμένη δημοσίευση, γίνεται λόγος για “εγκλιματισμό” (acclimatation) των AOB μικροοργανισμών σε αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας που αγγίζουν τα 300 mg L⁻¹.

Όπως γίνεται εμφανές λοιπόν από τα παραπάνω, η ελεύθερη αμμωνία διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αναχαίτιση τόσο των NOB όσο και των AOB βακτηρίων, χωρίς όμως τα όρια των αντίστοιχων συγκεντρώσεων να είναι ευδιάκριτα. Πέρα από τις συγκεντρώσεις που αναφέρονται στις διάφορες έρευνες, έχει παρατηρηθεί η δυνατότητα των εν λόγω μικροοργανισμών να “εγκλιματίζονται” σε διάφορες συνθήκες και συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας (Turk and Mavinic, 1989), με αποτέλεσμα να παρατηρούνται αποκλίσεις. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται μια συσχέτιση της ελεύθερης αμμωνίας και της κατανάλωσης οξυγόνου, που υποδεικνύει τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών (Hulle et al., 2007):



Σχήμα 2.5: Ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου (OUR), συναρτήσει της συγκέντρωσης FA (Hulle et al., 2007).

Θα μπορούσε να υπωθεί ότι η πιο ασφαλής διαπίστωση σχετίζεται με τη σύγκριση της αναχαίτισης που οφείλεται στην ελεύθερη αμμωνία, μεταξύ των AOB και NOB βακτηρίων. Έχει παρατηρηθεί και είναι ευρέως αποδεκτό ότι τα NOB βακτήρια είναι περισσότερο ευαίσθητα και επομένως παρουσιάζουν μεγαλύτερη αναχαίτιση λόγω ελεύθερης αμμωνίας από τα AOB (Turk and Mavinic, 1989).

Δεδομένων λοιπόν των ανωτέρω καθώς επίσης και των υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου που προκύπτουν σε κάποιες γραμμές στραγγιδίων, που συνεπάγονται υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας, αναδεικνύεται σημαντικά ο ρόλος της ελεύθερης αμμωνίας ως βασική παράμετρο για την επιλογή της μεθόδου διαχείρισης. Με την επιλεκτική αναχαίτιση των NOB βακτηρίων σε κατάλληλες συγκεντρώσεις, η ελεύθερη αμμωνία μπορεί να αποτελέσει κρίσιμο παράγοντα για την αποτελεσματική εφαρμογή της βιολογικής διεργασίας νιτρωδωποίησης-απονιτρωδωποίησης, για την απομάκρυνση του αζώτου (Park et al., 2009, Zhang et al., 2012)

2.3.2 Ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA)

Το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (free nitrous acid, FNA) αποτελεί το μη ιονισμένο προϊόν (HNO_2) της οξειδωσης της αμμωνίας από τα AOB βακτήρια (Ganigue et al., 2007). Η επίδρασή του στις διεργασίες της νιτρωδοποίησης και της πλήρους νιτροποίησης, έχει παρατηρηθεί ήδη από το 1976 από τους Anthonisen et al., όπως και αυτή της ελεύθερης αμμωνίας (FA).

Το ελεύθερο νιτρώδες οξύ προσδιορίζεται συναρτήσει του pH, της συγκέντρωσης νιτρωδών (NO_2^-) και της θερμοκρασίας (T °C), σύμφωνα με τον τύπο (Anthonisen et al., 1976):

$$\text{FNA (mgN/L)} = \frac{\text{TN} \text{O}_2}{1 + \left(\frac{K_e^{\text{NO}}}{10^{-\text{pH}}} \right)}$$

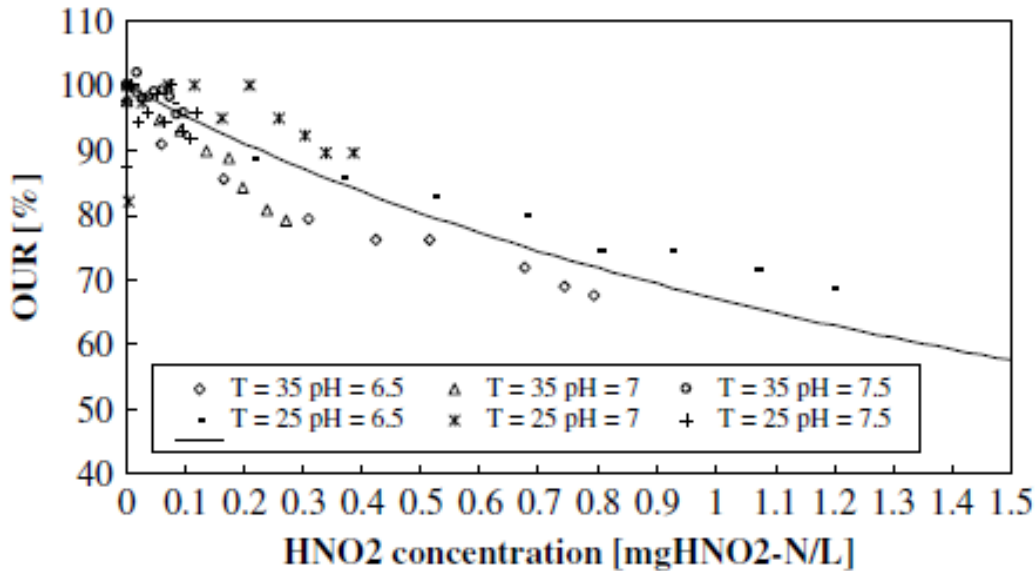
$$K_e^{\text{NO}} = e^{-\frac{2300}{273+T}}$$

Σύμφωνα με τους Anthonisen et al. (1976) το ελεύθερο νιτρώδες οξύ αναχαιτίζει τα NOB βακτήρια σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης των 0,06 με 0,85 mg L^{-1} . Οι ίδιοι ερευνητές δεν παρατήρησαν κάποια επίδραση του ελεύθερου νιτρώδους οξέως στα AOB βακτήρια.

Ωστόσο αργότερα άλλοι ερευνητές διαφοροποιήθηκαν από τις παρατηρήσεις των Anthonisen et al., και διαπίστωσαν ότι το ελεύθερο νιτρώδες οξύ δρα αναχαιτιστικά και για τα AOB βακτήρια. Συγκεκριμένα οι Fux et al., το 2003 συγκρίνοντας τεχνολογίες αντιδραστήρων SBR και SHARON με σκοπό τη βέλτιστη απομάκρυνση αζώτου μέσω της διεργασίας της μερικής νιτροποίησης, παρατήρησαν ότι σε συγκέντρωση HNO_2 ίση με 0,162 mg L^{-1} , μειώθηκε ο ρυθμός διάσπασης της αμμωνίας κατά 20-25%. Οι Hellinga et al. (1999) προσδιόρισαν στη μελέτη τους τη σταθερά αναχαιτίσης των AOB λόγω νιτρώδους οξέους σε 0,21 $\text{mg HNO}_2 \text{ L}^{-1}$. Επίσης, οι Ganigue et al., το 2007, εφαρμόζοντας μερική νιτροποίηση σε αντιδραστήρα SBR, διαπίστωσαν αναχαιτίση των AOB βακτηρίων λόγω ελεύθερου νιτρώδους οξέως, όσο το pH μειωνόταν.

Το ελεύθερο νιτρώδες οξύ λοιπόν, φαίνεται να αναχαιτίζει τόσο τα NOB όσο και τα AOB βακτήρια, αλλά η συγκέντρωσή του αυξάνει σημαντικά όταν το pH βρίσκεται χαμηλά, ενώ σε τιμές pH πάνω από 7,2 είναι δύσκολο να επηρεάσει τα AOB βακτήρια (Fux et al., 2003).

Τέλος, είναι εμφανές ότι το ελεύθερο νιτρώδες οξύ, όπως και η ελεύθερη αμμωνία, φαίνεται ότι επηρεάζει περισσότερο τα NOB απ' ό,τι τα AOB βακτήρια (Vadivelu et al., 2007; Zhou et al., 2011).



Σχήμα 2.6: Ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου (OUR), συναρτήσει της συγκέντρωσης HNO₂, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και pH Προέλευση Hulle et al., 2007.

2.3.4 Η τιμή του pH

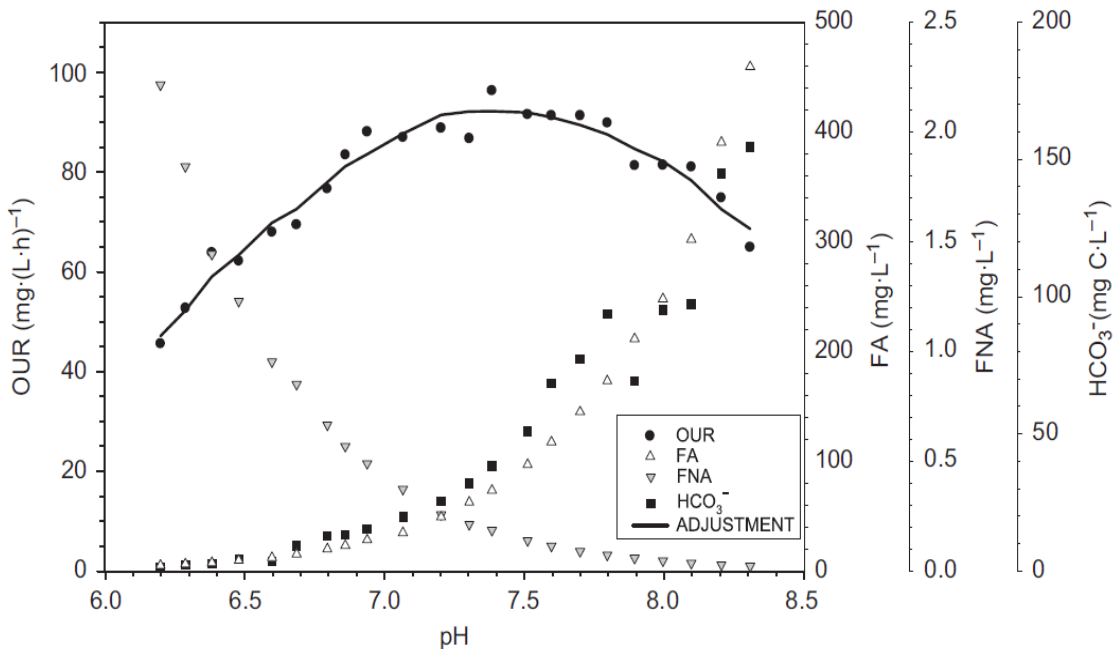
Το pH διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις διαδικασίες τόσο της μερικής, όσο και της πλήρους νιτροποίησης και αυτό διότι μπορεί να παρεμποδίσει την ομαλή λειτουργία των NOB και των AOB βακτηρίων, είτε άμεσα, είτε με έμμεσο τρόπο, επηρεάζοντας τις συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας και του ελεύθερου νιτρώδους οξέως, όπως φαίνεται και από τους τύπους των Anthonisen et al., 1976, που παρουσιάστηκαν προηγουμένως.

Στο σύστημα των Park et al., το 2009, που χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας με βιοφίλμ, παρατηρήθηκε ότι σε pH 9 έχουμε πλήρη αναχαίτιση των NOB και AOB βακτηρίων, ενώ σε pH 8 εμφανίζεται η βέλτιστη λειτουργία για την επικράτηση της νιτροδοποίησης.

Οι παρατηρήσεις αυτές έρχονται σε συμφωνία με τους Ruiz et al., που το 2003 εξέτασαν την πιθανότητα συσσώρευσης νιτρωδών σε ένα εύρος τιμών pH και διεπίστωσαν ότι για pH <

6,45 και $\text{pH} > 8,95$ οι διεργασίες της νιτρωδοποίησης και της πλήρους νιτροποίησης αναχαιτίζονται πλήρως.

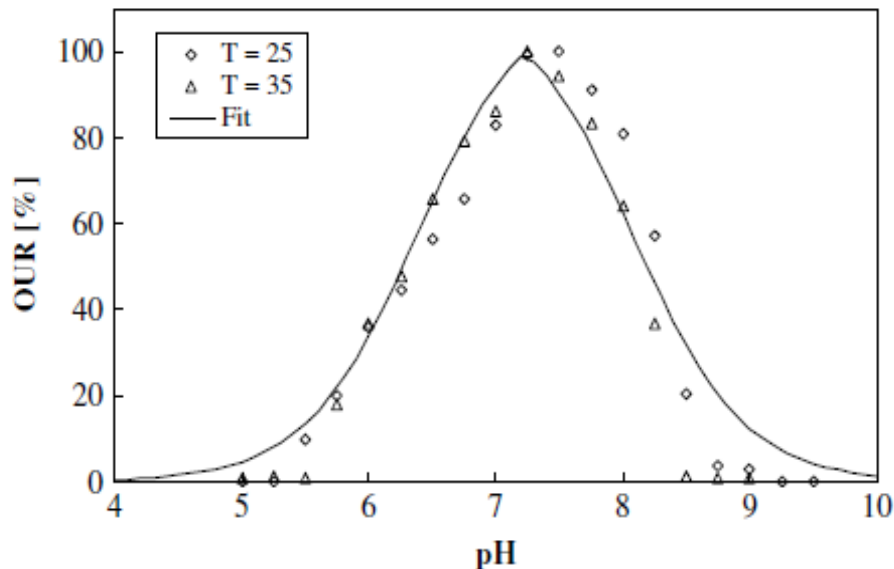
Η συσχέτιση του pH με την ελεύθερη αμμωνία και το ελεύθερο νιτρώδες οξύ, έχει ευρέως παρατηρηθεί σε διάφορες έρευνες και έχει αποτελέσει έναν από τους ρυθμιστικούς παράγοντες για την επιλεκτική αναχαιτίωση των μικροοργανισμών και την επικράτηση της νιτρωδοποίησης (Hellings et al., 1998; Kim et al., 2006; Park et al., 2010). Συγκεκριμένα όσο αυξάνεται το pH , αυξάνεται η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας και όσο μειώνεται το pH αυξάνεται η συγκέντρωση του ελεύθερου νιτρώδους οξέως. Οι σχέσεις εξάρτησης των παραπάνω, φαίνονται ενδεικτικά στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 2.7: Ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου (OUR), pH και συγκεντρώσεις FA και FNA (Ganigue et al., 2007).

Για τη σύγκριση μεταξύ των AOB και των NOB βακτηρίων αξίζει να αναφερθεί η ύπαρξη ενδείξεων, ότι τα NOB βακτήρια είναι πιο ευαίσθητα στις μεταβολές του pH από τα AOB (Park et al., 2007; 2010).

Τέλος, ένα ακόμα παράδειγμα μελέτης της συσχέτισης του pH με τη μερική νιτροποίηση, αποτελεί η εργασία των Hulle et al., 2007 στην οποία, εξετάστηκε σε βιομάζα από αντιδραστήρα SHARON η επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στην κινητική της νιτροδοποίησης.



Σχήμα 2.8: Ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου (OUR), συναρτήσει του pH, για AOB, σε θερμοκρασίες 25°C και 35°C (Hulle et al., 2007).

2.3.5. Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO)

Το διαλυμένο οξυγόνο είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την ομαλή λειτουργία των AOB και των NOB βακτηρίων. Οι μικροοργανισμοί αυτοί αναπτύσσονται και δρουν υπό αερόβιες συνθήκες, το οποίο αυτομάτως καταδεικνύει ότι χωρίς οξυγόνο παύει να υφίσταται οποιαδήποτε μεταβολική και ζωτική τους δραστηριότητα.

Τα NOB βακτήρια είναι περισσότερο ευαίσθητα στην απουσία οξυγόνου απ' ό τι τα AOB γι' αυτό και η διαδικασία της νιτροδοποίησης ευνοείται περισσότερο σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (Garrido et al., 1997; Pollice et al., 2002; Ruiz et al., 2003; Hanaki et al. 1990; Laanbroek and Gerards 1993; Laanbroek et al. 1994; Bernet et al. 2001).

Οι Blackburn et al. (2007) επιχείρησαν την επίτευξη μερικής νιτροποίησης επιλέγοντας μόνο το οξυγόνο ως περιοριστικό παράγοντα. Στα συμπεράσματά τους μεταξύ άλλων επιβεβαιώνουν την μεγαλύτερη ανθεκτικότητα των AOB βακτηρίων σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου σε σχέση με τα NOB βακτήρια. Επίσης πέτυχαν την εφαρμογή της διεργασίας της νιτροποίησης με τη διαχείριση του οξυγόνου, αλλά αναφέρουν στα αρνητικά, την αστάθεια που παρουσίαζε το σύστημά τους ως προς τη μερική νιτροποίηση και την ανάγκη μάλλον, η αναχαίτιση λόγω οξυγόνου, να συνδυαστεί και με έναν ακόμη αναχαιτιστικό παράγοντα (π.χ ελεύθερη αμμωνία κ.τ.λ.).

Ο Wiesmann (1994) προσδιόρισε τους συντελεστές κορεσμού οξυγόνου σε 0,3 και 1,1 mg O₂ L⁻¹ για τα AOB και τα NOB βακτήρια αντίστοιχα. Επιπλέον, οι Ruiz et al. (2003) παρατήρησαν ότι για τιμές διαλυμένου οξυγόνου μεγαλύτερες από 1,7 mg L⁻¹, διεξάγεται από τους μικροοργανισμούς και μερική και πλήρης νιτροποίηση, ενώ για τιμές μικρότερες από 0,5 mg L⁻¹, παρουσιάζεται αναχαίτιση και στα δύο είδη βακτηρίων.

Οι Jubany et al. (2009) για την επίτευξη μερικής νιτροποίησης στο σύστημά τους, εφήρμοσαν συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου 1,2 με 1,9 mg L⁻¹. Οι Gu et al. (2012) για τον ίδιο σκοπό, κράτησαν τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου περίπου 2 mg L⁻¹. Ομοίως οι Zanetti et al. (2012), εξέτασαν συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου μεταξύ 0,5 και 1,5 mg L⁻¹.

Είναι κοινώς αποδεκτό λοιπόν από πολλούς ερευνητές ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου παρατηρείται μεγαλύτερη αναχαίτιση στα NOB βακτήρια απ' ότι στα AOB και έτσι το οξυγόνο αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους λειτουργίας που συνεισφέρει στην επιλεκτική αναχαίτιση των NOB και την επίτευξη νιτροποίησης, όπου είναι επιθυμητό.

2.3.6. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι και αυτή ένας βασικός παράγοντας που καθορίζει την ομαλή ανάπτυξη των NOB και των AOB βακτηρίων. Μάλιστα όπως και με τις περισσότερες παραμέτρους που έχουν αναφερθεί έως τώρα, τα δύο είδη βακτηρίων αναπτύσσονται καλύτερα σε διαφορετικές μεταξύ τους θερμοκρασίες.

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Jubany et al. (2009), σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 20 °C, ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των νιτρωδοποιητών είναι μεγαλύτερος από το μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των νιτρικοποιητών. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τους Guo et al. (2010), σε θερμοκρασία 15°C, τα NOB βακτήρια αναπτύσσονται πιο γρήγορα από τα AOB. Επίσης, η μέγιστη διαφορά στους ρυθμούς ανάπτυξης των NOB και των AOB βακτηρίων προκύπτει σε θερμοκρασία άνω των 25°C. Για το λόγο αυτό, για την επίτευξη μερικής νιτροποίησης στο σύστημά τους, πολλοί ερευνητές επέλεξαν θερμοκρασίες λειτουργίας πάνω από 25°C (Hellinga et al., 1998; Van Dongen et al., 2001).

Ωστόσο, η επίτευξη και η σταθεροποίηση νιτρωδοποίησης σε μεσαίες και χαμηλότερες θερμοκρασίες αποτέλεσε και αυτό αντικείμενο μελέτης για κάποιους ερευνητές, όπως των Guo et al. (2010) και των Yang et al. (2010). Οι Guo et al. (2010) μεταξύ άλλων, διεπίστωσαν ότι η μερική νιτροποίηση είναι εφικτή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν η μείωση της θερμοκρασίας γίνεται κλιμαλωτά με έλεγχο της διάρκειας αερισμού. Με τον τρόπο αυτό, ο ρυθμός συσσώρευσης των νιτρωδών παρέμεινε πάνω από 90%, ωστόσο ο ρυθμός οξείδωσης της αμμωνίας μειώθηκε με τη μείωση της θερμοκρασίας. Οι Yang et al. (2010), παρατήρησαν εξίσου ενθαρρυντικά αποτελέσματα όταν η θερμοκρασία του ανάμεικτου υγρού μειώθηκε από τους 25°C στους 11,9°C, με τη μέση συσσώρευση νιτρωδών να ξεπερνάει το 95%.

Η επίτευξη της διεργασίας της νιτρωδοποίησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς ένα από τα συχνότερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων, είναι η εποχιακή μεταβολή της θερμοκρασίας.

Τέλος, η θερμοκρασία επηρεάζει και αυτή, όπως και το pH τη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης ελεύθερης αμμωνίας. Ωστόσο, η έμμεση αυτή επίδραση της θερμοκρασίας μέσω ελεύθερης αμμωνίας στις διεργασίες των NOB και AOB βακτηρίων, δε φαίνεται να είναι τόσο καθοριστική για την ισορροπία των διάφορων συστημάτων μερικής ή πλήρους νιτροποίησης.

2.3.7. Ηλικία της Υλίας

Η ηλικία της υλίας (SRT), είναι και αυτή με τη σειρά της μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν τις διεργασίες της μερικής και της πλήρους νιτροποίησης. Αυτό

απορρέει από το γεγονός ότι οι δύο ομάδες βακτηρίων, AOB και NOB, παρουσιάζουν διαφορετικούς χρόνους διπλασιασμού όπως αναφέρουν οι Changyong et al. (2011) με βασικό συμπέρασμα το γεγονός ότι τα AOB βακτήρια χρειάζονται μικρότερους χρόνους ανάπτυξης από τα NOB (Peng και Zhu 2006).

Έτσι, η ρύθμιση του SRT (sludge retention time), είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που μπορούν να καθορίσουν την αποτελεσματική νιτροδοποίηση ενός συστήματος μέσω της έκπλυσης των NOB βακτηρίων (Changyong et al., 2011). Ως βέλτιστο χρόνο παραμονής των στερεών σε ένα σύστημα, για την επιλεκτική αναχαίτιση των NOB βακτηρίων οι Changyong et al. (2011) προσδιορίζουν τις 10-20 μέρες, χρονικό διάστημα που βρίσκει σύμφωνους τους Pollice et al. (2002) οι οποίοι πέτυχαν μερική νιτροποίηση στο σύστημά τους με χρόνο παραμονής των στερεών περίπου δέκα μέρες.

Πάντως, η αρχή διατήρησης των στερεών για χρόνους μικρότερους από τον ελάχιστο χρόνο ανάπτυξης των NOB βακτηρίων, είναι μια βασική προσέγγιση που έχει εφαρμοστεί από πολλούς ερευνητές, με στόχο την νιτροδοποίηση, ανεξαρτήτως του εκάστοτε συστήματος και των ειδικών λεπτομερειών που το διέπουν. Ως παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε το σύστημα των Fux et al. (2002), οι οποίοι πέτυχαν την αναχαίτιση της πλήρους νιτροποίησης σε σύστημα ενεργού ιλύος, χωρίς τη διατήρηση βιομάζας.

2.3.8. Φόρτιση αζώτου (NLR)

Η φόρτιση αζώτου (Nitrogen Load Rate, NLR) είναι μια παράμετρος που χαρακτηρίζει ποιοτικά την παροχή των λυμάτων που εισέρχεται σε μια εγκατάσταση. Επηρεάζει τόσο το γενικό σχεδιασμό, όσο και τις επιμέρους βιολογικές διεργασίες που επιτελούνται σε έναν αντιδραστήρα.

Όσο μεγαλύτερη είναι η φόρτιση αζώτου, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας που περιέχεται στα λύματα. Αυτό, επιδρά σημαντικά στις διεργασίες των NOB και AOB βακτηρίων όπως αναπτύχθηκε αναλυτικά προηγουμένως. Οι Jenicek et al. (2007) για παράδειγμα, αναφέρουν αυτού του είδους την επίδραση στην παρεμπόδιση των NOB βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για την οξείδωση των νιτροδών σε νιτρικά.

Τέλος, η υψηλή φόρτιση αζώτου, οδηγεί φυσικά στην επιλογή της βιολογικής διεργασίας της νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης, αφού όπως αναφέρουν οι Guo et al. (2009), η συγκεκριμένη διεργασία παρουσιάζει δυσκολίες να εφαρμοστεί σε λύματα με χαμηλές συγκεντρώσεις αζώτου.

2.4. Στραγγίδια έργων επεξεργασίας ιλύος

Η επεξεργασία της ιλύος αποτελεί ένα από τα βασικότερα στάδια της επεξεργασίας λυμάτων. Στην ιλύ των λυμάτων, η οποία προκύπτει από τις προηγούμενες βαθμίδες επεξεργασίας, έχουμε υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών φορτίων, ρυπογόνων ουσιών, όπως άζωτο και φωσφόρο και υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών (Ανδρεαδάκης 1986). Έτσι η επεξεργασία της ιλύος πριν τη διάθεσή της στον αποδέκτη, αποτελεί επιτακτική ανάγκη.

Η ιλύς σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, προέρχεται κατά κύριο λόγο από δύο πηγές: τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης και τη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Από τις δύο αυτές πηγές, προκύπτει ιλύς με διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά, με μεγαλύτερη ίσως μεταξύ τους διαφορά, τη συγκέντρωση στερεών (Ανδρεαδάκης 1986).

Για τη διάθεση λοιπόν της ιλύος, είναι επιβεβλημένη η επεξεργασία της από αυστηρά θεσμικά πλαίσια. Στα πλαίσια αυτά, ως ελάχιστα έργα επεξεργασίας ορίζονται η πάχυνση της ιλύος, η σταθεροποίηση και η αφυδάτωση (Ανδρεαδάκης 1986).

Η πάχυνση της ιλύος έχει ως βασικό στόχο τη μείωση της υδαρότητάς της και επομένως την μείωση του όγκου και την αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών. Για την πάχυνση της ιλύος χρησιμοποιούνται συνήθως τρεις μέθοδοι: Πάχυνση με βαρύτητα, με επίπλευση και με φυγοκέντριση. Η πάχυνση με βαρύτητα είναι η συνηθέστερη, με μοναδική εξαίρεση μη εφαρμογής, την μη αναμεμειγμένη πλεονάζουσα βιολογική ιλύ. Η συγκέντρωση της παχυμένης ιλύος, αναλόγως με τα χαρακτηριστικά της και τη μέθοδο πάχυνσης που εφαρμόζεται, κυμαίνεται από 5% έως 10% (Ανδρεαδάκης 1986).

Η σταθεροποίηση της ιλύος αποτελεί το βασικότερο κομμάτι της επεξεργασίας της, καθώς σε αυτή τη φάση επιτυγχάνεται η μείωση των οργανικών ουσιών και η μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Μπορεί να επιτευχθεί είτε με βιολογικές διεργασίες στις οποίες ανήκουν η

αερόβια και η αναερόβια χώνευση, είτε με φυσικοχημικές, όπως με την προσθήκη ασβέστη και αύξηση του pH, που όμως εξασφαλίζει μια προσωρινή αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών (Ανδρεαδάκης 1986).

Κατά την αερόβια χώνευση, έχουμε παρατεταμένο αερισμό της ιλύος, χωρίς ωστόσο προσθήκη άνθρακα από εξωτερική πηγή, οπότε κυριαρχούν οι διεργασίες της ενδογενούς αναπνοής και του θανάτου των μικροοργανισμών. Σε μία ενιαία διαδικασία φθοράς λοιπόν, μειώνεται η συγκέντρωση των παθογόνων μικροοργανισμών της ιλύος και η συγκέντρωση των οργανικών, οπότε η ιλύς θεωρείται σταθεροποιημένη (Ανδρεαδάκης 1986).

Η αναερόβια χώνευση βασίζεται στις βιολογικές διεργασίες αναερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι διασπούν τις οργανικές ενώσεις υπό αναερόβιες συνθήκες. Ένα από τα προϊόντα της διάσπασης του βιοδιασπώμενου άνθρακα σε αναερόβιες συνθήκες είναι και το μεθάνιο. Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια, η επιλογή της αναερόβιας χώνευσης φαίνεται αρκετά ελκυστική και χρησιμοποιείται συχνά, λόγω της ενεργειακής εκμετάλλευσης του παραγόμενου βιοαερίου, που συνεισφέρει σημαντικά στις ενεργειακές απαιτήσεις των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων (Frison et al., 2013). Επίσης, ένα άλλο πλεονέκτημα της αναερόβιας χώνευσης έναντι της αερόβιας από περιβαλλοντική άποψη, είναι η παραγωγή λιγότερων αερίων που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Zanetti et al., 2012). Ωστόσο το αρχικό κόστος εγκατάστασης για την αναερόβια χώνευση της ιλύος είναι αρκετά υψηλότερο από αυτό της αερόβιας χώνευσης, ενώ το λειτουργικό κόστος είναι χαμηλότερο από αυτό της αερόβιας, αφού κατά την αερόβια χώνευση έχουμε απαραίτητα προσθήκη αερισμού (Ανδρεαδάκης 1986). Τελικά η επιλογή του τύπου της χώνευσης βασίζεται περισσότερο στο μέγεθος της εκάστοτε εγκατάστασης, με τις μεγαλύτερες εγκαταστάσεις να εφαρμόζουν συνήθως αναερόβια χώνευση, αφού το βιοαέριο που παράγεται είναι πολύ περισσότερο (Ανδρεαδάκης 1986).

Για τον περαιτέρω διαχωρισμό του υγρού μέρους από το στερεό της ιλύος και την μείωση του όγκου, μετά την σταθεροποίηση ακολουθεί η αφυδάτωση της ιλύος. Η αφυδάτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε κλίνες ξήρανσης, είτε με μηχανικά μέσα. Στα μηχανικά μέσα εντάσσονται τα φίλτρα κενού, οι φυγοκεντρικές, οι φιλτρόπρεσες και ταινιοφιλτρόπρεσες

(Ανδρεαδάκης 1986). Με τη διαδικασία της αφυδάτωσης το ποσοστό των στερεών αυξάνεται σε 20 – 30% (Ανδρεαδάκης 1986).

Από τις παραπάνω λοιπόν τεχνικές συμπύκνωσης της ύλης, το υγρό μέρος που διαχωρίζεται κάθε φορά από το στερεό συνιστά τις γραμμές στραγγιδίων της εκάστοτε εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Τα στραγγίδια αυτά αποτελούν υγρά απόβλητα, τα οποία διαφέρουν ποιοτικά αναλόγως με τη βαθμίδα επεξεργασίας από την οποία προκύπτουν.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζουν τα στραγγίδια που προκύπτουν ύστερα από αναερόβια χώνευση. Ειδικότερα, τα αστικά λύματα είναι πλούσια σε συγκεντρώσεις πρωτεϊνών που περιέχονται σε τροφικά υπολείμματα. Προϊόν της μεταβολίσης των πρωτεϊνών αυτών είναι το αμμωνιακό άζωτο (Botheju et al., 2010). Γενικότερα, το αμμωνιακό άζωτο που βρίσκεται σε οργανική μορφή, κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, υδρολύεται σε αμμωνία (Botheju et al., 2010; Zanetti et al., 2010; Frison et al., 2013). Έτσι ύστερα από αναερόβια χώνευση, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου εκτινάσσεται κατακόρυφα φτάνοντας τα 1500 – 4000 mg L⁻¹ (Botheju et al., 2010), ενώ στο ρεύμα των στραγγιδίων που προκύπτει, η συγκέντρωση κυμαίνεται στα 500 – 1500 mg L⁻¹ (Gustavsson 2010). Εκτός από υψηλή συγκέντρωση σε αμμωνιακό άζωτο τα στραγγίδια αυτά περιέχουν αρκετά σημαντικές συγκεντρώσεις φωσφόρου και χαμηλή αναλογία βιοδιασπάσιμου άνθρακα προς ολικό κατά Kjeldahl άζωτο (BOD/TKN). Ενώ η συγκέντρωση σε οργανικό φορτίο (Chemical Oxygen Demand, COD) είναι σχετικά υψηλή, εντούτοις λιγότερο από το 25% είναι βιοδιασπάσιμο (Frison et al., 2013). Σύμφωνα με τον Gustavsson (2010), η αναλογία COD προς το άζωτο στα στραγγίδια αυτά είναι μικρότερη της μονάδας (COD/N < 1).

Είναι λοιπόν εμφανές ότι η συγκεκριμένη γραμμή στραγγιδίων χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ρυπογόνων ουσιών και η διαχείρισή της αποτελούσε πάντα βασική πηγή προβληματισμού για τους σχεδιαστές και μηχανικούς των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Η αρχική προσέγγιση για αρκετά χρόνια, ήταν η επανακυκλοφορία της γραμμής αυτής στραγγιδίων στην εγκατάσταση. Ωστόσο, όπως αναφέρει ο Gustavsson (2010) και οι Fux et al. (2006), παρά το γεγονός ότι τα στραγγίδια που προέρχονται από αναερόβια χώνευση συνιστούν μόλις το 1% περίπου του συνολικού όγκου υγρών αποβλήτων σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, συνεισφέρουν κατά 15 – 20 % στη αρχική συνολική φόρτιση αζώτου.

Ακόμα, σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, εκτός από τη σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης αζώτου, η επανακυκλοφορία των στραγγιδίων αυτών στη δεξαμενή βιολογικής επεξεργασίας, καθιστά πιθανή την εμφάνιση λειτουργικών προβλημάτων και τη μείωση της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων.

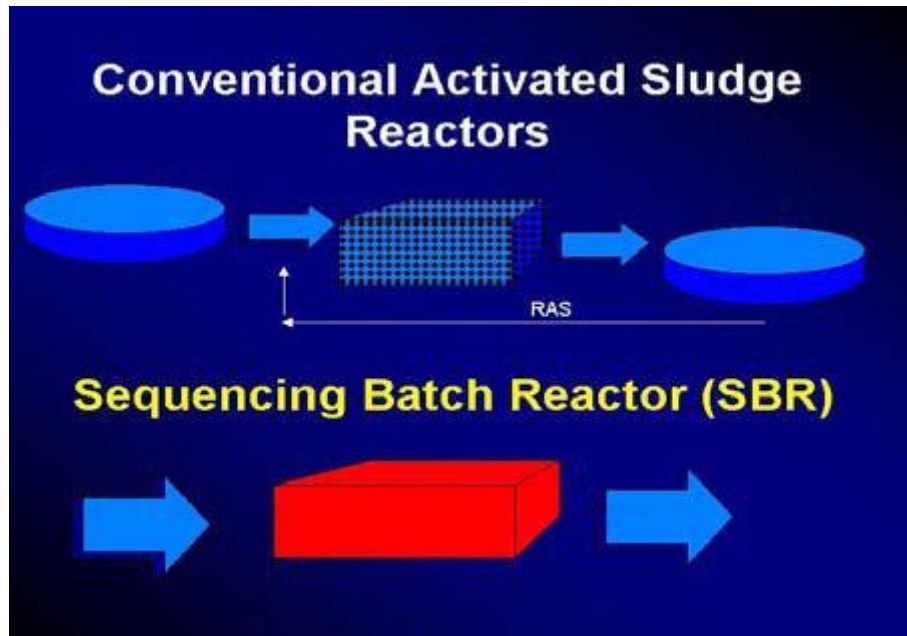
Ως εκ τούτου, η επεξεργασία των στραγγιδίων από αναερόβια χώνευση πριν την επανακυκλοφορία τους στην εγκατάσταση, αποτελεί τη σύγχρονη προσέγγιση των ερευνητών, οι οποίοι εξετάζουν συνεχώς νέες μεθόδους και τεχνολογίες για την επιστημονικά επαρκή και οικονομικά συμφέρουσα απορρύπανσή τους. Η ξεχωριστή τους επεξεργασία μπορεί να μειώσει σημαντικά τη συνολική συγκέντρωση αζώτου σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, με όλα τα οφέλη που αυτό συνεπάγεται (Wett and Alex, 2003; Van Kempen et al., 2001), ενώ οι Zanetti et al. (2012) και Frison et al. (2013), την εκτιμούν ως την ενδεδειγμένη λύση.

2.5 Συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων έργων ιλύος

2.5.1 Αντιδραστήρες εναλλασσόμενων φάσεων (Sequential Batch Reactors, SBR)

Οι αντιδραστήρες SBR, βρίσκουν σήμερα εκτενή εφαρμογή σε πολλές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, αλλά αποτελούν τεχνολογία με φιλοσοφία γνωστή ήδη από τη δεκαετία του 1920 (New England Interstate Water Pollution Control Commission, 2005). Είναι και αυτοί, μια εφαρμογή συστήματος ενεργού ιλύος και ικανοί για την επεξεργασία τόσο αστικών όσο και βιομηχανικών αποβλήτων.

Ένα σύστημα αντιδραστήρα SBR, διαφέρει σημαντικά από τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος. Η σπουδαιότερη διαφορά θα μπορούσαμε να πούμε ότι εκπορεύεται από τις ίδιες τις αρχές λειτουργίας του συστήματος SBR. Τα συμβατικά συστήματα βασίζονται σε μια χωρική προσέγγιση (space oriented) επεξεργασίας, με συνεχή ροή (continuous flow). Αντίθετα ένας αντιδραστήρας SBR αποτελεί μια χρονική προσέγγιση (time oriented) επεξεργασίας, αφού οι φάσεις λειτουργίας διαδέχονται η μια την άλλη χρονικά στον ίδιο αντιδραστήρα. (S. Vigneswaran et al., University of Technology Sydney, Australia).



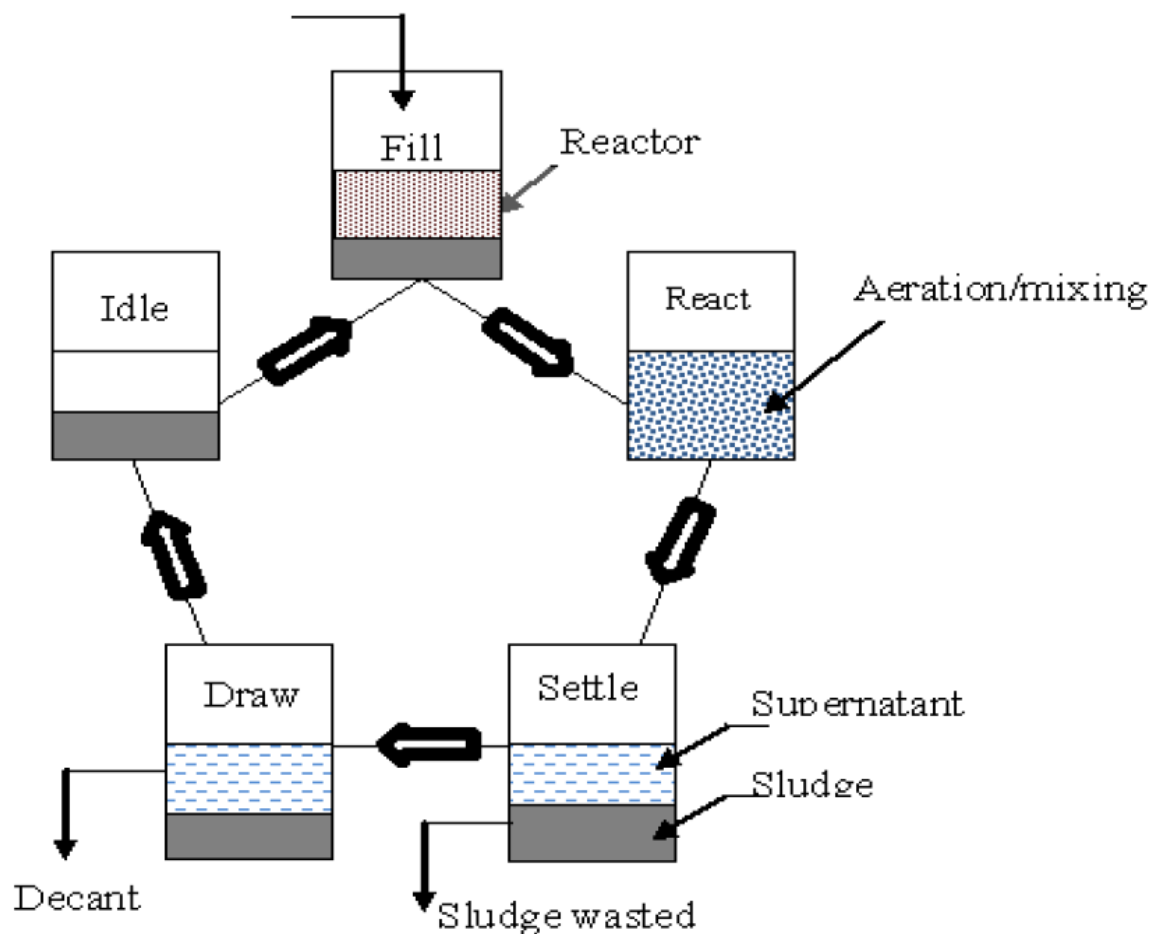
Σχήμα 2.9: Συμβατικά συστήματα και συστήματα SBR (International Water Association, IWA publishing).

Η επεξεργασία σε συστήματα SBR γίνεται όλο και πιο διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια χάριν της προσαρμοστικότητάς τους σε διάφορες παροχές επεξεργασίας και της ευελιξίας τους στον έλεγχο της διαχείρισης. Επίσης, είναι δυνητικά οικονομικότερα στην κατασκευή και συντήρηση. Πιο συγκεκριμένα, κάποια από τα πλεονεκτήματα που παρέχει ένα σύστημα αντιδραστήρα SBR σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα είναι (New England Interstate Water Pollution Control Commission, 2005):

- Η εξοικονόμηση χώρου, σε εγκαταστάσεις όπου είναι απαραίτητο για σχεδιαστικούς λόγους, αφού λόγω της χρονικής προσέγγισης στην επεξεργασία, χρησιμοποιούνται λιγότερες δεξαμενές.
- Πιο εύκολη κατασκευή, αφού απαιτούνται λιγότερα έργα αγωγών (Aziz et al., 2013).
- Παλαιότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας μπορούν να αντικατασταθούν από συστήματα SBR αφού οι δεξαμενές ήδη υπάρχουν.

- Το θεσμικό και νομικό πλαίσιο για τη διάθεση στραγγιδίων, γίνεται συνεχώς αυστηρότερο, οπότε τα συστήματα SBR παρέχουν επαρκείς προδιαγραφές σε χαμηλότερο κόστος.

Η λειτουργία ενός συστήματος SBR περιλαμβάνει πέντε φάσεις οι οποίες διαδέχονται χρονικά η μια την άλλη, τη φάση πλήρωσης, τη φάση αντίδρασης, τη φάση καθίζησης, τη φάση άντλησης του επεξεργασμένου ύδατος και τη φάση ηρεμίας. Οι φάσεις αυτές φαίνονται συνοπτικά στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 2.10: Κύκλοι λειτουργίας SBR (Qarani Aziz et al., 2013).

Πιο αναλυτικά, τα στάδια αυτά λειτουργίας, όπως τα περιγράφουν οι Mohini Singh και R. K. Srivastava (2010), περιλαμβάνουν τα εξής:

1. Πλήρωση (Fill):

Κατά το στάδιο πλήρωσης, τα ως προς επεξεργασία λύματα προστίθενται στη βιομάζα της δεξαμενής που έχει παραμείνει από τον προηγούμενο κύκλο. Η πλήρωση μπορεί να γίνεται με αερισμό ή χωρίς, αναλόγως με τα χαρακτηριστικά των λυμάτων και τη διαδικασία που επιλέγεται να εφαρμοστεί. Συνήθως το στάδιο αυτό καλύπτει περίπου χρονικά το 25% του συνολικού κύκλου

2. Αντίδραση (Reaction)

Κατά την αντίδραση, έχουμε έναρξη αερισμού και μίξης ενώ παύει η εισροή λυμάτων στη δεξαμενή. Στην ουσία στο στάδιο αυτό γίνεται η βασική επεξεργασία του λύματος. Ο αερισμός ελέγχεται και δεν είναι απαραίτητη η παρουσία του σε όλη τη διάρκεια αυτού του σταδίου, αναλόγως με τις διεργασίες που επιθυμούμε να επιτελεστούν. Το στάδιο αυτό καταλαμβάνει συνολικά περίπου το 50% του χρόνου του κύκλου.

3. Καθίζηση (Settle)

Κατά το στάδιο της καθίζησης επιτελείται ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό και επεξεργασμένο μέρος των λυμάτων. Στη φάση αυτή έχουμε ηρεμία, χωρίς κάποια εισροή ή εκροή. Οι συνθήκες καθίζησης που επιτυγχάνονται στον αντιδραστήρα SBR είναι πολύ καλύτερες από τις αντίστοιχες σε συμβατικά συστήματα επεξεργασίας. Ο χρόνος που απαιτείται για την καθίζηση είναι περίπου 0,5 με 1,5 ώρα.

4. Άντληση (Decant)

Στην άντληση, έχουμε την αφαίρεση του υπερκείμενου, επεξεργασμένου πλέον ύδατος. Η διαδικασία της άντλησης πρέπει να σχεδιάζεται και να εφαρμόζεται με τρόπο ώστε να αποφεύγεται επαναιώρηση ιλύος και γενικά η αφαίρεση μαζί με το υπερκείμενο, αιωρούμενων στερεών. Επίσης στη φάση αυτή αφαιρείται από το

σύστημα η πλεονάζουσα ιλύς. Συνήθως η διάρκεια της άντλησης απασχολεί από το 5% έως το 30% του κύκλου με τα 45 λεπτά να είναι μια τυπική διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

5. Φάση ηρεμίας (Idle time)

Το στάδιο αυτό καλύπτει χρονικά το κενό από την άντληση μέχρι την επόμενη πλήρωση. Συνήθως είναι απαραίτητο όταν έχουμε παράλληλη λειτουργία πολλαπλών αντιδραστήρων SBR. Κατά τη φάση αυτή επίσης, είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί η αφαίρεση της πλεονάζουσας ιλύος, αντί για τη φάση της άντλησης.

Μερικά μειονεκτήματα που ίσως παρουσιάζουν συστήματα SBR σε σχέση με συμβατικά συστήματα επεξεργασίας, σύμφωνα με τους Aziz et al. (2013) είναι:

- Απαιτούν πιο επιτηδευμένο σχεδιασμό σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα, ιδιαιτέρως σε μεγάλες εγκαταστάσεις για τον συγχρονισμό και έλεγχο των μονάδων.
- Απαιτούν υψηλότερο επίπεδο συντήρησης, και πιο επιτηδευμένα συστήματα αυτόματου ελέγχου και διαχείρισης (π.χ. αυτόματους διακόπτες, βαλβίδες κ.τ.λ.).
- Υπάρχει ο κίνδυνος, αναλόγως με τη διάταξη, σε κάποια συστήματα SBR, αφαίρεσης μέρους της ιλύος με τη μορφή αιωρήματος στη φάση της άντλησης.
- Είναι πιθανή η απαίτηση έργων εξισορρόπησης της ροής (equalization) μετά τον SBR, για τη διασφάλιση της συνέχειάς της με σταθερό ρυθμό.
- Είναι πιθανή η απαίτηση μέτρων ελέγχου για τη διόγκωση της βιομάζας (Bulking), που μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες (π.χ. παροχή τροφοδοσίας, ύπαρξη νηματοειδών μικροοργανισμών κ.α) και να δημιουργήσει επιπλοκές στην καθίζηση.

Οι αντιδραστήρες SBR είναι ικανοί για την επεξεργασία πολλών ειδών αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια, μελετάται εκτενώς η χρήση τους για την επεξεργασία στραγγιδίων έργων υλός, όπως αυτά που προκύπτουν από την αναερόβια χώνευση και αφυδάτωση. Τα οικονομικά οφέλη της επεξεργασίας με αντιδραστήρες εναλλασσόμενων φάσεων διαλείποντος έργου, αγγίζουν το 25% σε κόστος αερισμού και μπορεί να φτάσουν το 60% σε συνολικό κόστος λειτουργίας σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα ενεργού υλός (Mohini Singh and R. K. Srivastava, 2010). Αυτό, σε συνδυασμό με τα οφέλη της βιολογικής διεργασίας της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης, φαίνεται να αποτελεί αρμονικό συνδυασμό για την επεξεργασία τέτοιων στραγγιδίων (Fux et al., 2006). Πολλοί ερευνητές έχουν δοκιμάσει την εφαρμογή της μεθόδου και έχουν εξετάσει τις παραμέτρους που την επηρεάζουν σε συστήματα αντιδραστήρων SBR (Fatone et al., 2011; Guo et al., 2010; Mace et al., 2006; Sun et al., 2015; Fux et al., 2003; Gu et al., 2012; Sun et al., 2014; Ganigue et al., 2007; Vadivelu et al., 2006).

Ειδικότερα, οι Mace et al. (2006) εξέτασαν τη βελτιστοποίηση ενός συστήματος SBR για την επεξεργασία στραγγιδίων από αναερόβια χώνευση με τη μέθοδο της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης. Κατάφεραν σε στραγγίδια με συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 1120 mg L^{-1} , υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 3 μέρες και με χρόνο κύκλου SBR 8 ώρες, την πλήρη απομάκρυνση του αζώτου και του βιοδιασπάσιμου COD.

Οι Gu et al. (2012), χρησιμοποιώντας σύστημα SBR, προσπάθησαν την επίτευξη μερικής νιτροποίησης σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάνοντας διαχείριση σε πραγματικό χρόνο των παραμέτρων του αερισμού και του pH. Συμπέραναν ότι η μερική νιτροποίηση μπορεί να επιτευχθεί ταχύτατα, μέσα σε 40 μέρες, σε θερμοκρασίες $11-16^\circ \text{C}$ και να διατηρηθεί σταθερά για 140 μέρες με τον συνεχή έλεγχο των παραπάνω παραμέτρων. Ο ρυθμός συσσώρευσης νιτροδών αυξήθηκε από 19,8% σε 90%.

Οι Ganigue et al. (2007) επιχείρησαν τη διεξαγωγή μερικής νιτροποίησης σε αντιδραστήρα SBR, ως προετοιμασία για την επεξεργασία σε αντιδραστήρα αναπνοή. Πέτυχαν επεξεργασία φόρτισης αζώτου ίση με $1.5 \text{ kg N m}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Η μετατροπή του αμμωνίου σε νιτρώδη κυμαινόταν από 40% έως 60% χρησιμοποιώντας για τη σταθεροποίηση της διαδικασίας την διαθέσιμη αλκαλικότητα. Παρά το μεγάλο χρόνο παραμονής της βιομάζας ($\text{SRT} = 3-7 \text{ days}$), την υψηλή

θερμοκρασία (36 °C) και την υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη συσσώρευση νιτρικών (πάντα κάτω από 5%). Επίσης, παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση ελεύθερης αμμωνίας και ελεύθερου νιτρώδους οξέως στην αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών.

Είναι εμφανές λοιπόν ότι η τεχνολογία των αντιδραστήρων SBR εξετάζεται και εφαρμόζεται συνεχώς από ερευνητές για την επεξεργασία στραγγιδίων με υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων, όπως αυτά που προκύπτουν από την αναερόβια χώνευση της ιλύος. Μάλιστα, επειδή τα τελευταία χρόνια το θεσμικό πλαίσιο και οι κανονισμοί γίνονται αυστηρότερα για τη διάθεση τέτοιων αποβλήτων και την έκλυση ρύπων κατά την επεξεργασία, εξετάζονται και εφαρμόζονται κάποιες αναβαθμίσεις και τροποποιήσεις των συμβατικών αντιδραστήρων SBR.

Κάποιες από αυτές, είναι η ιδέα του υβριδικού συστήματος SBR το οποίο εξασφαλίζει για παράδειγμα, σε ένα μόνο αντιδραστήρα, οξείδωση άνθρακα και νιτρωδοποίηση, μαζί με επεξεργασία αργά βιοδιασπάσιμων ουσιών, (Mohini Singh and R. K. Srivastava, 2010). Τέτοια υβριδικά συστήματα είναι συστήματα SBR που φέρουν πορώδη βιομάζα (Porous Biomass Carrier Sequencing Batch Reactor, PBCSBR) ή άλλα που φέρουν πλαστικό μέσο στον πάτο του αντιδραστήρα (Mohini Singh and R. K. Srivastava, 2010). Τέλος, κάποιες από τις πιο συνηθισμένες τροποποιήσεις σε συστήματα SBR είναι συστήματα με βιοφίλμ (Sequencing Batch Biofilm Reactor, SBFR) όπως χρησιμοποίησαν σε συστήματά τους οι Tang C.-C. et al. (2018) και Kłodowska, I. et al. (2018), συστήματα με αναερόβιες φάσεις (Anaerobic Sequencing Batch Reactor, ASBR) όπως χρησιμοποίησαν οι Duan, Y. et al. (2017) και συστήματα με κοκκώδη ενεργό άνθρακα (Granular Activated Carbon Sequencing Batch Reactor, GAC-SBR, Mohini Singh and R. K. Srivastava, 2010).

2.5.2 Άλλα συστήματα επεξεργασίας στραγγιδίων έργων ιλύος

Για την επεξεργασία των στραγγιδίων έργων ιλύος, εκτός από συστήματα αντιδραστήρων SBR χρησιμοποιούνται και άλλα συστήματα, με διαφορετική τεχνολογία και με εφαρμογή διαφορετικών βιολογικών διεργασιών. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά μερικά από αυτά:

- **Αντιδραστήρας SHARON**

Οι αντιδραστήρες SHARON (Single reactor system for High Activity Ammonium Removal Over Nitrite), αποτελούν και αυτοί συστήματα στα οποία εφαρμόζεται η βιολογική διεργασία της μερικής νιτροποίησης. Βασική ιδέα στα συστήματα αυτά είναι ο μικρός χρόνος παραμονής της βιομάζας (Pollice et al., 2002). Σύμφωνα με τους Schmidt et al. (2003) σε υψηλές θερμοκρασίες και με χρόνους παραμονής της ιλύος ίσους με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής των λυμάτων, τα NOB βακτήρια αδυνατούν να παραμείνουν στο σύστημα. Έτσι επιτυγχάνεται η διαδικασία της μερικής νιτροποίησης.

- **Συστήματα SHARON/Anammox**

Τα συστήματα αυτά αποτελούν εφαρμογή αυτοτροφικής μεθόδου για την επεξεργασία των υψηλών συγκεντρώσεων αζώτου στα στραγγίδια. Σε ένα σύστημα SHARON/Anammox ο αντιδραστήρας SHARON αναλαμβάνει τη μετατροπή του μισού περίπου αμμωνιακού φορτίου των λυμάτων σε νιτρώδη χωρίς την πραγματοποίηση απονιτρωδοποίησης (Ahn, 2006). Μετά την νιτρωδοποίηση το ρεύμα στραγγιδίων οδηγείται σε αντιδραστήρα Anammox, για την αυτοτροφική απομάκρυνση του αζώτου με τη βοήθεια των νιτρωδών. Η τεχνολογία SHARON/Anammox έχει εφαρμοστεί σε πραγματική κλίμακα στο Ρότερνταμ της Ολλανδίας, όπου επιτυγχάνεται επεξεργασία φόρτισης αζώτου $>10 \text{ Kg/ m}^3 \cdot \text{d}$ (Lackner et al., 2014).

- **Συστήματα DeAmmon**

Η τεχνολογία DeAmmon (Deammonification), αποτελεί ένα μονοβάθμιο σύστημα αντιδραστήρων MBBR (moving bed biofilm reactor) μέσα στους οποίους τοποθετούνται βιοφορείς με σκοπό την ανάπτυξη της βιομάζας ως βιοφίλμ. Αποτελεί και αυτό ένα σύστημα αυτοτροφικής απομάκρυνσης αζώτου. Η ανάπτυξη του βιοφίλμ στοχεύει στην ταυτόχρονη ανάπτυξη νιτρωδοποιητών και anammox βακτηρίων. Στις εξωτερικές επιφάνειες της βιομάζας αναπτύσσονται AOB βακτήρια, καθώς έρχονται σε

επαφή με διαλυμένο οξυγόνο, ενώ στα εσωτερικά στρώματα του βιοφίλμ λόγω απουσίας οξυγόνου αναπτύσσονται τα αναπνοο βακτήρια (Lackner et al., 2014).

- **Συστήματα DEMON**

Η τεχνολογία DEMON αποτελεί μονοβάθμιο σύστημα SBR και μοιάζει με τη τεχνολογία DeAmmon στο ότι προσπαθεί και αυτή να επιτύχει ταυτόχρονη νιτρωδοποίηση και αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου, χρησιμοποιώντας ωστόσο μικρές συγκεντρώσεις οξυγόνου και κατάλληλη ρύθμιση του pH. Βασίζεται στη συγκρότηση της βιομάζας σε κροκίδες (Lackner et al., 2014).

- **Συστήματα CANON**

Η τεχνολογία CANON (Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite) επιτυγχάνει την αυτοτροφική απομάκρυνση αμμωνίας σε έναν αντιδραστήρα, όπου λόγω χαμηλών συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου παρατηρείται συνδυασμός μερικής νιτροποίησης και δράσης των αναπνοο βακτηρίων. Η τεχνολογία CANON απαιτεί λεπτομερή έλεγχο σε παραμέτρους όπως το παρεχόμενο οξυγόνο, τη θερμοκρασία, το πάχος του βιοφίλμ κ.α. (Ahn, 2006).

3. Πειραματικό Πρωτόκολλο.

3.1. Εισαγωγή

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA), όπως παρουσιάστηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των AOB και των NOB βακτηρίων. Οι βιολογικές διεργασίες της νιτρωδοποίησης και της νιτροποίησης, αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων, με σκοπό την απομάκρυνση του περιεχόμενου φορτίου αζώτου, πριν τη διάθεση στον εκάστοτε αποδέκτη.

Όσον αφορά την επεξεργασία της παραγόμενης ιλύος, στις περισσότερες σύγχρονες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, λαμβάνουν χώρα διεργασίες όπως αυτές της αναερόβιας ή της αερόβιας χώνευσης. Κατά τις διεργασίες αυτές, μεγάλο μέρος του περιεχόμενου οργανικού αζώτου διαλυτοποιείται με αποτέλεσμα να μεταβιβάζεται στα παραγόμενα στραγγίδια ως αμμωνιακό άζωτο.

Επομένως, τα στραγγίδια που προκύπτουν από τα έργα ιλύος μιας ΕΕΛ, περιέχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, και εν δυνάμει ελεύθερης αμμωνίας (FA),.

Τα τελευταία χρόνια η λογική στη σχεδίαση της επεξεργασίας λυμάτων, τείνει στην ξεχωριστή επεξεργασία αυτού του τύπου στραγγιδίων και μάλιστα μέσω βιολογικών διεργασιών, αποσκοπώντας σε σημαντικά ενεργειακά και οικονομικά οφέλη και στην πιο αποδοτική λειτουργία της κύριας βιολογικής μονάδας επεξεργασίας.

Η επεξεργασία των στραγγιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολλά διαφορετικά συστήματα, που καθιστούν δυνατή τη μείωση του αζώτου με βιολογικές διεργασίες. Ένα από τα βασικότερα και πιο διαδεδομένα τέτοια συστήματα είναι οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (SBR), στους οποίους δύναται να εφαρμοστεί η βιολογική απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτρωδών (νιτρωδοποίηση – απονιτρωδοποίηση).

Γίνεται εμφανές λοιπόν ότι σε ένα τέτοιο σύστημα, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου (και επομένως της ελεύθερης αμμωνίας (FA)), διαδραματίζει σημαντικό ρόλο αφενός διότι αποτελεί τη βασική ουσία που πρέπει να απομακρυνθεί και αφετέρου διότι επηρεάζει σημαντικά τις βιολογικές διεργασίες των AOB και NOB βακτηρίων δρώντας αναχαιτιστικά.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, εξετάστηκε η λειτουργία ενός πιλοτικού συστήματος τύπου SBR το οποίο επεξεργάζεται στραγγίδια από την αφυδάτωση της ιλύος στην ΕΕΛ Ψυττάλειας μέσω της διεργασίας της νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης. Η εργασία επικεντρώθηκε στην πειραματική διερεύνηση της επίδρασης της ελεύθερης αμμωνίας (FA) στη διεργασία της νιτροδοποίησης και της νιτροποίησης. Για τη μελέτη αυτού του φαινομένου, πραγματοποιήθηκε ένας σημαντικός αριθμός batch πειραμάτων, τόσο σε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR η οποία είναι εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις FA, όσο και σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα από τη βιολογική μονάδα επεξεργασίας της ΕΕΛ Ψυττάλειας.

Στο παρόν κεφάλαιο, πραγματοποιείται μια λεπτομερής περιγραφή των συστημάτων και των χαρακτηριστικών τους, από τα οποία προήλθε η εξεταζόμενη βιομάζα, των πειραμάτων που διεξήχθησαν για τη διερεύνηση της αναχαίτισης της ελεύθερης αμμωνίας, καθώς και του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε. Τέλος παρουσιάζονται όλα τα επιμέρους υλικά και οι διαδικασίες των αναλύσεων που εφαρμόστηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων από τα πειράματα batch.

3.2 Εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα

3.2.1 Εγκλιματισμένη βιομάζα

Για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR (από συγκεκριμένη λειτουργική περίοδο), για την εξέταση της επίδρασης της ελεύθερης αμμωνίας σε μια εγκλιματισμένη βιομάζα.

Το πιλοτικό σύστημα από το οποίο προήλθε η εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις FA βιομάζα, λειτουργεί στην ΕΕΛ Ψυττάλειας και έχει ως στόχο την απομάκρυνση αζώτου από τα στραγγίδια αφυδάτωσης, μέσω των διεργασιών της νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης. Ο αντιδραστήρας SBR επεξεργάζεται τα στραγγίδια που προέρχονται από την αφυδάτωση της ιλύος για να απομακρύνει βιολογικά το άζωτο και στη συνέχεια να επανακυκλοφορήσει την παροχή που δέχεται στην είσοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας της Ψυττάλειας. Κατά την απονιτροδοποίηση, απαιτείται η παρουσία οργανικού άνθρακα. Τα στραγγίδια αφυδάτωσης δεν περιέχουν επαρκή οργανικό άνθρακα για την απονιτροδοποίηση. Επομένως απαιτείται η προσθήκη εξωτερικής πηγής οργανικού άνθρακα η οποία δίνεται από την προσθήκη οξικού

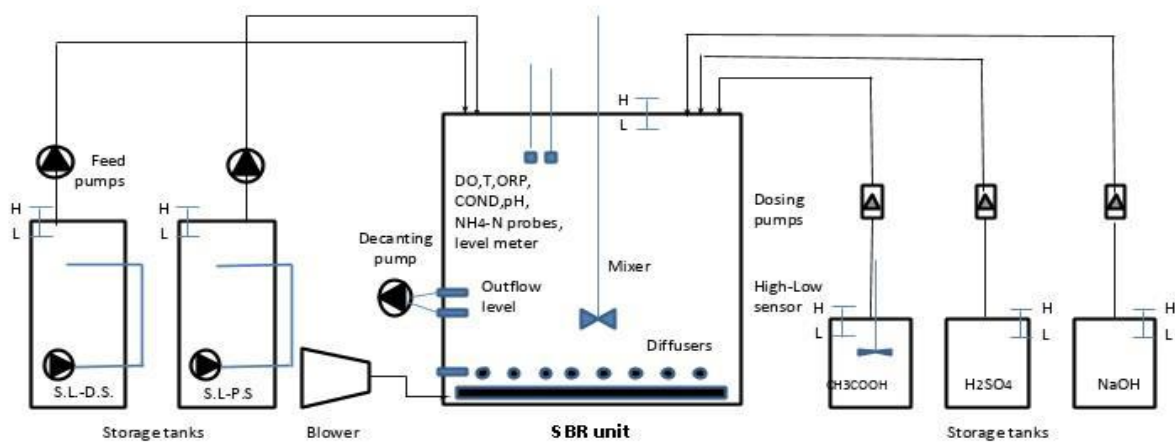
οξέος καθώς και από την προσθήκη εύκολα βιοδιασπώμενο COD το οποίο περιέχεται στα στραγγίδια πάχυνσης που προέρχονται από το στάδιο προεπεξεργασίας της ΕΕΛ της Ψυττάλειας. Τα στραγγίδια αυτά συμβάλουν με το να παρέχουν εύκολα βιοδιασπώμενη πηγή άνθρακα και να μην χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες οξικού οξέος για να απομακρυνθούν τα θρεπτικά συστατικά από τα στραγγίδια αφυδάτωσης κατά το στάδιο της απονιτροδοποίησης.

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

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



Εικόνα 1: Εγκατάσταση αντιδραστήρα SBR πιλοτικού προγράμματος στην Ψυττάλεια.



Εικόνα 2: Βασικά μέρη πιλοτικού συστήματος SBR για την επεξεργασία των στραγγιδίων αφυδάτωσης.

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

3.2.2 Μη εγκλιματισμένη βιομάζα

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

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

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

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε και βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας. Η βιομάζα αυτή, ήταν απαραίτητη για τη διεξαγωγή συγκρίσεων και συμπερασμάτων αφού δεν ήταν εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας και ελεύθερης αμμωνίας όπως η αντίστοιχη του SBR, όπως θα εξηγηθεί παρακάτω.

3.3 Χαρακτηριστικά εξοπλισμού πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch)

Τα πειράματα batch για την παρακολούθηση της επίδρασης της ελεύθερης αμμωνίας στη διεργασία της νιτροποίησης και νιτρωδοποίησης, έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ και διήρκησαν από τις 3/11/2017 έως τις 27/3/2018. Για την καλύτερη ανάλυση και εξαγωγή συμπερασμάτων στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικές βιομάζες, μία συμβατική νιτροποιητική βιομάζα από τους βιοαντιδρατήρες της ΕΕΛ Ψυττάλεια και μια από τον πιλοτικό αντιδραστήρα SBR στον οποίο λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες της νιτρωδοποίησης – απονιτρωδοποίησης. Το πιλοτικό σύστημα που περιλαμβάνει τον αντιδραστήρα SBR αποτελεί μέρος του ερευνητικού προγράμματος H2020 SMART-PLANT που διεξάγεται στη Ψυττάλεια και αποσκοπεί στη διαχείριση της γραμμής στραγγιδίων που προέρχεται από αναερόβια χώνευση και αφυδάτωση και χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου (>1 gN/L).

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων batch, ήταν απαραίτητος ειδικός εργαστηριακός εξοπλισμός. Η βιομάζα τοποθετούνταν σε γυάλινους αντιδραστήρες όγκου 1L. Η παροχή οξυγόνου πραγματοποιούνταν με τη χρήση αεραντιλιών, ενώ για τη διάχυση του μέσα στο ανάμεικτο υγρό, χρησιμοποιούνταν πέτρες ενυδρείου. Για την εξασφάλιση συνθηκών συνεχούς ανάδευσης, τοποθετούνταν μαγνήτες μέσα στο ανάμεικτο υγρό και οι γυάλινοι περιέκτες τοποθετούνταν πάνω σε μαγνητική βάση ώστε να βρίσκονται οι μαγνήτες σε συνεχή περιστροφή, όπως φαίνεται ενδεικτικά στην εικόνα 3:



Εικόνα 3: Διεξαγωγή πειράματος batch.

Για τον έλεγχο του pH και τη συντήρησή του σε σταθερές τιμές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, χρησιμοποιούνταν διαλύματα βάσεων και οξέων που φυλάσσονταν και αυτά σε μικρότερους γυάλινους περιέκτες χωρητικότητας περίπου 0,1L. Επίσης σε γυάλινους περιέκτες 1L διατηρούνταν διαλύματα αμμωνιακού αζώτου και οξικού οξέως (πηγή COD) που χρησιμοποιούνταν για τροφοδοσία αναλόγως με τη χρονική φάση των πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένες πληροφορίες για τα υπόλοιπα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και για τον εξοπλισμό και τις αναλύσεις, θα παρατεθούν στη συνέχεια.

3.4 Περιγραφή διεξαγωγής πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch)

3.4.1. Πειράματα batch για τη διερεύνηση της αναχαίτισης λόγω FA

Τα πειράματα συνεχούς τροφοδοσίας (batch) της περιόδου από 13/2/18 έως 27/3/18 αποτελούν τα βασικά πειράματα της παρούσας εργασίας. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η παρατήρηση και ο προσδιορισμός της αναχαίτισης που επιφέρει η ελεύθερη αμμωνία (FA) στις βιολογικές διεργασίες των AOB και NOB βακτηρίων και οι διαφορές που παρουσιάζει η

αναχαίτιση αυτή στις βιομάζες της εγκατάστασης της Ψυττάλειας και του συστήματος SBR. Η σύγκριση της αναχαίτισης στις δύο αυτές βιομάζες κρίθηκε σκόπιμη λόγω των βασικών διαφορών που παρουσιάζουν. Βασικότερη και πιο ενδιαφέρουσα για το συγκεκριμένο θέμα διαφορά είναι το γεγονός ότι η βιομάζα του συστήματος SBR λειτουργεί υπό πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, επομένως και ελεύθερης αμμωνίας, αφού το σύστημα του αντιδραστήρα SBR επεξεργάζεται στραγγίδια αναερόβιας χώνευσης και αφυδάτωσης. Τα συμπεράσματα των αναλύσεων και των συγκρίσεων αφορούν αντικείμενο επόμενου κεφαλαίου. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται μόνο αναλυτικά οι διαδικασίες των πειραμάτων batch, τα βήματα δηλαδή που διενεργήθηκαν για να έρθουν εις πέρας, καθώς και τα υλικά και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν.

Αρχικά το ανάμεικτο υγρό τοποθετούνταν σε γυάλινους αντιδραστήρες συνολικού 1L. Ο συνολικός όγκος όμως που καταλάμβανε το ανάμεικτο υγρό ήταν πάντα 0,75L. Για τις ανάγκες αερισμού χρησιμοποιούνταν αεραντλίες ενώ για την ομαλή διάχυση του οξυγόνου μέσα στο ανάμεικτο υγρό χρησιμοποιούνταν πέτρες ενυδρείου. Η ανάδευση του μείγματος εξασφαλιζόταν με μαγνήτες και μαγνητική βάση.

Για τη διατήρηση του pH και τη τροφοδοσία των batch, υπήρχαν αντιστοίχως γυάλινοι περιέκτες ανάλογου όγκου με τα απαιτούμενα διαλύματα. Το pH ρυθμιζόταν με θειικό οξύ (H_2SO_4), αν απαιτούνταν μείωση και καυστικό νάτριο ($NaOH$), όταν απαιτούνταν αύξηση. Για την τροφοδοσία των batch αντιδραστήρων χρησιμοποιούνταν οξικό οξύ και διάλυμα αμμωνιακού αζώτου καθώς επίσης και διάλυμα φωσφόρου.

Για τους σκοπούς της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων, όπως αυτοί αναφέρθηκαν προηγουμένως, χρειάστηκε να τηρηθούν συγκεκριμένες προδιαγραφές, οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια:

- **pH:** Το pH είναι από τις βασικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν τις διεργασίες των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για τη νιτροδοποίηση και τη νιτροποίηση. Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, τα batch διεξήχθησαν σε τρεις διαφορετικές τιμές pH: 7,5, 8,0 και 8,5. Αυτές οι τιμές επιλέχθηκαν με βάση

προηγούμενη εμπειρία της ερευνητικής ομάδας, σχετικά με το παρατηρούμενο pH. Οι τιμές αυτές του pH, διατηρούνταν σταθερές σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

- **Βιομάζα:** Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε βιομάζα από τους βιοαντιδραστήρες της ΕΕΛ Ψυττάλειας και από το πιλοτικό σύστημα SBR. Η τελική σύγκριση της συμπεριφοράς αυτών των δύο διαφορετικών τύπων βιομάζας ήταν από τα βασικότερα ζητούμενα αυτού του πειράματος. Επομένως, η προμήθεια και διεξαγωγή πειραμάτων και μετρήσεων και στους δύο αυτούς τύπους βιομάζας πραγματοποιούνταν την ίδια ημέρα ώστε να μην υπάρχει οποιαδήποτε αλλοίωση.
- **Αρχική Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου:** Τα πειράματα, διεξήχθησαν και στα δύο είδη βιομάζας, σε 4 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου. Οι αρχικές αυτές συγκεντρώσεις ήταν 100, 200, 350 και 500 mg L⁻¹. Αυτές οι συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου επιλέχθηκαν, ομοίως με το pH, χάριν των σκοπών αυτής της εργασίας, για τη καλύτερη απεικόνιση της συμπεριφοράς των μικροοργανισμών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας. Τα πειράματα batch σε συγκέντρωση 100 mg L⁻¹ λειτούργησαν και ως πείραμα αναφοράς (control).
- **Είδος διεργασίας:** Εξετάστηκε η διεργασία της νιτροδοποίησης και νιτροποίησης στους 2 τύπους βιομάζας αντίστοιχα υπο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και FA. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν πάντα 3 ώρες (3h).
- **Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία στην οποία έλαβαν χώρα τα πειράματα, ήταν ένας παράγοντας μη ελεγχόμενος στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Ωστόσο για την ακριβέστερη σύγκριση και εξαγωγή συμπερασμάτων όλα τα δεδομένα και οι υπολογισμοί των ρυθμών νιτροποίησης και νιτροδοποίησης που προκύπτουν από τα πειράματα, ανάγονται στη θερμοκρασία των 20 °C. Αυτό δεν αφορά στην καθεαυτή πειραματική διαδικασία, αφορά περισσότερο στη διαχείριση των δεδομένων που προκύπτουν από αυτή.
- **Επαλήθευση πειραμάτων:** Τέλος, όλα τα batch πειράματα, για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνίας και τις διαφορετικές τιμές του pH που τα χαρακτήριζε, διεξήχθησαν από δύο τουλάχιστον φορές. Αυτό, για την δημιουργία πληρέστερης

εικόνας δεδομένων και κυρίως για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων και την μείωση πιθανότητας λαθών.

Επί της πειραματικής διαδικασίας, το πιο σημαντικό που μπορούμε να αναφέρουμε είναι ότι σε κάθε πειραματική συνεδρία διεξαγόταν ταυτόχρονα τέσσερα πειράματα σε batch αντιδραστήρες, με συγκεκριμένη τιμή pH και συγκεκριμένη βιομάζα. Οι τέσσερις αντιδραστήρες χρησιμοποιούνταν για τις τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνίας. Για παράδειγμα, για ένα πείραμα με τη βιομάζα της ΕΕΛ της Ψυττάλειας είχαμε τέσσερις διαφορετικούς γυάλινους περιέκτες – αντιδραστήρες, τους Α, Β, Γ, και Δ με συγκεντρώσεις αμμωνίας 100, 200, 350 και 500 mg L⁻¹ αντίστοιχα. Το pH κατά τη διάρκεια του πειράματος διατηρούνταν σταθερό σε όλους τους αντιδραστήρες, σε μια από τις τιμές 7,5, 8,0 ή 8,5. Στο επόμενο πείραμα επαναλαμβάνονταν η ίδια διαδικασία με ακριβώς τις ίδιες συνθήκες, δηλαδή ίδιο pH και ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνίας.

Παρακάτω, στον πίνακα 3.1, παρατίθεται ως παράδειγμα, ένα ενδεικτικό πείραμα batch, με βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας σε pH 7,5, με όλες τις καταγραφόμενες παραμέτρους:

Πίνακας 3.1: Ενδεικτικό πείραμα (batch) (27/2/18) για τον προσδιορισμό της αναχαίτισης λόγω της ελεύθερης αμμωνίας σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα.

ΟΝΟΜ/ΜΟ	ΔΗΜΟΠΟΥΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ				Αρχικές συνθήκες	NO ₂ - N (mg/L)	NO ₃ - N (mg/L)	NH ₄ - N (mg/L)	PO ₄ - P (mg/L)	PH
ΗΜ/ΜΗΝΙΑ batch	27/2/2018				Ψυττάλεια Α			100	20	7,5
					Ψυττάλεια Β			200	20	7,5
4ΑΠΛΟ ΒΑΤΧ					Ψυττάλεια Γ			350	20	7,5
					Ψυττάλεια Δ			500	20	7,5
4 Χ Ψυττ. PH 7,5 600 ml βιομάζα + 150 ml νερό παντού										
AUR										
Ψυττάλεια Α										
Χρονική κλίμακα	Ωρα	T (°C)	PH	COND (ms/cm)	DO (mg/L)	NO₂ - N (mg/L)	NO₃ - N (mg/L)	NH₄ - N (mg/L)	NOx-N (mg/L)	FA (mgN/L)
0	16:25	19,7	7,5	2,2	7,8	0,2	2,5	99,8	2,7	1,2
1	17:25	20,2	7,5	2,2	7,3	2,2	9,2	84,5	11,4	1,1
2	18:25	21,0	7,5	2,2	7,2					
3	19:25	21,3	7,5	2,3	7,0	0,3	25,0	73,1	25,3	1,0
	M.O	20,3								
Ψυττάλεια Β										
Χρονική κλίμακα	Ωρα	T (°C)	PH	COND (ms/cm)	DO (mg/L)	NO₂ - N (mg/L)	NO₃ - N (mg/L)	NH₄ - N (mg/L)	NOx-N (mg/L)	FA (mgN/L)
0	16:25	19,3	7,5	3,1	6,9	0,2	2,5	207,0	2,7	2,4
1	17:25	20,0	7,5	3,1	7,1	2,2	8,0	189,4	10,2	2,3
2	18:25	20,8	7,5	3,0	6,9					
3	19:25	21,1	7,5	3,1	6,8	0,6	25,0	174,1	25,6	2,3
	M.O	20,0								
Ψυττάλεια Γ										
Χρονική κλίμακα	Ωρα	T (°C)	PH	COND (ms/cm)	DO (mg/L)	NO₂ - N (mg/L)	NO₃ - N (mg/L)	NH₄ - N (mg/L)	NOx-N (mg/L)	FA (mgN/L)
0	16:25	19,2	7,5	4,3	6,2	0,2	2,5	355,8	2,7	4,1
1	17:25	19,7	7,5	4,2	6,4	2,1	6,5	342,5	8,6	4,1
2	18:25	20,2	7,5	4,2	7,2					
3	19:25	20,4	7,5	4,2	7,0	0,7	22,5	319,7	23,2	4,1
	M.O	19,7								
Ψυττάλεια Δ										
Χρονική κλίμακα	Ωρα	T (°C)	PH	COND (ms/cm)	DO (mg/L)	NO₂ - N (mg/L)	NO₃ - N (mg/L)	NH₄ - N (mg/L)	NOx-N (mg/L)	FA (mgN/L)
0	16:25	19,0	7,5	5,8	7,2	0,2	2,5	546,5	2,7	6,3
1	17:25	19,5	7,5	5,8	7,4	2,1	4,6	517,2	6,7	6,2
2	18:25	20,1	7,5	5,7	5,2	1,5				
3	19:25	20,2	7,5	5,7	5,2	2,2	19,5	519,0	21,7	6,5
	M.O	19,5								

Αντίστοιχα πραγματοποιούνταν και τα πειράματα με τη βιομάζα του πιλοτικού αντιδραστήρα SBR, για τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνίας και μια συγκεκριμένη τιμή pH καθ' όλη τη διάρκεια του κάθε πειράματος.

Τέλος, όσον αφορά τη σειρά των ενεργειών και συνολικά της διαδικασίας του κάθε πειράματος, θα μπορούσαμε να πούμε ότι χωρίζεται σε τρεις διακριτές φάσεις: Τη φάση της προεργασίας, τη φάση του κυρίως πειράματος και τη φάση των εργαστηριακών αναλύσεων. Στις φάσεις αυτές πιο αναλυτικά έχουμε:

- **Φάση προεργασίας:** Στη φάση της προεργασίας, λαμβάνουν χώρα όλες εκείνες οι ενέργειες που απαιτούνται για τη σωστή εκκίνηση και εν συνεχεία την ομαλή διεξαγωγή του πειράματος. Πρώτο και κύριο μέλημα πριν την έναρξη του πειράματος ήταν η μέτρηση της συγκέντρωσης αμμωνίας που περιείχε η βιομάζα, και αυτό, ώστε να προστεθεί η απαραίτητη συγκέντρωση διαλύματος αμμωνιακού αζώτου ώστε να επιτύχουμε τις αρχικές συγκεντρώσεις των 100, 200, 350 και 500 mg L⁻¹. Άρα λοιπόν άλλο ένα σημαντικό μέρος της φάσης της προεργασίας, ήταν η δημιουργία και αποθήκευση όλων εκείνων το διαλυμάτων, απαραίτητων για την τροφοδοσία (αμμωνιακό άζωτο και φωσφόρος) ή τον έλεγχο του pH (θειικό οξύ και καυστικό νάτριο), τα οποία ήταν απαραίτητα για τη σωστή και ακριβή διεξαγωγή του πειράματος. Επίσης στη φάση της προεργασίας, έπρεπε να στηθεί όλος ο απαιτούμενος εργαστηριακός εξοπλισμός που θα χρειαζόταν στα batch. Αυτός περιλάμβανε από διάφορα ψηφιακά και ηλεκτρομηχανολογικά όργανα όπως π.χ. οξυγονόμετρο, πεχάμετρο, φωτόμετρο, αεραντλία, μαγνητική ανάδευση κ.τ.λ., έως εργαστηριακά σκεύη όπως π.χ. ογκομετρικές φιάλες, ογκομετρικοί κύλινδροι κ.α. Τα σκεύη έπρεπε να είναι καθαρά και έτοιμα προς χρήση, όπως εξάλλου επέβαλαν οι κανόνες του εργαστηρίου. Επιπλέον ο εξοπλισμός, ήταν απαραίτητο να ελέγχεται για τη σωστή του λειτουργία και ακρίβειά του, πριν την έναρξη των batch, ώστε να μην τεθούν σε κίνδυνο οι μετρήσεις του πειράματος.
- **Φάση κυρίως πειράματος:** Στη φάση αυτή έχουμε ουσιαστικά τη διεξαγωγή του πειράματος. Το πείραμα ξεκινούσε ακριβώς τη στιγμή που ξεκινούσε ο αερισμός στους 4 αντιδραστήρες. Η ανάδευση, η τροφοδοσία και το pH, είχαν ρυθμιστεί εκ των προτέρων. Η χρονική στιγμή που ξεκίναγε ο αερισμός, ήταν η χρονική στιγμή $t = 0$ για το πείραμα και γινόταν η λήψη του πρώτου δείγματος από όλους τους

αντιδραστήρες. Το δείγμα τοποθετούνταν σε μικρούς πλαστικούς περιέκτες και ήταν συνήθως από 15 έως 25 ml. Στη συνέχεια, άμεσα πραγματοποιούνταν φυγοκέντρηση των δειγμάτων και έπειτα διηθούνταν. Το διηθημένο δείγμα φυλασσόταν σε άλλους πλαστικούς περιέκτες που έφεραν ονομασία και ημερομηνία ώστε να είναι εφικτή η ταυτοποίηση του δείγματος ανά πάσα στιγμή. Τα batch πειράματα διαρκούσαν τρεις ώρες (3h). Η δειγματοληψία επαναλαμβανόταν ανά μία ώρα (1h). Σε κάθε ώρα που γινόταν η δειγματοληψία, μετρούνταν στους αντιδραστήρες το διαλυμένο οξυγόνο (Dissolved Oxygen, DO mg L⁻¹), η αγωγιμότητα (Conductivity ms cm⁻¹) και η θερμοκρασία (T °C). Στους ενδιάμεσους χρόνους της δειγματοληψίας και γενικά σε όλη τη διάρκεια του batch πειράματος, παρακολουθούνταν και ρυθμιζόταν το pH, ώστε να παρουσιάζει όσο το δυνατόν μικρότερη απόκλιση από την επιθυμητή τιμή, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στους αντιδραστήρες, ώστε να μην πέσει χαμηλότερα από τα 2-3 mg L⁻¹, καθώς και οι συνθήκες ανάδευσης ώστε να είναι πάντοτε επαρκείς. Στο πέρας των τριών ωρών (3h), λαμβανόταν το τελευταίο δείγμα από τους αντιδραστήρες ολοκληρώνοντας ουσιαστικά την πειραματική διαδικασία.

- **Φάση εργαστηριακών αναλύσεων.** Μετά το πέρας του πειράματος ακολουθούσαν οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων που συλλέγονταν κατά τη διάρκεια του πειράματος. Με τις χημικές αναλύσεις προσδιορίζονταν οι συγκεντρώσεις συγκεκριμένων παραμέτρων. Για τους σκοπούς αυτής της εργασίας υπολογίζονταν οι συγκεντρώσεις του νιτρώδους αζώτου (NO₂-N mg L⁻¹), του νιτρικού αζώτου (NO₃-N mg L⁻¹), του αμμωνιακού αζώτου (NH₄-N mg L⁻¹), των ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS mg/L) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS mg/L).

Είναι λοιπόν φανερό, ότι η πειραματική διαδικασία ήταν αρκετά σύνθετη και πολύπλοκη. Απαιτούσε συντονισμό, συνεχή παρακολούθηση, ακρίβεια και πολύ καλή προετοιμασία. Τα ειδικά χαρακτηριστικά του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε και οι ακριβείς διαδικασίες των χημικών αναλύσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω, παραθέτονται λεπτομερώς στη συνέχεια.

3.5. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων

3.5.1 Προσδιορισμός των TSS και VSS

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS και των πτητικών αιωρούμενων στερεών VSS περιλάμβανε, αναλυτικό ηλεκτρονικό ζυγό, φούρνο καύσης στερεών (103-105 βαθμούς Celsius), φούρνο καύσης στερεών (550 βαθμούς Celsius) , συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού, ξηραντήρα με κατάλληλο αφυγραντικό μέσο, φίλτρα διήθησης whatman GF/C διαμέτρου 47mm, pore diameter 1,2 μm, πλαστικούς ουροσυλέκτες, πιπέτα και ανοξειδωτες μεταλλικές λαβίδες.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των TSS και VSS, ακολούθησαν τη μέθοδο APHA 2540 D και 2540 E αντίστοιχα, του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012.

Η διαδικασία της ανάλυσης περιλαμβάνει την τοποθέτηση ενός καινούργιου φίλτρου με χρήση λαβίδας σε ένα αλουμινόχαρτο και τη μεταφορά του στον φούρνο (103-105 βαθμούς Celsius), όπου και παραμένει για 60 λεπτά. Κατόπιν μεταφέρεται στον ξηραντήρα για 10 λεπτά μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα ζυγίζεται στον ηλεκτρονικό ζυγό και σημειώνεται η τιμή ως ζύγιση_{αρχική}. Στην συνέχεια το φίλτρο τοποθετείται με τη λαβίδα στην συσκευή διήθησης, η οποία συνδέεται με την αντλία κενού. Με την πιπέτα αντλείται ποσότητα μέχρι 5ml από τον πλαστικό περιέκτη που φυλάσσεται το δείγμα αφού πρώτα ανακινηθεί για να ομογενοποιηθεί, και διηθείται. Μετά από κάθε διήθηση η συσκευή ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Το φίλτρο αφαιρείται με την βοήθεια της λαβίδας και τοποθετείται στο αλουμινόχαρτο και μετά στο φούρνο των (103-105 βαθμών Celsius) για 60 λεπτά. Μετά τα 60 λεπτά, μεταφέρεται για 10 λεπτά στον ξηραντήρα μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ζυγίζεται. Η τιμή σημειώνεται ως ζύγιση₁₀₅. Εν συνεχεία τυλίγεται μέσα σε αλουμινόχαρτο και τοποθετείται στον φούρνο των (550 βαθμών Celsius) για χρονικό διάστημα 15 λεπτών. Μετά το πέρας του χρόνου βγαίνει από τον φούρνο με τη βοήθεια της λαβίδας και τοποθετείται στον ξηραντήρα για να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Το φίλτρο βγαίνει από το αλουμινόχαρτο και ζυγίζεται με την μέτρηση να καταγράφεται ως ζύγιση₅₅₀. Όλες οι ζυγίσεις έχουν μονάδες γραμμαρίων και η μέτρηση της πιπέτας είναι σε ml. Γενικά αποφεύγεται να ανοιχθούν οι φούρνοι κατά τους χρόνους στους οποίους τα φίλτρα βρίσκονται

εντός αυτών και ελέγχεται η θερμοκρασία τους να είναι σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας αυτή που επιθυμούμε. Παρακάτω ακολουθούν οι σχέσεις υπολογισμού της συγκέντρωσης των TSS και VSS.

$$TSS((\text{mg L}^{-1}))=(\text{ζύγιση}_{105} - \text{ζύγιση}_{\text{αρχική}})*10^6 / V_{\text{δείματος}}$$

$$VSS((\text{mg L}^{-1}))=(\text{ζύγιση}_{105} - \text{ζύγιση}_{550})*10^6 / V_{\text{δείματος}}$$

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

Στις παρακάτω εικόνες, παρουσιάζεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις και αναφέρθηκε παραπάνω. Βλέπουμε κατά σειρά τον ξηραντήρα, τον φούρνο των 105 °C και έπειτα τον ηλεκτρονικό ζυγό και το φούρνο των 550 °C:



Εικόνα 4: Ξηραντήρας και φούρνος 105 °C.



Εικόνα 5: Ηλεκτρονικός ζυγός και φούρνος 550 °C

3.5.2 Προσδιορισμός του ολικού και διαλυτού COD

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

Μέσω της μέτρησής του είναι εφικτό να προσδιοριστεί το οργανικό φορτίο των λυμάτων είτε αυτό είναι βιοδιασπάσιμο, είτε όχι. Η μέθοδος στηρίζεται στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O , NH_4^{+1} , PO_4^{-3} , SO_4^{-3} , και του διχρωμικού ανιόντος Cr^{+6} σε χρωμικό Cr^{+3} . Για την πραγματοποίηση της διεργασίας απαιτείται όξινο περιβάλλον με προσθήκη 50% H_2SO_4 , με την παρουσία καταλύτη Ag_2SO_4 , καθώς και χώνευση σε θερμοκρασία 150 °C για 2 ώρες.

Κατά την πειραματική διαδικασία, ιδιαιτέρως στην αρχική περίοδο πειραμάτων που διεξαγόταν συχνά απονιτροποίηση και απονιτροδοποίηση, απαιτούνταν συχνά ο προσδιορισμός του διαλυτού COD αλλά κάποιες φορές και του ολικού.

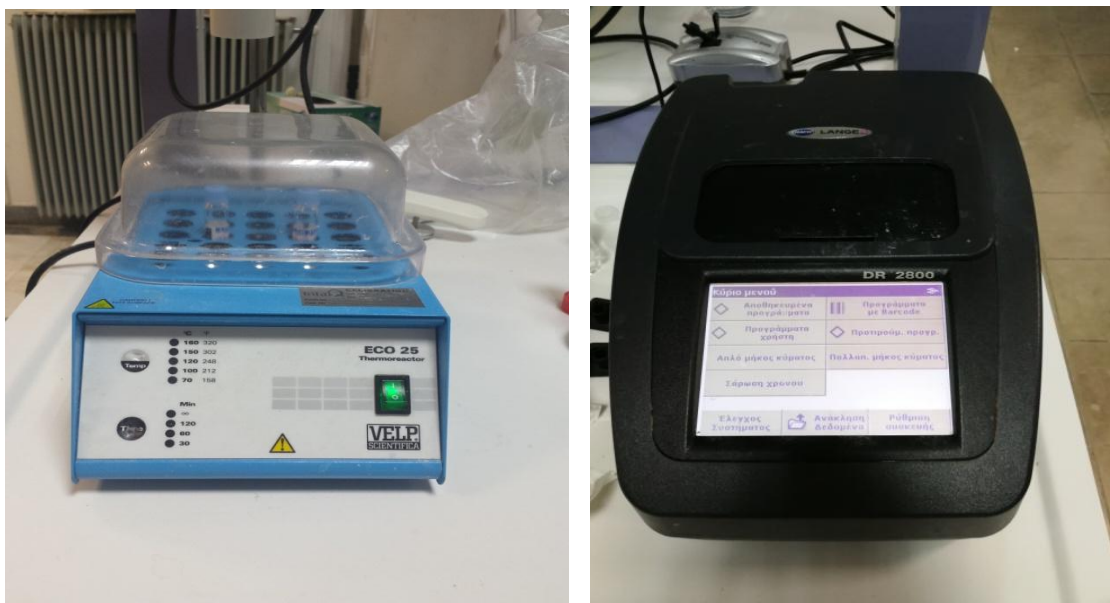
Για της αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- Έτοιμα αντιδραστήρια COD της εταιρείας HACH με εύρος τιμών 15 – 150 mg L^{-1} και 150 – 1000 mg L^{-1}

- Συσκευή χώνευσης
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας HACH
- Συσκευή διήθησης για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD
- Μembrάνες Whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD

Η διαδικασία για την πραγματοποίηση της μέτρησης έχει ως εξής: ανακινούμε καλά ένα φιαλίδιο COD και βάζουμε σε αυτό 2ml από το δείγμα που θέλουμε να μετρήσουμε, ολικό ή διαλυτό. Για να μετρήσουμε το διαλυτό θα πρέπει το δείγμα να το έχουμε διηθήσει διαμέσου μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45μm. Από πριν, έχουμε πραγματοποιήσει τις κατάλληλες αραιώσεις, εφόσον απαιτούνται, ώστε να βρίσκεται το δείγμα εντός του εύρους τιμών που μετράει το φιαλίδιο. Στην συνέχεια ανακινούμε καλά το φιαλίδιο ώστε να αναμιχθούν πλήρως τα αντιδραστήρια με το δείγμα και τοποθετούμε το φιαλίδιο στην συσκευή χώνευσης στους 150 °C για 2 ώρες. Τέλος μετά το πέρας της χώνευσης, αφήνουμε το φιαλίδιο να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το τοποθετούμε στο φασματοφωτόμετρο όπου και μετράται η συγκέντρωση του δείγματος. Λόγο του barcode του διαθέτουν τα φιαλίδια αναγνωρίζονται από την συσκευή και αποδίδεται απευθείας η συγκέντρωση του κάθε δείγματος σε (mg/L). Αν έχουμε πραγματοποιήσει αραιώσεις, κάνουμε τις απαραίτητες πράξεις για να βρούμε την πραγματική συγκέντρωση του δείγματος.

Παρακάτω στις φωτογραφίες φαίνονται η συσκευή χώνευσης και το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε:



Εικόνα 6: Συσσκευή χώνευσης και φασματοφωτόμετρο.

3.5.3 Προσδιορισμός διαλυμένου οξυγόνου (DO)

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου (DO), ήταν απαραίτητος κατά την διενέργεια των πειραμάτων batch, ώστε να διασφαλίζεται η ομαλή εξέλιξή τους και κυρίως ότι υπάρχει αρκετή ποσότητα κατά τη διάρκεια της διεργασίας της νιτροδοποίησης. Επίσης, βάση των τιμών του διαλυμένου οξυγόνου κατά τη διάρκεια του πειράματος, παίρναμε σημαντικές ενδείξεις για την κατάσταση και τις διεργασίες της βιομάζας.

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε με την χρήση του φορητού οξυγονόμετρου Multi 3410 της εταιρείας WTW, το οποίο έδινε και την τιμή της θερμοκρασίας. Ενίοτε χρησιμοποιούνταν και το οξυγονόμετρο τύπου 315i της εταιρείας WTW. Για τη σωστή μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου, έπρεπε το διάλυμα να βρίσκεται σε συνεχή ανάμειξη. Τα συγκεκριμένα όργανα έδιναν παράλληλα και τη μέτρηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 7: Οξυγονόμετρο 315i και Multi 3410 της εταιρείας WTW.

3.5.4 Προσδιορισμός pH και θερμοκρασίας.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων το pH έπρεπε να διατηρείται σταθερό σε συγκεκριμένη τιμή. Για το λόγο αυτό η συνεχής μέτρηση του ήταν βασικό κομμάτι της διεξαγωγής των batch. Η μέτρηση του pH γινόταν με την χρήση των φορητών pHμέτρων τύπου 3110 και 315i της εταιρείας WTW. Τα συγκεκριμένα όργανο προσδιόριζαν και την τιμή της θερμοκρασίας, οπότε επαλήθευαν και την ένδειξη της θερμοκρασίας του οξυγονόμετρου. Για να προκύψει σωστή μέτρηση πρέπει το διάλυμα να βρίσκεται σε συνεχή ανάμειξη. Στην φωτογραφία που ακολουθεί, εικονίζονται οι συσκευές προσδιορισμού του pH και της θερμοκρασίας.



Εικόνα 8: pHμετρο τύπου 3110 και τύπου 315i της εταιρίας WTW.

3.5.5 Προσδιορισμός Αγωγιμότητας

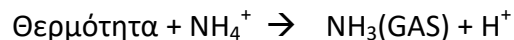
Η αγωγιμότητα αποτελούσε βασική μέτρηση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων batch. Ο προσδιορισμός της πραγματοποιούνταν και αυτός με την βοήθεια του multi 3410 της εταιρίας WTW. Ωστόσο χρησιμοποιούνταν διαφορετικό ηλεκτρόδιο από αυτό που χρησιμοποιούνταν για τη μέτρηση οξυγόνου. Σκοπός της μέτρησης της αγωγιμότητας ήταν η παρακολούθησή της σε σχέση με την ποσότητα των ιόντων, αμμωνιακών, φωσφορικών, οργανικών κ.α. που υπήρχαν στους αντιδραστήρες των batch.

3.5.6 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου.

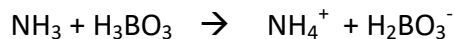
Το άζωτο εμφανίζεται στα ανεπεξέργαστα λύματα με την μορφή αμμωνίας και οργανικού αζώτου. Στην προκειμένη περίπτωση μας ενδιέφερε η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου οπότε χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Nessler για τον προσδιορισμό του.

Ο εξοπλισμός που απαιτούνταν για την μέθοδο ήταν φασματοφωτόμετρο HACK DR2800, συσκευή απόσταξης BUCHI, γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης, stand κυλινδρικών φιαλών απόσταξης, γυάλινες κωνικές φιάλες των 250ml, πιπέτα, γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι και γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 50ml, συσκευή διήθησης με αντλία κενού και μεμβράνες whatman με μέγεθος πόρων 0,45μm. Από διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν NaOH κανονικότητας 6N, βορικό οξύ 20gr H₃BO₃ διαλυμένο σε 1lt απιονισμένο νερό και αντιδραστήριο nessler.

Το δείγμα αρχικά διηθείται με την χρήση των μεμβρανών whatman που προαναφέρθηκαν. Στη συνέχεια προστίθεται με πιπέτα ποσότητα από 5 έως 50 ml διηθημένου δείγματος σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης και σε κωνική φιάλη προστίθεται 10 ml βορικού οξέος από το διάλυμα που προαναφέρθηκε. Αρχίζοντας την απόσταξη με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα συντελείται η παρακάτω αντίδραση:



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



Αφού συλλεχθεί ποσότητα τουλάχιστον 150 ml, επιβεβαιώνεται ότι έχει συλλεχθεί η ποσότητα όλης της αμμωνίας με ένα τεστ κατά το οποίο 1 σταγόνα Nessler προστίθεται σε ελάχιστο αποσταγμένο δείγμα που παραλαμβάνεται από το σωληνάκι εξόδου της συσκευής. Αν η μικρή ποσότητα αυτή δείγματος δεν πάρει καθόλου κίτρινο χρώμα μετά την προσθήκη του Nessler, επιβεβαιώνουμε ότι έχει συλλεχθεί όλη η αμμωνία, σε διαφορετική περίπτωση, συνεχίζεται η απόσταξη. Μετά το τέλος της απόσταξης σημειώνουμε τον όγκο του αποσταγμένου δείγματος, V_{αποστ.} Από την κωνική φιάλη που έχει συλλεχθεί το απόσταγμα μεταφέρουμε 50 ml (ή μικρότερη ποσότητα και αραιώνεται με απιονισμένο νερό στα 50 ml) σε

σφαιρική ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Έπειτα προστίθενται 2 ml Nessler reagent και αναδεύεται καλά. Μετά το πέρας 10 λεπτών μετράται η απορρόφηση που προκαλεί το δείγμα σε μήκος κύματος $\lambda=425$ αφού πρώτα έχει μηδενιστεί η δέσμη με απιονισμένο νερό. Για τον προσδιορισμό της τιμής του αμμωνιακού αζώτου έχει κατασκευαστεί η καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτόμετρου που ακολουθεί:

$$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{αρχική}} ((\text{mg L}^{-1})) = \alpha * \text{abs}_{\text{δείγματος}} + \beta$$

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

$$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{τελική}} ((\text{mg L}^{-1})) = \text{NH}_4\text{-N}_{\text{αρχική}} * \text{αραίωση} * V_{\text{αποστ.}} / V_{\text{δείγματος}}$$

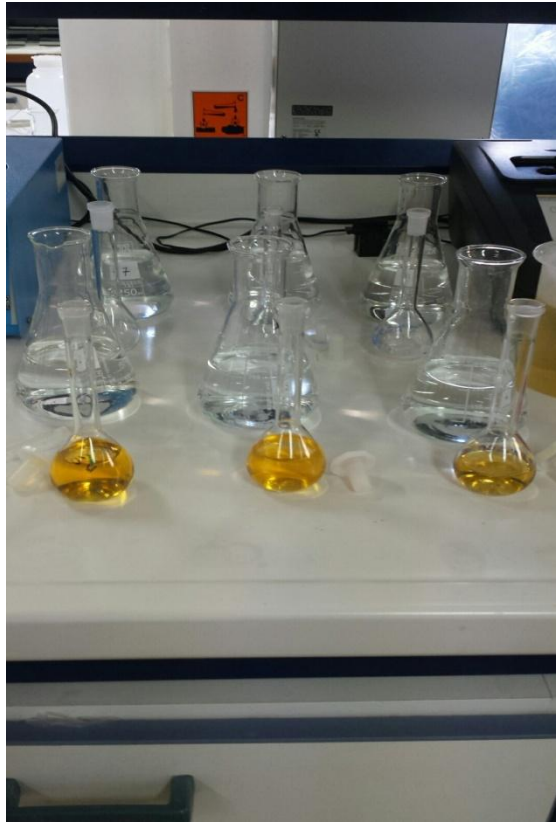
$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{αρχική}}$: η αραιωμένη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στα δείγματα.

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

Πριν την έναρξη της απόσταξης των δειγμάτων γίνεται ένας καθαρισμός της συσκευής απόσταξης με απιονισμένο νερό αντί για δείγμα. Έπειτα μετράται ένα τυφλό δείγμα (blank- H_2O , μηδενική συγκέντρωση αμμωνίας) και ένα standard (με γνωστή συγκέντρωση αμμωνίας), για να ελεγχθεί η σωστή λειτουργία της συσκευής. Παρακάτω, φαίνονται η συσκευή απόσταξης BUCHI K-314 και μια εικόνα από τη διαδικασία της ανάλυσης:



Εικόνα 9: Συσκευή απόσταξης BUCHI K-31.



Εικόνα 10: Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου.

3.5.7 Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου $\text{NO}_3\text{-N}$

Το νιτρικό άζωτο $\text{NO}_3\text{-N}$ είναι μια αζωτούχα ένωση που βρίσκεται διαλυμένη στα λύματα και συνήθως αποτελεί προϊόν της οξειδωσης της αμμωνίας. Στην ανοξική φάση, κατά την οξειδωση της οργανικής ύλης από ετεροτροφικά βακτήρια, μπορεί να αποτελέσει αποδέκτη ηλεκτρονίων και να αναχθεί σε αέρια άζωτο. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- έτοιμα αντιδραστήρια $\text{NO}_3\text{-N}$ της εταιρείας HACH με εύρος τιμών $0,3\text{-}13 \text{ mg L}^{-1}$ φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου LANGE DR/2800 της εταιρείας HACH
- συσκευή διήθησης για την απομάκρυνση των στερεών από το δείγμα
- μεμβράνες Whatman με μέγεθος πόρων $0,45 \mu\text{m}$ για την διήθηση του δείγματος.

Αρχικά το δείγμα διηθείται με τη χρήση των μεμβρανών και της συσκευής διήθησης. Από το διήθημα με την πιπέτα, συλλέγεται ποσότητα 1ml και προστίθεται στο έτοιμο φιαλίδιο

LCK339. Επίσης προστίθεται 0,2 ml από το διάλυμα Α που βρίσκεται μέσα στη συσκευασία με τα φιαλίδια. Στη συνέχεια, ανακινείται καλά και έπειτα από 15 λεπτά μετράται στο φασματοφωτόμετρο, το οποίο μας αποδίδει κατευθείαν τη συγκέντρωση σε (mg L^{-1}). Πολλές φορές το διήθημα που προκύπτει χρειάζεται να αραιωθεί διότι εκτιμάται ότι δεν θα βρίσκεται εντός των ορίων που μετράνε τα έτοιμα φιαλίδια. Αν έχει γίνει αραιώση, τότε η συγκέντρωση που αποδίδεται από το φασματοφωτόμετρο πολλαπλασιάζεται με την αραιώση για να προκύψει το τελικό αποτέλεσμα.

3.5.8 Προσδιορισμός νιτρώδους αζώτου $\text{NO}_2\text{-N}$

Τα νιτρώδη αποτελούν μια οξειδωμένη μορφή του αμμωνιακού αζώτου, που συνήθως απαντούνται σε μικρές συγκεντρώσεις στα λύματα καθώς οξειδώνονται πολύ γρήγορα σε νιτρικά με τη διεργασία της νιτροποίησης.

Ο προσδιορισμός του νιτρώδους αζώτου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων Nitriver 3 της εταιρείας HACH. Για να υπολογιστεί η συγκέντρωση, αφού το δείγμα διηθηθεί και γίνει η αραιώση που απαιτείται, σε 10 ml από αυτό προστίθεται το αντιδραστήριο σε μορφή σκόνης και ανακινείται καλά μέχρι να διαλυθεί πλήρως. Το δείγμα τοποθετείται μαζί με το αντιδραστήριο σε κυψελίδα στην οποία παραμένει για 20 λεπτά και κατόπιν μετράται στο φασματοφωτόμετρο, αφού πρώτα γίνει μηδενισμός με χρήση δείγματος. Η τιμή που αποδίδεται από το φασματοφωτόμετρο είναι η συγκέντρωση του δείγματος σε (mg L^{-1}).

3.6. Βασικά πειραματικά μεγέθη

3.6.1 Προσδιορισμός του ρυθμού νιτρωδοποίησης - νιτροποίησης (AUR)

Ο ρυθμός νιτρωδοποίησης και νιτροποίησης (AUR) αποτελεί μια σημαντική παράμετρο, απαραίτητη για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων η οποία προκύπτει μέσα από πειραματικές μετρήσεις. Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, ο προσδιορισμός του AUR, ήταν απαραίτητος σε όλα τα πειράματα με σκοπό τη διενέργεια των επιθυμητών συγκρίσεων ανά περίπτωση.

Το AUR εκφράζει το ρυθμό οξείδωσης της αμμωνίας σε νιτρώδη και νιτρικά (AUR: Ammonium Uptake Rate). Ο ρυθμός αυτός είναι πολύ σημαντικός διότι μας δίνει την καλύτερη

δυνατή εικόνα για τη δράση των βακτηρίων που οξειδώνουν την αμμωνία και το βαθμό απόδοσής τους.

Υπεύθυνα για την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη είναι τα AOB βακτήρια. Όταν σε ένα σύστημα διεξάγεται μόνο η διεργασία της νιτρωδοποίησης, τότε για τον προσδιορισμό του AUR αρκεί η παρακολούθηση της αύξησης των νιτρωδών. Σε κάθε περίπτωση, για την ακριβέστερη προσέγγιση του ρυθμού AUR σε ένα σύστημα, είναι απαραίτητη η παρακολούθηση και των νιτρωδών και των νιτρικών.

Επίσης, ένα άλλο μέγεθος που μας δίνει πληροφορίες για το ρυθμό AUR είναι η χρονική μεταβολή της ίδιας της αμμωνίας. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου, πρέπει να προσεγγίζει τη μεταβολή του αθροίσματος της συγκέντρωσης των νιτρωδών και των νιτρικών, πλην όμως η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου παρουσιάζει μεγαλύτερη μείωση από την αύξηση νιτρωδών και νιτρικών, διότι ένα μέρος αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού από τους μικροοργανισμούς.

Για τον υπολογισμό του ρυθμού AUR σε ένα σύστημα που νιτρωδοποιεί για παράδειγμα, χρειαζόμαστε τις τιμές της συγκέντρωσης των νιτρωδών σε μια χρονική εξέλιξη κάποιων ωρών. Η κλίση της καμπύλης αυτής είναι το μέγεθος που μας ενδιαφέρει. Όμως επειδή η οξείδωση της αμμωνίας διεξάγεται από μικροοργανισμούς, η ταχύτητα αυτή οφείλει να αναχθεί κατά κάποιο τρόπο στο πλήθος των μικροοργανισμών, αλλιώς παραμένει ένα μέγεθος σχετικό. Επομένως ανάγεται στη συγκέντρωση των VSS που υπάρχουν στην αντίστοιχη βιομάζα. Ο τύπος λοιπόν υπολογισμού του AUR προκύπτει ως εξής:

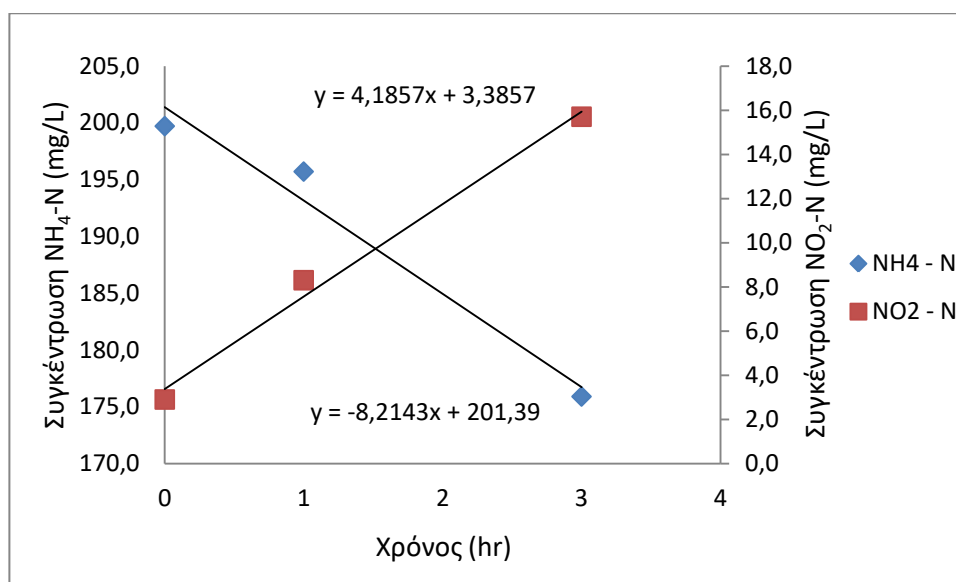
$$AUR = \frac{\Delta(NH_4-N)}{\Delta t * MLVSS}, \quad \text{μονάδες: } \frac{mg(NH_4-N)}{gVSS * h} \quad (3.1)$$

Στη σχέση (3.1), αντί για την μεταβολή της συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου, για την εστίαση στην απόδοση των AOB και NOB βακτηρίων, συνήθως επιλέγεται η μεταβολή στην συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου, ή του νιτρικού, ή και των δύο. Έτσι οι μονάδες που προκύπτουν για το AUR αντίστοιχα είναι $mgNO_2-N / gVSS * h$ ή $mgNO_3-N / gVSS * h$ ή $mgNO_x-N / gVSS * h$.

Κατά τον τρόπο αυτό, υπολογίστηκαν όλοι οι ρυθμοί οξείδωσης της αμμωνίας, σε όλα τα πειράματα batch που έλαβαν χώρα, στο πλαίσιο αυτής της εργασίας. Οι ρυθμοί αυτοί αποτελούν τους πραγματικούς ρυθμούς που μετρήθηκαν στο εργαστήριο. Ωστόσο, πρέπει να αναχθούν στη θερμοκρασία των 20 °C, για την πιο ευκρινή σύγκρισή τους. Για τη διαδικασία αυτή, χρησιμοποιήθηκε η εξής σχέση:

$$AUR_{20} = \frac{AURT}{1,026^{(T_{ave} - 20)}} , T_{ave} = \text{μέση θερμοκρασία πειράματος. (3.2)}$$

Τέλος, παρακάτω στο σχήμα (3.1) απεικονίζεται ένα ενδεικτικό γράφημα στο οποίο φαίνεται η χρονική μεταβολή νιτρώδους αζώτου και αμμωνιακού αζώτου κατά τη διάρκεια ενός από τα πειράματα batch της συγκεκριμένης εργασίας:



Σχήμα 3.1: Ενδεικτική μεταβολή αμμωνιακού αζώτου NH₄- N και νιτρώδους αζώτου NO₂ - N κατά το πείραμα (batch) στις 6/3/18.

3.6.2 Υπολογισμός ελεύθερης αμμωνίας (FA)

Εφόσον στο πλαίσιο των συγκεκριμένων πειραμάτων μελετάται η επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) στη νιτροποίηση και νιτρωδοποίηση, είναι αναμενόμενο, ο υπολογισμός της και οι παράμετροι που την επηρεάζουν να εξετάζονται αναλόγως.

Η ελεύθερη αμμωνία (FA), υπολογίστηκε για τα πειράματα, με τον εξής τύπο:

$$(FA) = \frac{(NH_4-N) \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{273+T}} + 10^{pH}}, \quad \text{με } (NH_4 - N) \text{ σε mgN L}^{-1} \text{ και } (FA) \text{ σε mg(NH}_3\text{-N) L}^{-1}. \quad (3.3)$$

Όπως είναι εμφανές λοιπόν από τον τύπο (3.3), για τον υπολογισμό της ελεύθερης αμμωνίας (FA), απαιτείται η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου που περιέχεται στον κάθε αντιδραστήρα του εκάστοτε batch πειράματος, η θερμοκρασία (T) και το pH. Στον Πίνακα 3.2, παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό πείραμα καθώς και οι τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων και οι τελικές τιμές της ελεύθερης αμμωνίας, που υπολογίστηκαν με τον παραπάνω τύπο, σε batch με συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 100 mg L⁻¹ και pH 8:

Πίνακας 3.2: Ενδεικτικό πείραμα (batch) (15/2/18) σε βιομάζα από τον SBR.

SBR αντιδραστήρας A					
Χρονική κλίμακα (h)	Ωρα	T (°C)	pH	NH ₄ - N (mg/L)	FA (mgN/L)
0	15:00	21,1	8,0	96,5	4,0
1	16:00	21,6	8,0		
2	17:00	21,5	8,0	81,3	3,4
3	18:00	22,3	8,0	72,8	3,3

Επειδή κατά τη διεργασία της νιτροποίησης και νιτρωδοποίησης έχουμε οξείδωση της αμμωνίας, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου συνεχώς μειώνεται, ενώ αυξάνεται παράλληλα η συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου (NO₂ – N) και του νιτρικού (NO₃ – N). Επίσης η τιμή της θερμοκρασίας μεταβάλλεται συνεχώς. Όλα αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα η τιμή της ελεύθερης αμμωνίας να μεταβάλλεται και αυτή κατά τη διάρκεια του πειράματος batch, όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.2. Επομένως, στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να διευκρινιστεί, ότι ως τιμή σύγκρισης της ελεύθερης αμμωνίας (FA) για κάθε διαφορετικό πείραμα batch, επιλέχτηκε η αρχική τιμή της, κατά την έναρξη του κάθε πειράματος.

Επίσης, με δεδομένο ότι σε κάθε συγκεκριμένη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και σε κάθε pH προκύπτει μια διαφορετική τιμή ελεύθερης αμμωνίας, ήταν αναγκαίο, να επιλεγεί ο μέσος όρος αυτών των αντιπροσωπευτικών τιμών.

Πίνακας 3.3: Ενδεικτικό παράδειγμα υπολογισμού FA, για συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ και $\text{pH} = 7,5$ για τα τέσσερα διαφορετικά πειράματα batch.

		PH 7,5				
		<i>Ψυττάλεια</i>	<i>SBR</i>	<i>SBR</i>	<i>Ψυττάλεια</i>	
		FA (mgN/L)	FA (mgN/L)	FA (mgN/L)	FA (mg/L)	M.O.
NH₄ - N = 100		1,29	1,29	1,91	1,20	1,42
		1,30	1,47	1,67	2,30	
		-	-	-	-	
		1,22	1,52	0,26	1,89	

Στον πίνακα 3.3 δίνονται οι τιμές της ελεύθερης αμμωνίας τεσσάρων πειραμάτων batch, δύο με βιομάζα από την ΕΕΛ Ψυττάλεια και δύο με βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR, σε pH 7,5 και αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 100 mg L^{-1} . Αυτά αποτελούν το σύνολο των batch πειραμάτων που διεξήχθησαν σε αυτό το pH και σε αυτή τη συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}$. Οι τιμές μετά την πρώτη γραμμή, είναι οι τιμές της ελεύθερης αμμωνίας όπως προέκυψαν κατά την εξέλιξη των batch. Οι τιμές της πρώτης γραμμής αποτελούν τις αντιπροσωπευτικές του κάθε batch και δεξιά υπολογίζεται ο μέσος όρος τους.

Η αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις $\text{NH}_4\text{-N}$ και τιμές pH, από όπου προέκυψαν και αντίστοιχοι πίνακες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

4. Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων.

4.1 Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων ελεύθερης αμμωνίας (FA), στις διεργασίες της νιτροδοποίησης και της νιτροποίησης. Κατ' επέκταση, η παρακολούθηση της επίδρασής της, στα AOB και NOB βακτήρια.

Για το σκοπό αυτό, διενεργήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch), χρησιμοποιώντας δυο διαφορετικές βιομάζες. Η μία προερχόταν από πιλοτικό αντιδραστήρα SBR, στον οποίο επιτελείται απομάκρυνση αζώτου από στραγγίδια αναερόβιας χώνευσης και αφυδάτωσης μέσω των διεργασιών νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης και η δεύτερη, από τους αντιδραστήρες της ΕΕΛ της Ψυττάλειας, όπου πραγματοποιείται βιολογική απομάκρυνση αζώτου μέσω της συμβατικής νιτροποίησης/απονιτροποίησης.

Η σύγκριση μεταξύ αυτών των δύο ειδών βιομάζας, ήταν απαραίτητη καθώς η βιομάζα του συστήματος SBR λειτουργεί σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και ελεύθερης αμμωνίας, ενώ η βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας λειτουργεί σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αντίστοιχως.

Επομένως, τα αποτελέσματα από τα πειράματα αναχαίτισης του AUR, μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις διαφορές που παρουσιάζονται στην επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) σε μία εγκλιματισμένη και μία μη εγκλιματισμένη βιομάζα αντίστοιχα.

Τα πειράματα σε αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας, διεξήχθησαν σε τρεις διαφορετικές τιμές pH και τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου. Οι τιμές του pH ήταν 7,5, 8,0 και 8,5 ενώ οι αρχικές τιμές των συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου ήταν 100, 200, 350 και 500 mg L⁻¹.

Το pH, καθώς και η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, είναι δύο παράμετροι που επηρεάζουν σημαντικά τη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας. Όσο αυξάνεται η τιμή και των δύο, αυξάνεται και η τιμή της ελεύθερης αμμωνίας (FA). Επομένως, για την καλύτερη παρακολούθηση της επίδρασης της ελεύθερης αμμωνίας στις διεργασίες της νιτροδοποίησης και της νιτροποίησης, οι αρχικές συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου ήταν πάντα οι ίδιες και η τιμή του pH σε κάθε πείραμα διατηρούνταν σταθερή. Τα πειράματα με αρχική

συγκέντρωση αμμωνίας 100 mg L^{-1} χρησιμοποιήθηκαν ως πείραμα αναφοράς (control), για τον υπολογισμό των αναχαιτίσεων στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Στην ενότητα αυτή, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την διενέργεια των πειραμάτων. Δίνονται και σχολιάζονται οι ρυθμοί οξείδωσης της αμμωνίας, οι αναχαιτίσεις και τα αντίστοιχα διαγράμματα, ώστε να δοθεί στον αναγνώστη μια λεπτομερής εικόνα των αποτελεσμάτων και των ευρημάτων που προέκυψαν από την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

4.2 Συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας (FA).

Στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας (FA), ανά pH και συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$), που υπολογίστηκαν με βάση την εξίσωση 3.1 και χρησιμοποιούνται στη συνέχεια στην παρουσίαση των υπόλοιπων δεδομένων:

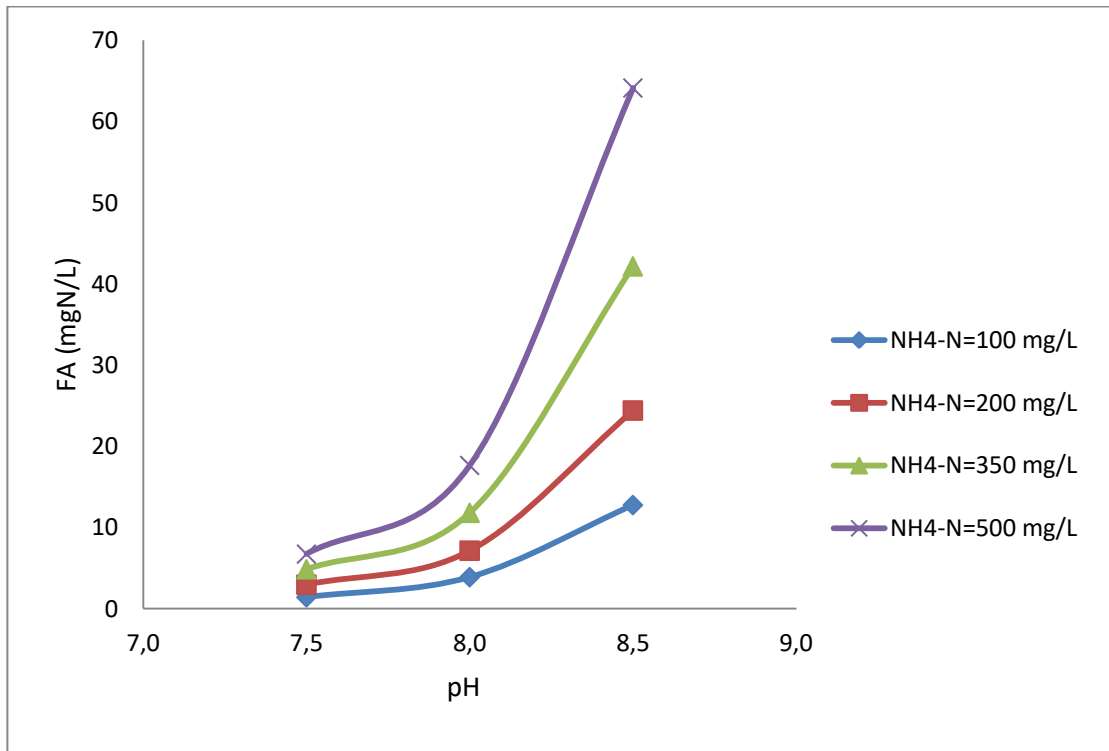
Πίνακας 4.1: Συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας (FA), ανά pH και συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$)

	pH = 7,5	pH = 8,0	pH = 8,5
$\text{NH}_4 - \text{N}$ (mg/L)	FA (mgN/L)	FA (mgN/L)	FA (mgN/L)
100	1,42	3,89	12,78
200	2,97	7,16	24,42
350	4,87	11,82	42,18
500	6,74	17,66	64,15

4.2.1 Ελεύθερη αμμωνία (FA) και pH

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια, το pH είναι μια παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά τη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας. Όσο μεγαλύτερη τιμή παίρνει το pH, τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA), καθώς το άζωτο που υπάρχει στα λύματα με τη μορφή του αμμωνιακού ιόντος ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$), μεταπίπτει στη μορφή της αμμωνίας (NH_3). Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι για $T = 25^\circ\text{C}$ και $\text{pH} = 11$ το ποσοστό της αμμωνίας αγγίζει το 98% (Ανδρεαδάκης 1986).

Στο σχήμα 4.1, με βάση τον πίνακα 4.1, φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας (FA) συναρτήσει του pH, στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου που εξετάστηκαν:



Σχήμα 4.1: Καμπύλες μεταβολής της ελεύθερης αμμωνίας (FA), συναρτήσει του pH, για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$).

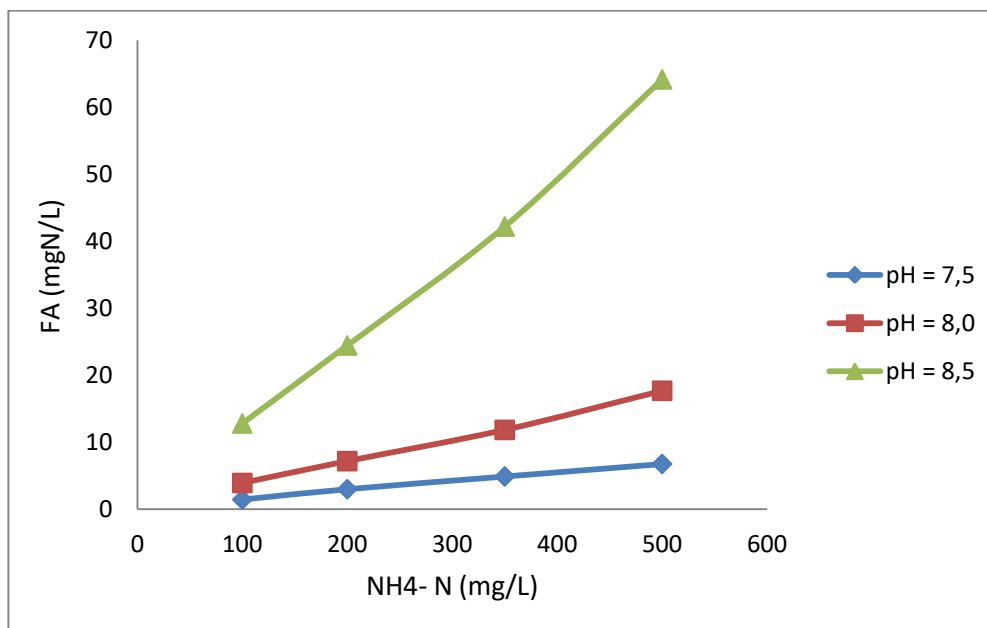
Όπως είναι εμφανές από το σχήμα 4.1, σε τιμή $\text{pH} = 7,5$, οι τιμές της συγκέντρωσης ελεύθερης αμμωνίας (FA), για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, βρίσκονται αρκετά χαμηλά και κοντά μεταξύ τους, από 1,4 έως 6,7 mgN L^{-1} . Όσο η τιμή του pH αυξάνεται όμως, παρατηρείται ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας με τη μορφή λογαριθμικής καμπύλης. Η σημαντικότερη αύξηση παρατηρείται στη μετάβαση της τιμής του pH από 8 σε 8,5.

Επίσης, όπως αναμενόταν, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου που έχει προστεθεί στα πειράματα, τόσο ψηλότερα βρίσκεται η καμπύλη στο διάγραμμα.

4.2.2 Ελεύθερη αμμωνία (FA) και συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου.

Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά τη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας, είναι η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου. Όσο μεγαλύτερη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου περιέχεται στα λύματα, τόσο εν δυνάμει μεγαλύτερη συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) περιέχεται. Το "εν δυνάμει" εκφράζει την επίδραση του pH, διότι όπως φάνηκε και προηγουμένως, εάν το pH είναι χαμηλό, τότε το αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται με τη μορφή αμμωνιακού ιόντος ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$).

Στο Σχήμα 4.2, με βάση πάλι τον Πίνακα 4.1, φαίνεται η μεταβολή της ελεύθερης αμμωνίας (FA) σε σχέση με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου, για τις διάφορες τιμές pH:



Σχήμα 4.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας (FA) συναρτήσει της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4 - \text{N}$), στα διαφορετικά pH.

Όπως παρατηρούμε από το Σχήμα 4.2, η μεταβολή της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας (FA) σε σχέση με τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, είναι σχεδόν γραμμική. Όσο υψηλότερο είναι το pH βέβαια, τόσο ψηλότερα βρίσκεται η καμπύλη στο διάγραμμα,

δηλαδή τόσο ψηλότερη είναι η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας. Επίσης, σε ψηλότερο pH, παρατηρούμε μεγαλύτερη κλίση.

4.2.3 Ελεύθερη αμμωνία (FA) και θερμοκρασία (T).

Άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (FA) στα λύματα, είναι η θερμοκρασία (T). Αυτός είναι και ένας από τους λόγους που παρακολουθούνταν και μετρούνταν πάντα η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων batch.

Όπως μπορεί κανείς να συνάγει από την εξίσωση 3.1, που αποτελεί τον τύπο υπολογισμού της ελεύθερης αμμωνίας, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας. Ωστόσο, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, η συσχέτιση της θερμοκρασίας με την ελεύθερη αμμωνία ή άλλες παραμέτρους δεν αποτελεί βασικό ζητούμενο. Εξάλλου κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, η θερμοκρασία δεν ήταν ελεγχόμενο μέγεθος, παρά μόνο καταγραφόταν η τιμή της, ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Τα πειράματα διεξάγονταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επομένως ο ρόλος της θερμοκρασίας ήταν απλώς υπολογιστικός και συμμετείχε στον προσδιορισμό άλλων απαραίτητων μεγεθών για αυτή την εργασία.

4.3 Ρυθμοί οξείδωσης αμμωνίας (Ammonium Uptake Rate)

Στους Πίνακες 4.2 και 4.3, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλοι οι ρυθμοί AUR, στη θερμοκρασία των 20°C, που προέκυψαν από τη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR και από τη βιομάζα της ΕΕΛ της Ψυττάλειας, για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις FA βιομάζα, προήλθε από αντιδραστήρα στον οποίο εφαρμόζεται η διεργασία της νιτροδοποίησης. Ως εκ τούτου, κατά την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου, παρατηρείται κατά κύριο λόγο παραγωγή νιτροδών. Κατά τη διάρκεια των περισσότερων πειραμάτων σε αντιδραστήρες batch όμως, παρατηρήθηκαν και κάποιες μικρές συγκεντρώσεις νιτρικών, με αποτέλεσμα να θεωρηθεί ορθότερος ο υπολογισμός των AUR με βάση τη μεταβολή των NO_x-N και όχι των NO₂-N. Εν συνεχεία, παραθέτονται οι αντίστοιχοι πίνακες.

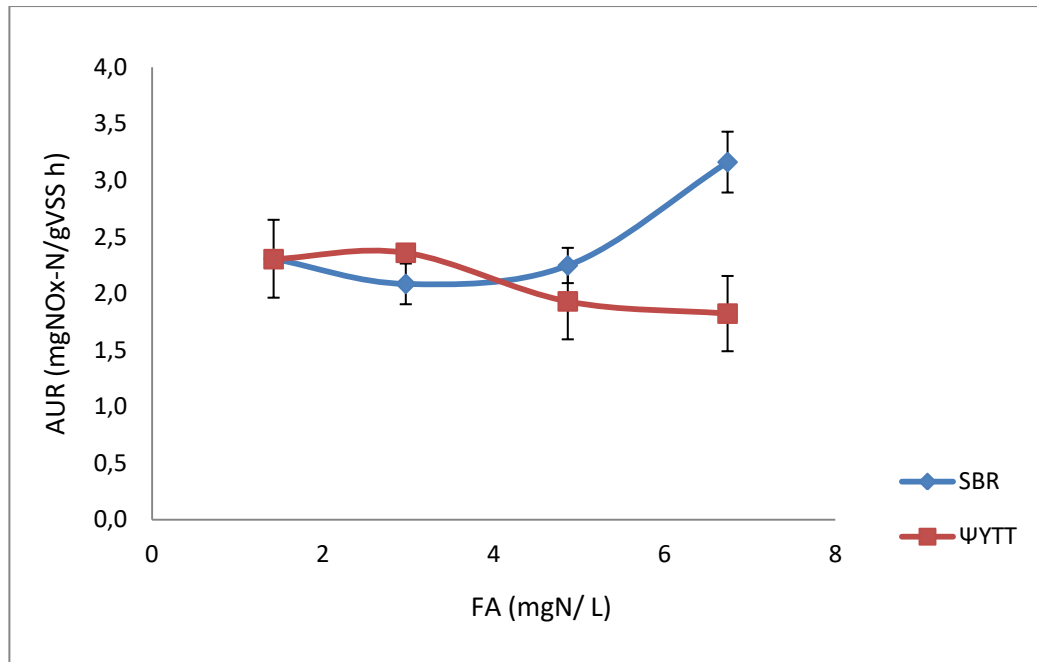
Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα AUR₂₀ ανά pH και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) της εγκλιματισμένης βιομάζας από τον αντιδραστήρα SBR.

SBR pH = 7,5		SBR pH = 8		SBR pH = 8,5	
FA (mgN/L)	AUR ₂₀ (mg NO _x -N/g VSS h)	FA (mgN/L)	AUR ₂₀ (mg NO _x -N/g VSS h)	FA (mgN/L)	AUR ₂₀ (mg NO _x -N/g VSS h)
1,4	2,3	3,9	2,9	12,8	5,7
3,0	2,1	7,2	4,0	24,4	7,3
4,9	2,2	11,8	4,6	42,2	6,9
6,7	3,2	17,7	4,0	64,1	8,2

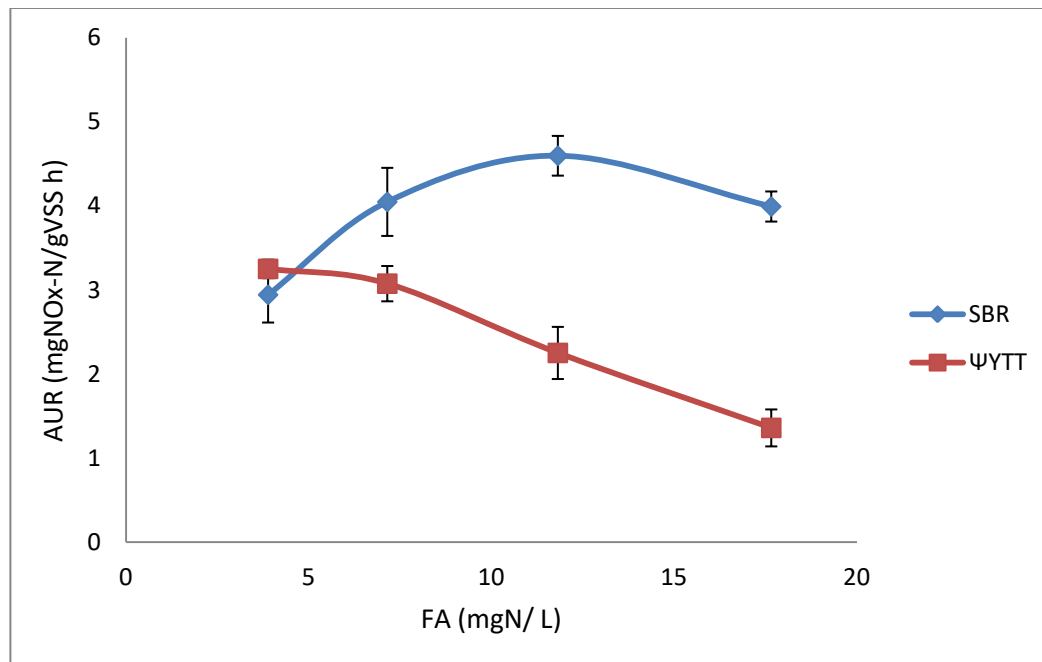
Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα AUR₂₀ ανά pH και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) της μη εγκλιματισμένης βιομάζας, από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας.

Βιομάζα Ψυττάλειας pH = 7,5		Βιομάζας Ψυττάλεια pH = 8		Βιομάζα Ψυττάλειας pH = 8,5	
FA (mgN/L)	AUR ₂₀ (mg NO _x -N/g VSS h)	FA (mgN/L)	AUR ₂₀ (mg NO _x -N/g VSS h)	FA (mgN/L)	AUR ₂₀ (mg NO _x -N/g VSS h)
1,4	2,3	3,9	3,2	12,8	3,8
3,0	2,4	7,2	3,1	24,4	2,6
4,9	1,9	11,8	2,2	42,2	2,2
6,7	1,8	17,7	1,4	64,1	1,6

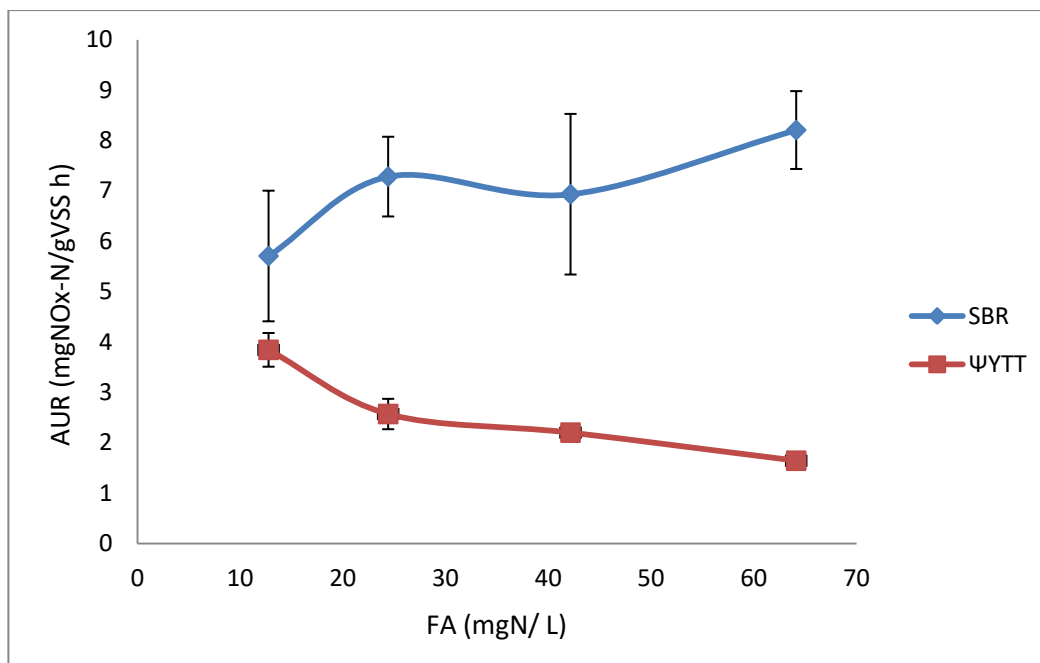
Για τα αποτελέσματα των πινάκων 4.2 και 4.3, αξίζει να αναφέρουμε, ότι για τα πειράματα προσδιορισμού των AUR πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον 2 επαναλήψεις ανά pH και συγκέντρωση FA και NH₄-N και στους πίνακες χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι των ρυθμών που προέκυψαν. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν από τα στοιχεία των πινάκων:



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα ρυθμών AUR, ανά συγκέντρωση FA, για τους δύο τύπους βιομάζας, σε pH=7,5.



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ρυθμών AUR, ανά συγκέντρωση FA, για τους δύο τύπους βιομάζας, σε pH=8,0.



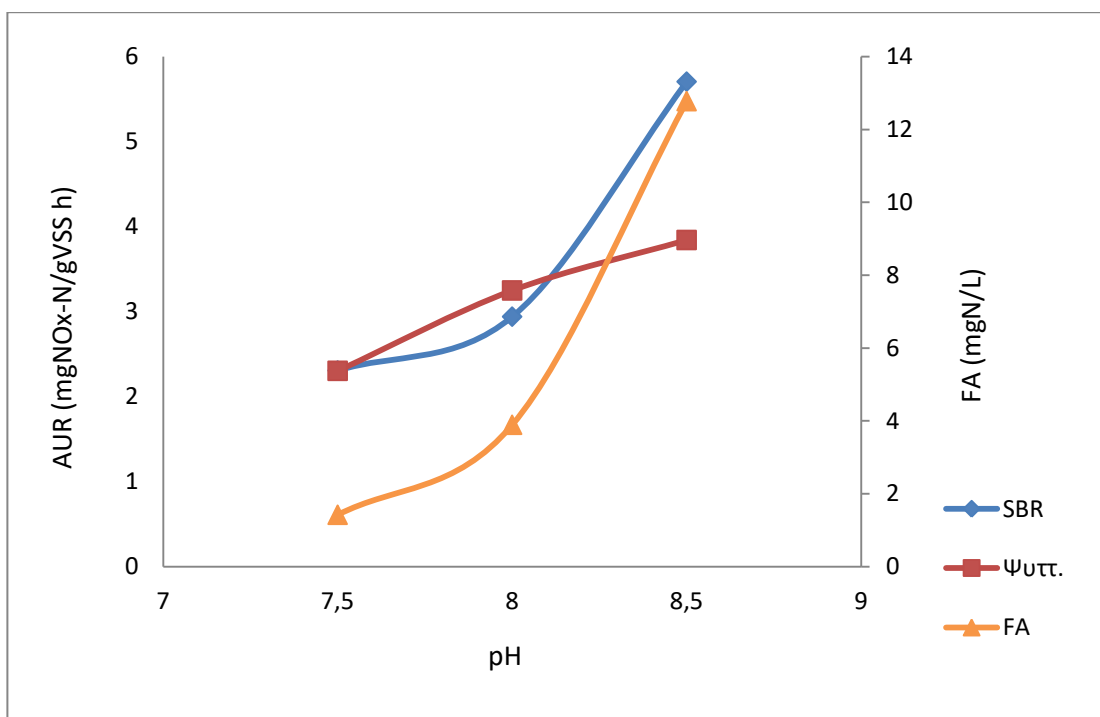
Σχήμα 4.5: : Διάγραμμα ρυθμών AUR, ανά συγκέντρωση FA, για τους δύο τύπους βιομάζας, σε pH=8,5.

Στα σχήματα 4.3, 4.4, 4.5 απεικονίζονται οι τιμές των ρυθμών AUR που προέκυψαν με την αύξηση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας (FA), σε σταθερό pH. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η βιομάζα του συστήματος SBR, δείχνει να μην επηρεάζεται αρνητικά από την αύξηση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας. Αντίθετα, οι ρυθμοί οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου κατά κύριο λόγο αυξάνονται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την ευρύτερη επιστημονική άποψη για την αναχαίτιση που προκαλεί η ελεύθερη αμμωνία στους AOB μικροοργανισμούς. Συγκεκριμένα, οι Anthonisen et al. (1976), κάνουν λόγο για αναχαίτιση της διεργασίας της νιτροδοποίησης σε συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας 10 – 150 mg L⁻¹. Ωστόσο, στα δικά μας πειράματα, η βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR, δεν δείχνει κάποια μειωτική τάση στους ρυθμούς AUR μέχρι και τη συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας των 64 mgN L⁻¹. Όπως έχει περιγραφεί λεπτομερώς σε προηγούμενο κεφάλαιο, η βιομάζα του αντιδραστήρα SBR, διεξάγει τη διεργασία της νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης, σε συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου άρα και FA, παρουσιάζοντας έτσι ενδείξεις εγκλιματισμού.

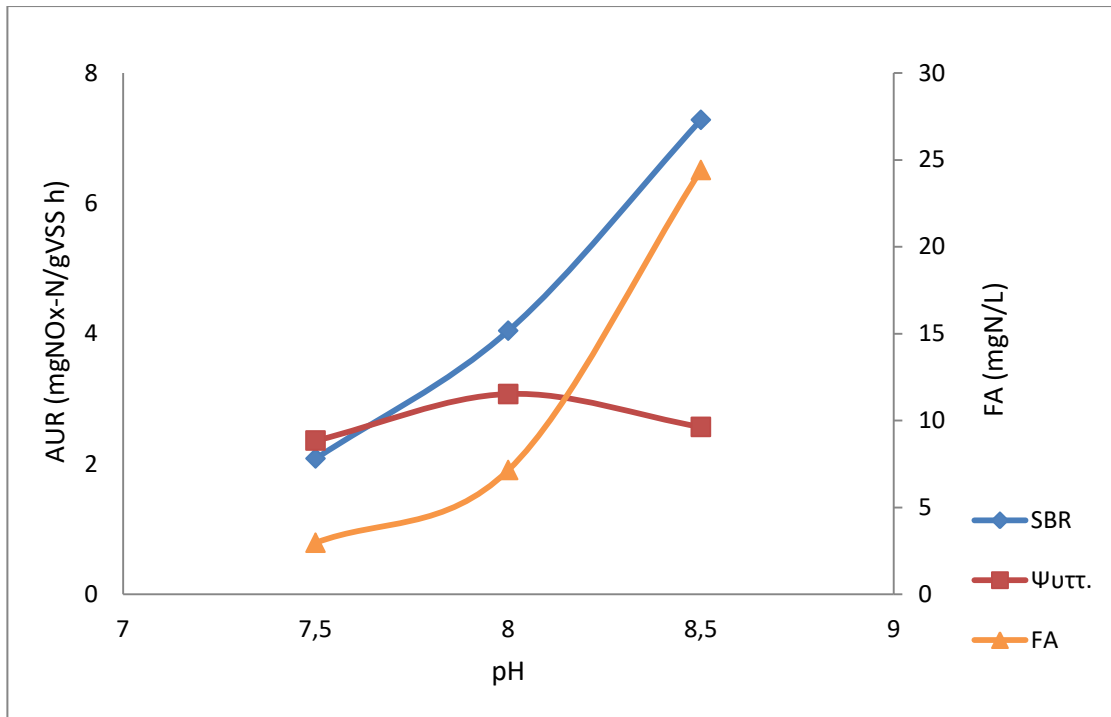
Σε αντίθεση με την εγκλιματισμένη βιομάζα, η βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας, παρουσιάζει σημαντική αναχαίτιση αυξάνουσας της ελεύθερης αμμωνίας, σε όλα τα pH που έλαβαν χώρα τα πειράματα.

Επίσης αξίζει να παρατηρήσουμε εδώ, ότι οι ρυθμοί και στις δύο βιομάζες έχουν παρόμοιες τιμές AUR για αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου 100 mg/L και η διαφοροποίηση στους ρυθμούς λαμβάνει χώρα για υψηλότερες αρχικές τιμές αμμωνιακού αζώτου. Αυτό διασφαλίζει περαιτέρω τη σύγκριση των δύο βιομαζών και αναδεικνύει ακόμη περισσότερο το ρόλο της ελεύθερης αμμωνίας και του pH για την εξέλιξη των ρυθμών.

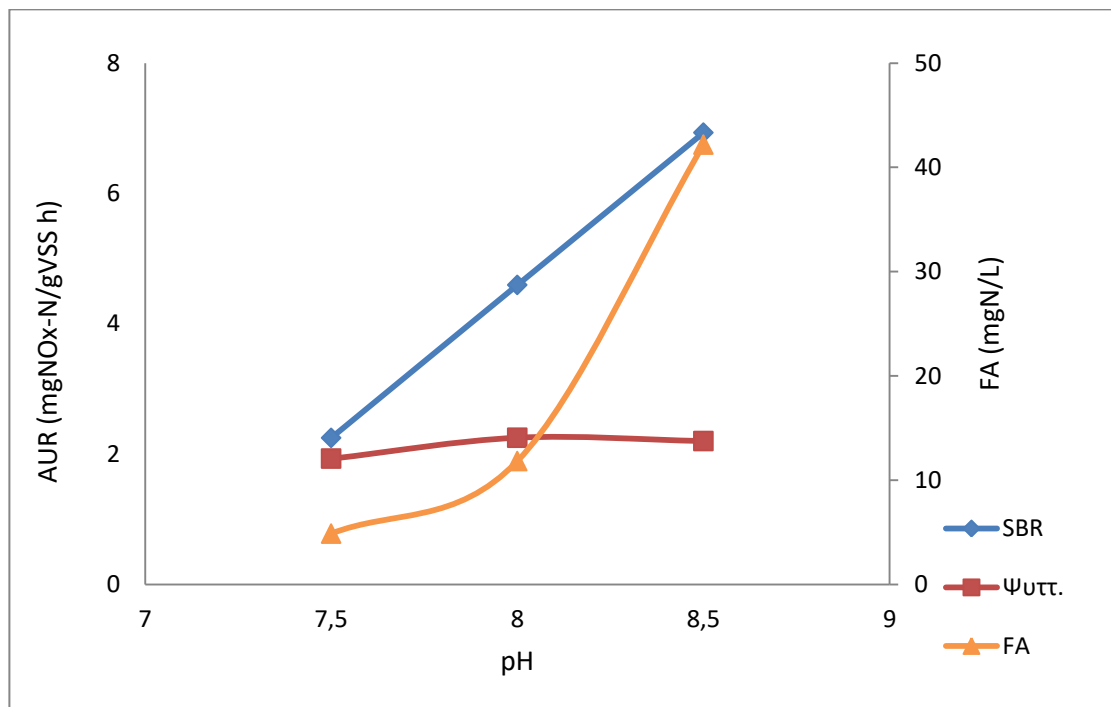
Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα αντίστοιχα γραφήματα που απεικονίζουν τους ρυθμούς AUR σε σχέση με την αύξηση του pH:



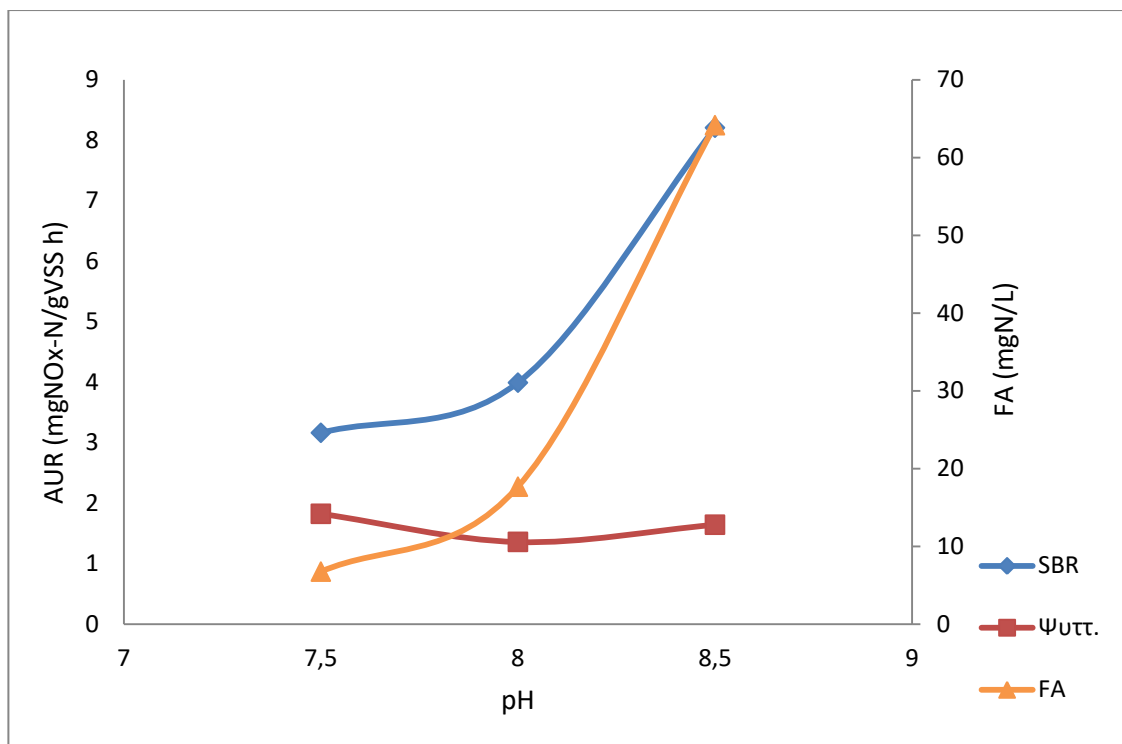
Σχήμα 4.6: Διακύμανση AUR, σε συνδυασμό για τις δύο βιομάζες και την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσεως του pH, για συγκέντρωση $\text{NH}_4 - \text{N} = 100 \text{ mg/L}$.



Σχήμα 4.7: Διακύμανση AUR, σε συνδυασμό για τις δύο βιομάζες και την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσεως του pH, για συγκέντρωση NH₄ - N = 200 mg/ L.



Σχήμα 4.8: Διακύμανση AUR, σε συνδυασμό για τις δύο βιομάζες και την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσεως του pH, για συγκέντρωση NH₄ - N = 350 mg/ L



Σχήμα 4.9: Διακύμανση AUR, σε συνδυασμό για τις δύο βιομάζες και την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσεως του pH, για συγκέντρωση $\text{NH}_4 - \text{N} = 500 \text{ mg/L}$.

Στα Σχήματα 4.6-4.9 μαζί με τους ρυθμούς AUR παρουσιάζεται και η ελεύθερη αμμωνία για τη διευκόλυνση των συγκρίσεων. Όπως και πριν, μπορεί να παρατηρηθεί ότι όσο αυξάνεται το pH και ταυτόχρονα και η ελεύθερη αμμωνία, οι ρυθμοί οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου που προκύπτουν για την εγκλιματισμένη βιομάζα του πιλοτικού αντιδραστήρα SBR αυξάνουν.

Αντίθετα, οι ρυθμοί για τη μη εγκλιματισμένη βιομάζα, παρουσιάζουν σταδιακή αναχαίτιση. Αρχικά σε συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου $\text{NH}_4 - \text{N} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ (σχήμα 4.6), αυξάνοντας το pH, έχουμε αύξηση των ρυθμών AUR. Φαίνεται ότι αύξηση του pH αυξάνει το ρυθμό νιτροποίησης. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου δεν είναι τόσο υψηλή, ώστε και σε $\text{pH} = 8,5$ η ελεύθερη αμμωνία βρίσκεται σε χαμηλά σχετικά επίπεδα ($\text{FA} = 12,78 \text{ mgN L}^{-1}$). Ωστόσο όταν διπλασιάζεται η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου σε $\text{NH}_4 - \text{N} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ (σχ. 4.7), το pH από την τιμή 8 και πάνω, αυξάνει ραγδαία την συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας, οπότε παρατηρείται μείωση των ρυθμών AUR. Από το σημείο αυτό και έπειτα, στα επόμενα Σχήματα (4.8 και 4.9), για υψηλότερες

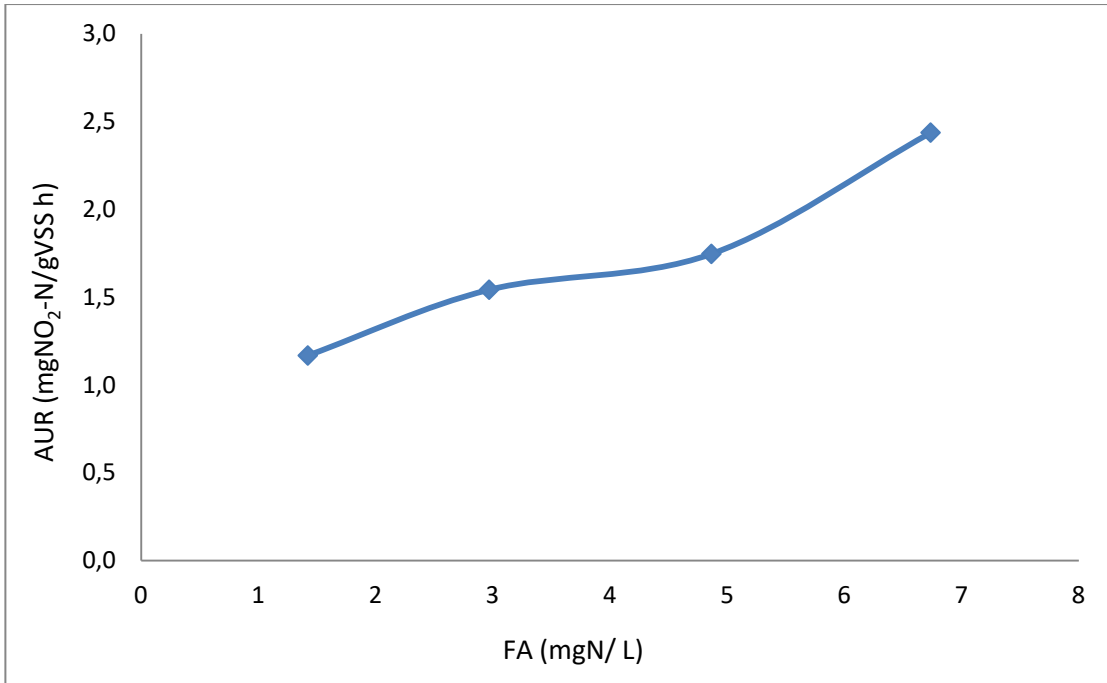
συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας παρουσιάζει τόσο σημαντική αύξηση αυξάνοντας το pH, που παρεμποδίζει σημαντικά τις διεργασίες της βιομάζας, με αποκορύφωμα τον καταποντισμό των ρυθμών, σε συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου $\text{NH}_4 - \text{N} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ (σχήμα 4.9).

Στη συνέχεια, στον πίνακα 4.4, παρουσιάζονται οι ρυθμοί AUR που προκύπτουν από τη βιομάζα του πιλοτικού αντιδραστήρα SBR, μόνο από τις συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου, με σκοπό να παραθέσουμε ενδεικτικά την απόδοση της βιομάζας σε καθαρή νιτροδοποίηση.

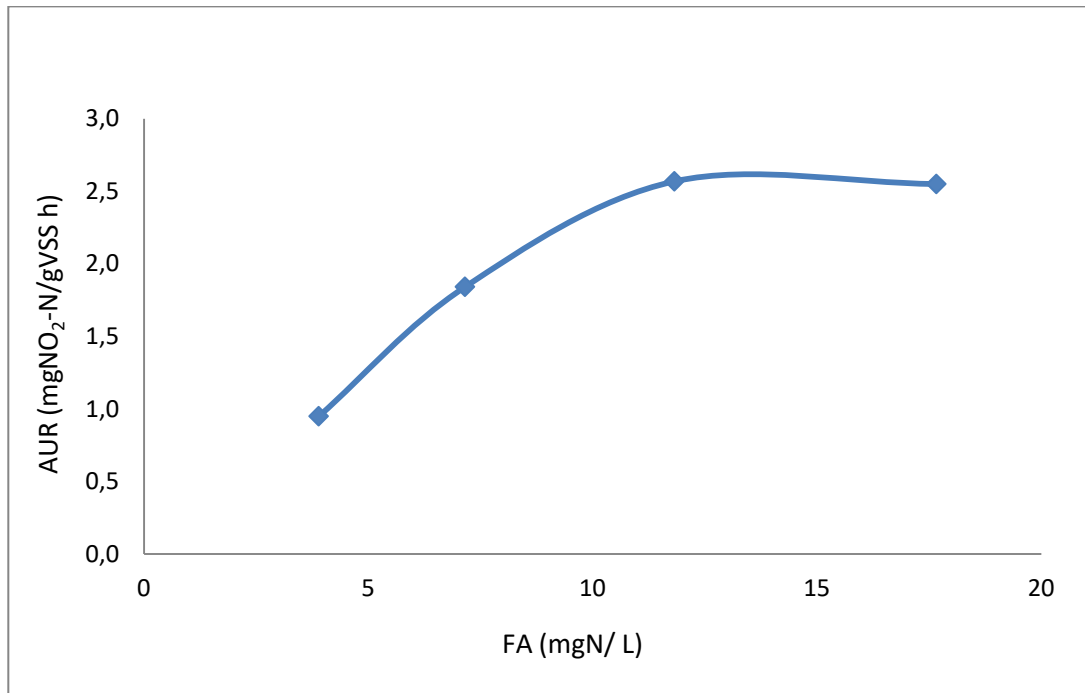
Πίνακας 4.4: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα AUR_{20} μέσω νιτρώδων ($\text{NO}_2\text{-N}$), ανά pH και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA) της εγκλιματισμένης βιομάζας.

SBR pH = 7,5		SBR pH = 8,0		SBR pH = 8,5	
FA (mgN/L)	AUR_{20} (mg $\text{NO}_2\text{-N/g VSS h}$)	FA (mgN/L)	AUR_{20} (mg $\text{NO}_2\text{-N/g VSS h}$)	FA (mgN/L)	AUR_{20} (mg $\text{NO}_2\text{-N/g VSS h}$)
1,4	1,2	3,9	0,9	12,8	4,5
3,0	1,5	7,2	1,8	24,4	5,9
4,9	1,7	11,8	2,6	42,2	5,6
6,7	2,4	17,7	2,5	64,1	6,5

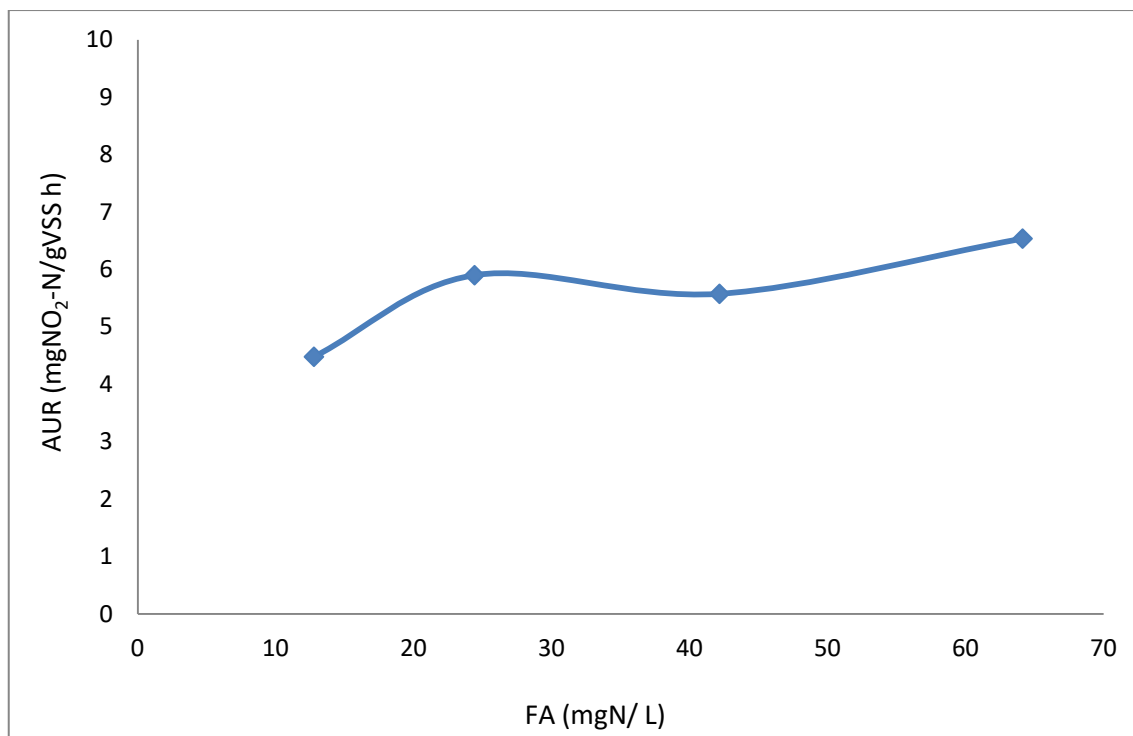
Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.4, οι τιμές των ρυθμών AUR που αναφέρονται στην καθαρή νιτροδοποίηση της εγκλιματισμένης βιομάζας, είναι μειωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν για νιτρώδη και νιτρικά μαζί. Αυτό μας δείχνει ότι το σύστημα, κάπου σε μικρότερο και κάπου σε μεγαλύτερο βαθμό, νιτροποιούσε κατά την περίοδο διεξαγωγής των πειραμάτων, όπως αναφέραμε και αρχικά. Η εικόνα των ρυθμών (καθαρής) νιτροδοποίησης της εγκλιματισμένης βιομάζας, φαίνεται καλύτερα και στα επόμενα διαγράμματα:



Σχήμα 4.10: Διάγραμμα ρυθμών AUR με βάση τα νιτρώδη (NO₂-N), συναρτήσει της ελεύθερης αμμωνίας (FA), σε pH 7,5



Σχήμα 4.11: Διάγραμμα ρυθμών AUR με βάση τα νιτρώδη (NO₂-N), συναρτήσει της ελεύθερης αμμωνίας (FA), σε pH 8,0.

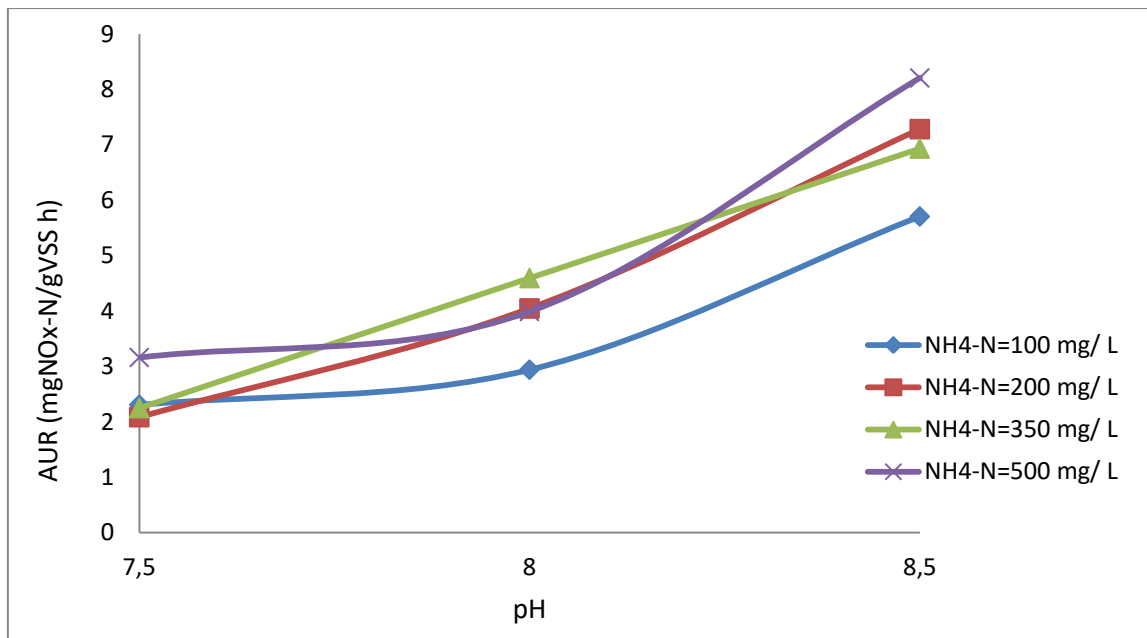


Σχήμα 4.12: Διάγραμμα ρυθμών AUR με βάση τα νιτρώδη (NO₂-N), συναρτήσει της ελεύθερης αμμωνίας (FA), σε pH 8,5.

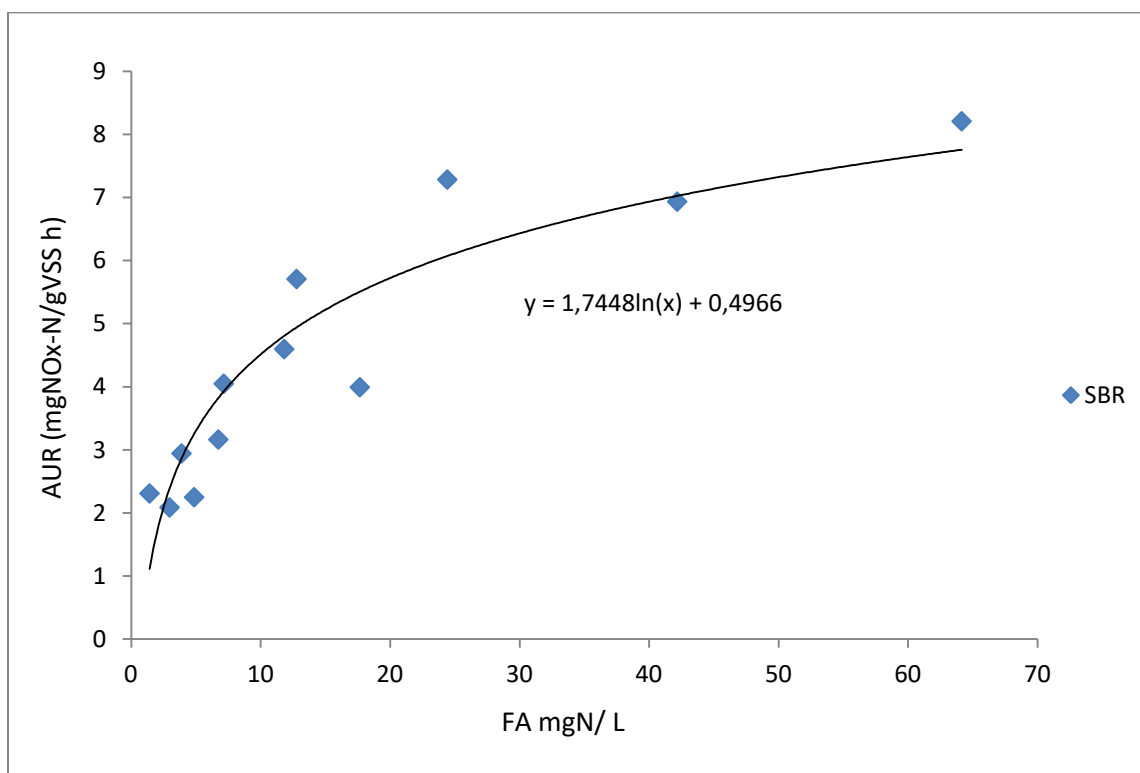
Στα διαγράμματα 4.10, 4.11 και 4.12 παρατηρούμε ότι παρότι οι ρυθμοί που υπολογίστηκαν με τα νιτρώδη είναι μειωμένοι σε σχέση με αυτούς που υπολογίστηκαν με νιτρώδη και νιτρικά μαζί, εντούτοις η μορφή των διαγραμμάτων είναι παρόμοια. Ειδικά στους πίνακες 4.11 και 4.12 μπορούμε να πούμε ότι είναι σχεδόν ταυτόσημη. Με την αύξηση της ελεύθερης αμμωνίας, παρατηρούμε αύξηση των ρυθμών νιτρωδοποίησης.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι τα αποτελέσματα και ειδικά οι μορφές των διαγραμμάτων, δεν διαφοροποιούνται ιδιαίτερα από τον υπολογισμό των ρυθμών με νιτρώδη και νιτρικά μαζί. Εφόσον το πιλοτικό σύστημα SBR, σε κάποιο βαθμό νιτροποιούσε τη συγκεκριμένη περίοδο των πειραμάτων, είναι απαραίτητο οι ρυθμοί να εκφράζονται αθροιστικά για νιτρώδη και νιτρικά και στους δύο τύπους βιομάζας.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποια συγκεντρωτικά γραφήματα με τους ρυθμούς AUR, για τη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR και τη βιομάζα της ΕΕΛ Ψυττάλειας:



Σχήμα 4.13: Συγκεντρωτική παρουσίαση των διακυμάνσεων των AUR συναρτήσει του pH, για την εγκλιματισμένη βιομάζα.



Σχήμα 4.14: Συγκεντρωτική παρουσίαση όλων των ρυθμών AUR της εγκλιματισμένης βιομάζας, με την αύξηση της ελεύθερης αμμωνίας (FA).

Στο σχήμα 4.13 οι ρυθμοί AUR για τη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR, αυξάνοντας του pH, παρουσιάζουν αύξηση, σε όλες τις συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου που εξετάστηκαν στο πλαίσιο των πειραμάτων. Ο υψηλότερος ρυθμός AUR παρατηρείται για την υψηλότερη τιμή pH (8,5) και την υψηλότερη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (500 mg L^{-1}).

Στο σχήμα 4.14, παρατηρούμε συνολικά όλους τους ρυθμούς AUR που προέκυψαν από τα πειράματα, σε σχέση με την αντίστοιχη συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας. Η εικόνα του γραφήματος είναι απολύτως ενδεικτική. Η βιομάζα του αντιδραστήρα SBR παρουσιάζει εμφανή βελτίωση των ρυθμών οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου καθώς αυξάνεται η ελεύθερη αμμωνία.

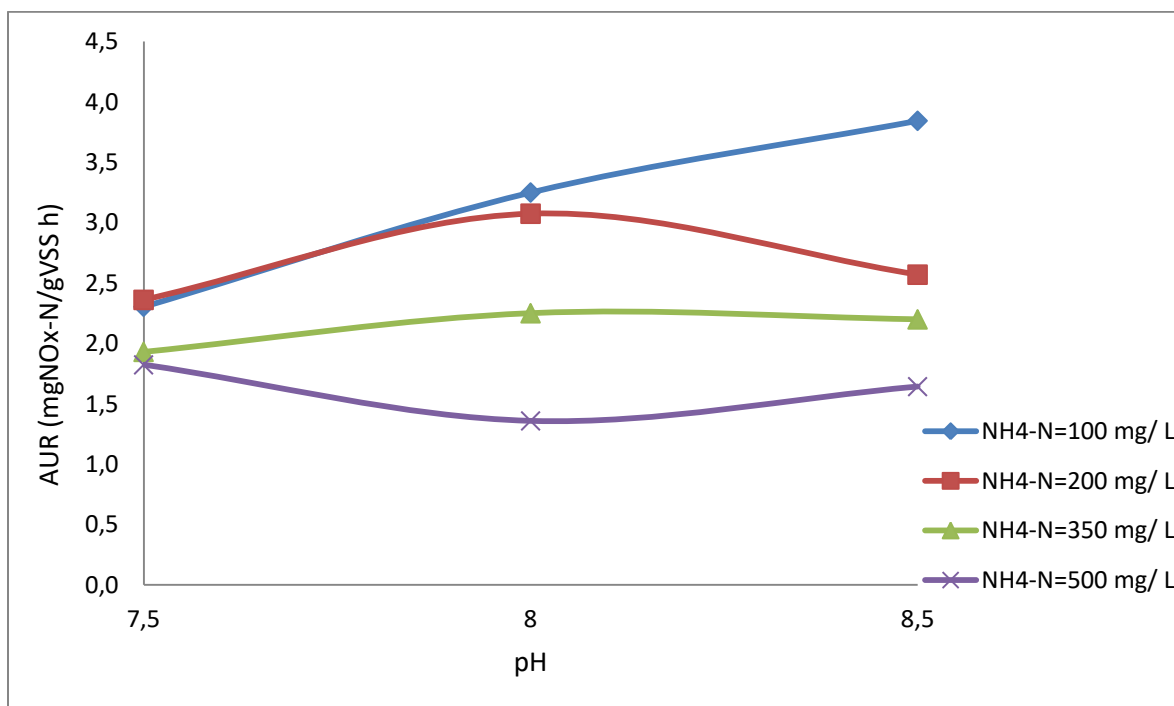
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη βιομάζα του αντιδραστήρα SBR, όπως παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στα δύο προηγούμενα σχήματα, θα μπορούσε κανείς να τα χαρακτηρίσει ως μη αναμενόμενα. Αυτό διότι, η διεθνής βιβλιογραφία, αναδεικνύει την ελεύθερη αμμωνία (FA) ως έναν πολύ σημαντικό αναχαιτιστικό παράγοντα, για τις διεργασίες της νιτροδοποίησης και νιτροποίησης. Ωστόσο οι τιμές των συγκεντρώσεων αναχαιτίσης δεν είναι ξεκάθαρες, έχουν παρατηρηθεί διαφορές σε αρκετές μελέτες όπως αναφέρουν στη δημοσίευσή τους οι Maria Picullel et al. (2016).

Στο πλαίσιο των συγκεκριμένων πειραμάτων, φαίνεται αδιαμφισβήτητα ότι για την εγκλιματισμένη βιομάζα του πιλοτικού αντιδραστήρα SBR, η ελεύθερη αμμωνία στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις δεν έχει αναχαιτιστική επίδραση. Αυτό πιθανότατα καταδεικνύει, ότι η βιομάζα αυτή, χαρακτηρίζεται από μεγάλη ανοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας λόγω εγκλιματισμού. Το φαινόμενο του εγκλιματισμού της βιομάζας σε υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας έχουν παρατηρήσει και άλλοι επιστήμονες στις μελέτες τους (Turk and Mavinic, 1989; Hulle et al., 2007). Για παράδειγμα οι Hulle et al., το 2007, που μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στη διεργασία της νιτροδοποίησης, διεξήγαγαν πειράματα batch με βιομάζα από αντιδραστήρα SHARON με συγκεντρώσεις ολικού αμμωνιακού αζώτου (TAN – N) έως και 2000 mg L^{-1} . Στα πειράματα αυτά, διαπίστωσαν αναχαιτίση στα AOB βακτήρια σε τιμές ελεύθερης αμμωνίας που ξεκινούσαν από τα 300 mg L^{-1} και ερμήνευσαν το αποτέλεσμα αυτό, κάνοντας σαφώς λόγο για εγκλιματισμό της βιομάζας. Σε παρόμοια πειράματα που διεξήγαγαν οι Hellinga et al. το 2001,

διαπίστωσαν αναχαίτιση στη διεργασία της νιτροδοποίησης σε συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας της τάξης των 93 mg L^{-1} . Παρατηρούμε λοιπόν ότι αυτές οι τιμές συγκέντρωσης ελεύθερης αμμωνίας, υπερβαίνουν σημαντικά τις αντίστοιχες στις οποίες έλαβαν χώρα τα πειράματα στο πλαίσιο αυτής της εργασίας.

Ως εκ τούτου θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα, ότι για την καλύτερη ανάλυση και αξιοποίηση αυτών των αποτελεσμάτων, θα ήταν χρήσιμο να διεξαχθούν και άλλα πειράματα, σε ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας. Αυτό θα βοηθούσε σημαντικά στην εκτενέστερη διερεύνηση της συμπεριφοράς της βιομάζας και την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Στο επόμενο γράφημα, παρουσιάζονται αντίστοιχα οι ρυθμοί AUR για τη βιομάζα της ΕΕΛ Ψυττάλειας σε σχέση με το pH:



Σχήμα 4.15: AUR συναρτήσεϊ του pH, για τη μη εγκλιματισμένη βιομάζα.

Στο σχήμα 4.15, βλέπουμε τους ρυθμούς AUR της μη εγκλιματισμένης βιομάζας στα διαφορετικά pH για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου. Σε αντίθεση

με τα σχήματα που είδαμε προηγουμένως (4.13, 4.14) για την εγκλιματισμένη βιομάζα, η επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας είναι εμφανής. Σε αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 100 mg L^{-1} , βλέπουμε ότι η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας δεν είναι αρκετή για να αναχαιτίσει τη μη εγκλιματισμένη βιομάζα αυξάνοντας του pH. Από τα 200 mg L^{-1} όμως και έπειτα, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά. Από το $\text{pH} = 8$ και μετά, παρατηρούμε κάθοδο στους ρυθμούς. Προφανώς σε τόσο ψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, καθώς το pH αυξάνει, αυξάνει σημαντικά και η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας, οπότε οι διεργασίες της βιομάζας αναχαιτίζονται. Σε συγκέντρωση 500 mg L^{-1} βέβαια, δεν είναι ξεκάθαρο αυτό το σημείο μετάβασης, όμως όπως βλέπουμε οι ρυθμοί σε αυτή τη συγκέντρωση είναι ούτως ή άλλως σημαντικά μειωμένοι.

Επίσης παρατηρούμε ότι όσο πιο υψηλή είναι η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου κατά το πείραμα, τόσο χαμηλότερα κυμαίνονται οι ρυθμοί συνολικά, για αυτό και οι καμπύλες με υψηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, βρίσκονται κάτω από αυτές με χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

Τα ως άνω ευρήματα, αντικατοπτρίζονται και στις αναχαιτίσεις των δύο βιομαζών και στα αντίστοιχα γραφήματα, που παρουσιάζονται παρακάτω.

4.4 Αναχαιτίση AUR

4.4.1 Υπολογισμός Αναχαιτίσης AUR.

Η αναχαιτίση αποτελεί παράμετρο που προκύπτει από την επεξεργασία των δεδομένων των πειραμάτων. Συγκεκριμένα, τα απαραίτητα δεδομένα για τον υπολογισμό των αναχαιτίσεων ήταν οι ρυθμοί νιτροδοποίησης και νιτροποίησης AUR.

Η αναχαιτίση εκφράζεται ποσοστιαία σε σχέση με την απόδοση της βιομάζας υπό συγκεκριμένες κάθε φορά συνθήκες. Επομένως, δεν μας δίνει πληροφορίες τόσο για τις απόλυτες τιμές των μεγεθών που εμπλέκει, αλλά για το πώς αυτές σχετίζονται με το πείραμα αναφοράς.

Ως πείραμα αναφοράς, όπως έχει διευκρινιστεί και στο κεφάλαιο 3, αποτέλεσαν τα πειράματα batch, που διεξήχθησαν σε αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου $\text{NH}_4 - \text{N} = 100 \text{ mg L}^{-1}$. Ο τύπος υπολογισμού της αναχαιτίσης είναι:

$$Inhibition = \frac{AUR20control - AUR20}{AUR20control} * 100, \quad (4.1)$$

Με βάση την εξίσωση 4.1, προκύπτουν σε κάθε τιμή pH, τρεις διαφορετικές αναχαιτίσεις για τους αντιδραστήρες με αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 200, 350 και 500 mg L⁻¹, χρησιμοποιώντας κάθε φορά ως control την απόδοση του αντιδραστήρα των 100 mg L⁻¹ NH₄ – N. Με αυτό τον τρόπο συσχετίζουμε την απόδοση της βιομάζας σε αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 200 mg L⁻¹ και πάνω, με την αντίστοιχη απόδοση σε αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 100 mg L⁻¹. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 4.5: Ποσοστά αναχαιτίσης, για την εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα, ανά pH και συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου.

NH ₄ -N (mg/L)	pH = 7,5	pH = 8	pH = 8,5	pH = 7,5	pH = 8	pH = 8,5
	SBR (αναχαιτίση AUR %)			Ψυτ. (αναχαιτίση AUR %)		
200	9,6	-37,6	-27,6	-2,5	5,4	33,2
350	2,6	-56,2	-21,5	16,2	30,8	42,8
500	-37,0	-35,7	-43,8	20,9	58,2	57,3

Πίνακας 4.6: Ποσοστά αναχαίτισης, για την εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα, ανά pH και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας (FA).

	FA (mgN/ L)	Αναχαίτισεις AUR %	
		SBR	Ψυττ.
pH = 7,5	3,0	9,6	-2,5
	4,9	2,6	16,2
	6,7	-37,0	20,9
pH = 8,0	7,2	-37,6	5,4
	11,8	-56,2	30,8
	17,7	-35,7	58,2
pH = 8,5	24,4	-27,6	33,2
	42,2	-21,5	42,8
	64,1	-43,8	57,3

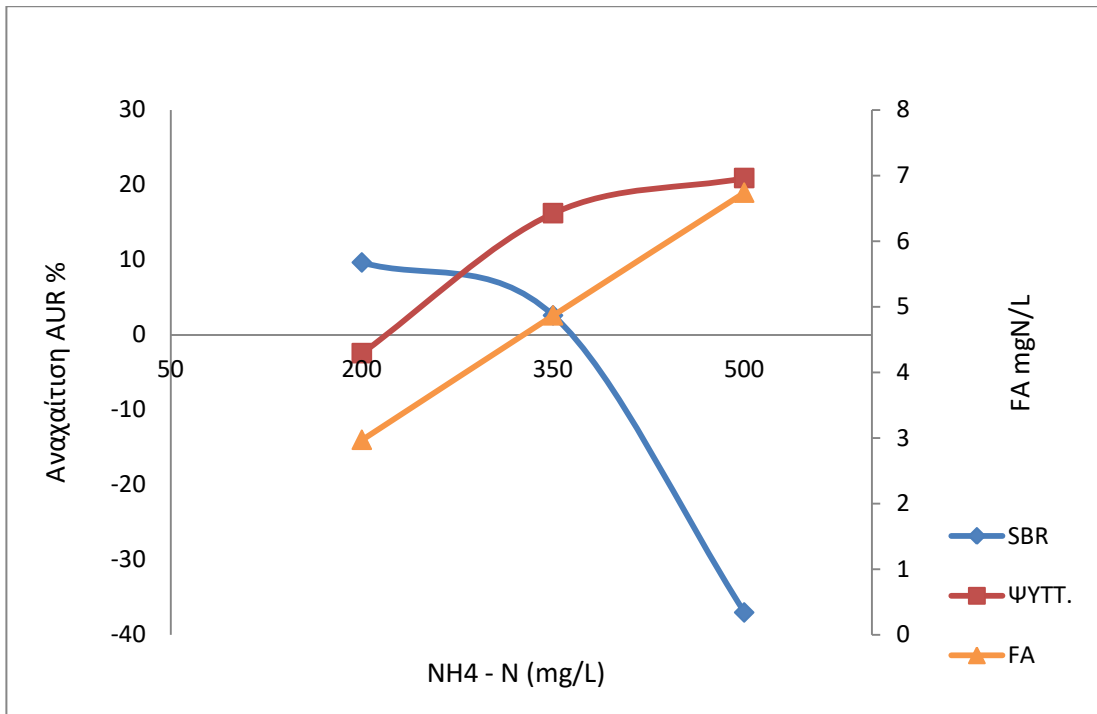
Στους πίνακες 4.4 και 4.5, παραθέτονται συνολικά όλες οι αναχαίτισεις των ρυθμών AUR επί τοις εκατό, όπως υπολογίστηκαν, για τη βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR και για τη βιομάζα από την ΕΕΛ Ψυττάλειας. Στον πίνακα 4.5 βλέπουμε τις αναχαίτισεις των ρυθμών σε σχέση με τη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου, ενώ στον πίνακα 4.6, βλέπουμε τις αναχαίτισεις των ρυθμών σε σχέση με τη συγκέντρωση ελεύθερης.

Παρατηρώντας τις τιμές των πινάκων 4.5 & 4.6 φαίνεται για τη βιομάζα του πιλοτικού SBR, ότι καθώς αυξάνεται η ελεύθερη αμμωνία (FA) και το pH, η αναχαίτιση παίρνει όλο και υψηλότερες αρνητικές τιμές. Οι αρνητικές τιμές στο ποσοστό της αναχαίτισης, δηλώνουν ότι οι ρυθμοί AUR βελτιώνονται και παρουσιάζουν αύξηση σε σχέση με το πείραμα αναφοράς (batch control).

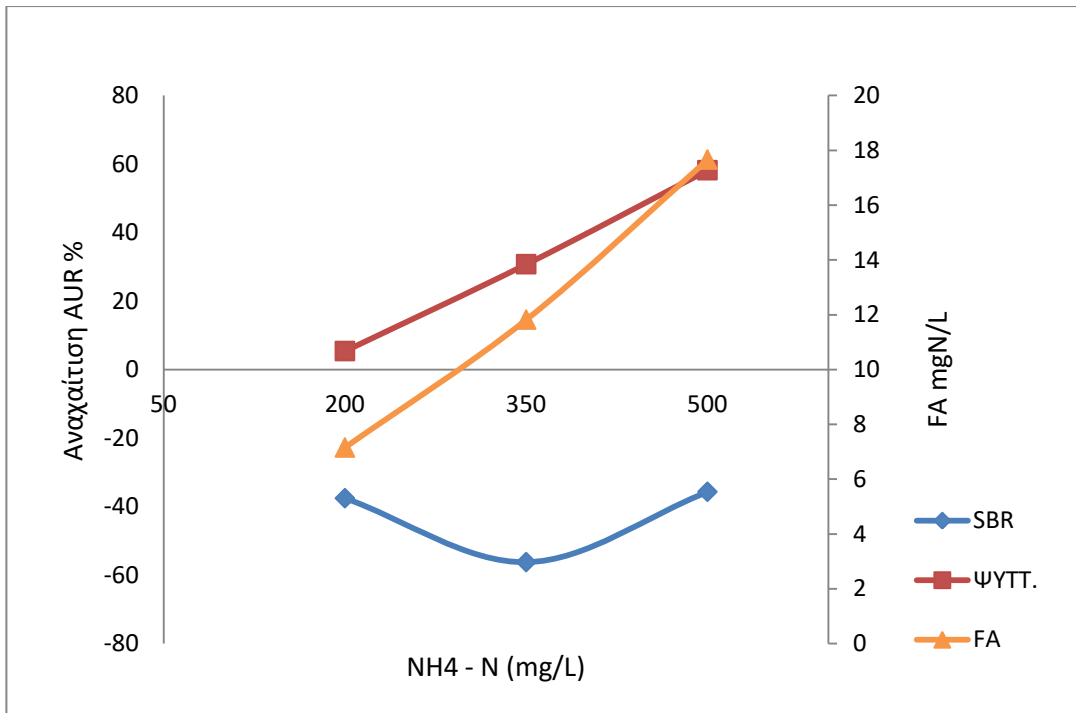
Αντίθετα, η μη εγκλιματισμένη βιομάζα από την ΕΕΛ Ψυττάλειας, παρουσιάζει σημαντική αναχαίτιση καθώς αυξάνονται οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται καλύτερα στα γραφήματα που θα δοθούν στη συνέχεια.

4.4.2 Διαγράμματα και σχολιασμός αναχαιτίσης ρυθμών AUR, εγκλιματισμένης και μη εγκλιματισμένης βιομάζας.

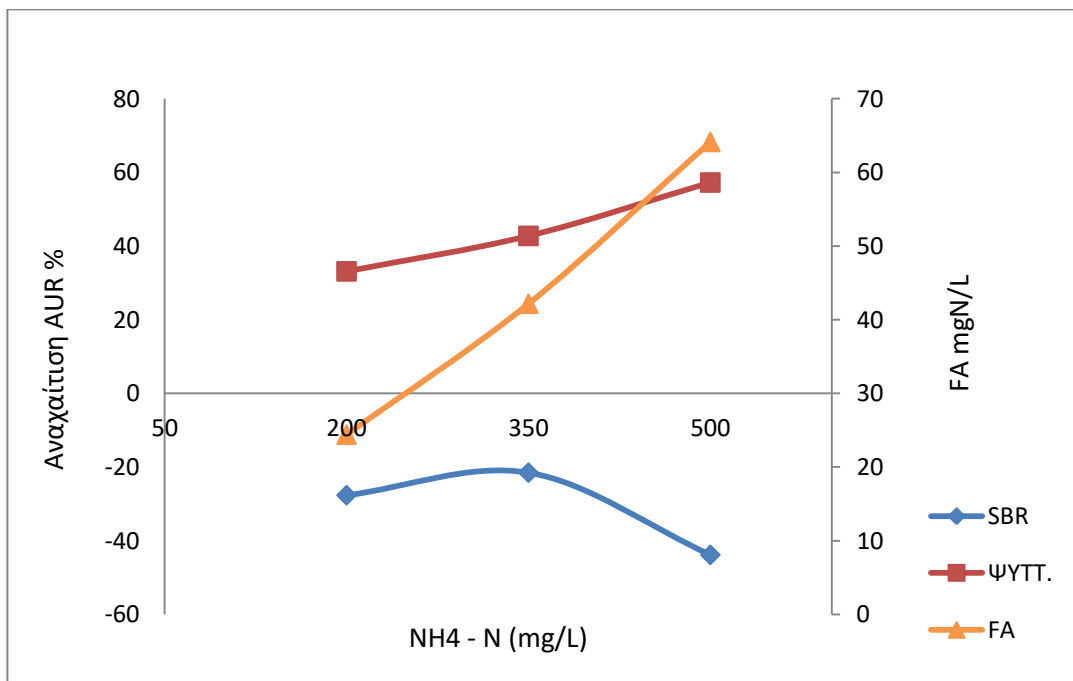
Στα σχήματα 4.16, 4.17 και 4.18, απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πινάκων 5.5 και 4.6. Παρουσιάζονται οι αναχαιτίσεις που υπολογίστηκαν συναρτήσει του αμμωνιακού αζώτου σε pH = 7,5, 8,0 και 8,5. Περιλαμβάνεται επίσης και η ελεύθερη αμμωνία, για την πληρέστερη εξαγωγή συμπερασμάτων:



Σχήμα 4.16: Η αναχαιτίση AUR (%), για τις δύο βιομάζες, σε συνδυασμό με την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει της αύξησης του αμμωνιακού αζώτου (NH₄ - N), σε pH = 7,5



Σχήμα 4.17: Η αναχαίτιση AUR (%) για τις δύο βιομάζες, σε συνδυασμό με την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει της αύξησης του αμμωνιακού αζώτου (NH₄ - N), σε pH = 8.



Σχήμα 4.18: Η αναχαίτιση AUR (%) για τις δύο βιομάζες, σε συνδυασμό με την ελεύθερη αμμωνία (FA), συναρτήσει της αύξησης του αμμωνιακού αζώτου (NH₄ - N), σε pH = 8,5.

Όπως παρατηρούμε από τα σχήματα 4.16 – 4.18, για τη βιομάζα του πιλοτικού αντιδραστήρα SBR, τα μόνα σημεία στα οποία παρατηρείται αναχαίτιση σε σχέση με το πείραμα αναφοράς (batch control), βρίσκονται στο πρώτο γράφημα (σχήμα 4.16), για συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου 200 και 350 mg L⁻¹, σε pH = 7,5. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας φαίνονται στο σχήμα. Από κει με πέρα, με το που το pH αυξάνεται σε 8, οι ρυθμοί προκύπτουν αυξημένοι σε σχέση με τα αντίστοιχα control.

Κάτι που πιθανώς εξηγεί τα αποτελέσματα αυτά, είναι ότι το pH δρα καταλυτικά στις τιμές των 8,0 και 8,5, σε βαθμό, που οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας δεν φαίνεται να αρκούν ώστε να αναχαιτιστούν οι διεργασίες της βιομάζας του πιλοτικού SBR. Επίσης, η βελτίωση σε σχέση με το έκαστο control, για υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας σε σταθερό pH, πάλι δείχνουν ότι όχι απλώς η ελεύθερη αμμωνία δεν δρα αναχαιτιστικά στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, αλλά πιθανώς να ευνοεί τη βιομάζα να αναπτύξει μεγαλύτερες ταχύτητες νιτροδοποίησης. Δεδομένων των συνθηκών υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου, κάτω από τις οποίες λειτουργεί η βιομάζα του αντιδραστήρα SBR, το φαινόμενο του εγκλιματισμού της βιομάζας, στο οποίο έχουμε αναφερθεί και παραπάνω, φαίνεται και πάλι να αποτελεί τη μόνη λογική και αποδεκτή εξήγηση.

Αντίθετα, οι ρυθμοί AUR της βιομάζας της Ψυττάλειας, αναχαιτίζονται σημαντικά σε σχέση με το control, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας. Τη μοναδική εξαίρεση της παρατήρησης αυτής, αποτελεί το πρώτο σημείο του σχήματος 4.16, για τιμή συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου 200 mg L⁻¹ και ελεύθερης αμμωνίας 3 mg L⁻¹. Στο σημείο αυτό, το ποσοστό της αναχαίτισης παίρνει αρνητική τιμή (-2,5%), η οποία ωστόσο είναι αμελητέα. Από εκεί και μετά, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας, η αναχαίτιση κατά κανόνα αυξάνεται και όπως βλέπουμε στα σχήματα 4.17 και 4.18, η αύξηση είναι σχεδόν γραμμική.

Τα αποτελέσματα αυτά για τη βιομάζα της Ψυττάλειας θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι σχετικά αναμενόμενα. Σε pH 7,5 για συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 200 mg L⁻¹ φαίνεται ότι η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας δεν είναι αρκετά υψηλή για να αναχαιτίσει τις διεργασίες της βιομάζας. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου όμως, παρατηρούμε αμέσως σημαντική αναχαίτιση. Με την αύξηση του pH, η αύξηση της

συγκέντρωσης ελεύθερης αμμωνίας φαίνεται να είναι τόσο σημαντική, που πλέον οι διεργασίες της βιομάζας αναχαιτίζονται σημαντικά.

Στον πίνακα 4.7, παρουσιάζονται οι αναχαιτίσεις που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας ως control τους ρυθμούς AUR σε pH = 7,5. Σκοπός αυτής της προσέγγισης, είναι η καλύτερη κατανόηση της επίδρασης του pH στις διεργασίες των βιομαζών.

Πίνακας 4.7: Αναχαιτίσεις AUR % για τις δύο βιομάζες, σε σχέση με τους ρυθμούς AUR για pH = 7,5, ανά συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (NH₄ - N).

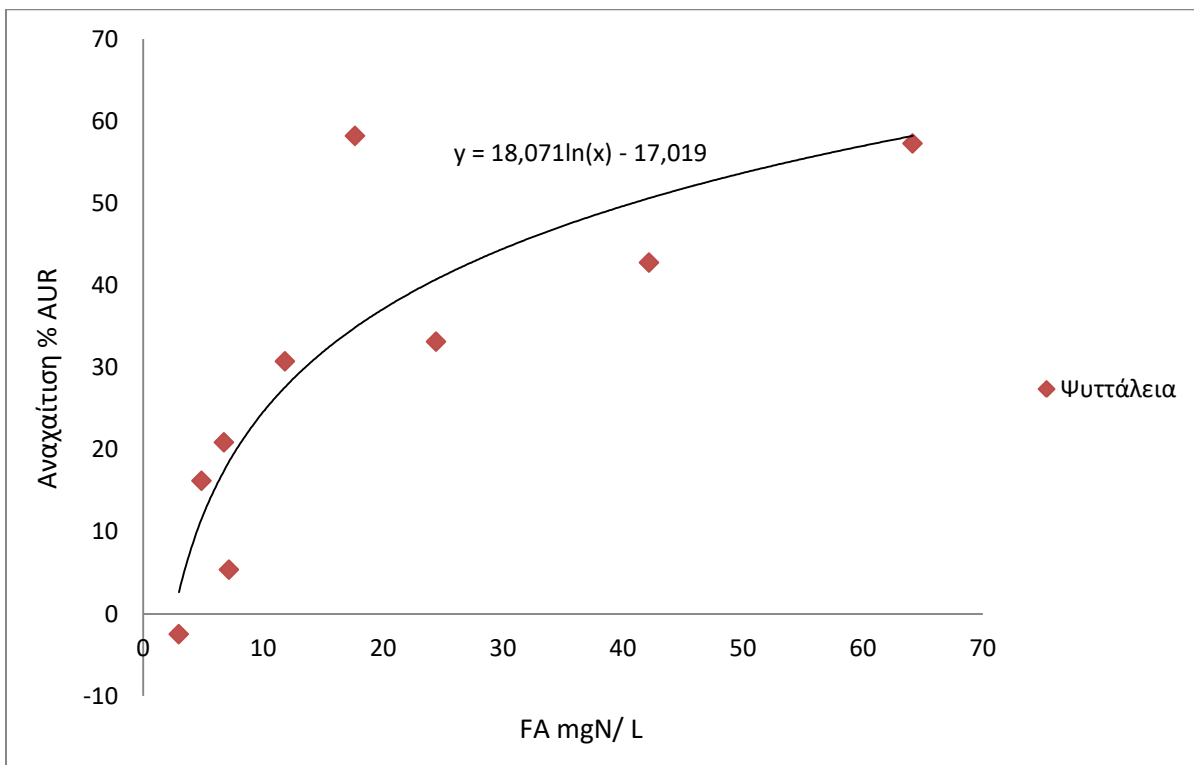
pH \ NH ₄ -N	SBR Αναχ. AUR %			
	100 (mg L ⁻¹)	200 (mg L ⁻¹)	350 (mg L ⁻¹)	500 (mg L ⁻¹)
8,0	-27,5	-94,1	-104,4	-26,2
8,5	-147,3	-249,3	-208,4	-159,5
	Ψυττ. Αναχ. AUR %			
8,0	-41,0	-30,2	-16,6	25,5
8,5	-66,8	-8,8	-13,9	9,9

Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.7, οι επιδόσεις της εγκλιματισμένης βιομάζας όσον αφορά τις ταχύτητες νιτροδοποίησης, είναι εμφανώς αυξημένες αυξάνοντας του pH, όπως δείχνουν οι αρνητικές τιμές στα ποσοστά αναχαιτίσης. Σε σχέση με τους ρυθμούς της βιομάζας σε pH = 7,5, τη μεγαλύτερη βελτίωση σε μεγαλύτερες τιμές pH παρατηρούμε σε συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου 200 και 350 mg L⁻¹, χωρίς φυσικά αυτό να σημαίνει ότι, σε αυτές τις συγκεντρώσεις παρατηρούνται και οι μεγαλύτεροι ρυθμοί. Όπως έχουμε δει και προηγουμένως, οι μεγαλύτεροι ρυθμοί παρατηρούνται στην υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου (500 mg L⁻¹) και ελεύθερης αμμωνίας (64,2 mg L⁻¹).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της μη εγκλιματισμένης βιομάζας. Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.7, μέχρι τη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 350 mg L⁻¹, οι ρυθμοί κατά γενική εικόνα παρουσιάζουν βελτίωση σε σχέση με το pH = 7,5. Για συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 500 mg L⁻¹, παρατηρούμε ότι ακόμα και η αύξηση του pH από 7,5 σε 8 είναι αρκετή ώστε να αυξήσει τη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας σε βαθμό που αναχαιτίζει αμέσως τις διεργασίες της νιτροποίησης της βιομάζας. Σε συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 200 και 350

mg L⁻¹, παρατηρούμε πως επηρεάζει η αύξηση του pH από 8 σε 8,5. Η αύξηση που επιφέρει στην ελεύθερη αμμωνία είναι αρκετή πάλι, ώστε να σημειωθεί αύξηση της αναχαίτισης.

Στο επόμενο γράφημα (Σχ. 4.19), παρουσιάζεται η διακύμανση της αναχαίτισης της μη εγκλιματισμένης βιομάζας συναρτήσει της ελεύθερης αμμωνίας (FA):



Σχήμα 4.19: Οι αναχαίτισεις AUR (%) συνολικά για τη μη εγκλιματισμένη βιομάζα της ΕΕΛ Ψυττάλειας, σε σχέση με την ελεύθερη αμμωνία (FA).

Το συγκεντρωτικό αυτό γράφημα πρέπει να πούμε ότι προκύπτει από διαφορετικά control. Μας δείχνει όμως πολύ χαρακτηριστικά και συνολικά τη συμπεριφορά της μη εγκλιματισμένης βιομάζας της ΕΕΛ Ψυττάλειας, στις διάφορες τιμές της ελεύθερης αμμωνίας. Είναι εμφανής η γενική τάση αναχαίτισης που παρουσιάζει, με την αύξηση της συγκέντρωσης ελεύθερης αμμωνίας. Φυσικά, όπως εκτενώς είδαμε και στα προηγούμενα, η συμπεριφορά αυτή της βιομάζας, έρχεται σε πλήρη αντίθεση με την αντίστοιχη της εγκλιματισμένης βιομάζας του πιλοτικού SBR.

Τα αποτελέσματα και τα ευρήματα από τα πειράματα που διεξήχθησαν στη βιομάζα της ΕΕΛ Ψυττάλειας αποδεικνύουν τη σημαντική επίδραση σχετικά χαμηλών συγκεντρώσεων FA (<10 mg L⁻¹) σε μια συμβατική βιομάζα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η βιομάζα αυτή δεν είναι εγκλιματισμένη σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας, όπως η αντίστοιχη του πιλοτικού SBR, αλλά επίσης προέρχεται από ένα σύστημα διαχείρισης λυμάτων, μέσω της συμβατικής διεργασίας της νιτροποίησης/απονιτροποίησης. Ως εκ τούτου, στις βιολογικές της διεργασίες συμμετέχουν σε πρωταγωνιστικό ρόλο και τα NOB βακτήρια, τα οποία, όπως είναι γνωστό, είναι αρκετά πιο ευαίσθητα σε υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας. Υπάρχουν διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές οι οποίες επισημαίνουν την αναχαιτιστική δράση της ελεύθερης αμμωνίας στους νιτροποιητές και ενισχύουν τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας χωρίς ωστόσο να μπορεί να εξαχθεί ένα ακριβές συμπέρασμα όσον αφορά το όριο των συγκεντρώσεων FA πριν την έναρξη της αναχαιτίσης των διεργασιών της νιτροποίησης. Ειδικότερα οι Anthonisen et al. (1976) αναφέρουν ότι η ελεύθερη αμμωνία αναχαιτίζει τα NOB βακτήρια σε συγκεντρώσεις μόλις από 0,1 έως 1 mg L⁻¹. Ωστόσο, οι Sun et al. το 2015 που μεταξύ άλλων στόχευαν στην εφαρμογή νιτροποίησης σε αντιδραστήρα SBR, χρησιμοποιώντας ως περιοριστικό παράγοντα για τους NOB μικροοργανισμούς, την αναχαιτίση της ελεύθερης αμμωνίας, σε συγκέντρωση 3 mg L⁻¹, διαπίστωσαν ότι δεν παρατηρήθηκε κάποια αναχαιτίση στη διαδικασία της νιτροποίησης. Ομοίως οι Vadivelu et al. το 2007 παρατήρησαν ότι μέχρι τη συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας στα 4 mg L⁻¹, η αναχαιτίση στα NOB βακτήρια ήταν αρκετά χαμηλή (12 % στο ρυθμό αναπνοής). Οι Sun et al. όμως, στην ίδια μελέτη με προηγουμένως, διαπίστωσαν ότι σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας κατά μέσο όρο στα 16,2 mg L⁻¹, επιτυγχάνεται συσσώρευση νιτροδών στο σύστημα, επομένως αναχαιτίζονται σημαντικά τα NOB βακτήρια. Σε αυτό το σημείο θα μπορούσαμε να πούμε ότι παρατηρείται μια σχετική σύμπτωση με τα παρόντα ευρήματα, αφού όπως βλέπουμε στο σχήμα 4.19, η αναχαιτίση σε σχέση με τα batch control, αυξάνεται σημαντικά μετά τη συγκέντρωση των 10 mg L⁻¹.

Τέλος, ίσως θα ήταν χρήσιμο να αναφέρουμε ότι αρκετοί ερευνητές έχουν παρατηρήσει το φαινόμενο του εγκλιματισμού της βιομάζας, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας να συμβαίνει όχι μόνο για τα AOB βακτήρια αλλά και για τα NOB (Park et al., 2007;

Turk and Mavinic, 1989; Wong-Chong and Loehr, 1987). Όμως, στη δική μας περίπτωση, η βιομάζα της ΕΕΛ Ψυττάλειας, δεν λειτουργεί υπό συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου, όπως η αντίστοιχη του πιλοτικού SBR και για το λόγο αυτό, έχει χαρακτηριστεί εξ αρχής ως μη εγκλιματισμένη.

Έτσι, τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τη βιομάζα της ΕΕΛ Ψυττάλειας, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα του πιλοτικού SBR, σίγουρα οφείλονται σε ένα πλήθος παραγόντων, εκ των οποίων όμως, εκτός από τη διαφορά εγκλιματισμού που φέρουν οι δυο βιομάζες, αναμφίβολα σημαντικό ρόλο παίζει και η διαφορά στις διεργασίες που συντελούνται. Η μεν συμμετέχει στις διεργασίες πλήρους νιτροποίησης και περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις νιτροποιητικών βακτηρίων NOB, ενώ η δε, συμμετέχει στις διεργασίες της νιτρωδοποίησης, περιέχοντας έτσι κατά κύριο λόγο νιτρωδοποιητές, δηλαδή AOB βακτήρια.

5. Συμπεράσματα

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων του προηγούμενου κεφαλαίου, συνοψίζονται ως εξής:

- Η εγκλιματισμένη βιομάζα από τον πιλοτικό αντιδραστήρα SBR, στο εύρος των συγκεντρώσεων ελεύθερης αμμωνίας που διεξήχθησαν τα πειράματα, δεν παρουσιάζει καθόλου ενδείξεις αναχαίτισης στις διεργασίες οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου. Αντιθέτως, παρουσιάζει σημαντική αύξηση του ρυθμού νιτροδοποίησης αυξάνοντας της ελεύθερης αμμωνίας. Πιο συγκεκριμένα, σε pH = 7,5, παρουσίασε αύξηση στους ρυθμούς AUR σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 6,7 mgN L⁻¹ κατά 37 %, σε σχέση με το πείραμα αναφοράς που διεξήχθη σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 1,4 mgN L⁻¹. Σε pH = 8 και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 17,7 mgN L⁻¹, παρουσίασε βελτίωση στους ρυθμούς AUR κατά 35,7 %, σε σχέση με το αντίστοιχο πείραμα αναφοράς σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 3,9 mgN L⁻¹. Τέλος, σε pH = 8,5 και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 64,1 mgN L⁻¹, παρουσίασε ομοίως με τα προηγούμενα, βελτίωση κατά 43,8 % (μέγιστη), σε σχέση με το αντίστοιχο πείραμα σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 12,8 mgN L⁻¹.

- Η μη εγκλιματισμένη βιομάζα, από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας, στις ίδιες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας που εξετάστηκε και η εγκλιματισμένη βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR, παρουσίασε σταθερή αναχαίτιση αυξάνοντας της συγκέντρωσης ελεύθερης αμμωνίας. Ειδικότερα, σε pH = 7,5 και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 6,7 mgN L⁻¹, παρουσίασε αναχαίτιση 20,9 % σε σχέση με το πείραμα control σε συγκέντρωση 1,4 mgN L⁻¹. Σε pH = 8 και συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 17,7 mgN L⁻¹, παρουσίασε αναχαίτιση 58,2 % σε σχέση με το πείραμα σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 3,9 mgN L⁻¹. Αντίστοιχα και για pH = 8,5, σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 64,1 mgN L⁻¹, παρουσίασε αναχαίτιση 57,3 % σε σχέση με το πείραμα control σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας 12,8 mgN L⁻¹.

- Με την αύξηση του pH, η βιομάζα του πιλοτικού SBR, παρουσιάζει βελτιωμένους ρυθμούς AUR. Το ίδιο μπορούμε να πούμε και για τη μη εγκλιματισμένη βιομάζα της ΕΕΛ της Ψυττάλειας, μόνο όμως σε χαμηλή συγκεντρώση ελεύθερης αμμωνίας. Αυτό καταδεικνύει ότι το pH διαδραματίζει σημαντικό ρόλο δρώντας καταλυτικά στις διεργασίες της νιτροδοποίησης και νιτροποίησης. Με την ανοχή της εγκλιματισμένης βιομάζας σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας, η καταλυτική επίδραση του pH, μπορεί να εξηγεί εν μέρει τους ρυθμούς AUR που επιτυγχάνει η εγκλιματισμένη βιομάζα, αυξάνοντας της ελεύθερης αμμωνίας.
- Ωστόσο, για τη βιομάζα από τον αντιδραστήρα SBR, παρατηρείται αύξηση των ταχυτήτων AUR και σε σταθερό pH, αυξάνοντας της ελεύθερης αμμωνίας όπως δείχνουν τα αποτελέσματα της αναχαίτισης. Αυτό αποτελεί μια σημαντική ένδειξη ότι ο εγκλιματισμός της βιομάζας από τον αντιδραστήρα SBR, δεν έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζει απλώς ανοχή στην επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας, αλλά να παρουσιάζει αύξηση της νιτροδοποίησης, σε ένα εύρος πιο υψηλών συγκεντρώσεων ελεύθερης αμμωνίας.
- Η διαφορά στην επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας μεταξύ των δύο βιομάζων, δεν οφείλεται μόνο στον παράγοντα του εγκλιματισμού. Οφείλεται και στο γεγονός ότι διεξάγονται διαφορετικές διεργασίες στις δύο βιομάζες, για την απομάκρυνση του αζώτου: Στην μεν από τον πιλοτικό αντιδραστήρα SBR, διεξάγεται η διεργασία την νιτροδοποίησης – απονιτροδοποίησης, που είναι πιο ανθεκτική στην επίδραση της ελεύθερης αμμωνίας, ενώ στη βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας, διεξάγεται η διεργασία της νιτροποίησης – απονιτροποίησης, που αναχαιτίζεται ευκολότερα από την ελεύθερη αμμωνία.
- Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή του pH. Παρουσιάζει λογαριθμική αύξηση, αυξάνοντας της τιμής του pH.

Βιβλιογραφία

Ανδρεαδάκης Α. (1986). Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας και Διάθεσης Αστικών Αποβλήτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ahn, Y.H., 2006. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry*. 41: 1709–1721.

Anthonisen, A., Loehr, R., Prakasam, T., Srinath, E., 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48 (5): 835–852.

Aziz, S.Q., Aziz, H.A., Mojiri, A., Bashir, M.J.K., Abu Amr, S.S., 2013. Landfill Leachate Treatment Using Sequencing Batch Reactor (SBR) Process: Limitation of Operational Parameters and Performance. *IJSRK*, 1(3): 34-43.

Bernet, N., Dangcong, P., Delgenes, J.P., Moletta, R., 2001. Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor. *J Environ. Eng. (ASCE)* 127: 266–271.

Blackburne, R., Vadivelu, V.M., Yuan, Z., Keller, J., 2007. Kinetic characterisation of an enriched *Nitospira* culture with comparison to *Nitrobacter*. *Water Res.* 41: 3033-3042.

Botheju, D., Svalheim, Ø., Bakke, R., 2010. Digestate Nitrification for Nutrient Recovery. *The Open Waste Management Journal* 3: 1-12.

Changyong, W., Peng Y., Wang S., Li X. & Wang R. 2011. Effect of sludge retention time on nitrite accumulation in real-time control biological nitrogen removal sequencing batch reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3): 512-517

Chen, J., Zheng, P., Yu, Y., Mahmood, Q., Tang, C., 2010. Enrichment of high activity nitrifiers to enhance partial nitrification process. *Bioresour. Technol.* 101: 7293-7298.

Chung, J., Shim, H., Park, S.-J., Kim, S.-J., Bae, W., 2006. Optimization of free ammonia concentration for nitrite accumulation in shortcut biological nitrogen removal process. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 28: 275-282.

Garrido, J. M., van Benthum, W.A.J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1997. Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 53 (2): 168-178.

Guo, J.H., Peng, Y.Z., Wang, S.Y., Zheng, Y.N., Huang, H.J., Ge, S.J., 2009. Effective and robust partial nitrification to nitrite by real-time aeration duration control in an SBR treating domestic wastewater. *Process Biochemistry* 44: 979–985

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

Fatone, F., Dante, M., Nota, E., Di Fabio, S., Frison, N., Pavan, P., 2011. Biological Short-Cut Nitrogen Removal from Anaerobic Digestate in a Demonstration Sequencing Batch Reactor. *Chemical Engineering Transactions*. DOI 10.3303/CET1124190.

Frison, N., Katsou, E., Malamis, S., Bolzonella, D., Fatone, F., 2013. Biological nutrients removal via nitrite from the supernatant of anaerobic co-digestion using a pilot-scale sequencing batch reactor operating under transient conditions. *Chem. Engin. Jr.* 230: 595–604

Fux C, Lange K, Faessler A, Huber P, Grueniger B, Siegrist H., 2003. Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite—SBR or SHARON? *Water Sci Tech* 48: 9–18.

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

Ganigue, R., Lo'pez, H., Balaguer, M.D., Colprim, J., 2007. Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Res* 41: 3317-3326

Gu, S.B., Wang, S.Y., Yang, Q., Yang, P., Peng, Y.Z., 2012. Start up partial nitrification at low temperature with a real-time control strategy based on blower frequency and pH. *Bioresour. Technol.* 112 (5): 34–41.

Guo, J.H., Peng, Y.Z., Huang, H.J., Wang, S.Y., Ge, S.J., Zhang, J.R., Wang, Z.W., 2010. Short - and long-term effects of temperature on partial nitrification in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *J. Hazard. Mater.* 179 (1-3): 471-479.

Hanaki K, Wantawin C, Ohgaki S. 1990. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended growth reactor. *Water Res* 24: 297–302

Hellinga, C., Schellen, A., Mulder, J., van Loosdrecht, M., Heijnen, J., 1998. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 37 (9): 135–142.

Isanta, E., Reino, C., Carrera, J., Perez, J. 2015. Stable partial nitrification for low-strength wastewater at low temperature in an aerobic granular reactor. *Water Res.* 80: 149–158.

Jubany, I., Lafuente, J., Baeza, J.A., Carrera, J. 2009. Total and stable washout of nitrite oxidizing bacteria from a nitrifying continuous activated sludge system using automatic control based on oxygen uptake rate measurements. *Water Res.* 43: 2761–2772.

Kim, D.J., Lee, D.I., Keller, J., 2006. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. *Bioresour. Technol.* 97 (3): 459-468.

Kłodowska, I., Rodziewicz, J., Janczukowicz, W., Cydzik-Kwiatkowska, A., Rusanowska, P., 2018. Influence of Carbon Source on the Efficiency of Nitrogen Removal and Denitrifying Bacteria in Biofilm from Bioelectrochemical SBBRs. *Water*, 10: 393.

Laanbroek, H.J., Gerards, S., 1993. Competition for limiting amounts of oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter winogradskyi* grown in mixed continuous cultures. *Arch. Microbiol.* 159: 453–459.

Laanbroek, H.J., Bodelier, P.L.E., Gerards, S., 1994. Oxygen consumption kinetics of *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter hamburgensis* grown in mixed continuous cultures at different oxygen concentrations. *Arch. Microbiol.* 161: 156–162.

Lackner, S., Gilbert, E. M., Vlaeminck, S. E., Joss, A., Horn, H., & van Loosdrecht, M. C. M. 2014. Full-scale partial nitrification/anammox experiences - an application survey. *Water Research* 55: 292-303.

Macé, S., Dosta, J., Galí, A., Mata-Alvarez, J., 2006. Optimization of biological nitrogen removal via nitrite in an SBR treating supernatant from the anaerobic digestion of municipal solid wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 2787–2792.

Mennerich, A., Albers, H., 1988. Nitrification/denitrification of landfill leachates. *Water Suppl.* 6: 157–166.

Mulder, A., van de Graaf, A.A., Robertson, L.A., Kuenen, J.G., 1995. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol Ecol* 16: 177–184.

Nancharaiah, Y.V., Venkata Mohan, S., Lens, P.N.L. 2016. Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems. *Bioresource Technology*, 215: 173–185.

New England Interstate Water Pollution Control Commission, 2005. IWA Publicing.

Park, S., Bae, W., Chung, J., Baek, S.C., 2007. Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate. *Process Biochem* 42(12): 1671–1676.

Park, S., Bae, W., 2009. Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid. *Process Biochem* 44(6): 631–640.

Park, S., Bae, W., Rittmann, B.E., 2010. Multi-Species Nitrifying Biofilm Model (MSNBM) Including Free Ammonia and Free Nitrous Acid Inhibition and Oxygen Limitation. *Biotechnol. and Bioengin.* 105. DOI 10.1002/bit.22631

Peng, Y., Zhu, G., 2006. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 73 (1): 15–26.

Piculell, M., Suarez, C., Li, C., Christensson, M., Persson, F., Wagner, M., Hermansson M., Jonsson, K., Welander, T. 2016. The inhibitory effects of reject water on nitrifying populations grown at different biofilm thickness. *Water Research* 104: 292-302.

Pollice, A., Tandoi, V., Lestingi, C., 2002. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Wat. Res.* 36: 2541–6.

Randall, C.W., Buth, D., 1984a. Nitrite buildup in activated-sludge resulting from combined temperature and toxicity effects. *J. Water Pollut. Control Fed.* 56 (9): 1045–1049.

Remy, M., Driessen, W., Hendrickx, T., Haarhuis, R. 2013. Recovery of phosphorus by formation of struvite with the PHOSPAQ™ process. *Biosolids and Organic Resources Conference* November 18th.

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

Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J. G., . . . Strous, M. 2003. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Reviews*, 27(4): 481-492.

Singh, M., Srivastava, R.K., 2010. Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: a review. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 6: 3–13.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22 ed., 2012. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington, DC.

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

Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., 1999. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Appl. Environ. Microb.*, 65(7): 3248-3250.

Sun, H., Peng, Y., Shi, X., 2014. Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic-aerobic process: Organic removal by simultaneous denitrification and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite. *Bioresource Technology* 177: 337-345.

Sun, H., Peng, Y., Wang, S., Ma, J., 2015. Achieving nitrification at low temperatures using free ammonia inhibition on *Nitrobacter* and real-time control in an SBR treating landfill leachate. *Journal Of Environmental Sciences.* 30: 157 – 163

Surmacz-Gorska, J., Cichon, A., Miksch, K., 1997. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. *Water Sci. Technol.* 36 (10): 73–78.

Turk, O., Mavinic, D.S., 1989. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. *Water Res* 23: 1383–1388

Turk, O., Mavinic, D.S., 1989a. Stability of nitrite build-up in an activated sludge system. *J.W.P.C.F.* 61: 1440–1448.

Vadivelu, V.M., Keller, J., Yuan, Z., 2006a. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture. *Biotechnology and Bioengineering* 95 (5): 830-839.

Vadivelu, V.M., Yuan, Z., Fux, C., Keller, J., 2006b. The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture. *Environmental Science and Technology* 40 (14): 4442-4448.

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

van Dongen, U., Jetten, M.S., van Loosdrecht, M.C.M., 2001. The SHARON-anammox process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Sci. Technol.* 44: 153–160.

van Hulle, S.W.H., Volcke, E.P., Teruel, J.L., Donckels, B., Loosdrecht, M.C.M., Vanrolleghem, P.A., 2007. Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitritation process. *J Chem Technol Biotechnol* 82: 471–480.

van Kempen R., Mulder J. W., Uijterlinde C. A. and van Loosdrecht. 2001. 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.

Vigneswaran, S., Sundaravadivel, M., Chaudhary, D.S. WATER AND WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES - Sequencing Batch Reactors: Principles Design/Operation and Case Studies. Faculty of Engineering and Information Technology, School of Civil and Environmental Engineering and Information Technology, Univeristy of Technology Sydney, Australia.

Wett, B., Alex, J., 2003. Impacts of separate rejection water treatment on the overall plant performance. *Water Sci. Technol.* 48 (4): 139–146.

Wiesmann, U., 1994. Biological nitrogen removal from wastewater, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 51: 113–154.

Wu, J., Zhang, Y., Yan, G., 2016. Differentiating two partial nitrification mechanisms: Inhibiting nitrite oxidizing bacteria activity or promoting ammonium oxidizing bacteria activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 3260–3266.

Yamamoto, T., Takaki, K., Koyama, T., Furukawa, K., 2006. Novel partial nitritation treatment for anaerobic digestion liquor of swine wastewater using swim bed technology. *J. Biosci. Bioeng.* 102 (6): 497-503.

Yang, Q., Gu, S.B., Peng, Y.Z., Wang, S.Y., Liu, X.H., 2010. Progress in the development of control strategies for the SBR process. *Clean Soil Air Water* 38 (8): 732-749.

Yoon, H.J., Kim, D.J., 2003. Nitrification and nitrite accumulation characteristics of high strength ammonia wastewater in a biological aerated filter. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 78: 377–383.

Zanetti, I., Frison, N., Nota, E., Tomizioli, M., Bolzonella, D., Fatone, F., 2012. Progress in real time control applied to biological nitrogen removal from wastewater. A short-review. *Desalination* 286: 1–7

Zhang, L., Zhang, S., Han, X., Gan, Y., Wu, C., Peng, Y., 2012. Evaluating the effects of nitrogen loading rate and substrate inhibitions on partial nitrification with FISH analysis. *Water Sci. Technol.* 65: 513–518.

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