



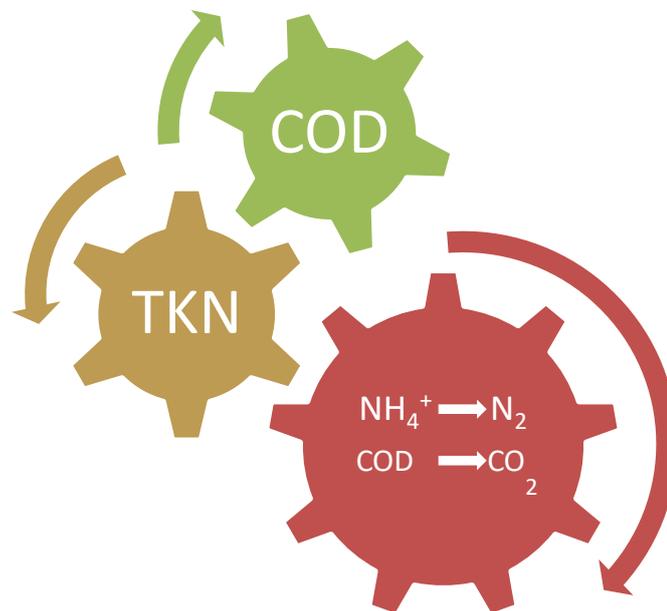
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΦΟΜΟΙΩΣΗ COD ΜΕ ΑΥΤΟΤΡΟΦΟΥΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ ΣΕ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ



Εκπόνηση:

Ντζούρα Ήλια

Επιβλέπων καθηγητής:

Βλυσίδης Απόστολος

Μέλη τριμελούς επιτροπής:

Λυμπεράτος Γεράσιμος

Τσακανίκας Άγγελος

Αθήνα, 2019

Πίνακας περιεχομένων

Κατάλογος Σχημάτων.....	iv
Κατάλογος Εικόνων.....	iv
Κατάλογος Πινάκων.....	v
Κατάλογος Διαγραμμάτων	v
Ευχαριστίες.....	vi
Περίληψη	vii
Abstract.....	viii
1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Βιολογική απομάκρυνση του αζώτου.....	3
1.1.1. Νιτρωδοποίηση	4
1.1.2. Νιτρικοποίηση	4
1.1.3. Νιτροποίηση	5
1.1.4. Απονιτροποίηση	10
1.1.5. Anammox (Anaerobic Ammonium Oxidation)	11
1.2. Τεχνολογίες βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου.....	13
1.2.1. Simultaneous Nitrification Denitrification (SND).....	13
1.2.2. Partial Nitrification (PN).....	14
1.2.3. SHARON-ANAMMOX	18
1.2.4. CANON	18
1.2.5. OLAND.....	19
1.3. Συστήματα ενεργού ιλύος.....	19
1.3.1. Συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος.....	20
1.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν το σύστημα.....	22
1.4. Αντιδραστήρες τύπου SBR	28
1.4.1. Πλεονεκτήματα αντιδραστήρων SBR	30
1.5. Περιγραφή της μονάδας	31
1.5.1. Λειτουργία βιομηχανίας παραγωγής chips.....	31
1.5.2. Νομοθεσία για τα όρια εκροών των υγρών αποβλήτων	34
1.5.3. Μονάδα βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων	34
1.5.4. Περιγραφή του συστήματος SBR.....	36
1.6. Κινητική των βιολογικών καθαρισμών	38
2. Μεθοδολογία.....	45
2.1. Λειτουργία SBR και σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας.....	45
2.2. Μέθοδοι ανάλυσης.....	49

In situ μετρήσεις	49
Εργαστηριακές αναλύσεις	50
2.2.1. Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS)	50
2.2.2. Προσδιορισμός πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS)	52
2.2.3. Μέτρηση Ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (t-COD) και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (s-COD)	53
2.2.4. Μέτρηση pH- αλκαλικότητας	57
2.2.5. Προσδιορισμός Αζώτου –Επιλογή της κατάλληλης μεθόδου	60
2.3. Εύρεση παραμέτρων κινητικού μοντέλου	75
2.3.1. Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα SBR.....	78
2.3.2. Γενικό ισοζύγιο μάζας στον αντιδραστήρα	79
2.3.3. Περιγραφή των βασικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα	80
2.3.4. Ισοζύγιο μάζας για την οργανική ύλη.....	84
2.3.5. Ισοζύγιο μάζας του ολικού Kjeldahl άζωτο TKN	86
2.3.6. Παρατηρούμενος και πραγματικός συντελεστής απόδοσης βιομάζας Y _{obs} , Y ₈₈	
2.3.7. Υδραυλικός χρόνος παραμονής και χρόνος παραμονής της ιλύος.....	90
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	91
3.1. Εξέταση παραδοχών	93
3.2. HRT	95
3.3. Επίδραση SRT	95
3.4. Επίδραση κλάσματος αμμωνιακών στην απόδοση της νιτροποίησης.....	98
3.5. Επίδραση αλκαλικότητας στην απόδοση της νιτροποίησης	99
3.6. Επίδραση pH στην απόδοση της νιτροποίησης/απονιτροποίησης	101
3.7. Επίδραση tCOD/TKN και sCOD/TKN στις αποδόσεις των διεργασιών.....	103
4. Συμπεράσματα.....	104
5. Βιβλιογραφία	108

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Βιολογικοί μετασχηματισμοί του αζώτου σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων.(1a) Νιτρωδοποίηση, (1b) Νιτρικοποίηση, (2) Αναπνοή, (3a) Απονιτρικοποίηση, (3b) Απονιτρωδοποίηση (Hiet et al., 2003).	3
Σχήμα 2: Μηχανισμοί μετατροπής αμμωνίας σε αέριο άζωτο (Sparacino-Watkins et al., 2014, τροποποιημένο).	13
Σχήμα 3: Σύγκριση της PND με τη συμβατική νιτροποίηση/ απονιτροποίηση ως προς τις καταναλώσεις οξυγόνου και άνθρακα (Pambrun et al., 2008).	15
Σχήμα 4: Ελάχιστος χρόνος παραμονής των AOB,NOB συναρτήσει της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα (Hellings et al. 1998).	17
Σχήμα 5: Μέθοδοι βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου (Kaluzhnyi et al. 2009, τροποποιημένο).	19
Σχήμα 6: Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (Βλυσίδης και συν., 2005α).	21
Σχήμα 7: Αριστερά οι ταχύτητες καθίζησης της ενεργού ιλύος σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις MLSS. Δεξιά η μέγιστη ταχύτητα καθίζησης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των MLSS (Irish EPA, 1997).	25
Σχήμα 8: Διαδικασία παραγωγής chips (Βλυσίδης και συν., 2005α).	32
Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων.	35
Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση των φάσεων του αντιδραστήρα SBR.	38
Σχήμα 11: Σχεδιασμός των ισοζυγίων μάζας για το COD και το TKN.	78

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Άποψη του καταγραφικού στιγμιαίας μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου και της θερμοκρασίας.	50
Εικόνα 2: Χρωματικές αλλαγές κατά την τιτλόδοτηση των δειγμάτων για τη μέτρηση του COD.	57
Εικόνα 3: Χρωματική αλλαγή που παρατηρείται κατά την τιτλοδότηση των αποσταγμάτων TKN.	65
Εικόνα 4: Αφρισμός που παρατηρείται λόγω ισχυρής αντίδρασης της Devarda alloy με το δείγμα.	70

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής chips....	33
Πίνακας 2: Ποιοτικά χαρακτηριστικά αποβλήτου στο ρεύμα τροφοδοσίας του SBR 45	
Πίνακας 3: Πρωτόκολλο δειγματοληψίας και αναλύσεων	48
Πίνακας 4: Ποσότητες δειγμάτων για τη μέτρηση του TKN.....	63
Πίνακας 5: Ρυθμίσεις της μεθόδου TKN στη συσκευή απόσταξης KjelFlex K-360	64
Πίνακας 6: Ρυθμίσεις για τη μέθοδο απόσταξης αμμωνιακών	68
Πίνακας 7: Ρυθμίσεις της μεθόδου για τον προσδιορισμό των νιτρωδών/νιτρικών .	69
Πίνακας 8: Μέθοδος για τη μέτρηση νιτρωδών/νιτρικών σε περίπτωση μεγάλου αφρισμού	70
Πίνακας 9: Απαιτούμενες αραιώσεις για την εξαγωγή των διαλυμάτων νιτρικού καλίου διαφορετικών συγκεντρώσεων	73
Πίνακας 10: Πίνακας συμβόλων που χρησιμοποιούνται στο κινητικό μοντέλο	75
Πίνακας 11: Κατάταξη των μικροοργανισμών που εμπλέκονται στις αντιδράσεις με καταγραφή του δότη ηλεκτρονίων, δέκτη ηλεκτρονίων, τις πηγές του κυτταρικού άνθρακα και τα τελικά προϊόντα των αντιδράσεων	82
Πίνακας 12: Σχέση μεταξύ του ποσοστού νιτροποιητικών βακτηρίων και του λόγου BOD5/TKN (Βαϊοπούλου, 2006, Metcalf & Eddy, 2003).....	89
Πίνακας 13: Συντελεστές αποδόμησης της ετερότροφης και αυτότροφης νιτροποιητικής βιομάζας στους 20°C (Metcalf & Eddy, 2003)	90
Πίνακας 14: Εύρος τιμών περιβαλλοντικών παραγόντων για τις οποίες δεν επηρεάζονται σημαντικά οι διεργασίες νιτροποίησης/απονιτροποίησης.....	91
Πίνακας 15: Μέση τιμή των παραμέτρων εισόδου, εξόδου, του ρεύματος απομάκρυνσης ιλύος και στο εσωτερικό του SBR.	92
Πίνακας 16: Κινητικές σταθερές και παράμετροι που υπολογίστηκαν και περιγράφουν το μοντέλο της διεργασίας.	93

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Μη γραμμική παλινδρόμηση για την εύρεση της σχέσης του BOD/TKN και του κλάσματος των νιτροποιητικών βακτηρίων.	89
Διάγραμμα 2: Ποσοστιαία μεταβολή TKN για κάθε κύκλο λειτουργίας.	97
Διάγραμμα 3: Κλάσματα του TKN στην τροφοδοσία, περιεκτικότητα των NH_4^+ και ποσοστιαία απομάκρυνση του TKN.	99
Διάγραμμα 4: pH στην τροφοδοσία, στο τέλος αερισμού και στην έξοδο του αερόβιου συστήματος.	100
Διάγραμμα 5: Συγκέντρωση αμμωνιακών στην τροφοδοσία, στο τέλος αερισμού και στην έξοδο του αερόβιου συστήματος.	102
Διάγραμμα 6: Ποσοστιαία μεταβολή t-COD και s-COD με τους αντίστοιχους λόγους t-COD/TKN και s-COD/TKN	103

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν αποτελεί απλώς προϊόν ατομικής προσπάθειας, αλλά και αποτέλεσμα της στήριξης που έλαβα όλο αυτό το διάστημα από άτομα της ακαδημαϊκής και καθημερινής μου ζωής. Για το λόγο αυτό, θα ήθελα να απευθύνω ευχαριστίες σε αυτά τα άτομα, ώστε να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου, κ. Βλυσίδα Απόστολο για την ανάθεση του θέματος αλλά και την εμπιστοσύνη και εκτίμηση που μου έδειξε στην υλοποίησή του.

Ιδιαίτερη μνεία θα ήθελα να αποδώσω στον υποψήφιο διδάκτορα Σεϊντή Γεώργιο που χάρη στην κατευθυντήριες οδηγίες του και τις πολύτιμες συμβουλές του, ολοκληρώθηκε αυτό το κομμάτι της ακαδημαϊκής μου πορείας.

Ανεκτίμητη ωστόσο ήταν και η υποστήριξη, που δεν αφορούσε το τεχνικό κομμάτι της εργασίας, αλλά την ηθική συμπαράσταση για την ολοκλήρωση των σπουδών μου. Είναι πολλά τα άτομα που κατά καιρούς με βοήθησαν, ωστόσο σταθεροί συμπαρασάτες υπήρξαν οι φίλες μου Χρήστου Μαρία και Χρυσάγη Ευδοκία, ο φίλος μου Ζαμπέλης Σωτήρης καθώς επίσης και ο πατέρας μου Γιώργος, η γιαγιά μου Μαρία και τα αδέρφια μου, Χρίστος και Φωτεινή.

Περίληψη

Η οξείδωση του άνθρακα σε οργανικά απόβλητα πραγματοποιείται σε ένα βιολογικό καθαρισμό μέσω ετερότροφων βακτηρίων. Εάν τα απόβλητα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού αζώτου τότε εντός του αερόβιου αντιδραστήρα αναπτύσσονται και αυτότροφοι μικροοργανισμοί νιτροποίησης. Η απονιτροποίηση των παραγόμενων νιτρικών μπορεί να πραγματοποιηθεί από τους ετερότροφους μικροοργανισμούς σε ανοξικές συνθήκες. Στις συνθήκες απονιτροποίησης, οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί συντηρούνται με αφομοίωση του αρχικού COD. Έτσι η συνολική αφομοίωση του COD μπορεί να επέλθει είτε κυρίως από συνθήκες οξείδωσης του άνθρακα είτε από συνθήκες αναγωγής των νιτρικών. Η κύρια διαδρομή εξαρτάται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και από την συγκέντρωση των νιτρικών. Στην παρούσα εργασία μελετάται αντιδραστήρας SBR (Sequential batch reactor) σε απόβλητα πατατοβιομηχανίας μετά από επεξεργασία τους σε αναερόβια χώνευση. Στη συνέχεια γίνεται εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων του συστήματος.

Λέξεις-κλειδιά: αφομοίωση COD, νιτροποίηση, απονιτροποίηση, SBR, κινητικές παράμετροι

Abstract

The oxidation of carbon in organic waste is carried out in a biological purification by heterotrophic bacteria. If the waste contains high concentrations of organic nitrogen, then autotrophic nitrogen microorganisms are grown in the aerobic reactor. The denitrification of the produced nitrates can be carried out by the heterotrophic microorganisms under anoxic conditions. In denitrification conditions, the heterotrophic microorganisms are maintained by assimilation of the original COD. Thus the total uptake of COD can occur either mainly from carbon oxidation or nitrate reduction conditions. The main path depends on the redox conditions and the concentration of nitrates. In the present work, a SBR (Sequential batch reactor) reactor treating potato industry wastewater after anaerobic digestion was studied. Simplified kinetic models were then developed and empirical parameters were estimated.

Keywords: COD assimilation, nitrification, denitrification, SBR, kinetic parameters

1. Εισαγωγή

Για πολλά χρόνια η εκροή των ανεπεξέργαστων λυμάτων σε υδάτινους αποδέκτες θεωρούνταν η πιο οικονομική λύση για τη διαχείριση των ανθρωπογενών αποβλήτων, χωρίς να προκαλείται αξιοσημείωτη ρύπανση, λόγω των υψηλών ρυθμών αποδόμησης που πιστεύονταν ότι μπορούσαν να επιτευχθούν (Koop et al., 1996). Ωστόσο με την πάροδο των χρόνων, αυτή η θεώρηση καταρρίφθηκε, καθώς σε διάφορες μελέτες που διεξήχθησαν σε παράκτιες περιοχές, παρατηρήθηκε μακροπρόθεσμη μείωση των επιπέδων του διαλυμένου οξυγόνου, η οποία αποδόθηκε στην εκροή θρεπτικών συστατικών των αποβλήτων, δηλαδή αζώτου και φωσφόρου σε αυτές (Roserberg et al., 1990; Justić et al., 1987). Έχει πλέον αποδειχθεί ότι ο εμπλουτισμός των υδάτων, ιδιαίτερα σε αζωτούχα συστατικά, συνδέεται με το φαινόμενο του ευτροφισμού, δηλαδή τη σημαντική εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου στα υδάτινα συστήματα, προκαλώντας μακροπρόθεσμα θανάτωση στα ψάρια και σε όλους τους ζωικούς οργανισμούς οι οποίοι διαβιούν σε αυτά (Rabalais et al., 2009). Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια, οι περισσότερες χώρες του δυτικού κόσμου, θέτοντας ως στόχο την βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επιφανειακών υδάτων, αλλά και την προστασία της δημόσιας υγείας, έχουν προχωρήσει στο σχεδιασμό κατάλληλων μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, για τη μείωση των περιεχόμενων οργανικών και θρεπτικών συστατικών των αποβλήτων που απορρίπτονται (Beiras, 2018).

Μια τυπική μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων περιλαμβάνει διάφορα επίπεδα προεπεξεργασίας που έχουν ως στόχο τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών του αποβλήτου για το κυρίαρχο στάδιο που είναι η βιολογική οξείδωση. Στο στάδιο αυτό

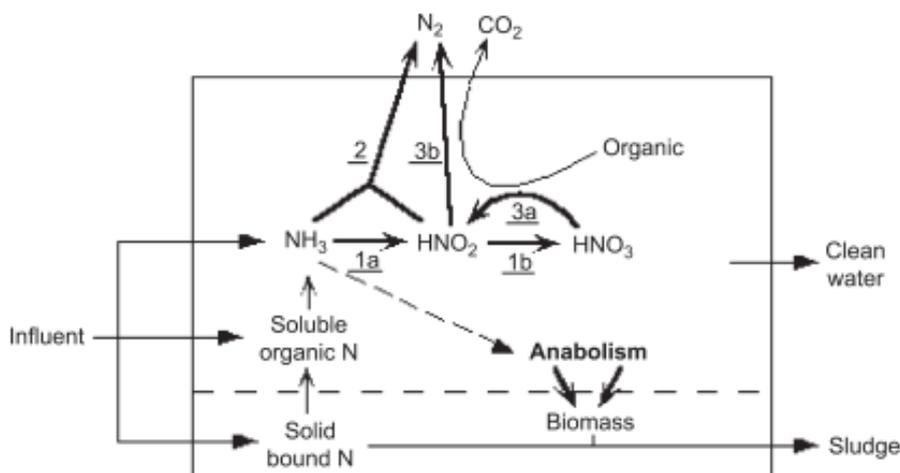
επιθυμείται η βιολογική απομάκρυνση των οργανικών συστατικών. Σε περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα στο απόβλητο, μπορεί να ενσωματωθούν στο σύστημα και η διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου και του φωσφόρου ταυτόχρονα με την απομάκρυνση οργανικών (Βλυσίδης και συν., 2005α).

Για την αποτελεσματική λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας είναι απαραίτητη η ανάπτυξη μιας στρατηγικής ελέγχου η οποία στηρίζεται σε παρελθοντικά δεδομένα λειτουργίας του αντιδραστήρα και αποτυπώνεται με μαθηματικά μοντέλα. Όταν ο στόχος είναι ο έλεγχος της μονάδας, η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου δεν απαιτεί λεπτομερειακή ανάλυση των διεργασιών (Mazouni et al., 2004).

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η χρήση απλοποιημένων μαθηματικών τύπων, για την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων ενός συστήματος νιτροποίησης/απονιτροποίησης και ταυτόχρονης βιολογικής απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα, σε βιομηχανικό αντιδραστήρα τύπου SBR, που επεξεργάζεται βιομηχανικά απόβλητα υψηλής περιεκτικότητας σε οργανικό άζωτο. Επιθυμείται να εκτιμηθούν οι κινητικές και στοιχειομετρικές παράμετροι αποδόμησης των περιεχόμενων ρύπων, μέσα από καθημερινές εργαστηριακές μετρήσεις ρουτίνας της μονάδας βιολογικού καθαρισμού, που λειτουργεί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Απώτερος σκοπός της επεξεργασίας είναι η αξιοποίηση των παραμέτρων για το μελλοντικό έλεγχο της διεργασίας. Επιπλέον αξιολογείται η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση COD καθώς επίσης και ως προς την ικανότητα μείωσης των αζωτούχων ενώσεων σε επιθυμητά επίπεδα εκροών.

1.1. Βιολογική απομάκρυνση του αζώτου

Στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων εκμεταλλεύονται τα βιολογικά μονοπάτια του ανόργανου αζώτου που απαντώνται στη φύση, ώστε να οξειδώσουν τα επιβλαβή αζωτούχα συστατικά σε αέριο άζωτο, με αποτέλεσμα μια ποιοτική εκροή, που συμβαδίζει με τους ολόένα και αυξανόμενους περιβαλλοντικούς περιορισμούς (Painter et al., 1970; Beiras et al., 2018). Στα αστικά απόβλητα το άζωτο συναντάται πιο συχνά υπό τη μορφή οργανικού αζώτου ή αμμωνιακών (Hiet et al., 2003). Επομένως, τα μεταβολικά μονοπάτια που εκμεταλλεύονται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, περιλαμβάνουν μηχανισμούς οξείδωσης της αμμωνίας, οι οποίοι περιλαμβάνονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1):



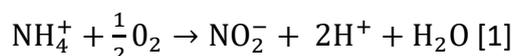
Σχήμα 1: Βιολογικοί μετασχηματισμοί του αζώτου σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. (1a) Νιτρωδοποίηση, (1b) Νιτρικοποίηση, (2) Anammox, (3a) Απονιτρικοποίηση, (3b) Απονιτρωδοποίηση (Hiet et al., 2003).

Από το παραπάνω σχήμα είναι φανερό ότι παράλληλα με την οξείδωση της αμμωνίας λαμβάνει χώρα και παραγωγή βιομάζας ως παραπροϊόν, ενώ των διεργασιών οξείδωσης προηγείται η μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνία, μια διεργασία που ονομάζεται αμμωνιοποίηση.

Προκειμένου να είναι επιτυχημένος ο σχεδιασμός μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων, είναι απαραίτητη η γνώση των παραπάνω μηχανισμών, των μικροοργανισμών που συμμετέχουν καθώς επίσης και των συνθηκών που απαιτούνται για την πραγματοποίησή τους (Metcalf & Eddy, 2003).

1.1.1. Νιτρωδοποίηση

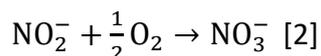
Κατά τη νιτρωδοποίηση, μια ομάδα αυτοτρόφων βακτηρίων, Ammonia Oxidizing Bacteria (AOB), οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρικά ιόντα, κάτω από αερόβιες συνθήκες, σύμφωνα με την εξίσωση (US EPA, 2002):



Τα πιο διαδεδομένα γένη βακτηρίων που σχετίζονται με την νιτρωδοποίηση, είναι τα Nitrosomonas. Ωστόσο και άλλα υπογένη είναι ικανά για οξείδωση της αμμωνίας, όπως τα Nitrosolobus, Nitrosovibrio, Nitrosospira και Nitrococcus (Rodriguez et al., 2011).

1.1.2. Νιτρικοποίηση

Η νιτρικοποίηση πραγματοποιείται από μια ομάδα αυτότροφων βακτηρίων που ονομάζονται Nitrate Oxidizing Bacteria (NOB). Η ομάδα αυτή βακτηρίων είναι ικανή να προκαλεί οξείδωση των νιτρωδών ιόντων σε νιτρικά, σε αερόβιες συνθήκες, σύμφωνα με την εξίσωση:



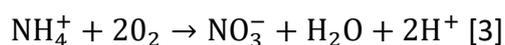
Με τη διεργασία της νιτρικοποίησης, το γένος των βακτηρίων που αναγνωρίζεται να σχετίζεται πιο συχνά είναι τα Nitrobacter, ενώ άλλα γένη όπως τα Nitrospina,

Nitrococcus και Nitrospira είναι ικανά να πραγματοποιήσουν την ίδια αντίδραση (Scearce et al., 1980).

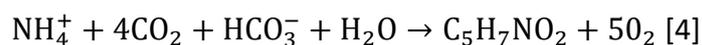
1.1.3. Νιτροποίηση

Η συνολική διεργασία μετατροπής των νιτρικών συστατικών, μέσω της νιτρωδοποίησης και της νιτρίκοποίησης, όπου τα αμμωνιακά ιόντα οξειδώνονται διαδοχικά σε νιτρώδη (NO_2^-) και νιτρικά (NO_3^{2-}) ιόντα, ονομάζεται νιτροποίηση.

Η συνολική στοιχειομετρική αντίδραση οξείδωσης της αμμωνίας σε νιτρικά ιόντα, δηλαδή η συνολική αντίδραση παραγωγής ενέργειας από τα νιτροποιητικά βακτήρια, μπορεί να συνοψισθεί ως εξής:



Όμως παράλληλα με την οξείδωση των αζωτούχων συστατικών, γίνεται και ανάπτυξη βιομάζας. Χρησιμοποιώντας τον εμπειρικό τύπο της βιομάζας $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$, η συνολική αντίδραση παραγωγής βιομάζας από τα νιτροποιητικά βακτήρια είναι:



Συνδυάζοντας τις εξισώσεις για τη συνολική σύνθεση και οξείδωση, η αντίδραση για τη μετατροπή των αμμωνιακών σε νιτρικά ιόντα, είναι:



Οι μικροοργανισμοί που εμπλέκονται στη νιτροποίηση, θεωρούνται χημειοαυτότροφοι καθώς προσλαμβάνουν ενέργεια και άνθρακα για βιοσύνθεση και παραγωγή προϊόντων από ανόργανες πηγές. Εν προκειμένω οι ανόργανες πηγές ενέργειας είναι η αμμωνία, για το πρώτο στάδιο, και τα νιτρικά ιόντα, για το δεύτερο στάδιο της νιτροποίησης (US EPA, 2002), ενώ ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιούν το

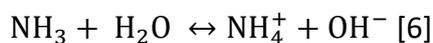
διοξείδιο του άνθρακα, CO₂, που βρίσκεται διαλυμένο στα απόβλητα. Τέλος είναι υποχρεωτικά αερόβιοι μικροοργανισμοί δηλαδή απαιτούν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (DO) για την ανάπτυξη τους (Cheremisinoff, 1997).

Και τα δύο είδη των εμπλεκόμενων βακτηριακών πληθυσμών, *Nitrosomonas* και *Nitrobacter*, επηρεάζονται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, δηλαδή το pH, τη θερμοκρασία, την αλκαλικότητα και τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου.

Επίδραση του pH

Η τιμή του pH παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση της νιτροποίησης. Αυτό διότι τα νιτροποιητικά βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στην αλλαγή του pH, με τα *Nitrosomonas* να λειτουργούν βέλτιστα σε τιμές pH μεταξύ 7-8,2 και τα *Nitrobacter* σε εύρος τιμών 7,2-8,6 (Anthonisen et al., 1976; US EPA, 2002), ενώ για τη συνολική διεργασία της νιτροποίησης έχει βρεθεί ότι οι βέλτιστες τιμές pH είναι 7-8. Ωστόσο λόγω της επίδρασης πολλών άλλων παραγόντων, η νιτροποίηση μπορεί να παρατηρηθεί και σε χαμηλότερες ή υψηλότερες τιμές pH, που κυμαίνονται από 6,6 έως 9,7 (Odell et al., 1996). Για τιμές pH, όμως, κάτω από 6,5, ο ρυθμός της νιτροποίησης μειώνεται σημαντικά, ενώ μεταξύ των τιμών 5 και 5,5 σταματά να υφίσταται (Painter, 1970). Η διεργασία της νιτροποίησης πρέπει να παρακολουθείται ως προς το pH, καθώς το ελεύθερο οξύ που παράγεται κατά τη συνολική αντίδραση ενέργειας και μικροβιακής ανάπτυξης, μπορεί να μειώσει αισθητά το pH του περιβάλλοντος, επηρεάζοντας έτσι την απόδοση των νιτροποιητικών βακτηρίων (US EPA, 2002; Raper et al., 2018). Οι Anthonisen et al. (1976) αποδίδουν την έντονη επίδραση του pH, στις μη ιονισμένες μορφές του αζώτου, δηλαδή στην ελεύθερη αμμωνία και στο νιτρώδες οξύ, που λειτουργούν ανασταλτικά στη δράση των

νιτροποιητικών βακτηρίων. Ανάλογα με την τιμή του pH, σύμφωνα με την εξίσωση ισορροπίας, η αμμωνία συναντάται είτε σε ελεύθερη μορφή, είτε σε ιονισμένη με τη μορφή αμμωνιακών ιόντων:



Αντίστοιχα ισχύει και για τα νιτρικά ιόντα/νιτρώδες οξύ:



Σε χαμηλές λοιπόν τιμές pH, η ελεύθερη αμμωνία είναι αυτή που παρεμποδίζει τη δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων ενώ σε πολύ υψηλές τιμές pH, το ρόλο αυτό αναλαμβάνουν τα νιτρώδη οξέα. Σύμφωνα με τους Rodriguez et al. (2011) τα ελάχιστα επίπεδα της ελεύθερης αμμωνίας στα οποία παρατηρείται παρεμπόδιση, είναι 10-15mg NH₃/L για τα Nitrosomonas και 0,1-1mg NH₃/L για τα Nitrobacter, ενώ τα όρια αυτά για το νιτρώδες οξύ είναι 0,22-2,8mg HNO₂/L και για τα δύο είδη βακτηρίων. Γι' αυτό η παρακολούθηση του pH είναι πολύ σημαντική στη διεργασία της νιτροποίησης.

Επίδραση της Αλκαλικότητας

Η αλκαλικότητα αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τη διεργασία της νιτροποίησης, για δύο λόγους. Πρώτον, υπάρχει απαίτηση η τιμή της αλκαλικότητας να είναι υψηλή, διότι αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα, ώστε να αντισταθμιστεί η παραγωγή H⁺ που πραγματοποιείται κατά τη νιτροποίηση και να διατηρηθεί η τιμή του pH σε συγκεκριμένα επίπεδα. Δεύτερον η αλκαλικότητα, εκφρασμένη ως ανθρακικά ιόντα HCO₃⁻, πρέπει να βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, ώστε να υπάρχει επαρκής πηγή ανόργανου άνθρακα για την ανάπτυξη των αυτότροφων νιτροποιητικών βακτηρίων. Μη επαρκής αλκαλικότητα, οδηγεί σε μείωση της απόδοσης της

νιτροποίησης, λόγω της διπλής επίδρασης στους ρυθμούς ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων (US EPA, 2002; Raper et al., 2018).

Θεωρητικά για κάθε 1mg NO_3^-/L που σχηματίζεται, γίνεται κατανάλωση αλκαλικότητας, 7,14mg CaCO_3/L , ως ανθρακικό ασβέστιο, τόσο για την απόσβεση των H^+ , όσο και ως πηγή άνθρακα (Raper et al., 2018). Ωστόσο, σε πειραματική μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων, η πραγματική κατανάλωση, κατά το στάδιο της νιτροποίησης, δεν ανταποκρίνεται στην θεωρητικά προβλεπόμενη. Οι Searce et al. (1980) διαπίστωσαν ότι αυτό συμβαίνει λόγω της αμμωνικοποίησης που προηγείται της νιτροποίησης. Λόγω της αρχικής μετατροπής του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακά ιόντα, παρατηρείται αρχικά μια αύξηση της συγκέντρωσης των αμμωνιακών, με συνακόλουθη αύξηση στην αλκαλικότητα και το pH (Li & Irvin, 2007). Συγκεκριμένα, για κάθε 1mg/L οργανικού αζώτου που μετατρέπεται σε αμμωνιακά, προσδίδεται στο σύστημα αλκαλικότητα, ως ανθρακικό ασβέστιο, σε συγκέντρωση 3,57mg CaCO_3/L .

Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας, καθώς επιδρά άμεσα στα επίπεδα του ρυθμού ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων και συνακόλουθα στην απόδοση της νιτροποίησης (Cheremisinoff, 1997). Η διεργασία της νιτροποίησης, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα οι βέλτιστες τιμές της θερμοκρασίας για την ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηρίων, κυμαίνονται στο εύρος μεταξύ 28°C και 36°C (Halling-Sorensen & Jorgensen, 1993). Σύμφωνα με τον Borchardt (1966), τα νιτροποιητικά βακτήρια εξακολουθούν να αναπτύσσονται στους βέλτιστους ρυθμούς έως και τη

θερμοκρασία των 15°C. Η μείωση όμως της θερμοκρασίας κάτω των 15°C, μπορεί να οδηγήσει σε ραγδαία πτώση του ρυθμού της νιτροποίησης, με ελάττωση της απόδοσης κατά 50% στους 12°C (Shammas, 1986). Ακόμη πιο έντονη είναι η επίδραση όταν πρόκειται για καλλιέργειες ανάπτυξης σε αιώρηση, όπως είναι τα συστήματα ενεργού ιλύος, συγκριτικά με ακινητοποιημένες καλλιέργειες (Murphy & Dawson, 1972).

Ενώ έρευνες είχαν προηγηθεί για την επίδραση των παραγόντων pH και θερμοκρασίας ξεχωριστά, οι Antoniou et al. (1990) εξήγαγαν ένα μοντέλο για τη συνδυασμένη επίδραση της θερμοκρασίας και του pH, ώστε να είναι δυνατή η πρόβλεψη των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων σε εναλλασσόμενες συνθήκες pH και θερμοκρασίας. Στα πειράματά τους, ο βέλτιστος ρυθμός νιτροποίησης διαπιστώθηκε για T=20°C και pH=7,8.

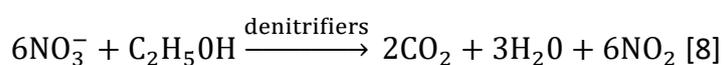
Επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου (DO)

Το οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση της αμμωνίας, ή αλλιώς νιτρογενώς απαιτούμενο οξυγόνο, είναι $3,22 \text{ mg O}_2/\text{mg NH}_4^+ - \text{N}_{\text{οξειδώνονται}}$ και $1,11 \text{ mg O}_2/\text{mg NO}_2^- - \text{N}_{\text{οξειδώνονται}}$, αντίστοιχα. Αυτό δίνει συνολική απαίτηση σε οξυγόνο $4,32 \text{ mg O}_2$, για κάθε mg νιτρικών ιόντων NO_3^- που σχηματίζεται (Gujer and Jenkins, 1975). Αν και υπάρχει διχογνωμία ως προς τη χαμηλότερη τιμή DO για την οποία συνεχίζει να εξελίσσεται η νιτροποίηση (Stenstrom & Poduska, 1980), είναι κοινώς αποδεκτό, ότι οι βέλτιστοι ρυθμοί επιτυγχάνονται σε τιμές DO από 1,5-2 mg/L (Cheremisinoff, 1997).

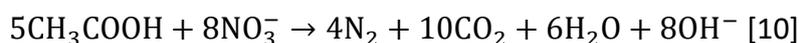
1.1.4. Απονιτροποίηση

Η ετερότροφη απονιτροποίηση περιλαμβάνει την οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων, χρησιμοποιώντας νιτρικά και νιτρώδη ιόντα ως δέκτες ηλεκτρονίων, κάτω από ανοξικές συνθήκες ή συνθήκες περιορισμένης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου.

Ανάλογα με την πηγή του οργανικού υποστρώματος η αντίδραση που περιγράφει την απονιτροποίηση διαφοροποιείται:



Στις παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιείται η αιθανόλη ως πηγή οργανικού άνθρακα (Kotlar et al., 1996), ενώ οι Li & Irvin (2007) περιγράφουν τη συνολική διεργασία της απονιτροποίησης με χρήση του οξικού οξέος ως οργανικό υπόστρωμα:



Παρά τις διαφοροποιημένες πηγές οργανικού άνθρακα, στο στάδιο της απονιτροποίησης, όσον αφορά την αφομοίωση του αζώτου, τα νιτρικά ιόντα μετατρέπονται διαδοχικά σε νιτρικό οξύ, υποξείδιο του αζώτου και τελικώς σε αέριο άζωτο (Rodríguez et al., 2011):



Ο μηχανισμός της απονιτροποίησης, δεν πραγματοποιείται από ένα μόνο γένος βακτηρίων, αλλά από μια ομάδα ετερότροφων βακτηρίων, τα οποία έχουν την ικανότητα κάτω από ανοξικές συνθήκες, δηλαδή συνθήκες έλλειψης ελεύθερου οξυγόνου, να χρησιμοποιούν τα νιτρικά ιόντα ως δέκτη ηλεκτρονίων για το

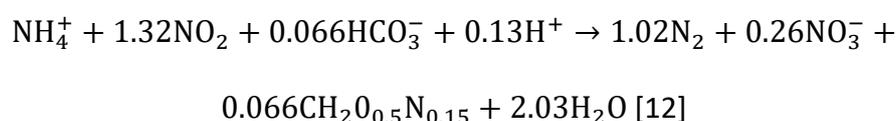
μεταβολισμό τους, ενώ ως δότης ηλεκτρονίων και παράλληλα πηγή άνθρακα χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις (Rodriguez et al., 2011). Διάφορα είδη νηματοειδών ετερότροφων βακτηρίων είναι ικανά για την μετατροπή των νιτρικών ιόντων σε αέριο άζωτο, όπως τα *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter* και *Bacillus* (Surampali et al., 1997).

Όσον αφορά το pH, για τα απονιτροποιητικά βακτήρια, το βέλτιστο εύρος θεωρείται μεταξύ των τιμών 6,5-8, ενώ μείωση του ρυθμού της απονιτροποίησης παρατηρείται για τιμές pH μικρότερες του 6 και μεγαλύτερες του 9. Η απονιτροποίηση, δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία και προχωρά ικανοποιητικά σε εύρος θερμοκρασιών που κυμαίνεται από 10-30°C. Τέλος, για την απονιτροποίηση είναι γνωστό ότι πραγματοποιείται σε τιμές διαλυμένου οξυγόνου μικρότερες των 0,5 mg/L ενώ σε τιμές μεγαλύτερες από 1mg/L, παρεμποδίζεται (Surampalli et al., 1997).

1.1.5. Anammox (Anaerobic Ammonium Oxidation)

Ενώ η νιτροποίηση πραγματοποιείται κάτω από αερόβιες συνθήκες και η απονιτροποίηση κάτω από ανοξικές συνθήκες, είναι δυνατόν να επιτευχθεί μετατροπή των αμμωνιακών ιόντων σε αέριο άζωτο αποκλειστικά κάτω από αναερόβιες συνθήκες μέσω της διεργασίας Anammox. Η ονομασία Anammox αποδόθηκε από τον Arnold Mulder το 1992, όταν η αντίδραση ανιχνεύθηκε για πρώτη φορά στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα απονιτροποίησης της εταιρείας Gist Brocades (Jetten et al., 2001). Η Anammox στηρίζεται στην ανακάλυψη ότι μια ομάδα αυτότροφων βακτηρίων, τα *Planctomycetes*, μπορούν να μεταβολίσουν την αμμωνία κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η διεργασία ANAMMOX επομένως αποτελεί την

αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας. Η συνολική αντίδραση παραγωγής ενέργειας και βιομάζας, δίνεται παρακάτω (Strous et al., 1998):

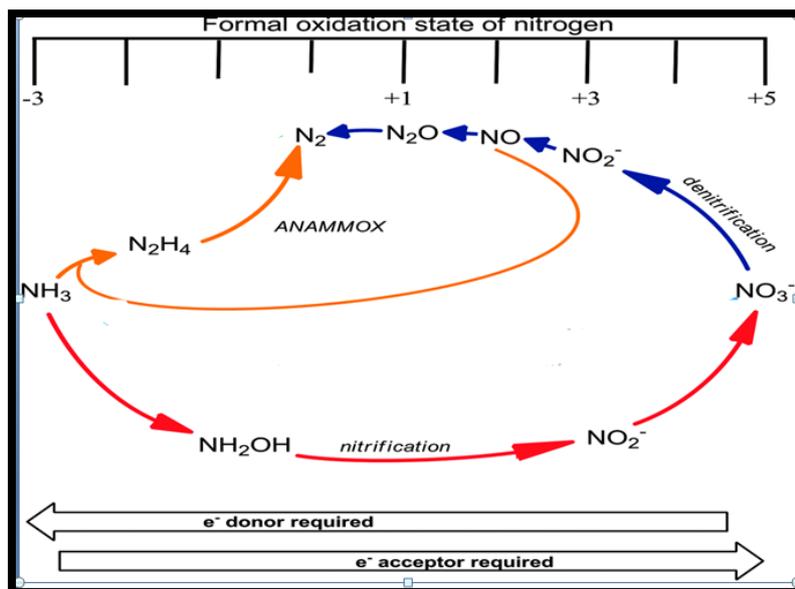


Στη διεργασία αυτή ως δέκτες ηλεκτρονίων λειτουργούν τα νιτρώδη ιόντα, ωστόσο προκειμένου η διεργασία Anammox να επιτευχθεί υπάρχει η απαίτηση το απόβλητο να εμφανίζει αναλογία $\text{NH}_4:\text{NO}_2$ ίση με 1:1, το οποίο είναι εξαιρετικά απίθανο. Για το λόγο αυτό η αντίδραση Anammox εφαρμόζεται πάντα σε συνδυασμό με άλλη χαμηλού κόστους τεχνολογία, η οποία μπορεί να μετατρέψει την αμμωνία σε νιτρώδη ιόντα, τη νιτρωδοποίηση.

Τα βακτήρια της Anammox μπορούν να αναπτύσσονται σε ένα εύρος pH 6,4-8,3 και θερμοκρασίας 20-43°C, ωστόσο οι βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης βρίσκονται στο εύρος pH 7,5-8 και θερμοκρασίας 30-35°C. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η αργή ανάπτυξη των Anammox βακτηρίων, με αποτέλεσμα να μην γίνεται εκτεταμένη παραγωγή περίσσειας ενεργού ιλύος. Ωστόσο ένα τέτοιο σύστημα έχει πολύ αργούς χρόνους εκκίνησης ώστε να επιτευχθεί επαρκής ποσότητα βιομάζας χωρίς κίνδυνο έκπλυσης (Bagchi et al., 2012).

Η αντίδραση Anammox χαίρει ευρείας αποδοχής λόγω του ότι οδηγεί σε 60% εξοικονόμηση ενέργειας σε αερισμό και 100% εξοικονόμηση σε προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα λόγω του ότι επιτελείται αποκλειστικά από αυτότροφα βακτήρια (Jetten et al., 2001).

Παρακάτω σκιαγραφείται ένα διάγραμμα (Σχήμα 2) με τους προαναφερθέντες μηχανισμούς μετατροπής των αμμωνιακών ιόντων σε αέριο άζωτο:



Σχήμα 2: Μηχανισμοί μετατροπής αμμωνίας σε αέριο άζωτο (Sparacino-Watkins et al., 2014, τροποποιημένο).

1.2. Τεχνολογίες βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου

Τα τελευταία χρόνια οι αυξανόμενες απαιτήσεις για απομάκρυνση του αζώτου από τα απόβλητα έχει οδηγήσει στην αναζήτηση διαφορετικών μηχανισμών πέραν της συμβατικής νιτροποίησης/ απονιτροποίησης με στόχο τη μείωση των λειτουργικών εξόδων και την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας (Bagchi et al., 2012).

1.2.1. Simultaneous Nitrification Denitrification (SND)

Ο ορισμός αυτός χρησιμοποιείται για να περιγράψει την περίπτωση όπου οι διεργασίες της συμβατικής νιτροποίησης/ απονιτροποίησης πραγματοποιούνται ταυτόχρονα κάτω από συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου. Η διεργασία αυτή έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα ως προς το αν πρόκειται περί φυσικού ή μικροβιακής φύσεως φαινόμενο. Η φυσική εξήγηση αποδίδει την ταυτόχρονη νιτροποίηση/ απονιτροποίηση στην ύπαρξη διαφορετικών βαθμίδων συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στις κροκκίδες των

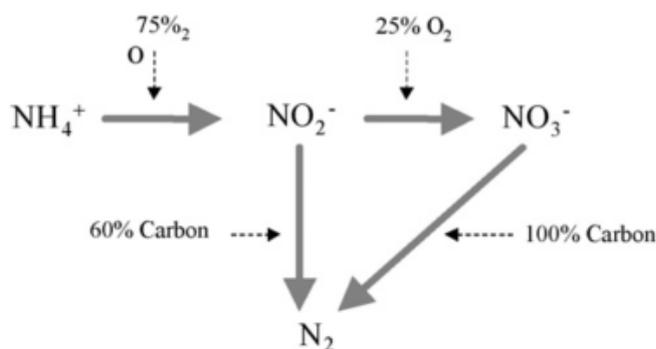
μικροοργανισμών. Η θεωρία αυτή υποστηρίζει ότι υπάρχουν μικρές ανοξικές ζώνες στο κέντρο των κροκκίδων της ενεργού ιλύος, που επιτρέπουν στα ετερότροφα απονιτροποιητικά βακτήρια τη δράση τους. Από την άλλη έχει ανακαλυφθεί ότι κάποια γένη αυτότροφων νιτροποιητικών βακτηρίων μπορούν να επιτελέσουν αερόβια απονιτροποίηση σε συνθήκες πολύ χαμηλού οξυγόνου (Fernandes et al., 2013), ενώ πιστεύεται ότι και ετερότροφα βακτήρια μπορούν να απονιτροποιήσουν σε αερόβιο περιβάλλον πολύ χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου (Robertson et al., 1988; Rochana et al., 1999). Όποιος και να είναι ο μηχανισμός, η παράμετρος που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της διεργασίας είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, με τους Munch et al. (1996) να επιβεβαιώνουν από μελέτες που εξήγαγαν σε αντιδραστήρα SBR, ότι η βέλτιστη τιμή DO, ώστε οι δύο διεργασίες να συμβαίνουν παράλληλα, είναι ίση με 0,5mg O₂/L.

1.2.2. Partial Nitrification (PN)

Για τη διαχείριση αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο ή μικρή αναλογία άνθρακα προς άζωτο C/N, η έρευνα στράφηκε προς τη διεργασία της μερικής νιτροποίησης, η οποία μπορεί να συνδυαστεί είτε με ετερότροφη απονιτροποίηση είτε με τη διεργασία Anammox. Κατά τη νιτροποίηση/ ετερότροφη απονιτροποίηση, η νιτροποίηση σταματά στο στάδιο της παραγωγής των νιτροδών ιόντων, παρακάμπτοντας την παραγωγή νιτρικών, καθότι τα νιτρώδη αποτελούν ενδιάμεσο προϊόν και των δύο διεργασιών, και ακολουθεί απονιτροποίηση.

Μια τέτοια διεργασία εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα. Αυτό διότι, κατά τη συμβατική νιτροποίηση/ απονιτροποίηση απαιτούνται υψηλά ποσά ενέργειας κατά

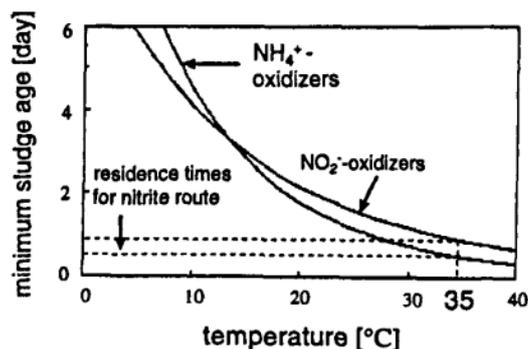
τον αερισμό για την εισαγωγή οξυγόνου, ώστε να γίνει επαρκής οξείδωση της αμμωνίας. Επιπλέον σε απόβλητα με χαμηλό λόγο COD/N πολλές φορές η απαιτούμενη ποσότητα COD για την απονιτροποίηση είναι ελλιπής, με αποτέλεσμα να απαιτείται η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα για την ολοκλήρωση της απονιτροποίησης. Οι δύο αυτές προκείμενες αυξάνουν το λειτουργικό κόστος της διεργασίας, στρέφοντας την προσοχή σε εναλλακτικές πρακτικές. Με τη μερική νιτροποίηση/ απονιτροποίηση γίνεται εξοικονόμηση σε απαιτούμενο O₂ κατά 25%, σε COD κατά 60% και παράγεται λιγότερη ποσότητα περίσσειας ενεργού υλός (Σχήμα 3), ενώ αν η μερική νιτροποίηση συνδυαστεί με την Anammox η εξοικονόμηση σε O₂ φτάνει το 60%, ενώ δεν απαιτείται καθόλου προσθήκη COD, εφόσον η διεργασία επιτελείται μόνο από αυτότροφα βακτήρια και η παραγωγή περίσσειας ενεργού υλός περιορίζεται ακόμη περισσότερο λόγω των χαμηλών ρυθμών ανάπτυξης των Anammox βακτηρίων (Jetten et al., 2001; Pambrun et al., 2008).



Σχήμα 3: Σύγκριση της PND με τη συμβατική νιτροποίηση/ απονιτροποίηση ως προς τις καταναλώσεις οξυγόνου και άνθρακα (Pambrun et al., 2008).

Η βιβλιογραφία έχει ασχοληθεί εκτενώς με τις συνθήκες που μπορούν να ενισχύσουν την οξείδωση των αμμωνιακών μέσω του μονοπατιού των νιτρωδών ιόντων (Jetten et al., 2001; Yang et al., 2007; Kornaros et al., 2010; Ganigué et al., 2012).

Η μέθοδος SHARON, πρόκειται για την προσπάθεια να επιτευχθεί μερική νιτροποίηση/ απονιτροποίηση σε χημειοστάτη. Για το σκοπό αυτό επιδιώκεται η έκπλυση των βακτηρίων οξείδωσης των νιτρωδών, NOB, με γνώμονα ότι αυτά αναπτύσσονται πιο αργά συγκριτικά με τα AOB σε υψηλές θερμοκρασίες ($\theta > 20^{\circ}\text{C}$). Παράλληλα η διεργασία SHARON επιτελείται χωρίς παραμονή της βιομάζας στον αντιδραστήρα. Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος παραμονής των στερεών ισοδυναμεί με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα. Σε ένα τέτοιο σύστημα όπου η θερμοκρασία διατηρείται σε επίπεδα $30-36^{\circ}\text{C}$ και ο χρόνος παραμονής της λάσπης στον αντιδραστήρα είναι πολύ μικρός, είναι δυνατόν να επιτευχθεί έκπλυση των *Nitrobacter*, ενισχύοντας το μονοπάτι της νιτρωδοποίησης έναντι της συμβατικής νιτροποίησης (Jetten et al., 2001; Ganigué et al., 2012). Ένα τέτοιο σύστημα απαιτεί συστηματικό έλεγχο και ρύθμιση, διότι η θερμοκρασία των αστικών αποβλήτων στην πράξη εξαρτάται από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και, ενώ η διεργασία λειτουργεί κανονικά τους καλοκαιρινούς μήνες, απαιτεί προσοχή κατά τους χειμερινούς, όπου η θερμοκρασία του αποβλήτου πέφτει κάτω από τους 20°C , οπότε οι ρυθμοί ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων αντιστρέφεται (Yang et al., 2007) όπως φαίνεται από το Σχήμα 4:



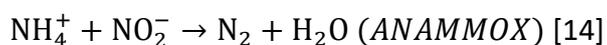
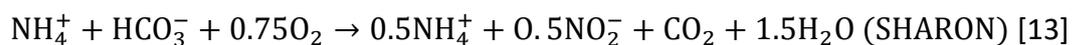
Σχήμα 4: Ελάχιστος χρόνος παραμονής των AOB,NOB συναρτήσει της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα (Hellinga et al. 1998).

Άλλοι τρόποι που έχουν μελετηθεί για την ενίσχυση της μερικής νιτροποίησης είναι η μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου. Σε χαμηλά επίπεδα DO, όπου ο ρυθμός νιτροποίησης είναι πολύ περιορισμένος, υπάρχει επίδραση και στα δύο είδη των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για τα επιμέρους στάδια της νιτροποίησης, ωστόσο είναι πιο έντονη για τα Nitrobacter από ότι για τα Nitrosomonas (Munch et al., 1996). Οι Ciudad et al. (2005), παρατήρησαν ότι μπορεί να επιτευχθεί συσσώρευση νιτρωδών, για τιμές $DO \cong 1,4 \text{ mg/L}$ στη φάση της νιτροποίησης. Άλλες έρευνες εκμεταλλεύονται την υψηλή ευαισθησία που εμφανίζουν τα NOB στην ελεύθερη αμμωνία (Free Ammonia, FA) και στο ελεύθερο νιτρώδες οξύ (Free Nitrous Acid, FNA). Τέτοια συστήματα ωστόσο απαιτούν αρκετά μελετημένο σχεδιασμό, διότι παρότι τα AOB είναι πιο ανθεκτικά από τα NOB σε υψηλές συγκεντρώσεις, επηρεάζονται και αυτά από την ύπαρξη των FA, FNA (Ganigué et al., 2012). Οι Kornaros et al. (2010), εξέτασαν την εφαρμογή ελεγχόμενων και συχνά εναλλασσόμενων αερόβιων/ αναερόβιων φάσεων, εκμεταλλευόμενοι την αργή προσαρμογή των NOB στις αερόβιες συνθήκες συγκριτικά με τα AOB (Bournazou et al., 2013).

Η μερική νιτροποίηση, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μπορεί να συνδυαστεί είτε με τη ετερότροφη απονιτροποίηση είτε με τη μέθοδο αυτότροφης οξείδωσης της αμμωνίας, Anammox, προσφέροντας σημαντική μείωση στο λειτουργικό κόστος της διεργασίας απομάκρυνσης αζώτου.

1.2.3. SHARON-ANAMMOX

Είναι μια διεργασία που επιτελείται σε δύο αντιδραστήρες. Στον πρώτο, επιδιώκεται η παραγωγή νιτρωδών σε τέτοιο βαθμό, ώστε να επιτευχθεί αναλογία $\text{NH}_4^+:\text{NO}_2^-$ ίση με 1:1, που απαιτείται για την τροφοδοσία του δεύτερου αντιδραστήρα της ANAMMOX (Bagchi et al., 2012). Οι μηχανισμοί των αντιδράσεων περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις (Jetten et al., 2001):



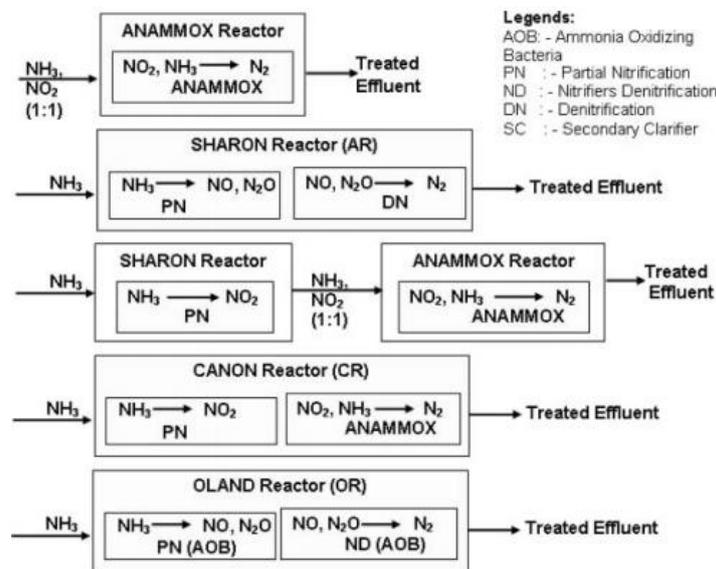
1.2.4. CANON

Η διεργασία CANON (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite) είναι ο συνδυασμός της νιτρωδοποίησης (Partial Nitrification, PN) και της Anammox σε έναν αντιδραστήρα αερισμού, με τη βοήθεια δύο ομάδων μικροοργανισμών. Η διεργασία πραγματοποιείται κάτω από συνθήκες περιορισμένου οξυγόνου. Τα AOB καταναλώνουν όλο το διαθέσιμο οξυγόνο ενώ παράλληλα οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη ιόντα. Αυτό δημιουργεί το αναερόβιο περιβάλλον που απαιτείται για τα Anammox βακτήρια. Ουσιαστικά η CANON είναι μια μετάβαση του συνδυασμού SHARON-ANAMMOX σε έναν αντιδραστήρα (Peng et al., 2013).

1.2.5. OLAND

Η τεχνολογία OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification) στηρίζεται στην απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου κάτω από αυστηρά περιορισμένη συγκέντρωση οξυγόνου και επιτελείται από αυτότροφους μικροοργανισμούς. Αρχικά θεωρούνταν ότι η διεργασία εξαρτάται κυρίως από αερόβια βακτήρια οξείδωσης της αμμωνίας (aerAOB), αλλά σε μεταγενέστερες μελέτες ανακαλύφθηκε ότι σε συνθήκες περιορισμένης συγκέντρωσης οξυγόνου συνυπάρχουν τόσο αερόβια όσο και αναερόβια AOB. Έτσι η OLAND μοιάζει πολύ με την CANON (Baghi et al., 2012).

Στο Σχήμα 5 φαίνονται όλα τα συστήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω:



Σχήμα 5: Μέθοδοι βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου (Kalyuzhnyi et al. 2009, τροποποιημένο).

1.3. Συστήματα ενεργού ιλύος

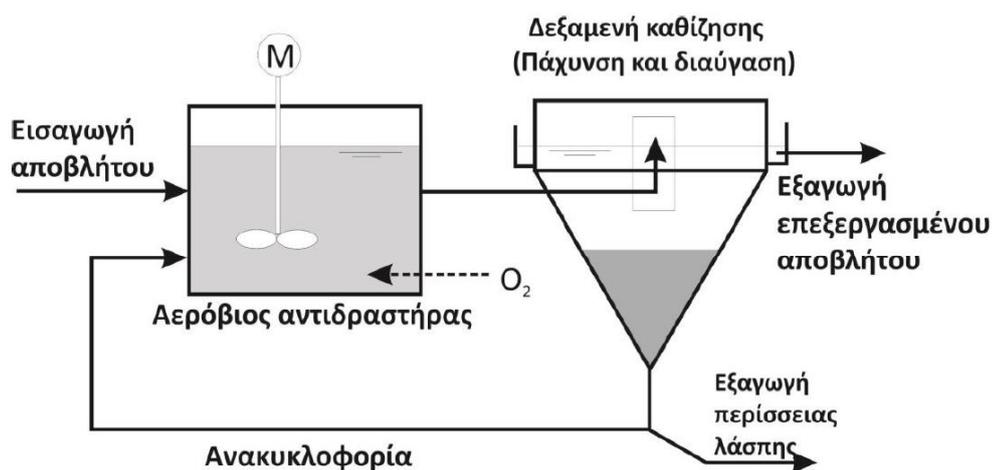
Ένας βασικός διαχωρισμός των συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας, που αφορά τη μέθοδο, είναι σε συστήματα προσκολλημένης βιομάζας (attached growth) και σε

συστήματα ανάπτυξης σε αιώρηση (suspended growth) ή συνδυασμός. Τα πρώτα είναι ετερογενή συστήματα στα οποία χρησιμοποιείται πληρωτικό υλικό πάνω στο οποίο αναπτύσσεται η βιομάζα. Περιλαμβάνουν αντιδραστήρες σταθερής και ρευστοστερεάς κλίνης, καθώς επίσης και περιστρεφόμενους βιοδίσκους (Βλυσίδης και συν., 2005α). Στη δεύτερη κατηγορία, οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την επεξεργασία του απόβλητου, αντί να είναι προσκολλημένοι σε πληρωτικό υλικό, διατηρούνται σε αιώρηση, μέσω κατάλληλων μεθόδων ανάμιξης. Στα συστήματα ανάπτυξης σε αιώρηση ανήκουν και τα συστήματα ενεργού ιλύος (Metcalf & Eddy, 2003).

1.3.1. Συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος

Σε ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το απόβλητο εισέρχεται με συνεχή παροχή σε μια δεξαμενή αερισμού που περιέχει μικροοργανισμούς, γνωστή ως ενεργός ιλύς, όπου γίνεται αφομοίωση του οργανικού περιεχομένου. Ο αερισμός στη δεξαμενή, που επιτυγχάνεται είτε μέσω της χρήσης μηχανημάτων βύθισης αέρα είτε μέσω επιφανειακού αερισμού της δεξαμενής, έχει ως στόχο να διατηρεί την ενεργό ιλύ σε αιώρηση, αλλά και να παρέχει το απαιτούμενο οξυγόνο για τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Μετά τη δεξαμενή αερισμού, το επεξεργασμένο απόβλητο, οδηγείται εν συνεχεία σε μια δευτερογενή δεξαμενή καθίζησης, όπου διαχωρίζεται από την ιλύ, στηριζόμενο στην ικανότητα της βιομάζας να συσσωματώνεται. Τα συσσωματώματα λόγω διαφορετικής πυκνότητας διαχωρίζονται από το επεξεργασμένο απόβλητο μέσω της βαρύτητας. Το υπερκείμενο υγρό της δευτερογενούς δεξαμενής καθίζησης απομακρύνεται, ως εκροή της βιολογικής επεξεργασίας, ενώ η βιομάζα που έχει καθιζάνει, εξαιτίας της παρουσίας ενεργών

μικροοργανισμών, επιστρέφει κατά ένα μέρος στη δεξαμενή αερισμού για να συνεχίσει την βιοαποδόμηση του εισερχόμενου οργανικού υλικού και η υπόλοιπη απορρίπτεται σαν δευτερογενή ρύπανση. Η λειτουργία του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος παρουσιάζεται στο Σχήμα 6:



Σχήμα 6: Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (Βλυσίδης και συν., 2005α).

Η δυνατότητα ρύθμισης της επιστροφής ή απόρριψης της ενεργού ιλύος ώστε να διατηρείται σε επιθυμητές τιμές το μικροβιακό φορτίο μέσα στη δεξαμενή αερισμού, αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών. Προβλήματα δυσλειτουργίας μιας τέτοιας μονάδας παρατηρούνται, όμως, όταν τα συσσωματώματα που παράγονται στη δεξαμενή αερισμού, περιέχουν κυρίως νηματοειδείς σχηματισμούς βακτηρίων. Τα συσσωματώματα αυτά εμφανίζουν μικρή καθιζιστικότητα, παράμετρος που οδηγεί στην μειωμένη απόδοση των δευτερογενών δεξαμενών καθίζησης. Αποτέλεσμα της χαμηλής απόδοσης είναι ότι μέρος της ενεργού ιλύος εκρέει μαζί με το επεξεργασμένο απόβλητο από τη δεξαμενή, μειώνοντας την ποιότητα της εκροής.

1.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν το σύστημα

Ο αντιδραστήρας είναι ένα δυναμικό σύστημα που πρέπει να είναι λειτουργικό σε κάθε περίπτωση ώστε να μπορούν να επιτυγχάνονται τα ποιοτικά όρια εκροής (EPA 1997).

Μερικοί παράγοντες που σχετίζονται με τη δυναμικότητα του συστήματος είναι:

- Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας, συμπεριλαμβανομένου και του ρυθμού εισερχόμενου αποβλήτου και οργανικού φορτίου.
- Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που παρίστανται στη δεξαμενή αερισμού.
- Η ποσότητα των στερεών μέσα στη δεξαμενή αερισμού.
- Ο έλεγχος για την απομάκρυνση περίσσειας ενεργού ιλύος και του υπερκείμενου υγρού.
- Η ύπαρξη κατάλληλων περιβαλλοντικών συνθηκών για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
- Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι κρίσιμης σημασίας για τον αερισμό, καθώς το απόβλητο χρειάζεται επαρκή χρόνο επαφής με τα κροκκιδώματα, για την επεξεργασία του. Τα καλά σχηματισμένα συσσωματώματα περιέχουν νηματοειδείς και μη νηματοειδείς οργανισμούς, με τους δεύτερους να έχουν καλύτερη δυνατότητα συσσωμάτωσης.

Απαιτήσεις σε οξυγόνο

Το οξυγόνο, υπό τη μορφή διαλυμένου οξυγόνου στο μικτό υγρό, είναι απαραίτητο για την αναπνοή των μικροοργανισμών στην δεξαμενή αερισμού. Η διεργασία της ενεργού ιλύος εξαρτάται από την απόδοση αυτών των αερόβιων μικροοργανισμών,

επομένως ο έλεγχος των επιπέδων του οξυγόνου στην δεξαμενή αερισμού είναι ζωτικής σημασίας για τη διεργασία.

Υπερβολικά υψηλή ή υπερβολικά χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι ανεπιθύμητη για διαφορετικούς λόγους. Η μεγάλη παροχή οξυγόνου αυξάνει το κόστος της διεργασίας, χωρίς να είναι απαραίτητη για την απόδοση της διεργασίας, ενώ η πολύ χαμηλή παροχή οξυγόνου μπορεί να μειώσει τους ρυθμούς ανάπτυξης των απαραίτητων για τη διεργασία μικροοργανισμών. Η παροχή οξυγόνου πρέπει να είναι τόση ώστε να ικανοποιείται το εισερχόμενο βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο και να μπορεί να διατηρηθεί η συγκέντρωση του οξυγόνου στα επιθυμητά επίπεδα, ως mg/L DO στο μικτό υγρό.

Διαχωρισμός του μικτού υγρού

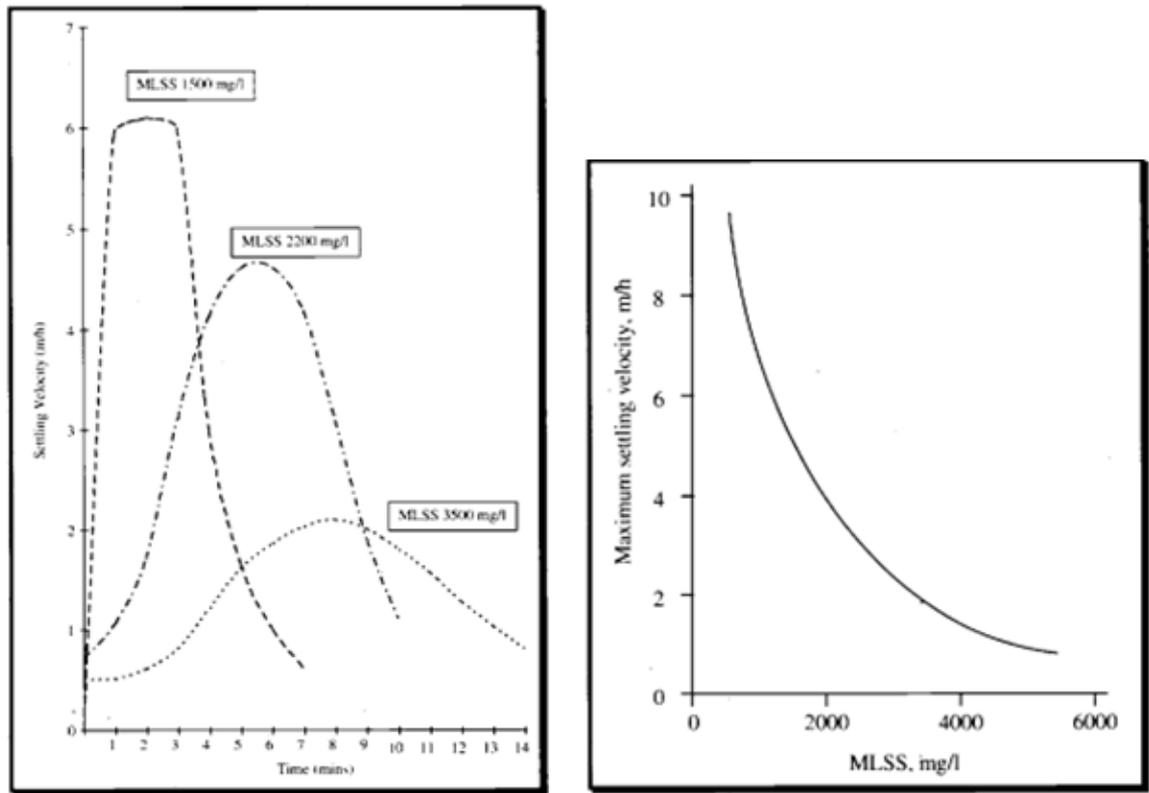
Ο σκοπός της δευτερογενούς δεξαμενής καθίζησης (ΔΔΚ) είναι να απομακρύνει αιωρούμενα στερεά και να επιστρέψει μέρος της λάσπης που έχει καθιζάνει στη δεξαμενή αερισμού. Η επίτευξη των επιθυμητών ορίων ποιότητας της εξόδου εξαρτάται από την καθιζησιμότητα της λάσπης στο μικτό υγρό. Καθώς η συσσωμάτωση των στερεών στην δεξαμενή αερισμού δεν είναι εφικτή λόγω της συνεχούς ανάδευσης με αερισμό, η ΔΔΚ έχει σχεδιαστεί ώστε να προωθεί την καθίζηση.

Προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητικός διαχωρισμός του μικτού υγρού στην ΔΔΚ, απαιτείται να είναι επαρκής ο χρόνος παραμονής. Άλλες παράμετροι που συμπεριλαμβάνονται στο σχεδιασμό της ΔΔΚ είναι η τιμή των αιωρούμενων στερεών (MLSS), η καθιζησιμότητα της λάσπης μέσω του δείκτη SVI (Sludge Volume Index) και ο ρυθμός απομάκρυνσης και εισροής των στερεών.

Αιωρούμενα Στερεά του μικτού υγρού (Mixed Liquor Suspended Solids-MLSS)

Τα στερεά που βρίσκονται στη δεξαμενή αερισμού σε μια διεργασία ενεργού ιλύος ονομάζονται αιωρούμενα στερεά του μικτού υγρού (MLSS) ενώ το υγρό του μίγματος, μικτό υγρό (mixed liquor). Η συγκέντρωση των MLSS μετράται και χρησιμοποιείται από τους χειριστές για να ελέγχουν τα επίπεδα βιομάζας μέσα στη δεξαμενή αερισμού. Διαφορετικές διεργασίες ενεργού ιλύος, λειτουργούν σε αντίστοιχα διαφορετικές τιμές των MLSS για να εξυπηρετήσουν τους στόχους της εκάστοτε διεργασίας. Όμως η μέτρηση της παραμέτρου αυτής και μόνο δεν είναι αρκετή για τον έλεγχο της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών, καθώς δεν μπορεί να διαχωρίσει τα οργανικά από τα ανόργανα στερεά. Γι' αυτό το λόγο μετράται επιπλέον μια παράμετρος, τα πτητικά αιωρούμενα στερεά του μικτού υγρού (MLVSS), που αντιστοιχούν στην ποσότητα των οργανικών στερεών και είναι αντιπροσωπευτικά της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών.

Η ταχύτητα καθίζησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μικτού υγρού. Η εξάρτηση αυτή φαίνεται από τα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 7), τα οποία δείχνουν πώς ποικίλει η ταχύτητα καθίζησης ανάλογα με την συγκέντρωση του μικτού υγρού, και πως μειώνεται η τιμή της μέγιστης ταχύτητας καθίζησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μικτού υγρού.



Σχήμα 7: Αριστερά οι ταχύτητες καθίζησης της ενεργού ύλης σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις MLSS. Δεξιά η μέγιστη ταχύτητα καθίζησης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των MLSS (Irish EPA, 1997).

Καθιζησιμότητα της λάσπης

Για την αξιολόγηση της αποδοτικότητας καθίζησης της λάσπης χρησιμοποιείται ο δείκτης SVI (Sludge Volume Index). Ο SVI μετράται ως εξής: γεμίζεται ένας κώνος Imhoff, όγκου 1 λίτρου, με μικτό υγρό από τη δεξαμενή αερισμού και αφήνεται να καθιζάνει για 30 λεπτά. Μετά το πέρας του χρόνου αυτό καταγράφεται ο όγκος της λάσπης που έχει καθιζάνει και το SVI υπολογίζεται ως:

$$SVI = \frac{\text{όγκος λάσπης που έχει καθιζάνει σε 30 min} \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}}\right) \times 1000}{MLSS\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)} \quad [15]$$

Μια λάσπη με καλή καθιζησιμότητα έχει τιμή SVI μικτότερη ή ίση των 80 mL/g, και για τιμές κάτω των 50 mL/g η καθιζησιμότητα χαρακτηρίζεται ως πολύ καλή. Τιμές μεγαλύτερες από 120mL/g υποδεικνύουν πολύ κακή ικανότητα καθίζησης.

Απομάκρυνση περίσσειας ενεργού ιλύος

Αυξημένη βιολογική δραστηριότητα οδηγεί στην εκτεταμένη παραγωγή ενεργού ιλύος, η οποία πρέπει να απομακρυνθεί κατά ένα κλάσμα για να διατηρηθεί η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο μικτό υγρό MLSS σε επιθυμητή τιμή στην δεξαμενή αερισμού. Η απομάκρυνση περίσσειας ενεργού ιλύος είναι μια παράμετρος ελέγχου της διεργασίας ενεργού ιλύος. Είναι πολύ σημαντικό να διατηρηθεί μια ισορροπία μεταξύ της τροφοδοσίας (παροχής τροφής για τους μικροοργανισμούς), του πληθυσμού των μικροοργανισμών και της παροχής οξυγόνου. Καθότι ο χειριστής δεν μπορεί να ελέγξει το φορτίο της εισόδου στη μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων, η πιο κρίσιμη παράμετρος είναι η διατήρηση του μικροβιακού πληθυσμού. Ο έλεγχος ως προς τον μικροβιακό πληθυσμό επιτυγχάνεται μέσω της διατήρησης του λόγου τροφής προς μικροοργανισμούς (F/M) ή μέσω της διατήρησης σταθερής ηλικίας της λάσπης.

Λόγος F/M

Ο λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της μάζας τροφής που εισέρχεται στη μονάδα επεξεργασίας προς τη μάζα των μικροοργανισμών στην δεξαμενή αερισμού. Σύμφωνα με τον ορισμό, η εξίσωση υπολογισμού του λόγου είναι:

$$\frac{F}{M} = \frac{\frac{\text{kg BOD}}{\text{d}}}{\text{kg MLSS}} \quad [16]$$

Όπου $\frac{\text{kgBOD}}{\text{d}} = \frac{\left(\text{kg BOD} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \cdot Q \left(\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right) \right)}{1000}$, Q είναι η παροχή του αποβλήτου

Ο λόγος F/M είναι μια παράμετρος ελέγχου, καθώς η ποιότητα της βιομάζας που επικρατεί θα επηρεάσει το ρυθμό απομάκρυνσης των ρύπων. Είναι ανεξάρτητος του μεγέθους του αντιδραστήρα και σχετίζεται μόνο με τη μικροβιακή κατάσταση της μονάδας. Αν ο χειριστής γνωρίζει το φορτίο που εισέρχεται στον αντιδραστήρα, μπορεί να εξασφαλίσει ώστε να υπάρχει επαρκής ποσότητα μικροοργανισμών στη δεξαμενή αερισμού για να διαχειριστεί το απόβλητο. Σε διεργασίες όπου έχει βρεθεί ο βέλτιστος λόγος F/M, η βέλτιστη ή επιθυμητή συγκέντρωση MLSS, μπορεί να υπολογισθεί ως $\text{kgMLSS} = \frac{\text{kg BOD/d}}{\text{F/M}}$. Αν η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού είναι μικρότερη από την επιθυμητή, τότε μπορεί να αυξηθεί, μειώνοντας την ποσότητα της ιλύος που απομακρύνεται από το σύστημα.

Ηλικία της ιλύος (Sludge Age, SA)

Ως ηλικία της λάσπης, ορίζεται η συνολική μάζα λάσπης που περιέχεται μέσα στη δεξαμενή αερισμού, διαιρούμενη με τη συνολική μάζα που απομακρύνεται καθημερινά, συμπεριλαμβανομένου και αυτής που συμπαρασύρεται στην εκροή. Η ηλικία της λάσπης και ο χρόνος παραμονής των κυττάρων μέσα στον αντιδραστήρα, θεωρούνται το ίδιο και σχετίζονται με το χρόνο που ένα κύτταρο παραμένει στο σύστημα ενεργού ιλύος.

Η ηλικία της ιλύος επηρεάζεται από τον αερισμό, την καθίζηση, το ρυθμό απομάκρυνσης ιλύος και τη μάζα των αιωρούμενων στερεών στο σύστημα.

Ως δείκτης, μετρά το χρόνο που απαιτείται (σε μέρες) ώστε να παραμείνει η ιλύς μέσα στο σύστημα. Οι μικροοργανισμοί πρέπει να παραμένουν στο σύστημα για τόσο διάστημα, όσο απαιτείται για να αντιδράσουν με το απόβλητο, ειδάλλως θα επηρεαστεί η ποιότητα της εκροής του συστήματος. Αντιστρόφως, αν οι

μικροοργανισμοί μείνουν για πολύ χρόνο στο σύστημα, υπάρχει ενδεχόμενο να αυξηθεί η ποσότητα των στερεών στην έξοδο γιατί θα περιέχει και νεκρά κύτταρα.

Μονάδες βιολογικού καθαρισμού μπορούν να σχεδιαστούν είτε μέσω του λόγου τροφής προς μικροοργανισμούς είτε μέσω του SA. Και οι δύο μέθοδοι βασίζονται στο να ρυθμίσουν το ρυθμό ανάπτυξης και μεταβολικής δραστηριότητας του μικροβιακού πληθυσμού. Η διατήρηση ενός σταθερού λόγου F/M απαιτεί περισσότερες αναλυτικές μετρήσεις στη μονάδα επεξεργασίας συγκριτικά με τη ρύθμιση του SA.

Ο λόγος F/M πρέπει να ρυθμίζεται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας και τον τρόπο λειτουργίας του συστήματος (Irish EPA,1997).

1.4. Αντιδραστήρες τύπου SBR

Η λειτουργία των αντιδραστήρων SBR στηρίζεται σε αυτή του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος, με τη βασική διαφορά ότι σε μια συμβατική μέθοδο ενεργού ιλύος η λειτουργία είναι συνεχούς ροής και όλες οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα, εν παραλλήλω, σε διαφορετικές δεξαμενές που διαδέχονται η μία την άλλη, ενώ στους αντιδραστήρες SBR, όλες οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε μια δεξαμενή για δεδομένο χρόνο, διαδεχόμενες η μία την άλλη χρονικά. Ο SBR επομένως αποτελεί έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, στον οποίο, οι φάσεις της εξισορρόπησης της τροφοδοσίας, της βιολογικής διεργασίας και της δευτερογενούς καθίζησης πραγματοποιούνται διαδοχικά σε χρονική βάση, μέσα στην ίδια δεξαμενή. Οι αντιδραστήρες SBR, λόγω του ότι είναι διαλείποντος έργου, μπορούν να προσαρμόσουν το σχεδιασμό τους, ώστε να περιλαμβάνουν στη λειτουργία τους, πέραν της αφομοίωσης των οργανικών, και την απομάκρυνση των αζωτούχων

συστατικών, χωρίς προσθήκη επιπλέον μονάδων, απλά παραλλάσσοντας τις συνθήκες που επικρατούν στα διάφορα στάδια λειτουργίας τους.

Αναλυτικότερα, ο κύκλος λειτουργίας ενός αντιδραστήρα SBR, ανεξαρτήτου της διεργασίας που πραγματοποιείται, χωρίζεται σε πέντε διακριτές φάσεις, που είναι η τροφοδοσία (fill), η βιολογική οξείδωση (react), η καθίζηση (settle), η απόχυση (decant) και η ηρεμία (idle). Κατά την τροφοδοσία, το ανεπεξέργαστο απόβλητο εισέρχεται στη δεξαμενή όπου έρχεται σε επαφή με την ενεργό ιλύ που βρίσκεται στον αντιδραστήρα από προηγούμενο κύκλο. Η τροφοδοσία μπορεί να είναι είτε στατική, στις περιπτώσεις που ενδιαφέρει η απομάκρυνση μόνο του οργανικού φορτίου και όχι των αζωτούχων συστατικών, μπορεί να συνοδεύεται από ανάδευση, όπου η ενεργός ιλύς που προϋπάρχει στον αντιδραστήρα από προηγούμενο κύκλο αναμιγνύεται με το εισερχόμενο απόβλητο κάτω από ανοξικές συνθήκες, είτε μπορεί να πραγματοποιηθεί με ανάδευση και αερισμό, όταν επιθυμείται η ενίσχυση της αερόβιας χώνευσης ήδη από το στάδιο της τροφοδοσίας, ώστε να μειωθεί η διάρκεια της φάσης της αερόβιας βιολογικής οξείδωσης. Η φάση της βιολογικής οξείδωσης αφορά την ολοκλήρωση των βιολογικών αντιδράσεων υπεύθυνων για την αφομοίωση των οργανικών, ωστόσο, συχνά σχεδιάζεται και για την απομάκρυνση των νιτρικών συστατικών, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Η φάση αυτή ελέγχεται από την παροχή αέρα, ώστε να εναλλάσσονται οι συνθήκες όσον αφορά τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, ανάλογα με την επιθυμητή επεξεργασία. Σε έναν αντιδραστήρα SBR που επιθυμείται η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου, η φάση αυτή μπορεί να διαχωριστεί σε αερόβια και ανοξική, όπου κατά την αερόβια πραγματοποιείται η διεργασία της νιτροποίησης και κατά την ανοξική, η απονιτροποίηση. Στη φάση της καθίζησης γίνεται διαχωρισμός της ενεργού ιλύος

από το επεξεργασμένο απόβλητο, ενώ κατά την απόχυση απομακρύνεται το υπερκείμενο υγρό, ως εκροή του αντιδραστήρα. Η φάση ηρεμίας είναι ο ενδιάμεσος χρόνος μεταξύ διαδοχικών κύκλων, δηλαδή η φάση μεταξύ της απόχυσης και της επόμενης τροφοδοσίας. Ο χρόνος αυτός χρησιμοποιείται για την προετοιμασία του SBR για την υποδοχή του νέου αποβλήτου, ενώ σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται και απολάσπωση, απομάκρυνση δηλαδή της περίσσειας ενεργού ιλύος (Dutta & Sarkar, 2015).

1.4.1. Πλεονεκτήματα αντιδραστήρων SBR

Οι αντιδραστήρες SBR εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι συμβατικών συστημάτων ενεργού ιλύος. Ένα κύριο πλεονέκτημα είναι η ευελιξία στον σχεδιασμό και την λειτουργία τους λόγω της χρονικής διαδοχής των φάσεων. Καθώς είναι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, η διάρκεια της κάθε φάσης μπορεί να προσαρμοστεί ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας και με τους στόχους της διεργασίας, δηλαδή τα επιθυμητά όρια εκροών. Επιπλέον, ένας κατάλληλος σχεδιασμός της λειτουργίας τους, μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές αποδόσεις με πολύ μικρότερες απαιτήσεις σε αερισμό σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα. Έτσι τα συστήματα SBR μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση των λειτουργικών δαπανών έως και 60% συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος καθώς επίσης και σε σημαντική ελάττωση του αρχικού κεφαλαίου της μονάδας λόγω της μείωσης των δαπανών για διαφορετικές δεξαμενές για κάθε διεργασία. Όμως από τα βασικά πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων SBR, είναι ότι παραλλάσσοντας τις συνθήκες μέσα στον αντιδραστήρα, μπορούν να συμπεριλαμβάνουν στη λειτουργία τους,

πέραν της αφομοίωσης των οργανικών και την απομάκρυνση των αζωτούχων συστατικών (EPA, 1999).

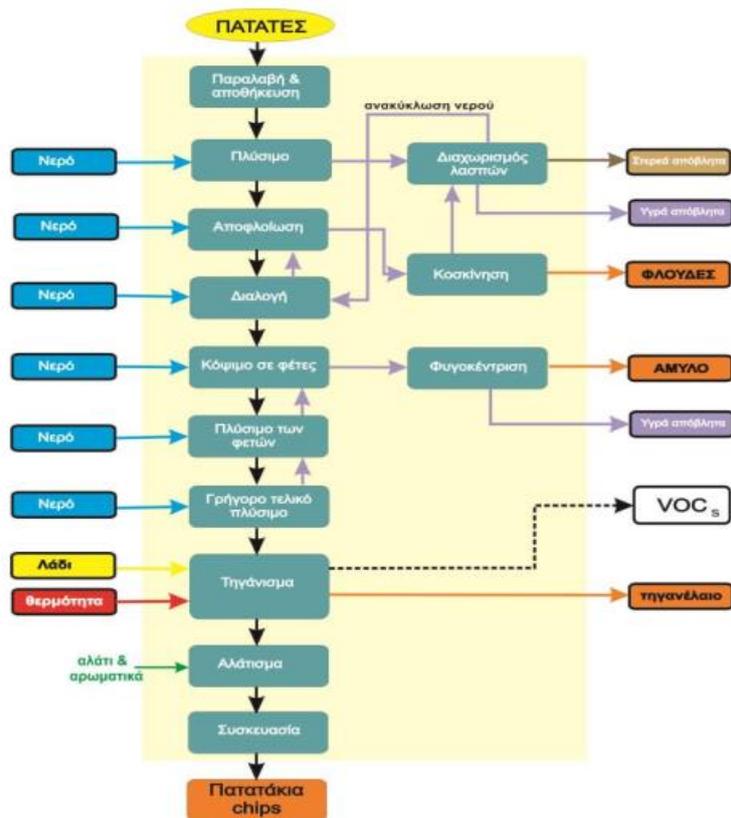
1.5. Περιγραφή της μονάδας

Η μονάδα πάνω στην οποία στηρίχθηκε η παρούσα εργασία καλείται να διαχειριστεί τα απόβλητα μιας βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας για την παραγωγή chips. Παρακάτω παρουσιάζεται αρχικά η λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας, τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που παράγονται, τα όρια που ορίζει η νομοθεσία σχετικά με τη διάθεση των αποβλήτων στον υδροφόρο ορίζοντα μετά την επεξεργασία τους σε μονάδας βιολογικού καθαρισμού και τέλος την περιγραφή της μονάδας που μελετήθηκε.

1.5.1. Λειτουργία βιομηχανίας παραγωγής chips

Η παραγωγική διαδικασία μπορεί να διαφοροποιείται ανάλογα με το τελικό προϊόν, ωστόσο, κατά βάση, μια μονάδα επεξεργασίας πατάτας περιλαμβάνει τη διαδικασία της πρόπλυσης για την απομάκρυνση του χώματος από τον φλοιό, την αποφλοιώση, τη μηχανική κοπή, τη διαδικασία πλυσίματος υδρομεταφοράς, τη διαδικασία τελικού πλυσίματος με καθαρό νερό, το στάδιο του μαγειρέματος, κ.ά (Βλυσίδης και συν., 2005β; Ersahin et al., 2011).

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 8) παρουσιάζεται μια τυπική παραγωγική διαδικασία για την παρασκευή τελικού προϊόντος chips:



Σχήμα 8: Διαδικασία παραγωγής chips (Βλυσίδης και συν., 2005α).

Υγρά απόβλητα της βιομηχανίας παραγωγής chips

Μια βιομηχανία παραγωγής chips από πατάτα χρησιμοποιεί, όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, σημαντικές ποσότητες νερού με αποτέλεσμα να παράγονται μεγάλοι όγκοι υγρών αποβλήτων (Βλυσίδης και συν., 2005β). Ενδεικτικά οι Israilides et al. (2008) αναφέρουν ότι σε μια βιομηχανία παραγωγής chips, απαιτούνται 4,78t νερού/ t εισερχόμενης πατάτας. Τα πιο υδροβόρα στάδια της παραγωγής, είναι αυτά των πλύσεων, της κοπής, της αποφλοιώσης της πρώτης ύλης, καθώς επίσης και το στάδιο πλυσίματος των βιομηχανικών δαπέδων και μηχανημάτων, από το οποίο παράγονται μεγάλες ποσότητες υγρών απορροών (Βλυσίδης και συν., 2005β).

Ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται, διαφοροποιούνται οι ποσότητες, αλλά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας

παραγωγής chips εμφανίζουν ομοιογένεια. Συγκεκριμένα, τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών αυτών έχουν υψηλό οργανικό περιεχόμενο (Bertola et al., 1999) το οποίο προκύπτει κυρίως από το στάδιο του ξεφλουδίσματος (Ersahin et al., 2011). Το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών που περιέχονται είναι βιοαποδομήσιμα υλικά, όπως υδρογονάνθρακες, άμυλο, πρωτεΐνες, βιταμίνες, πηκτίνες και σάκχαρα. Η ύπαρξη των συστατικών αυτών ευθύνεται για το αυξημένο χημικά και βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD, BOD), καθώς επίσης και τις υψηλές συγκεντρώσεις σε αιωρούμενα στερεά, SS-suspended solids (Kobya et al., 2006) και σε ολικό κατά Kjeldahl άζωτο (TKN) (Ersahin et al., 2011), στο απόβλητο.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας για την παραγωγή chips, από διάφορες πηγές.

Πίνακας 1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής chips

Παράμετρος	(Senturk et al., 2010)	(Hadjivassilis et al., 1997)	(Israilides et al., 2011)	(Βλυσίδης και συν., 2005β)
COD(mg/L)	5350-5750	4000-7000	4200-9300	5552
BOD(mg/L)	4000-5000	2000-3000	1200-3800	2067
TSS(mg/L)	-	1000-3000	1300-5300	-
TKN(mg/L)	200-250	-	-	-

Παράλληλα με τα παραπάνω, τα υγρά απόβλητα περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες λιπών και ελαίων από διαρροές τηγανέλαιου, ενώ στο νερό συμπαρασύρονται κατά τον καθαρισμό του εξοπλισμού και του εργοστασίου, σημαντικές ποσότητες στερεών, κυρίως ανόργανα υλικά, όπως χώμα, πέτρες κ.λπ.,

και τμήματα της πρώτης ύλης, όπως φλούδες, που προκύπτουν από τον καθαρισμό της πρώτης ύλης. Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν, περιέχουν τελικώς και τα διάφορα απορρυπαντικά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του εξοπλισμού και των δαπέδων του εργοστασίου (Βλυσίδης και συν., 2005α). Απόβλητα με τέτοια χαρακτηριστικά πρέπει να απορρέουν, αφού έχουν περιοριστεί οι περιεχόμενοι ρύποι (Kobyta et al., 2006).

1.5.2. Νομοθεσία για τα όρια εκροών των υγρών αποβλήτων

Η βιομηχανία επεξεργασίας πατάτας, ή μεταποίησης γεωμύλων, όπως αναφέρεται στην παρούσα νομοθεσία, ανήκει στους βιομηχανικούς τομείς, των οποίων τα απόβλητα συμπεριλαμβάνονται στα αστικά, μαζί με τα οικιακά λύματα.

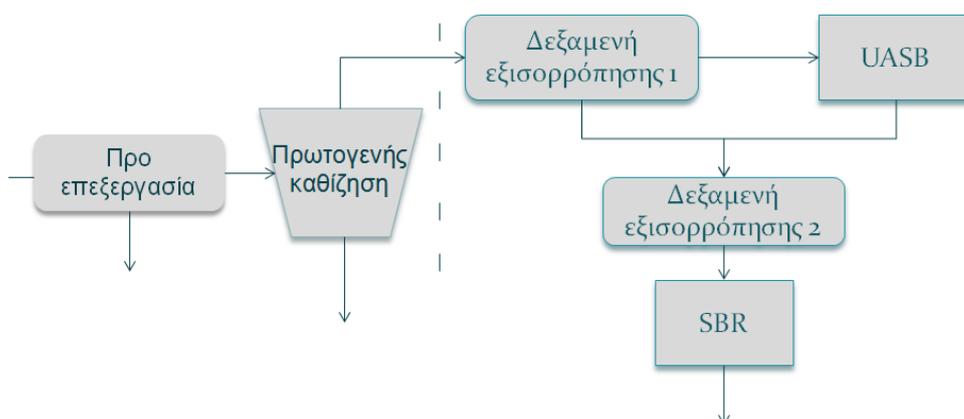
Η ελληνική νομοθεσία, με στόχο τη διασφάλιση της προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας από τις αρνητικές επιπτώσεις της διάθεσης ανεπεξέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων αστικών λυμάτων, έχει ενσωματώσει την οδηγία της ΕΟΚ, 91/271/ΕΟΚ, για την επεξεργασία και διάθεση αστικών λυμάτων, όπως αυτή τροποποιήθηκε με την Οδηγία 98/15/ΕΕ, μέσω της Κοινής Υπουργικής Απόφασης (http://astika.lymata.cf/FileSystem/Documents/Files/KYA_5673_400_1997.pdf).

Σύμφωνα με την παρούσα νομοθεσία, οι απαιτήσεις για απορρίψεις από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, στα οποία συμπεριλαμβάνονται και τα λύματα βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας, ορίζονται ακριβώς όπως αναφέρονται στους πίνακες του παραρτήματος Ι (91/271/ΕΟΚ, 1991).

1.5.3. Μονάδα βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων

Η μονάδα βιολογικού καθαρισμού της βιομηχανίας παραγωγής chips που μελετήθηκε, με γνώμονα τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου και τις απαιτήσεις της

νομοθεσίας και στηριζόμενη στις υψηλές συγκεντρώσεις των αποβλήτων, τόσο σε οργανικά όσο και σε ολικό κατά Kjeldahl άζωτο, περιλαμβάνει στο σχεδιασμό της ένα συνδυασμό αναερόβιου χωνευτήρα τύπου UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) με αερόβιο αντιδραστήρα τύπου SBR (Sequencing Batch Reactor), για την συνολική βιολογική αφομοίωση των ρύπων. Στο Σχήμα 9, παρουσιάζεται συνοπτικά η διάταξη της μονάδας από την είσοδο του αποβλήτου έως την παραλαβή υγρού επεξεργασμένου κλάσματος:



Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων.

Το απόβλητο που προέρχεται από τη πατατοβιομηχανία είναι μίγμα οργανικών, θρεπτικών, αδρανών υλικών (υπολείμματα πατάτας, φλοιοί, χώματα κ.ά.), καθώς επίσης και λιπών και ελαίων. Προκειμένου να επιτευχθεί μείωση των ανθρακικών και αζωτούχων συστατικών στα επόμενα στάδια της επεξεργασίας, πρέπει να έχει απαλλαχθεί από συστατικά, τα οποία θα αποτελούσαν παρεμποδιστικούς παράγοντες για την ομαλή λειτουργία των αντιδραστήρων βιολογικής επεξεργασίας. Για το λόγο αυτό, υφίστανται αρχικά μια προεπεξεργασία, όπου διαχωρίζεται το υγρό κλάσμα από τα αδρανή συστατικά και τα λίπη και έλαια. Το απόβλητο που προκύπτει

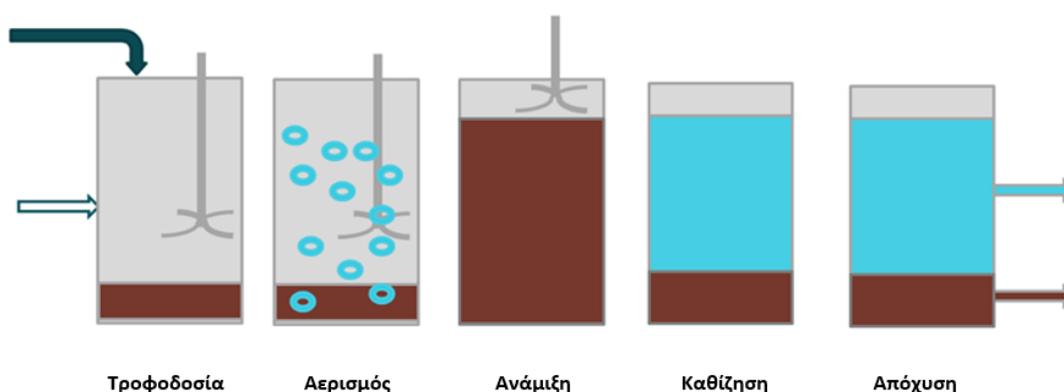
από την πρωτογενή επεξεργασία, περνάει σε μια μονάδα πρωτογενούς καθίζησης με σκοπό την απομάκρυνση των αιωρημάτων αμύλου και οδηγείται εν συνεχεία σε μια πρώτη δεξαμενή εξισορρόπησης (δεξαμενή εξισορρόπησης 1- Buffer 1) ώστε να επιτευχθεί ομογενής τροφοδοσία για τον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB. Στον UASB, το απόβλητο υπόκειται σε αναερόβια χώνευση, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται σημαντική ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του αποβλήτου σε COD, έως και 90%. Σε μερικές περιπτώσεις το οργανικό φορτίο του αποβλήτου που εισέρχεται στην δεξαμενή Buffer 1, μπορεί να ξεπερνά τη δυναμικότητα του αναερόβιου χωνευτήρα. Για το λόγο αυτό, μέρος της εκροής της πρώτης δεξαμενής εξισορρόπησης παρακάμπει τον UASB και αναμιγνύεται με το κλάσμα του αποβλήτου που έχει υποστεί αναερόβια επεξεργασία, σε μια δεύτερη δεξαμενή εξισορρόπησης (δεξαμενή εξισορρόπησης 2- Buffer 2). Το μίγμα που προκύπτει αποτελεί το ρεύμα τροφοδοσίας του SBR, όπου επιτυγχάνεται μείωση των αζωτούχων συστατικών. Τέλος, παρότι δεν παρουσιάζεται στο Σχήμα 9, ακολουθεί απολύμανση της υγρής εκροής του SBR, με στόχο την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών που έχουν συμπαρασυρθεί με την εκροή της βιολογικής επεξεργασίας. Το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, περιορίζεται στη λειτουργία και αποδοτικότητα του αντιδραστήρα SBR, όπου πραγματοποιείται βιολογική οξείδωση για την απομάκρυνση των αζωτούχων συστατικών.

1.5.4. Περιγραφή του συστήματος SBR

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη λειτουργία του αντιδραστήρα SBR, ο οποίος έχει σχεδιαστεί για την ταυτόχρονη αφομοίωση ανθρακικών και αζωτούχων συστατικών. Η λειτουργία του, όπως σε κάθε σύστημα SBR, χωρίζεται σε κύκλους.

Συγκεκριμένα, μέσα στην ημέρα, η λειτουργία του αντιδραστήρα χωρίζεται σε τρεις κύκλους των 8 ωρών, ενώ κάθε κύκλος λειτουργίας χωρίζεται σε 5 διακριτές φάσεις. Όσον αφορά τις φάσεις του κύκλου λειτουργίας, υπάρχει μια διαφοροποίηση τους, σε σχέση με τη κλασική διαφοροποίηση που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Συγκεκριμένα, ο εν λόγω αντιδραστήρας δεν περιλαμβάνει στον κύκλο του τη φάση της ηρεμίας (idle phase) και η απολάσπωση, η απομάκρυνση δηλαδή της περίσσειας ενεργού ιλύος πραγματοποιείται, παράλληλα με την απόχυση, από τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Επίσης η φάση της βιολογικής οξείδωσης (react phase), έχει χωριστεί σε δύο φάσεις, αυτή της αερόβιας ανάδευσης και της ανάδευσης χωρίς αερισμό. Έτσι τα 5 στάδια της λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR που μελετήθηκε είναι τα εξής: τροφοδοσία με ανάδευση, ανάδευση με αερισμό, ανάδευση κάτω από ανοξικές συνθήκες, καθίζηση της λάσπης, και τέλος, απόχυση του υπερκείμενου υγρού με παράλληλη απομάκρυνση της περίσσειας ενεργού ιλύος. Η τροφοδοσία συνοδεύεται με ανάδευση ώστε να γίνει ανάμιξη της ενεργού ιλύος που προϋπάρχει στον αντιδραστήρα με το εισερχόμενο απόβλητο. Στη φάση του αερισμού, η παροχή του οξυγόνου ευνοεί την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό των αερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι συμμετέχουν στη διαδικασία της νιτροποίησης και μετατρέπουν τα αμμωνιακά ιόντα στις οξειδωμένες μορφές των νιτρικών και νιτρικών ιόντων. Μετά το πέρας του αερισμού ακολουθεί η φάση της ανάδευσης. Οι ανοξικές συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα ευνοούν την αναγωγή των νιτρικών ιόντων στις λιγότερο οξειδωμένες μορφές τους, δηλαδή το μονοξείδιο και υποξείδιο του αζώτου, έως ότου παραχθεί τελικά στοιχειακό άζωτο, το οποίο ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Η φάση της καθίζησης, είναι η ίδια όπως σε κάθε αντιδραστήρα SBR, γίνεται δηλαδή διαχωρισμός της ενεργού ιλύος από το

υπερκείμενο υγρό. Τελευταίο στάδιο του κύκλου στον αντιδραστήρα αποτελεί η απόχυση του πλέον επεξεργασμένου αποβλήτου. Στο στάδιο αυτό γίνεται ταυτόχρονη απομάκρυνση της περίσσειας ενεργού ιλύος, προκειμένου να είναι ελεγχόμενος ο πληθυσμός των μικροοργανισμών μέσα στον αντιδραστήρα. Παρακάτω δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση των φάσεων του κύκλου λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR που μελετήθηκε (Σχήμα 10).



Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση των φάσεων του αντιδραστήρα SBR.

1.6. Κινητική των βιολογικών καθαρισμών

Ένα σύστημα βιολογικού καθαρισμού αποτελείται από έναν βιοαντιδραστήρα όγκου V (m^3) στον οποίο εισέρχεται ένα υγρό απόβλητο με υδραυλική παροχή Q (m^3/d) που περιέχει ένα οργανικό ή ανόργανο ρύπο (συνήθως εκπροσωπούμενο ως TOC ή TKN), συγκέντρωσης S_0 , ικανό να διασπαστεί από ομάδα μικροοργανισμών εντός του συστήματος μετατρέπόμενο εν μέρει σε κυτταρική μάζα και εν μέρει σε σταθερά ή δευτερογενή προϊόντα (NH_4^+ , CO_2 , CH_4 , N_2 , NO_2^- ή NO_3^-). Το απόβλητο εξέρχεται από το σύστημα περιέχοντας τον ρύπο σε μία επιθυμητή συγκέντρωση S_e . Ο ρυθμός αποδόμησης των ρύπων εντός του συστήματος εξαρτάται από την συγκέντρωση των μικροοργανισμών, επομένως ο βιολογικός καθαρισμός διαθέτει και τεχνική συγκράτησης των μικροοργανισμών που παράγονται εντός του συστήματος,

επιβάλλοντας έτσι την επιθυμητή ηλικία λάσπης (SRT) στο σύστημα ελέγχοντας την απόρριψη της περίσσειας λάσπης (Βλυσίδης, 2017).

Σε ένα οποιοδήποτε σύστημα βιολογικού καθαρισμού ενδιαφέρουν δύο κινητικές εξισώσεις:

Σχέση 1^η : Ρυθμός κατανάλωσης του διαλυτού υποστρώματος

Ένας από τους κύριους στόχους στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι η κατανάλωση του υποστρώματος.

Ο ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος στα βιολογικά συστήματα μπορεί να προσομοιωθεί με την ακόλουθη διατύπωση για διαλυτά υποστρώματα:

$$r_s = -\frac{k \cdot X \cdot S}{K_s + S} [17]$$

- r_s ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του υποστρώματος που καταναλώνεται, (kg/m³/d),
- k ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος (kg υποστρώματος/kg βιομάζας/d),
- X η συγκέντρωση βιομάζας (kg βιομάζας/m³),
- S η συγκέντρωση υποστρώματος που ρυθμίζει την ανάπτυξη στο διάλυμα (kg/m³),
- K_s η σταθερά κορεσμού, ορίζεται ως η συγκέντρωση υποστρώματος στο ½ του μέγιστου ειδικού ρυθμού κατανάλωσης του υποστρώματος (kg/m³)

Το αρνητικό πρόσημο προστίθενται επειδή η μάζα του υποστρώματος μειώνεται με το χρόνο εξ' αιτίας της κατανάλωσης.

Η παραπάνω εξίσωση είναι παρόμοια με αυτή που προτάθηκε από τον Monod για τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης των βακτηρίων, όπου το περιοριστικό υπόστρωμα είναι διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς σε διαλυμένη μορφή:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad [18]$$

όπου,

- μ ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας (kg νέων κυττάρων/kg κυττάρων/d),
- μ_{\max} ο μέγιστος ειδικός ρυθμός βακτηριακής ανάπτυξης (kg νέων κυττάρων/kg κυττάρων/d)

Όταν το υπόστρωμα χρησιμοποιείται με τη μέγιστη ταχύτητα, τα βακτήρια επίσης αναπτύσσονται με τη μέγιστη ταχύτητα. Ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των βακτηρίων συνδέεται επομένως με το μέγιστο ειδικό ρυθμό κατανάλωσης του υποστρώματος ως ακολούθως:

$$\mu_{\max} = k \cdot Y \quad [19]$$

- Y ο πραγματικός συντελεστής απόδοσης (kg παραγόμενης βιομάζας/kg υποστρώματος που καταναλώνεται)

Με αντικατάσταση της εξίσωσης [19] στην εξίσωση [17], ο ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος ορίζεται επίσης ως:

$$r_s = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad [20]$$

Σχέση 2^η: Ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας σε διαλυτά υποστρώματα

Ο ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας είναι ανάλογος του ρυθμού κατανάλωσης του υποστρώματος με το συντελεστή πραγματικής απόδοσης (εξίσωση [20]) και η αποσύνθεση της βιομάζας ανάλογη της βιομάζας που υπάρχει στο σύστημα.

Συνεπώς, η σχέση ανάμεσα στο καθαρό ρυθμό αύξησης της βιομάζας και στο ρυθμό κατανάλωσης του υποστρώματος, γράφεται ως:

$$r_g = Y \cdot r_s - k_d \cdot X \quad [21]$$

όπου,

- r_g ο καθαρός ρυθμός παραγωγής βιομάζας ($\text{kg VSS}/\text{m}^3/\text{d}$),
- k_d συντελεστής αποδόμησης της βιομάζας (d^{-1})

Ο συντελεστής k_d αντιπροσωπεύει την απώλεια της κυτταρικής μάζας εξαιτίας οξείδωσης των εσωτερικά αποθηκευμένων προϊόντων για ενέργεια που δαπανάται για τη συντήρηση του κυττάρου, για το θάνατο των κυττάρων και τέλος λόγω θήρευσης από οργανισμούς που βρίσκονται υψηλότερα στην τροφική αλυσίδα. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι μικροοργανισμοί σε όλες τις φάσεις ανάπτυξης απαιτούν ενέργεια για τη συντήρηση, ωστόσο είναι πιθανό ότι ο συντελεστής αποδόμησης μεταβάλλεται με την ηλικία των κυττάρων.

Στις βιολογικές διεργασίες η κατανάλωση του υποστρώματος και οι ρυθμοί ανάπτυξης της βιομάζας ελέγχονται από κάποιο περιοριστικό υπόστρωμα, όπως φαίνεται από τις παραπάνω εξισώσεις. Το περιοριστικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη μπορεί να είναι κάποιος ή κάποιοι από τους παράγοντες που είναι απαραίτητοι για την κυτταρική ανάπτυξη (δότης ηλεκτρονίων, δέκτης ηλεκτρονίων ή θρεπτικά), αλλά συχνά ο δότης ηλεκτρονίων είναι περιοριστικός, αφού οι άλλοι παράγοντες βρίσκονται συνήθως σε περίσσεια. Συνεπώς, όταν ο όρος υπόστρωμα χρησιμοποιείται για να περιγράψει την κινητική της ανάπτυξης, αναφέρεται γενικά στο δότη ηλεκτρονίων.

Για τον σχεδιασμό του βιολογικού καθαρισμού απαιτείται η γνώση των σταθερών βιοχημικής κινητικής: k , μ_{\max} , K_s , Y , k_d . Οι τιμές των συντελεστών που χρησιμοποιούνται για να προβλέψουν τους ρυθμούς κατανάλωσης του υποστρώματος και της ανάπτυξης της βιομάζας, μπορούν να μεταβάλλονται ανάλογα με την προέλευση των υγρών αποβλήτων, το μικροβιακό πληθυσμό και τη θερμοκρασία. Οι τιμές των κινητικών συντελεστών προσδιορίζονται από δοκιμές σε εργαστηριακή κλίμακα ή από αποτελέσματα από μονάδες πλήρους κλίμακας. Για αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα, οι τιμές των συντελεστών αντιπροσωπεύουν την καθαρή επίδραση της κινητικής των μικροβίων στην ταυτόχρονη αποικοδόμηση ενός πλήθους διαφορετικών συστατικών που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα (Metcalf & Eddy, 2003).

Παρατηρούμενη απόδοση και πραγματική απόδοση παραγωγής βιομάζας

Στην αποτίμηση και την προσομοίωση των συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας γίνεται διάκριση ανάμεσα στην παρατηρούμενη απόδοση και στην πραγματική απόδοση. Η παρατηρούμενη απόδοση στηρίζεται σε πραγματικές μετρήσεις της παραγωγής βιομάζας και της κατανάλωσης υποστρώματος και είναι στην πραγματικότητα μικρότερη από την πραγματική απόδοση, εξαιτίας της κυτταρικής απώλειας που συμβαίνει συγχρόνως με την κυτταρική ανάπτυξη. Όσο η μικροβιακή μάζα παραμένει στο σύστημα του βιολογικού καθαρισμού υφίσταται ελάττωση λόγω θανάτου των μικροοργανισμών και επομένως κατά την μέτρηση του Y παρατηρείται μία ελάττωσή του όσο αυξάνεται η ηλικία της λάσπης. Κατά τον σχεδιασμό ενός βιολογικού καθαρισμού ενδιαφέρον έχει η γνώση του παρατηρούμενου Y_{obs} .

Η εξίσωση για τον υπολογισμό του παρατηρούμενου συντελεστή απόδοσης είναι (Metcalf & Eddy, 2003):

$$Y_{obs} = \frac{P_{VSS}}{(S_o - S)} [22]$$

- P_{VSS} η ημερήσια παραγόμενη ποσότητα βιομάζας (kg VSS/d),
- S_o η αρχική συγκέντρωση υποστρώματος (kg/d),
- S η τελική συγκέντρωση υποστρώματος (kg/d)

Οι μονάδες του παρατηρούμενου συντελεστή απόδοσης είναι kg παραγόμενου VSS/kg υποστρώματος που οξειδώνεται.

Σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος η σχέση μεταξύ πραγματικού και παρατηρούμενου συντελεστή απόδοσης ορίζεται ως:

$$Y = Y_{obs} \cdot (1 + k_d \cdot SRT) [23]$$

- SRT ο χρόνος παραμονής της ενεργού ιλύος στον αντιδραστήρα (d)

Παράμετροι σχεδιασμού και ελέγχου του συστήματος

Ο υπολογισμός των παραμέτρων αυτών γίνεται με στόχο, μέσα από μία σειρά μαθηματικών εξισώσεων, να βρεθούν οι πραγματικοί συντελεστές απόδοσης βιομάζας, οι οποίοι είναι απαραίτητοι για τις εκφράσεις των ρυθμών αποδόμησης των υποστρωμάτων. Επίσης είναι σημαντική η γνώση τους, ώστε να καθίσταται φανερό κάτω από ποιες συνθήκες λειτουργίας, πραγματοποιείται ο υπολογισμός των κινητικών (μ , k) και στοιχειομετρικών παραμέτρων (Y, Y_{obs}).

Υδραυλικός χρόνος παραμονής

$$HRT = \frac{V}{Q_{in}} [24]$$

- HRT ο υδραυλικός χρόνος παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα (d ή h),

- V ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα, m^3 ,
- Q_{in} η ογκομετρική παροχή εισόδου (m^3/d)

Χρόνος παραμονής ιλύος στον αντιδραστήρα

Ο SRT είναι ο μέσος χρόνος παραμονής των κροκίδων ενεργού ιλύος στο σύστημα, και εκφράζεται ως ο λόγος της μάζας της ενεργού ιλύος μέσα στον αντιδραστήρα προς την ημερήσια καθαρή παραγωγή λάσπης. Ως καθαρή παραγωγή λάσπης ορίζεται το ολικό φορτίο λάσπης που εισέρχεται και παράγεται στον αντιδραστήρα μείον τη λάσπη που απομακρύνεται. Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, η ημερήσια καθαρή παραγωγή ενεργού ιλύος ισούται με την ημερήσια απορριπτόμενη λάσπη από τον αντιδραστήρα. Έτσι ο μέσος χρόνος παραμονής της ιλύος ορίζεται ως:

$$SRT = \frac{(V \cdot VSS_v)}{(Q_{in} - Q_s) \cdot VSS_{out} + Q_s \cdot VSS_s} \quad [25]$$

- V ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα, m^3 ,
- Q_{in} η ογκομετρική παροχή εισόδου (m^3/d),
- VSS_v η συγκέντρωση βιομάζας στον αντιδραστήρα (kg/m^3),
- Q_s η ογκομετρική παροχή απορριπτόμενης ιλύος (m^3/d),
- VSS_{out} η συγκέντρωση βιομάζας στην εκροή (kg/m^3),
- VSS_s η συγκέντρωση βιομάζας στο ρεύμα απορριπτόμενης ιλύος

(Metcalf & Eddy, 2003).

Σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, οι συνθήκες λειτουργίας δεν είναι σε μόνιμη κατάσταση, όπως επιβάλλει η παραδοχή για την εξίσωση προσδιορισμού του SRT, λόγω μεταβαλλόμενων εισερχόμενων φορτίων και διαφορετικών παραμέτρων λειτουργίας (Balbierz et al., 2017).

Στην περίπτωση ημισυνεχούς συστήματος, όπως ο αντιδραστήρας SBR, για να γίνει μια ικανοποιητική εκτίμηση του SRT, χρησιμοποιούνται μέσες τιμές των παροχών και συγκέντρωσης της ιλύος, ώστε να εξομαλυνθούν οι διακυμάνσεις που εμφανίζονται από τον ένα κύκλο λειτουργίας στον άλλο.

2. Μεθοδολογία

2.1. Λειτουργία SBR και σχεδιασμός πειραματικής

διαδικασίας

Όσον αφορά το σχεδιασμό της λειτουργίας του αντιδραστήρα, η διάρκεια κάθε φάσης εξαρτάται από τις προηγούμενες και τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας, τα οποία φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Ποιοτικά χαρακτηριστικά αποβλήτου στο ρεύμα τροφοδοσίας του SBR

Παράμετρος	pH	Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	sCOD (mg/L)	tCOD (mg/L)	TKN (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	N _{org} (mg/L)
Τροφοδοσία	7,22	883	824	537	895	1758	131	69	63
Τυπικό σφάλμα	0,14	54	121	113	179	287	6,8	9,8	9,6

Ένας κύκλος λειτουργίας, όπως αναφέρθηκε, διαρκεί 8 ώρες, οπότε οι χρόνοι των φάσεων κατανέμονται σε αυτό το χρονικό διάστημα. Ο χρόνος της τροφοδοσίας εξαρτάται από τον ενεργό όγκο του αντιδραστήρα SBR, ο οποίος είναι περίπου 950 m³ και την ογκομετρική παροχή αποβλήτου η οποία κατά μέσο όρο είναι 9-12 m³/h. Έτσι η τροφοδοσία του SBR μπορεί να διαρκεί από 15 έως 65 λεπτά. Ως χρόνος αερισμού έχει ορισθεί ο χρόνος που απαιτείται ώστε η τιμή του διαλυμένου οξυγόνου (DO) μέσα στον αντιδραστήρα, να φτάσει τα 3mg/L. Κατά τη διάρκεια του

κύκλου, γίνεται συνεχής μέτρηση και καταγραφή των τιμών DO μέσα στον αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να σταματά ο αερισμός από τον εκάστοτε χειριστή, όταν επιτευχθεί το επιθυμητό όριο. Αν όμως από τη μελέτη των τάσεων του διαλυμένου οξυγόνου προβλέπεται ότι η τιμή αυτή δεν θα μπορέσει να επιτευχθεί μέσα στα χρονικά όρια ενός κύκλου, τότε ορίζεται ως χρόνος αερισμού τα 240 λεπτά. Στη συνέχεια σταματά ο αερισμός, και γίνεται ανάδευση του μίγματος για περίπου 15-30 λεπτά, μέχρις ότου η τιμή του διαλυμένου οξυγόνου μηδενιστεί ($DO=0$ mg/L). Η διάρκεια της καθίζησης εξαρτάται από την καθιζησιμότητα της λάσπης, δηλαδή της ικανότητάς της να συσσωματώνεται, ώστε να καθιζάνει πιο γρήγορα, και από την ανάγκη για επίτευξη όσο το δυνατόν χαμηλότερων επιπέδων όγκου μέσα στον αντιδραστήρα, ώστε να μπορέσει να δεχθεί όσο το δυνατόν περισσότερο νέο όγκο αποβλήτων προς επεξεργασία, στο νέο κύκλο. Η καθίζηση της λάσπης, καθώς επίσης η απόχυση του υπερκείμενου υγρού και της περίσσειας ενεργού ιλύος, εξαρτώνται από τη διάρκεια των προηγούμενων φάσεων. Καθώς ένας κύκλος διαρκεί 8 ώρες, ο χρόνος που απομένει για τα τελευταία στάδια της επεξεργασίας είναι κατά μέσο όρο 120 και 60 λεπτά αντίστοιχα. Οι χρόνοι της κάθε φάσης μπορεί να μεταβάλλονται, αν αυτό κρίνεται αναγκαίο, για την απόδοση της διεργασίας.

Οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα το χρονικό διάστημα 25/7/2017-17/7/2018. Τα σημεία δειγματοληψίας ήταν τα εξής:

- Στη δεξαμενή με κωδική ονομασία Buffer 2 (B2). Η δεξαμενή B2 αποτελεί ταυτόχρονα την έξοδο του συστήματος αναερόβιας χώνευσης (αντιδραστήρας τύπου UASB) και του αερόβιου συστήματος (αντιδραστήρας τύπου SBR). Άρα σε εκείνο το σημείο ελέγχονται η ποιότητα της εκροής της αναερόβιας

χώνευσης και τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας του αερόβιου συστήματος. Το δείγμα συλλέγεται τη χρονική στιγμή που αρχίζει η τροφοδοσία του SBR. Οι αναλύσεις που διεξάγονται, δίνουν στοιχεία για την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας του SBR σε οργανικό φορτίο, οργανικά και ανόργανα στερεά, οργανικό και ανόργανο άζωτο, κ.ά. (Πίνακας 2).

- Στη δεξαμενή του SBR κατά τη διάρκεια του αερισμού. Τα δείγματα συλλέγονται εκεί που ορίζεται το τέλος της διαδικασίας της νιτροποίησης, κατά το τέλος του αερισμού (T.A.). Το τέλος του αερισμού ορίζεται στο χρονικό σημείο όπου η ένδειξη της συγκέντρωσης Διαλυμένου Οξυγόνου (DO) είναι μεγαλύτερη ή ίση της τιμής 3mg/L. Στο σημείο αυτό τα μεγέθη που έχουν ενδιαφέρον είναι το pH και το DO, ως δείκτες παρακολούθησης της διεργασίας. Επίσης μετρώνται τα επίπεδα των νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων, ώστε να ελεγχθεί η ορθή λειτουργία της διεργασίας νιτροποίησης. Ακόμα γίνονται μετρήσεις των ολικών (MLSS) και πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLVSS) του μικτού υγρού.
- Στις δεξαμενές απολάσπωσης (Λ). Η βιομάζα που παράγεται από την αερόβια διεργασία πρέπει να ανανεώνεται, ώστε να παραμένει όσο το δυνατόν πιο λειτουργική. Για το λόγο αυτό ένας όγκος λάσπης εξέρχεται από το σύστημα μετά το τέλος της καθίζησης. Ένα μέρος αυτής υπόκειται σε πάχυνση και κροκκίδωση, και το υπερκείμενο διαυγασμένο υγρό επανέρχεται στο σύστημα, στη δεξαμενή B2. Το υπόλοιπο κομμάτι εξέρχεται από το σύστημα μαζί με το συμπύκνωμα της πάχυνσης για περαιτέρω επεξεργασία. Η αντλία απόρριψης της περίσσειας ενεργού ιλύος είναι τοποθετημένη στον πυθμένα του SBR, με σκοπό να απορρίπτει το μέρος της ενεργού ιλύος που έχει όσο το δυνατόν

μεγαλύτερη συγκέντρωση στερεών. Στα σημεία αυτά γίνονται αναλύσεις που αφορούν τη συσσώρευση οργανικού φορτίου, αζώτου και στερεών.

- Στην δεξαμενή του SBR τη χρονική στιγμή πριν την έξοδο του υπερκείμενου υγρού προς το φρεάτιο της χλωρίωσης (E). Το σημείο αυτό είναι το σημαντικότερο, διότι εδώ γίνεται έλεγχος του τελικού υγρού που θα διατεθεί στον υδάτινο αποδέκτη. Το υπερκείμενο υγρό που προκύπτει από τη διαδικασία της καθίζησης πρέπει να είναι σύμφωνο με κάποιες οριακές τιμές ως προς το t-COD (<120 mg/L), ολικό άζωτο (TN) (<10 mg/L) και TSS (<50mg/L).

Με βάση τα παραπάνω σχεδιάστηκε το πρωτόκολλο δειγματοληψίας και αναλύσεων που παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Πρωτόκολλο δειγματοληψίας και αναλύσεων

	Σημεία δειγματοληψίας			
	Είσοδος SBR (B2)	Τέλος Αερισμού (T.A.)	Απόρριψη περίσσιας ενεργού ιλύος (Λ)	Έξοδος απόχυσης (E)
Παροχή	✓		✓	✓
t-COD	✓			✓
s-COD	✓	✓	✓	✓
TKN	✓	✓	✓	✓
TSS	✓	✓	✓	✓
VSS	✓	✓	✓	✓
%VSS	✓	✓	✓	✓
NO ₃ ⁻ / NO ₂ ⁻	✓	✓	✓	✓
NH ₄ ⁺	✓	✓	✓	✓
pH	✓	✓	✓	✓

2.2. Μέθοδοι ανάλυσης

Οι εργαστηριακές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Τα δείγματα μεταφέρονταν άμεσα από τη βιομηχανία στο εργαστήριο και συντηρούνταν σε χαμηλές θερμοκρασίες (4°C), ώστε να αποφευχθεί πιθανή αλλοίωση. Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των παραμέτρων pH, αλκαλικότητα, t-COD, s-COD, TSS, VSS, NO₂⁻ και NO₃⁻ ακολουθούν τις πρότυπες μεθόδους σύμφωνα με το εγχειρίδιο Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition (APHA 1998), ενώ για τη μέτρηση των αμμωνιακών ιόντων, του αθροίσματος νιτρωδών/ νιτρικών ιόντων και του TKN χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι που προτείνονται από την BUCHI (Application Note No. 252, 2016)

In situ μετρήσεις

Για τις in situ μετρήσεις του DO και της θερμοκρασίας, υπάρχουν ηλεκτρόδια τοποθετημένα στο κύριο μέρος του αντιδραστήρα. Τα ηλεκτρόδια αυτά συνδέονται με αισθητήρες, που δίνουν απευθείας σήμα και καταγράφονται οι τιμές των παραμέτρων, στον πίνακα ελέγχου της μονάδας (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Άποψη του καταγραφικού στιγμιαίας μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου και της θερμοκρασίας.

Εργαστηριακές αναλύσεις

2.2.1. Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS)

Η διαδικασία που ακολουθείται στηρίζεται στη μέθοδο 2540D του εγχειριδίου Standard Methods (APHA 1998). Ο προσδιορισμός αυτός πραγματοποιείται διότι η συγκεκριμένη παράμετρος αποτελεί άμεσο ποιοτικό χαρακτηριστικό της εκροής, σύμφωνα με τη νομοθεσία, αλλά και μια σημαντική παράμετρο για την απόδοση των επιμέρους σταδίων.

Όργανα-Εξοπλισμός

- Διάταξη διήθησης υπό κενό με χωνί διήθησης με πορώδη μεμβράνη
- Φούρνος που να έχει τη δυνατότητα ρύθμισης σε σταθερή θερμοκρασία 105°C
- Ξηραντήρας
- Ζυγός ακρίβειας έως 0,1 mg

Υλικά

- Προζυγισμένα φίλτρα της MACHEREY-NAGEL (διαμέτρου 55mm), στους 105°C. Τα φίλτρα τοποθετούνται στη διάταξη διήθησης και γίνεται πλύση τους με περίπου 20 mL απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια τοποθετούνται στο φούρνο για 1 ώρα σε σταθερή θερμοκρασία 105°C για την απομάκρυνση της υγρασίας. Τέλος, αφήνονται σε ξηραντήρα για 2-3 λεπτά μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία τους, ζυγίζονται και αποθηκεύονται για μελλοντική χρήση.

Διαδικασία

Αρχικά συναρμολογείται η συσκευή διήθησης και διηθείται κατάλληλος όγκος δείγματος (10 mL) με χρήση προζυγισμένου φίλτρου. Σε περίπτωση υψηλής περιεκτικότητας σε αιωρούμενα στερεά, είτε μειώνεται ο όγκος του δείγματος προς διήθηση, είτε επιλέγονται φίλτρα με μεγαλύτερη διάμετρο πόρων. Στη συνέχεια το φίλτρο τοποθετείται σε κατάλληλο μεταλλικό σκεύος και αφήνεται στο φούρνο σε σταθερή θερμοκρασία 105°C για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Τέλος τοποθετείται σε ξηραντήρα για 2-3 λεπτά, ζυγίζεται και καταγράφεται το βάρος του. Ο χρόνος που απαιτείται να παραμείνει στο φούρνο είναι τέτοιος ώστε να μην παρατηρούνται αλλαγές στη ζύγιση του δείγματος και ποικίλει από 1 ώρα κατ'ελάχιστο μέχρι και 24 ώρες. Στη συγκεκριμένη περίπτωση επιλέχθηκε να παραμείνει στο φούρνο κατά τη διάρκεια μιας νύχτας (overnight).

Υπολογισμοί

$$\text{mg TSS/L} = \frac{(A-B) \cdot 10^6}{\text{mL sample}} [26]$$

A: βάρος φίλτρου + βάρος δείγματος μετά τους 105°C, εκφρασμένο σε g, που προκύπτει από τη ζύγιση του φίλτρου μετά τους 105°C

B: βάρος προζυγισμένου φίλτρου, εκφρασμένο σε g

2.2.2. Προσδιορισμός πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS)

Η μέθοδος που ακολουθείται στηρίζεται στη μέθοδο 2540 E, του εγχειριδίου Standard Methods (APHA 1998). Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν δείκτη του οργανικού περιεχομένου του αποβλήτου.

Όργανα-Εξοπλισμός

- Διάταξη διήθησης υπό κενό με χωνί διήθησης με πορώδη μεμβράνη
- Φούρνος που να έχει τη δυνατότητα ρύθμισης σε σταθερή θερμοκρασία 550°C
- Ξηραντήρας
- Ζυγός ακρίβειας έως 0,1 mg

Υλικά

Προζυγισμένα φίλτρα της MACHEREY-NAGEL (διαμέτρου 55mm), στους 550°C. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στο 2.2.1, με τη διαφορά ότι τα φίλτρα, μετά την πλύση τους, τοποθετούνται στο φούρνο για 15 λεπτά σε σταθερή θερμοκρασία 550°C για την απομάκρυνση των πτητικών στερεών.

Διαδικασία

Το υπόλειμμα που έχει απομείνει στο φίλτρο μετά τη διαδικασία που περιγράφηκε στο 2.2.1 τοποθετείται στο φούρνο των 550°C για χρονικό διάστημα που εξαρτάται από την ποσότητα του δείγματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο χρόνος αυτός είναι

2 ώρες. Μετά το χρόνο αυτό, το δείγμα τοποθετείται σε ξηραντήρα για 2-3 λεπτά και ζυγίζεται. Προσοχή θα πρέπει να δοθεί στη σταθερότητα της ζύγισης. Αν το δείγμα δεν έχει σταθερό βάρος θα πρέπει να επανατοποθετηθεί στο φούρνο.

Υπολογισμοί

$$\text{mg VSS/L} = \frac{(A-B) \cdot 10^6}{\text{ml sample}} [27]$$

A: βάρος φίλτρου + βάρος δείγματος μετά τους 105°C, εκφρασμένο σε g, που προκύπτει από τη ζύγιση του φίλτρου μετά τους 105°C

B: βάρος φίλτρου+ βάρος υπολείμματος μετά τους 550°C, εκφρασμένο σε g, που προκύπτει από τη ζύγιση μετά τους 550°C

Το περιεχόμενο των αιωρούμενων στερεών σε οργανική ύλη μπορεί να εκφραστεί πλέον μέσα από τον τύπο

$$\% \text{ VSS/TSS} = \frac{\text{VSS}}{\text{TSS}} \cdot 100 [28]$$

2.2.3. Μέτρηση Ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (t-COD) και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (s-COD)

Η μεθοδολογία που ακολουθείται βασίζεται στη μέθοδο κλειστής επαναρροής, 5220C, του εγχειριδίου Standard methods (APHA 1998).

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) αντιπροσωπεύει την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση όλων των οργανικών και ανόργανων ουσιών (χημική οξείδωση) με ισχυρό οξειδωτικό μέσο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), σε όξινο περιβάλλον (HgSO_4) και υψηλή θερμοκρασία. Στις περισσότερες περιπτώσεις το μεγαλύτερο μέρος της ύλης είναι οργανικής φύσης. Ανάλογα με την περιεκτικότητα του δείγματος σε COD,

υπάρχει και αντίστοιχη κατανάλωση σε διάλυμα χώνευσης διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$). Η περίσσεια $K_2Cr_2O_7$, τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα εναμμώνιου θειϊκού σιδήρου, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, FAS, παρουσία δείκτη φεροΐνης και υπολογίζεται έμμεσα η ποσότητα COD που περιέχεται στο δείγμα.

Όργανα- Εξοπλισμός

- Διάταξη διήθησης υπό κενό με χωνί διήθησης με πορώδη μεμβράνη
- Φίλτρα διήθησης MACHEREY-NAGEL (διαμέτρου 55mm)
- Φούρνος χώνευσης της εταιρείας HACH ρυθμισμένος σε σταθερή θερμοκρασία $150 \pm 2^\circ C$
- Φιαλίδια χώνευσης από βοριοπυριτικό γυαλί
- Προχοΐδα
- Μαγνητικός αναδευτήρας

Αντιδραστήρια

- Πρότυπο διάλυμα χώνευσης διχρωμικού καλίου, $K_2Cr_2O_7$, 0,01667 M: Σε 500 mL απιονισμένο νερό προστίθενται 4,903 g $K_2Cr_2O_7$, στο οποίο προηγουμένως έχει πραγματοποιηθεί ξήρανση στους $150^\circ C$ για 2h, 167 mL πυκνό H_2SO_4 και 33,3 g $HgSO_4$. Αφήνεται το μίγμα να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και προστίθενται απιονισμένο νερό έως ότου ο τελικός όγκος του διαλύματος να είναι 1L.
- Καταλύτης θειϊκού οξέος: Προστίθεται Ag_2SO_4 , σε κρυσταλλική μορφή ή σε μορφή σκόνης σε π. H_2SO_4 με αναλογία 5,5 g $Ag_2SO_4/kg H_2SO_4$. Το μίγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση 1-2 ημέρες για να διαλυθούν τα συστατικά.

- Πρότυπο διάλυμα KHP, potassium hydrogen phthalate ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$):
Μετρώνται 425 mg ξηρού KHP που είναι αποθηκευμένο σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας 105°C. Διαλύονται σε 1L απιονισμένου νερού. Το διάλυμα που προκύπτει έχει θεωρητική τιμή COD, 500 mg O_2/L . Το διάλυμα διατηρείται στο ψυγείο με προσοχή να μην παρατηρηθεί θόλωση λόγω βιολογικής ανάπτυξης, οπότε θα πρέπει να απορριφθεί. Κάθε φορά που χρησιμοποιείται το διάλυμα αυτό, γίνεται αραίωση, ώστε η τιμή της συγκέντρωσης του να βρίσκεται εντός των ορίων της μεθόδου.
- Δείκτης φεροΐνης: Διαλύονται 1,485 g 1,10-phenanthroline monohydrate και 695 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σε 100 mL απιονισμένο νερό. Για την τιτλοδότηση γίνεται αραίωση του αρχικού διαλύματος σε αναλογία 1:5.
- Πρότυπο διάλυμα τιτλοδότησης εναμμώνιου θειϊκού σιδήρου (FAS) 0,1M:
Διαλύονται 39,2 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό. Προστίθενται 20 mL πυκνού H_2SO_4 , το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και γίνεται αραίωση στα 1000 mL. Η συγκέντρωση θα πρέπει να διορθώνεται καθημερινά με το πρότυπο διάλυμα χώνευσης που περιγράφηκε παραπάνω, σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία:

Σε κωνική φιάλη προστίθενται 5 mL διαλύματος χώνευσης και 10 mL απιονισμένου νερού. Προστίθενται 1-2 σταγόνες του αραιωμένου διαλύματος του δείκτη φεροΐνης και το δείγμα τιτλοδοτείται με το διάλυμα FAS.

Η συγκέντρωση υπολογίζεται ως εξής:

$$= \frac{\text{mL διαλύματος χώνευσης που τιτλοδοτήθηκαν}}{\text{mL διαλύματος FAS που καταναλώθηκαν}} \cdot 0,1 \text{ [29]}$$

- Διάλυμα τιτλοδότησης εναμμώνιου θειϊκού σιδήρου (FAS) 0,01M: Το διάλυμα παρασκευάζεται με κατάλληλη αραιώση του πρότυπου διαλύματος που περιγράφεται παραπάνω. Η συγκέντρωση ελέγχεται καθημερινά για το πρότυπο διάλυμα και γίνεται αντίστοιχη διόρθωση στο αραιωμένο διάλυμα FAS. Το αραιωμένο διάλυμα προτείνεται να ανανεώνεται κάθε μήνα.

Διαδικασία

Για το διαλυτό COD (s-COD) γίνονται πρώτα διηθήσεις των δειγμάτων με διήθηση υπό κενό. Για τον προσδιορισμό του COD δεν απαιτούνται μεγάλες ποσότητες, επομένως διηθούνται 10mL δείγματος. Τα διηθήματα τοποθετούνται σε κωνικές φιάλες των 25mL. Επειδή η μέθοδος που ακολουθείται εφαρμόζεται σε τιμές COD μεταξύ 40 και 400 mg/L, γίνονται κατάλληλες αραιώσεις στα δείγματα ανάλογα με την αναμενόμενη περιεκτικότητα. Εκτός από τα δείγματα, παρασκευάζονται επιπλέον δύο τυφλά διαλύματα και ένα πρότυπο διάλυμα KHP. Στη συνέχεια, προστίθενται σε κάθε φιαλίδιο, 2,5 mL δείγματος, 1,5 mL διάλυμα χώνευσης και 3,5 mL καταλύτης. Τα δείγματα αφήνονται στο φούρνο χώνευσης για 120 λεπτά. Μετά το πέρας των 2 ωρών, αφαιρούνται από το φούρνο χώνευσης, και αφήνονται να κρυώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Υπάρχει περίπτωση να σχηματιστεί ίζημα θειϊκού αργύρου, αλλά αυτό δε θα επηρεάσει την ανάλυση. Τέλος, τα δείγματα τοποθετούνται σε κωνικές των 25 mL, προστίθενται 3 σταγόνες δείκτη φεροΐνης και τιτλοδοτούνται, υπό ανάδευση, με FAS 0,01M. Οι χρωματικές αλλαγές που παρατηρούνται κατά την τιτλοδότηση είναι: πορτοκαλί-κίτρινο →πράσινο →γαλάζιο →καστανέρυθρο (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Χρωματικές αλλαγές κατά την τιτλόδοτηση των δειγμάτων για τη μέτρηση του COD.

Υπολογισμοί

$$\text{COD ως mg O}_2/\text{L} = \frac{(A-B) \cdot M \cdot 8000}{\text{mL δείγματος}} [30]$$

όπου:

A = mL FAS που καταναλώθηκαν στο τυφλό δείγμα,

B = mL FAS που καταναλώθηκαν στο δείγμα,

M = συγκέντρωση του δ/τος FAS,

8000 = χιλιοστογραμμοϊσοδύναμο βάρος του οξυγόνου × 1000 mL/L.

Σε περίπτωση που έχει προηγηθεί αραιώση του δείγματος, πρέπει η τιμή που προκύπτει από την παραπάνω σχέση να αναχθεί στην αρχική ποσότητα δείγματος, με βάση τον τύπο της αραιώσης.

2.2.4. Μέτρηση pH- αλκαλικότητας

Η διαδικασία για τη μέτρηση του pH στηρίζεται στη μέθοδο 4500 H⁺ (APHA, 2017) και της αλκαλικότητας στηρίζεται στη μέθοδο 2320 B (APHA 1998).

Όργανα-Εξοπλισμός

- Ποτήρια ζέσεως
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Όργανο μέτρησης pH της InoLab

Διαδικασία

Αρχικά γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου μέτρησης pH, με χρήση πρότυπων διαλυμάτων buffer, στο εύρος pH που αναμένεται να έχει το υπό εξέταση δείγμα. Στη συνέχεια, καθαρίζεται το ηλεκτρόδιο και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει το δείγμα, το οποίο αναδύεται σε χαμηλή ταχύτητα σε μαγνητικό αναδευτήρα. Η ποσότητα του δείγματος πρέπει να είναι επαρκής για να βυθίζεται το ηλεκτρόδιο. Το δείγμα βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να έχει την ίδια θερμοκρασία με αυτήν των διαλυμάτων buffer που χρησιμοποιήθηκαν στη βαθμονόμηση. Μετά το πέρας ενός λεπτού καταγράφεται η τιμή.

Για τη μέτρηση της αλκαλικότητας η διαδικασία συνεχίζεται ως εξής:

Όργανα-Εξοπλισμός

Προχοΐδα

Αντιδραστήρια

- Πρότυπο διάλυμα Na_2CO_3 0,05N: 3-5g Na_2CO_3 ξηραίνονται στους 250°C για 4 ώρες και αφήνονται να κρυώσουν σε ξηραντήρα. Στη συνέχεια γίνεται διάλυση $2,5 \pm 0,2\text{g}$ σε 1L απιονισμένο νερό. Το διάλυμα συτηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 εβδομάδα.

- Πρότυπο διάλυμα H_2SO_4 0,02N ή 0,2N: Το πρότυπο διάλυμα 0,2N διατίθεται εμπορικά. Το διάλυμα 0,02N παρασκευάζεται με κατάλληλη αραιώση του πρότυπου διαλύματος. Η κανονικότητα του διαλύματος 0,02N ελέγχεται καθημερινά με χρήση του πρότυπου διαλύματος Na_2CO_3 . Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 100 mL μετρώνται 15 mL διαλύματος Na_2CO_3 και γίνεται τιτλοδότηση μέχρι το pH να φτάσει στην τιμή 5. Στη συνέχεια γίνεται πλύση του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό στο ίδιο ποτήρι ζέσεως και τοποθετείται από πάνω γυάλινο κάλυμμα. Το διάλυμα βράζει ήρεμα για 3-5 λεπτά και έπειτα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος γίνεται πλύση του γυάλινου καλύμματος μέσα στο ποτήρι ζέσεως και ακολουθεί το τέλος της τιτλοδότησης μέχρι $\text{pH}=4,5$. Η κανονικότητα υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Κανονικότητα } N = \frac{A \cdot B}{53 \cdot C} [31]$$

Όπου:

A= g Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκαν για την Παρασκευή 1L πρότυπου διαλύματος

B= mL Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση

C = mL διαλύματος H_2SO_4 που απαιτήθηκαν ώστε η τιμή του pH να γίνει 4,5

Ισχύει ότι 1 mL= 1 mg CaCO_3 .

Διαδικασία

Αφού έχει καταγραφεί η τιμή του pH, σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία, αφήνεται το ηλεκτρόδιο στο ποτήρι ζέσεως που περιέχει το δείγμα και ξεκινά τιτλοδότηση υπό ανάδευση με H_2SO_4 , έως ότου η τιμή του pH μειωθεί σε $\text{pH}=4,5$.

Υπολογισμοί

$$\text{Αλκαλικότητα ως mg CaCO}_3 \text{ /L} = \frac{A \cdot N \cdot 50 \cdot 10^3 \frac{\text{mL}}{\text{L}}}{\text{mL δείγματος}} [32]$$

Όπου:

A= mL διαλύματος H₂SO₄ που απαιτήθηκαν ώστε η τιμή του pH να γίνει 4,5

N= κανονικότητα του διαλύματος H₂SO₄ 0,02 ή 0,2 N (N= eq/L ή meq/mL)

50= mg CaCO₃/ meq

2.2.5. Προσδιορισμός Αζώτου –Επιλογή της κατάλληλης μεθόδου

Οι διαδικασίες που ακολουθούνται στηρίζονται στο εγχειρίδιο και το δωρεάν λογισμικό που προσφέρεται από την BUCHI στους κατόχους. Παράλληλα γίνεται χρήση της μεθοδολογίας που αφορά συγκεκριμένες εφαρμογές και είναι δημοσιευμένες στον ιστότοπο της εταιρείας (<https://www.buchi.com/en/applications/finder>). Για τον προσδιορισμό του συνολικού κατά Kjeldahl αζώτου (Total Kjeldahl Nitrogen) επιλέγεται η μέθοδος TKN. Η μέθοδος TKN βασίζεται στη μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακά (NH₄⁺) με χώνευση οργανικού φορτίου, παρουσία πυκνού H₂SO₄, καταλύτη και θερμότητας. Στη συνέχεια γίνεται απόσταξη με ατμό, κατά την οποία παράγεται αμμωνία (NH₃), σε αλκαλικό περιβάλλον (NaOH). Η αμμωνία, λόγω του ότι είναι πτητική, συμπλοκοποιείται με την παρουσία βορικού οξέος (H₃BO₃) και το απόσταγμα τιτλοδοτείται τελικά με πρότυπο διάλυμα H₂SO₄. Αν το δείγμα περιέχει επιπλέον NH₄⁺ ανόργανης προέλευσης, π.χ. θειϊκό αμμώνιο, το οργανικό και το ανόργανο άζωτο υπολογίζονται συνολικά με τη μέθοδο TKN. Για τον υπολογισμό μόνο του οργανικού αζώτου, υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε αμμωνιακά ανόργανης

προέλευσης με τη μέθοδο απόσταξης αμμωνιακών (Ammonium distillation), και η ποσότητα αυτή αφαιρείται από τη συνολική, που προκύπτει με τη μέθοδο TKN. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η μέθοδος TKN εμφανίζει μεγάλα σφάλματα κατά τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου σε δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε νιτρικά (NO_3^-). Κατά την χώνευση του οργανικού αζώτου, η ύπαρξη νιτρικών μπορεί να οξειδώσει μέρος των παραγόμενων NH_4^+ , με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του πτητικού υποξειδίου του αζώτου (N_2O) και συνακόλουθα τη δημιουργία μεγάλων σφαλμάτων στον προσδιορισμό του αμμωνιακού περιεχομένου. Για δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε νιτρικά ενδείκνυται η μέθοδος TKN⁺. Σε αυτή τη μέθοδο τα νιτρικά (NO_3^-) και νιτρώδη (NO_2^-) ιόντα αντιδρούν με θειικό και σαλικυλικό οξύ προς σχηματισμό νιτροσαλικυλικού οξέος, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε αμινοσαλικυλικό οξύ. Με αυτή τη μέθοδο, το άζωτο προερχόμενο από νιτρώδη και νιτρικά, συνυπολογίζεται μαζί με το οργανικό άζωτο και τα NH_4^+ ανόργανης προέλευσης.

Για τον προσδιορισμό του οργανικού αζώτου μόνο, γίνεται υπολογισμός των νιτρικών/νιτρωδών και αμμωνιακών ανόργανης προέλευσης με τη μέθοδο Devarda και η ποσότητα αυτή αφαιρείται από τη συνολική που προκύπτει από τη μέθοδο TKN⁺. Υπάρχει τέλος η δυνατότητα απευθείας προσδιορισμού των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με συνδυασμό απόσταξης αμμωνιακών (Ammonium distillation) και απόσταξης Devarda. Γίνεται αρχικά απόσταξη νιτρικών και το υπόλειμμα, απαλλαγμένο πλέον από τα αμμωνιακά ανόργανης προέλευσης, υπόκεινται σε απόσταξη Devarda για τον απευθείας προσδιορισμό των νιτρικών/νιτρωδών.

Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται, βασίζονται στις πρότυπες μεθόδους που προτείνονται από την BUCHI (Application Note No. 252, 2016).

2.2.5.1. Προσδιορισμός του ολικού κατά Kjeldahl αζώτου-TKN

Όργανα- Εξοπλισμός

- Συσκευή χώνευσης SpeedDigester K-425
- Συσκευή απόσταξης KjelFlex K-360
- Scrubber K-415
- Προχοΐδα
- Μαγνητικός αναδευτήρας

Αντιδραστήρια

- Standard διάλυμα ουρίας, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, συγκέντρωσης $\text{C} = 1,056 \text{ g/L}$ ($0,4925 \text{ mg N/mL}$ διαλύματος ουρίας) για την εξαγωγή του συντελεστή διόρθωσης (recovery rate)
- Καταλύτης, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-TiO}_2$: Ο καταλύτης παρασκευάζεται σε αναλογία $100 \text{ g K}_2\text{SO}_4: 3 \text{ g CuSO}_4: 3 \text{ g TiO}_2$.
- π. H_2SO_4
- NaOH 32% w/v
- H_3BO_3 20% w/v: $40 \text{ g H}_3\text{BO}_3$ διαλύονται σε 2L απιονισμένο νερό. Προστίθενται επιπλέον 6 g KCl το οποίο βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 105°C για απομάκρυνση της υγρασίας. Αν η τιμή του pH του διαλύματος είναι μικρότερη από 4,65 τότε γίνεται ρύθμιση του pH με προσθήκη NaOH 0,1N.
- H_2SO_4 0,02 N (βλ. 2.2.4)
- Δείκτης (Bromocresol Green/Methyl Red, mixed indicator solution)

Διαδικασία

Τα δείγματα τοποθετούνται στον χωνευτήρα σε ειδικές πυρίμαχες υάλινες φιάλες σε θερμοκρασία $\theta = 420^{\circ}\text{C}$. Παρασκευάζονται ακόμα ένα τυφλό διάλυμα (Blank) και το διάλυμα ουρίας με αραιώση. Για κάθε δείγμα γίνονται διαφορετικές αραιώσεις ανάλογα με την αναμενόμενη περιεκτικότητα σε άζωτο (Πίνακας 4).

Πίνακας 4: Ποσότητες δειγμάτων για τη μέτρηση του TKN

Δείγμα	mL δείγματος	mL απιονισμένου
Blank	-	25
Ουρία	5	20
B2	25	-
T.A.	5	20
Λ	2,5	22,5
Ε	25	-

Σε κάθε φιάλη προστίθενται επιπλέον 3,72 g καταλύτη και 8mL π. H_2SO_4 . Στη συνέχεια τοποθετείται πάνω στις φιάλες, η παγίδα ατμών και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση να έχει τοποθετηθεί καλά, ώστε να μην υπάρχει διαρροή ατμών SO_3 που παράγονται κατά τη χώνευση. Οι ατμοί αυτοί οδηγούνται στον Scrubber K-415, όπου εξουδετερώνονται από ένα διάλυμα NaOH 8-10% και Na_2CO_3 . Τα δείγματα αφήνονται στο χωνευτήρα για 55min. Αν στο χρονικό διάστημα αυτό δεν έχουν αποκτήσει όλα τα δείγματα διαυγές πράσινο χρώμα, τότε αφήνονται για επιπλέον 15 λεπτά. Μόλις τελειώσει η χώνευση, οι φιάλες αφήνονται για 35 min εκτός χωνευτήρα, αλλά συνδεδεμένες με τον Scrubber, ώστε να κρυώσουν τα δείγματα σε θερμοκρασία δωματίου.

Σε αυτό το διάστημα γίνεται η προετοιμασία της συσκευής απόσταξης. Το πρώτο βήμα είναι η θέρμανση του δοχείου παραγωγής ατμού, η οποία ρυθμίζεται με την εντολή Preheating. Στη συνέχεια γίνεται έλεγχος για την ύπαρξη αντιδραστηρίων και την επιτυχή λειτουργία της απόσταξης με την εντολή Priming για να προστεθούν τα χημικά NaOH και H₃BO₃. Τέλος γίνεται καθαρισμός της συσκευής και της φιάλης απόσταξης (Cleaning), όπως κάθε φορά μετά από μια απόσταξη δείγματος. Για τον προσδιορισμό του TKN, επιλέγονται οι εξής ρυθμίσεις για τη συσκευή απόσταξης (Πίνακας 5):

Πίνακας 5: Ρυθμίσεις της μεθόδου TKN στη συσκευή απόσταξης KjellFlex K-360

H₂O	50mL
NaOH	40mL
H₃BO₃	50mL
Reaction time	5s
Steam power	100%
Distillation time	300s
Aspirate sample	Yes

Όταν ολοκληρωθούν όλες οι αποστάξεις, προστίθενται στις κωνικές φιάλες που περιέχουν τα αποστάγματα, 4 σταγόνες δείκτη και πραγματοποιείται τιτλοδότηση με H₂SO₄ 0,02 N μέχρι το χρώμα του διαλύματος να γίνει καστανέρυθρο (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Χρωματική αλλαγή που παρατηρείται κατά την τιτλοδότηση των αποσταγμάτων ΤΚΝ.

Υπολογισμοί

$$\text{Recovery rate} = \frac{\frac{(A-B) \cdot (\text{Normality of H}_2\text{SO}_4) \cdot (\text{Ar N})}{\text{mL sample}}}{\text{theoretical value}} \quad [33]$$

A: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το διάλυμα ουρίας

B: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το τυφλό διάλυμα

Normality του H₂SO₄: 0,02 N

Ar Αζώτου: 14,007

Θεωρητική τιμή περιεκτικότητας του διαλύματος ουρίας σε N (theoretical value):

0,4925 mg N/mL διαλύματος ουρίας. Η τιμή αυτή προσαρμόζεται ανάλογα με την αραίωση που έχει γίνει.

$$\text{TKN} = \text{mg N} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{\frac{(C-D) \cdot (\text{Normality of H}_2\text{SO}_4) \cdot (\text{Ar N}) \cdot 1000}{\text{mL sample}}}{\text{recovery rate}} \quad [34]$$

C: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το δείγμα

D: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το τυφλό διάλυμα

2.2.5.2. Προσδιορισμός αμμωνιακών ανόργανης προέλευσης και των νιτρωδών/νιτρικών συστατικών

Αρχικά γίνεται προσδιορισμός των αμμωνιακών ανόργανης προέλευσης με τη μέθοδο απόσταξης αμμωνιακών (Ammonium distillation). Το υπόλειμμα της απόσταξης, απαλλαγμένο από αμμωνιακά χρησιμοποιείται για τον απευθείας προσδιορισμό των νιτρωδών/νιτρικών με τη μέθοδο Devarda. Στη δεύτερη μέθοδο, τα νιτρώδη και νιτρικά συστατικά του δείγματος, μετατρέπονται σε αμμωνιακά, παρουσία του κράματος Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) και κάτω από αλκαλικές συνθήκες (NaOH), και γίνεται απόσταξη με παρόμοιο τρόπο για τον προσδιορισμό των αμμωνιακών.

Όργανα-Εξοπλισμός

- Συσκευή απόσταξης KjellFlex K-360
- Φιάλες για την τοποθέτηση των δειγμάτων
- Προχοΐδα
- Μαγνητικός αναδευτήρας

Αντιδραστήρια

- Standard διάλυμα Χλωριούχου αμμώνιου, NH_4Cl , (ισχύει $1 \text{ mL} = 1 \text{ mg NH}_3\text{-N}$), για την εξαγωγή του συντελεστή διόρθωσης (recovery rate)
- Stock διάλυμα νιτρικών ιόντων, KNO_3 , συγκέντρωσης $C = 0,7218 \text{ g/L}$ ($1 \text{ mL} = 100 \mu\text{g NO}_3\text{-N}$) για την εξαγωγή του συντελεστή διόρθωσης (recovery rate): Αρχικά πραγματοποιείται ξήρανση μιας ποσότητας KNO_3 στο φούρνο στους 105°C για τουλάχιστον 24h, πριν τη χρήση του. Διαλύονται $0,7218 \text{ g KNO}_3$ σε 1 L

απιονισμένου νερού και προστίθενται 2mL CHCl_3 ώστε το διάλυμα να είναι σταθερό για τουλάχιστον 6 μήνες.

- Stock διάλυμα νιτρικών ιόντων, KNO_3 , συγκέντρωσης (1mL= 10μg $\text{NO}_3\text{-N}$) για την εξαγωγή του συντελεστή διόρθωσης (recovery rate): Προκύπτει με 1/10 αρραίωση του παραπάνω διαλύματος
- NaOH 32% w/v
- H_3BO_3 20% w/v: 40g H_3BO_3 διαλύονται σε 2L απιονισμένο νερό. Προστίθενται επιπλέον 6 g KCl το οποίο βρίσκεται σε φούρνο των 105°C για απομάκρυνση της υγρασίας. Αν η τιμή του pH του διαλύματος είναι μικρότερη του 4,65 τότε γίνεται ρύθμιση του pH με προσθήκη NaOH 0,1N.
- Πρότυπο διάλυμα H_2SO_4 0,02 N (βλ. 1.4)
- Δείκτης (Bromocresol Green/Methyl Red, mixed indicator solution)
- Devarda alloy της εταιρείας SIGMA-ALDRICH (50% Cu, 45% Al, 5% Zn)

Διαδικασία για τη μέτρηση των αμμωνιακών

Η μέτρηση των αμμωνιακών, νιτρικών και νιτρωδών συστατικών συμβαίνει σε διηθημένα δείγματα, απαλλαγμένα από αιωρούμενα στερεά. Ο όγκος του δείγματος εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση που θα έχει. Από τα δείγματα της τροφοδοσίας, από το τέλος αερισμού και της απολάσπωσης, λαμβάνονται 50 mL διηθημένου δείγματος, ενώ για την έξοδο, E, λαμβάνονται 150 mL. Παρασκευάζονται επιπλέον ένα τυφλό δείγμα Blank, καθώς και ένα διάλυμα NH_4Cl με αρραίωση από το αρχικό.

Για τον προσδιορισμό των αμμωνιακών, επιλέγονται οι παρακάτω ρυθμίσεις για τη συσκευή απόσταξης (Πίνακας 6):

Πίνακας 6: Ρυθμίσεις για τη μέθοδο απόσταξης αμμωνιακών

H₂O	0mL
NaOH	10mL
H₃BO₃	60mL
Reaction time	5s
Steam power	100%
Distillation time	240s
Aspirate sample	No

Μετά την ολοκλήρωση των αποστάξεων, οι φιάλες αφήνονται να κρυώσουν, και τα αποστάγματα τιτλοδοτούνται με H₂SO₄ 0,02N για τον προσδιορισμό των αμμωνιακών.

Υπολογισμοί για τη μέτρηση των αμμωνιακών

$$\text{Recovery rate} = \frac{(A-B) \cdot (\text{Normality of H}_2\text{SO}_4) \cdot (\text{Ar N})}{\text{mL sample} \cdot \text{theoretical value}} \quad [35]$$

A: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το διάλυμα NH₄Cl

B: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το τυφλό διάλυμα

Normality του H₂SO₄: 0,02N

Ar Αζώτου: 14,007 g/mol

Θεωρητική τιμή περιεκτικότητας του διαλύματος NH₄Cl σε NH₃ (theoretical value):

1mg NH₃-N/mL. Η τιμή αυτή πρέπει να προσαρμόζεται στον τύπο αν έχει γίνει αραιώση στο διάλυμα.

$$\text{mg NH}_3 - \text{N} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{(C-D) \cdot (\text{Normality of H}_2\text{SO}_4) \cdot (\text{Ar N}) \cdot \frac{1000\text{mL}}{\text{L}}}{\text{mL sample} \cdot \text{recovery rate}} \quad [36]$$

C: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το δείγμα

D: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το τυφλό διάλυμα

Διαδικασία για τη μέτρηση των νιτρικών/νιτρικών

Όταν τα δείγματα στις φιάλες βρεθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται 2g Devarda alloy και γίνεται απόσταξη με τη μέθοδο Devarda. Το αντιδραστήριο θα πρέπει να προστεθεί ακριβώς πριν αρχίσει η απόσταξη γιατί η αντίδραση προχωράει πολύ γρήγορα. Για τον προσδιορισμό Devarda, επιλέγονται οι παρακάτω ρυθμίσεις για τη συσκευή απόσταξης (Πίνακας 7):

Πίνακας 7: Ρυθμίσεις της μεθόδου για τον προσδιορισμό των νιτρικών/νιτρικών

H₂O	0mL
NaOH	20mL
H₃BO₃	60mL
Reaction time	300s
Steam power	100%
Distillation time	300 s
Aspirate sample	Yes

Κατά τη μέθοδο αυτή λόγω της έντονης αντίδρασης της alloy με τα δείγματα, προκαλείται αφρισμός (Εικόνα 4).



Εικόνα 4: Αφρισμός που παρατηρείται λόγω ισχυρής αντίδρασης της Devarda alloy με το δείγμα.

Σε περίπτωση που η συγκέντρωση του δειγματος είναι μεγάλη, θα πρέπει αντίστοιχα ο όγκος του δείγματος να είναι μικρός. Αν αυτό δεν είναι εφικτό, τότε επιλέγεται διαφορετική μέθοδος, η οποία διαφέρει από την προηγούμενη ως προς την ισχύ του ατμού (Steam power) όπου επιλέγεται να λειτουργεί στο 60% (Πίνακας 8).

Πίνακας 8: Μέθοδος για τη μέτρηση νιτρωδών/νιτρικών σε περίπτωση μεγάλου αφρισμού

H₂O	0mL
NaOH	20mL
H₃BO₃	60mL
Reaction time	300s
Steam power	60%
Distillation time	300s
Aspirate sample	Yes

Η μέτρηση των δειγμάτων γίνεται και εδώ με τιτλοδότηση, παρουσία δείκτη, όπως περιγράφηκε στο 2.2.5.1.

Υπολογισμοί για τη μέτρηση των νιτρωδών/Νιτρικών

$$\text{Recovery rate} = \frac{(A-B) \cdot (\text{Normality of H}_2\text{SO}_4) \cdot (\text{Ar N})}{\text{mL sample}} \cdot \frac{1}{\text{theoretical value}} \quad [37]$$

A: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το διάλυμα KNO₃

B: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το τυφλό διάλυμα

Normality του H₂SO₄: 0,02 N

Ar Αζώτου: 14,007 g/mol

Θεωρητική τιμή περιεκτικότητας του διαλύματος KNO₃ (theoretical value): 100mg/L

ή 10 mg/L ανάλογα με το stock διάλυμα που χρησιμοποιείται. Οι τιμές πρέπει να προσαρμόζονται στον τύπο αν έχουν γίνει αραιώσεις στα διαλύματα.

$$\text{mg (NO}_3^- \text{ - N)} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{(C-D) \cdot (\text{Normality of H}_2\text{SO}_4) \cdot (\text{Ar N}) \cdot \frac{1000\text{mL}}{\text{L}}}{\text{mL sample}} \cdot \frac{1}{\text{recovery rate}} \quad [38]$$

C: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το δείγμα

D: mL H₂SO₄ που καταναλώθηκαν από το τυφλό διάλυμα

2.2.5.3. Προσδιορισμός νιτρικών (NO₃⁻) με φασματοφωτομετρία στο υπεριώδες

Για τον προσδιορισμό των νιτρικών χρησιμοποιείται η μέθοδος 4500- NO₃⁻B (APHA, 1998). Ο σκοπός της μέτρησης είναι αρχικά να γίνει μια εκτίμηση της ποσότητας των νιτρικών ιόντων που περιέχεται στο δείγμα. Παράλληλα μέσω αφαίρεσης της τιμής που προκύπτει με τη φασματομετρική μέθοδο από την τιμή που προκύπτει με τη μέθοδο Devarda, μπορεί να γίνει μια εκτίμηση της ποσότητας των νιτρωδών ιόντων. Η μέθοδος στηρίζεται στο γεγονός ότι στα 220 nm απορροφούν τα νιτρικά ιόντα.

Επειδή όμως σε αυτό το μήκος κύματος απορροφά και η διαλυτή οργανική ύλη και τα νιτρικά δεν απορροφούν στα 275 nm, πραγματοποιείται μια δεύτερη μέτρηση για να εξαχθεί η τελική συγκέντρωση NO_3^- .

Όργανα- Εξοπλισμός

- Φασματοφωτόμετρο UV-Vis διπλής δέσμης HITACHI U-2000
- Διάταξη διήθησης υπό κενό με χωνί διήθησης με πορώδη μεμβράνη
- Φίλτρα διήθησης MACHEREY-NAGEL (διαμέτρου 55mm)
- Κυψελίδες χαλαζία της Hellma Analytics (light path 10mm)

Αντιδραστήρια

- Stock διάλυμα νιτρικών ιόντων, KNO_3 , συγκέντρωσης $C = 0,7218 \text{ g/L}$ ($1\text{mL} = 100\mu\text{g NO}_3\text{-N}$) για την εξαγωγή του συντελεστή διόρθωσης (recovery rate): Αρχικά πραγματοποιείται ξήρανση μιας ποσότητας KNO_3 στο φούρνο στους 105°C για τουλάχιστον 24h, πριν τη χρήση του. Διαλύονται $0,7218 \text{ g KNO}_3$ σε 1L απιονισμένου νερού και προστίθενται 2mL CHCl_3 ώστε το διάλυμα να είναι σταθερό για τουλάχιστον 6 μήνες.
- Διάλυμα HCL 1N. Η προσθήκη 1N HCL έχει σχεδιαστεί για να αποτρέπει την παρεμβολή από συγκεντρώσεις υδροξειδίου ή ανθρακικού άλατος έως $1000\text{mg CaCO}_3/\text{L}$.

Διαδικασία

Αρχικά εξάγεται η καμπύλη βαθμονόμησης. Η διαδικασία αυτή γίνεται άπαξ και δε χρειάζεται να επαναλαμβάνεται κάθε φορά που διεξάγονται οι μετρήσεις. Για το σκοπό αυτό κατασκευάζονται διαλύματα KNO_3 διαφορετικών συγκεντρώσεων

τελικού όγκου 50mL, από αραιώσεις του αρχικού διαλύματος KNO_3 , συγκέντρωσης $C=100\text{mg/L}$ (Πίνακας 9).

Πίνακας 9: Απαιτούμενες αραιώσεις για την εξαγωγή των διαλυμάτων νιτρικού καλίου διαφορετικών συγκεντρώσεων

C (mg/ L)	mL H₂O	mL KNO₃ (C=10mg/·L)
0	50	0
0,2	49	1
0,4	48	2
0,8	46	4
1,4	43	7
2	40	10
2,8	36	14
4	30	20
5	25	25
6	20	30
7	15	35

Μετρώνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων τόσο στα 220 όσο και στα 275nm. Η διαφορά τους αντιστοιχεί στην πραγματική απορρόφηση. Τέλος, κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης, ακολουθώντας το νόμο του Beer.

Όσον αφορά την προετοιμασία ενός δείγματος, αρχικά γίνεται διήθηση των δειγμάτων στη συσκευή διήθησης, με φίλτρα διαμέτρου 55mm. Η διήθηση των δειγμάτων είναι απαραίτητη και αποσκοπεί στην απομάκρυνση πιθανών παρεμβολών από αιωρούμενα σωματίδια. Η ποσότητα δείγματος που διηθείται είναι

50mL. Παράλληλα, παρασκευάζονται ένα τυφλό διάλυμα (50mL απιονισμένο νερό) και δύο standard διαλύματα νιτρικού καλίου τελικού όγκου 50mL. Τέλος σε κάθε δείγμα προστίθενται 1ml HCL 1N και ανάδευονται για 2-3 λεπτά.

Ακολουθεί βαθμονόμηση του οργάνου και μέτρηση των απορροφήσεων του δείγματος στα 220nm και στα 275nm. Για κάθε δείγμα λαμβάνονται δύο τιμές, για περισσότερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων και σαν τελική τιμή λαμβάνεται η μέση τιμή των μετρήσεων.

Υπολογισμοί

Για κάθε δείγμα, αφαιρείται η τιμή της απορρόφησης στα 275nm από την τιμή απορρόφησης στα 220nm.

$$\Delta[\text{abs}] = \text{Abs}(220\text{nm}) - \text{Abs}(275\text{nm}) \quad [39]$$

Η διαφορά τους προσαρμόζεται στην εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης, προκειμένου να υπολογιστεί η πραγματική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο δείγμα.

2.3. Εύρεση παραμέτρων κινητικού μοντέλου

Πίνακας 10: Πίνακας συμβόλων που χρησιμοποιούνται στο κινητικό μοντέλο

Μέγεθος	Περιγραφή	Μονάδες
Q_{in}	ογκομετρική παροχή εισόδου	(m^3/d)
Q_{out}	ογκομετρική παροχή εξόδου	(m^3/d)
Q_s	ογκομετρική παροχή απομάκρυνσης ιλύος	(m^3/d)
VSS_{in}	συγκέντρωση βιομάζας στην είσοδο	(mg/L)
VSS_{out}	συγκέντρωση βιομάζας στην έξοδο	(mg/L)
VSS_s	συγκέντρωση βιομάζας στο ρεύμα απομάκρυνσης ιλύος	(mg/L)
P_{vss}	ημερήσια παραγόμενη ποσότητα βιομάζας	($kg\ VSS/d$)
$P_{vss,H}$	ημερήσια παραγόμενη ποσότητα ετερότροφης βιομάζας	($kg\ VSS/d$)
$P_{vss,A}$	ημερήσια παραγόμενη ποσότητα αυτότροφης βιομάζας	($kg\ VSS/d$)
VSS_v	συγκέντρωση συνολικής βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα	($kg\ VSS$)
$VSS_{v,H}$	συγκέντρωση ετερότροφης βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα	($kg\ VSS$)
$VSS_{v,A}$	συγκέντρωση αυτότροφης βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα	($kg\ VSS$)
$sCOD_{in}$	συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο του αντιδραστήρα	(mg/L)
$sCOD_{out}$	συγκέντρωση διαλυτού COD στην έξοδο του αντιδραστήρα	(mg/L)
TKN_{in}	συγκέντρωση του ολικού Kjeldahl αζώτου στην είσοδο του αντιδραστήρα	(mg/L)
TKN_{out}	συγκέντρωση του ολικού Kjeldahl αζώτου στην έξοδο του αντιδραστήρα	(mg/L)
V	ενεργός όγκος του αντιδραστήρα	(m^3)
γ	πραγματικός συντελεστής παραγωγής βιομάζας	($kg\ βιομαζας/kg\ βιοαποδομήσιμου\ υποστρώματος$)
γ_H	πραγματικός συντελεστής παραγωγής ετερότροφης βιομάζας	($kg\ VSS/kg\ COD$)
γ_A	πραγματικός συντελεστής παραγωγής αυτότροφης βιομάζας	($kg\ VSS/kg\ TKN$)
$\gamma_{obs,H}$	παρατηρούμενος συντελεστής παραγωγής ετερότροφης βιομάζας	($kg\ VSS/kg\ COD$)
$\gamma_{obs,A}$	παρατηρούμενος συντελεστής παραγωγής αυτότροφης βιομάζας	($kg\ VSS/kg\ TKN$)
$k_{d,H}$	συντελεστής αποδόμησης ετερότροφης βιομάζας	($1/d$)

$k_{d,A}$	συντελεστής αποδόμησης αυτότροφης βιομάζας	(1/d)
$\mu_{H,max}$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ετερότροφης βιομάζας	(1/d)
$\mu_{A,max}$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης αυτότροφης βιομάζας	(1/d)
K_{COD}	Σταθερά κορεσμού οργανικής ύλης	(kg/m ³)
K_N	Σταθερά κορεσμού του αζώτου	(kg/m ³)
K_{NO_3}	Σταθερά κορεσμού των νιτρικών	(kg/m ³)
K_O'	Σταθερά παρεμπόδισης του οξυγόνου	(kg/m ³)
μ_H	ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ετερότροφης βιομάζας	(1/d)
μ_A	ειδικός ρυθμός ανάπτυξης αυτότροφης βιομάζας	(1/d)
r_{COD}	ρυθμός κατανάλωσης οργανικής ύλης	(kg COD/d)
r_{TKN}	ρυθμός κατανάλωσης ολικού Kjeldahl αζώτου	(kg TKN/d)
Δs_{COD}	Συνολική κατανάλωση διαλυτού COD	(kg COD/d)
ΔTKN	Συνολική κατανάλωση ολικού Kjeldahl αζώτου	(kg N/d)
HRT	Υδραυλικός χρόνος παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα	(d)
SRT	Χρόνος παραμονής της ενεργού ιλύος στον αντιδραστήρα	(d)

Η χρήση μαθηματικών μοντέλων είναι ένα σημαντικό εργαλείο για το σχεδιασμό και τον έλεγχο μιας μονάδας βιολογικού καθαρισμού. Η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου αποτελεί μια προσπάθεια περιγραφής των βασικών διεργασιών που συμβαίνουν σε ένα σύστημα, με τρόπο που να συμβαδίζει με την θεμελιωμένη γνώση γύρω από τους μηχανισμούς, ενώ παράλληλα να περιέχει εξισώσεις που είναι εύκολα διαχειρίσιμες.

Η πολυπλοκότητα ενός συστήματος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα και την συνακόλουθη αύξηση των παραγόντων που επιδρούν. Ένα τέτοιο σύστημα, είναι το σύστημα ενεργού ιλύος όπου περιλαμβάνει την οξείδωση της οργανικής ύλης και του αζώτου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος που λειτουργεί, όπως περιγράφηκε

προηγουμένως, είναι δύσκολα διαχειρίσιμες και απαιτούν συστηματική παρακολούθηση.

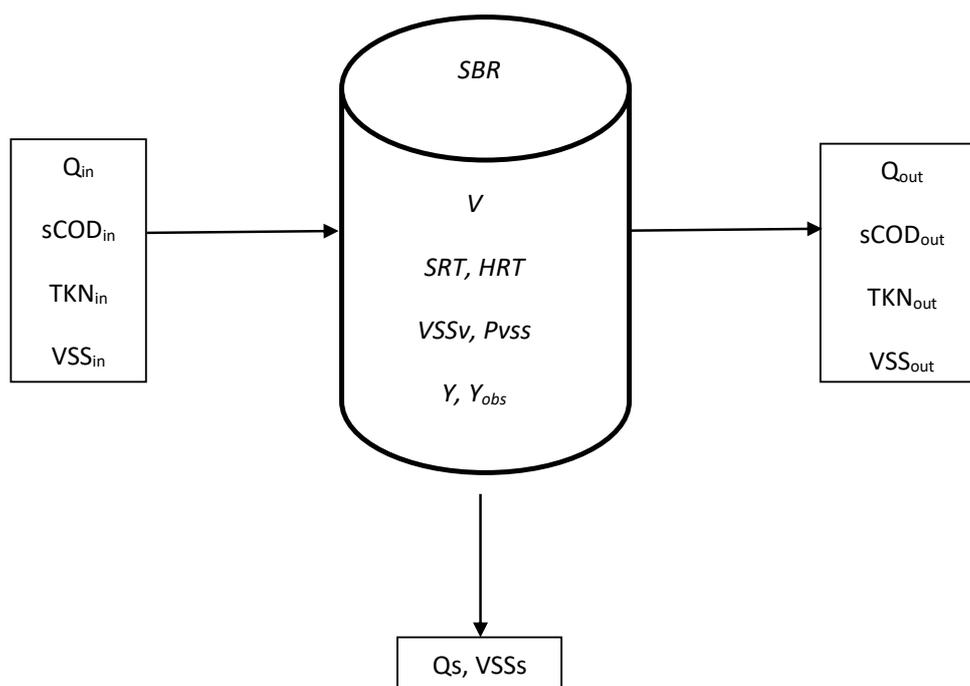
Γι' αυτό καθίσταται επιτακτική η ανάγκη εξέτασης του συστήματος ως προς τις βασικές βιολογικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος και τη μαθηματική διατύπωση των φυσικών φαινομένων. Η πρόκληση που εμπεριέχεται είναι η δυνατότητα μαθηματικής έκφρασης των φαινομένων με τέτοιο τρόπο, ώστε το μοντέλο να είναι εύκολα επιλύσιμο, αλλά και να μπορεί να δίνει ρεαλιστικές προβλέψεις για τη λειτουργία του συστήματος.

Οι Henze et al. (1987) έχουν αναπτύξει ένα απλοποιημένο μοντέλο για την περιγραφή της λειτουργίας ενός συστήματος ενεργού ιλύος για την ταυτόχρονη οξείδωση οργανικών και αζώτου (Activated sludge Model, ASM1). Πάνω στις παραδοχές αυτού του μοντέλου στηρίχθηκε και η παρούσα εργασία.

Ωστόσο έγινε περαιτέρω απλοποίηση του μοντέλου, διότι στην παρούσα εργασία επιθυμείται η εκτίμηση των κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων αποδόμησης των δύο βασικών υποστρωμάτων, COD, TKN, που αποτελούν και το στόχο της διεργασίας, με τη χρήση παραμέτρων που μετρούνται καθημερινά σε διαδικασίες βιομηχανικής ρουτίνας. Όταν ο στόχος της μοντελοποίησης είναι ο έλεγχος και όχι ο σχεδιασμός ενός συστήματος, μια τέτοια απλούστευση μπορεί να δικαιολογηθεί στο βαθμό που εξακολουθεί το μοντέλο να μιμείται ικανοποιητικά τα αποτελέσματα των διεργασιών που συμβαίνουν στο σύστημα.

2.3.1. Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα SBR

Στο σχήμα 11 γίνεται μια παρουσίαση της λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR με την εισαγωγή των μεγεθών που θα χρησιμοποιηθούν ή θα προκύψουν ως αποτέλεσμα στους μετέπειτα υπολογισμούς.



Σχήμα 11: Σχεδιασμός των ισοζυγίων μάζας για το COD και το TKN

Τα μεγέθη Q_{in} , Q_{out} , Q_s αφορούν την ογκομετρική παροχή σε $m^3/cycle$ (ή m^3/d), στα ρεύματα εισόδου, απόχυσης και στο ρεύμα απομάκρυνσης βιομάζας, αντίστοιχα. Για τα τρία ρεύματα οι μετρήσεις που θα χρησιμοποιηθούν επιπλέον είναι των πτητικών στερεών VSS_{in} , VSS_{out} , VSS_s σε mg/L που εκφράζουν τις ποσότητες της ενεργού βιομάζας, όπως θα αναλυθεί παρακάτω, ενώ θα χρησιμοποιηθούν επίσης οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του διαλυτού COD, $sCOD(mg/L)$ και του TKN(mg/L), για το ρεύμα εισόδου $s-COD_{in}$, TKN_{in} και εξόδου $s-COD_{out}$, TKN_{out} . Το μέγεθος P_{vss} αφορά την ημερήσια παραγόμενη ποσότητα βιομάζας ($kg VSS/d$) και το VSS_v τη συγκέντρωση της συνολικής βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ($kg VSS$). Ως V (m^3)

συμβολίζεται ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα, ενώ τα μεγέθη HRT, SRT αντιπροσωπεύουν τον υδραυλικό χρόνο παραμονής και το χρόνο παραμονής της βιομάζας στον αντιδραστήρα, αντίστοιχα. Και τα δύο μεγέθη έχουν μονάδες χρόνου. Ο SRT μετράται σε μέρες (d) ενώ ο HRT, ανάλογα με την δυναμικότητα του αντιδραστήρα, σε ημέρες ή ώρες. Τα μεγέθη Y , Y_{obs} αντιστοιχούν στον πραγματικό και στον παρατηρούμενο συντελεστή παραγωγής βιομάζας που προκύπτει από την κατανάλωση υποστρώματος και μετράται σε kg παραγόμενης βιομάζας /kg βιοαποδομήσιμου υποστρώματος. Στους υπολογισμούς χρησιμοποιούνται οι μέσες τιμές των παραμέτρων που έχουν συλλεχθεί από το σύνολο των πειραματικά εξαγόμενων μετρήσεων.

2.3.2. Γενικό ισοζύγιο μάζας στον αντιδραστήρα

Η γενική έκφραση ενός ισοζυγίου μάζας σε έναν αντιδραστήρα ανεξαρτήτως του τρόπου λειτουργίας μπορεί να γραφεί ως:

$$\text{Συσσώρευση} = \text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{αντίδραση} [40]$$

Ο όρος της αντίδρασης έχει θετικό πρόσημο όταν πρόκειται για προϊόν του συστήματος και αρνητικό πρόσημο όταν πρόκειται για αντιδρών.

Σε έναν αντιδραστήρα SBR, που είναι διαλείπουσας λειτουργίας, το ισοζύγιο απλοποιείται καθώς οι όροι είσοδος και έξοδος είναι μηδενικοί. Έτσι το ισοζύγιο μάζας με αντικατάσταση των όρων γίνεται:

$$\frac{d(c \cdot V)}{dt} = \pm r_i \cdot V [41]$$

Όπου

- C η συγκέντρωση ενός συστατικού της αντίδρασης (kg/m^3),

- V ο ενεργός όγκος(m^3) και
- r_i ο ρυθμός αντίδρασης του συστατικού, με πρόσημο που προσαρμόζεται ανάλογα με το αν πρόκειται για αντιδρών ή προϊόν της αντίδρασης.

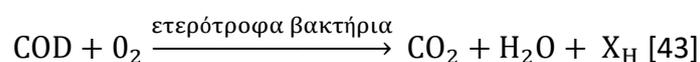
Για την περίπτωση των αντιδράσεων σε υγρή φάση, το ισοζύγιο διαμορφώνεται ως εξής:

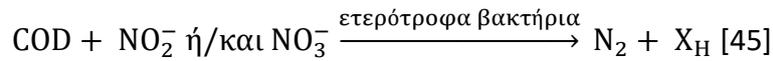
$$\frac{dC}{dt} = \pm r_i \quad [42]$$

Η δυσκολία σε ένα βιολογικό σύστημα, όπως το σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα και αζώτου σε έναν αντιδραστήρα, εμπεριέχεται στην έκφραση αυτών των ρυθμών r_i . Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η καταγραφή των βασικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, με παρουσίαση των βασικών αντιδρώντων και προϊόντων που συμμετέχουν σε αυτές.

2.3.3. Περιγραφή των βασικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα

Στον αντιδραστήρα SBR λαμβάνουν χώρα είτε διαδοχικά είτε ταυτόχρονα τρεις κατηγορίες αντιδράσεων, όπως παρουσιάζονται παρακάτω. Βασικές παραδοχές που έχουν ενσωματωθεί στην περιγραφή είναι ότι η νιτροποίηση συμβαίνει σε ένα στάδιο, παρότι βιβλιογραφικά είναι γνωστό ότι πραγματοποιείται σε δύο στάδια, από τη δράση δύο διαφορετικών ομάδων αυτότροφων βακτηρίων και ότι η απονιτροποίηση και αυτή συμβαίνει σε ένα στάδιο, ενώ είναι αποτέλεσμα τεσσάρων (στη συμβατική νιτροποίηση/ απονιτροποίηση) διαδοχικών μετατροπών από νιτρικά ιόντα σε αέριο άζωτο (Barker et al., 1995).





Η πρώτη αντίδραση [43] περιγράφει την αφομοίωση του οργανικού άνθρακα, εκφρασμένο ως COD, από ετερότροφα βακτήρια κάτω από αερόβιες συνθήκες (παρουσία O₂). Το COD χρησιμοποιείται ταυτόχρονα ως πηγή άνθρακα και ως δότης ηλεκτρονίων, ενώ ως δέκτης ηλεκτρονίων λειτουργεί το οξυγόνο. Ως πηγή αζώτου χρησιμοποιείται η αμμωνία που είτε προϋπάρχει στο απόβλητο σε ελεύθερη ή ιονισμένη μορφή, είτε προέρχεται από την υδρόλυση του οργανικού αζώτου (N_{org}), το οποίο με τη σειρά του προέρχεται από την αποδόμηση των κυττάρων. Το άθροισμα του οργανικού αζώτου και της αμμωνίας (είτε ελεύθερης είτε σε ιονισμένη μορφή), προσδιορίζεται από την μέτρηση του TKN. Στην αντίδραση [43] παράγονται ως βασικά προϊόντα, CO₂ και ετερότροφη βιομάζα (X_H). Το CO₂ χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα για τα αυτότροφα νιτροποιητικά βακτήρια, τα οποία κατά την αντίδραση [44] οξειδώνουν το TKN, το οποίο βρίσκεται πλέον σε μορφή αμμωνιακών ιόντων από την δράση των υδρολυτικών βακτηρίων, σε νιτρικά ή/και νιτρώδη ιόντα, ανάλογα με την ένταση της οξείδωσης. Και αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία οξυγόνου ως δέκτη e⁻. Παράλληλα παράγεται και κυτταρική μάζα αυτότροφων μικροοργανισμών (X_A). Στην αντίδραση [45], γίνεται περαιτέρω οξείδωση της οργανικής ύλης. Απουσία οξυγόνου, ως δέκτες e⁻ λειτουργούν τα νιτρικά/νιτρώδη ιόντα τα οποία ανάγονται σε αέριο άζωτο. Η αντίδραση [45] δεν μπορεί να προχωρήσει εάν δεν υπάρχει επαρκής ποσότητα οργανικού άνθρακα, εκφρασμένο ως COD, που απαιτείται ως πηγή άνθρακα και ως δότης e⁻ για την ανάπτυξη των ετερότροφων βακτηρίων (X_H).

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11) παρουσιάζονται τα είδη των βακτηρίων που συμμετέχουν στις παραπάνω αντιδράσεις καθώς επίσης και οι διατροφικές τους ανάγκες:

Πίνακας 11: Κατάταξη των μικροοργανισμών που εμπλέκονται στις αντιδράσεις με καταγραφή του δότη ηλεκτρονίων, δέκτη ηλεκτρονίων, τις πηγές του κυτταρικού άνθρακα και τα τελικά προϊόντα των αντιδράσεων

Τύπος βακτηρίων	Τυπική ονομασία αντίδρασης	Πηγή άνθρακα	Δότης ηλεκτρονίων (οξειδωμένο υπόστρωμα)	Δέκτης ηλεκτρονίων	Προϊόντα
Ετερότροφα	Αερόβια οξείδωση	Οργανικές ενώσεις	Οργανικές ενώσεις	O ₂	CO ₂ , H ₂ O, X _H
Αερόβια αυτότροφα	Νιτροποίηση	CO ₂	NH ₃ , NO ₂ ⁻	O ₂	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , X _A
Ετερότροφα	Απονιτροποίηση (Ανοξική αντίδραση)	Οργανικές ενώσεις	Οργανικές ενώσεις	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	N ₂ , H ₂ O, CO ₂ , X _H

Για τις αντιδράσεις [43] και [45] το COD αποτελεί το περιοριστικό θρεπτικό υπόστρωμα ενώ για την αντίδραση [44] το περιοριστικό θρεπτικό υπόστρωμα είναι το TKN.

Πέραν των τριών βασικών αντιδράσεων, λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις αποδόμησης της βιομάζας, τόσο της ετερότροφης όσο και της αυτότροφης, οι οποίες λαμβάνονται υπόψη κατά τον υπολογισμό του πραγματικού συντελεστή απόδοσης βιομάζας, Y.

Βασική παράμετρος που υπεισέρχεται στις αντιδράσεις είναι η συγκέντρωση της βιομάζας (X_H, X_A). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες εργαστηριακές μέθοδοι για την εκτίμηση του ποσοστού παραγωγής της βιομάζας σε σχέση με το διατιθέμενο θρεπτικό υπόστρωμα, ωστόσο η ευκολία μέτρησης με τη μέθοδο των VSS, έχει

εδραιώσει αυτή την παράμετρο ως πρωταγωνιστική (Bullock et al., 1996). Έτσι και στην παρούσα εργασία, η βιομάζα εκφράζεται με την μέθοδο των VSS (mg/L). Αντίστοιχα, ανάμεσα στις παραμέτρους που έχουν χρησιμοποιηθεί για την έκφραση της οργανικής ύλης, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται το διαλυτό COD, sCOD (mg/L). Για τη απομάκρυνση του αζώτου χρησιμοποιείται η μέτρηση του TKN (mg/L).

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η μαθηματική διατύπωση πρέπει πρώτα να γίνει μια επεξήγηση του τι εκφράζεται με την παράμετρο VSS και τι με την παράμετρο sCOD.

Στο σύνολο, η οργανική ύλη που περιέχεται σε ένα απόβλητο, υπολογίζεται με την μέτρηση του ολικού COD, tCOD, και μπορεί ανάλογα με τη φυσική της κατάσταση να διαχωριστεί σε διαλυτό COD, sCOD, και οργανική ύλη σε αιώρηση, ή πτητικά αιωρούμενα στερεά.

Τα δεύτερα εκφράζονται με την παράμετρο VSS, και υπολογίζονται μέσω ενός παράγοντα μετατροπής f_{cv} , από μονάδες COD σε μονάδες VSS (Henze et al., 1987). Ο παράγοντας αυτός υπολογίζεται ως $f_{cv}=(tCOD-sCOD)/VSS$ και για την περίπτωση όπου ο τύπος της βιομάζας είναι $C_5H_7O_2N$, ο παράγοντας αυτός βρέθηκε, κατά τους Irvine & Bryers (1985), ίσος με 1,42 kg COD/kg VSS (Contreras et al., 2002).

Τα VSS, αντίστοιχα, αποτελούν άθροισμα διαφόρων κλασμάτων, όπως τα αδρανή οργανικά που δεν συμμετέχουν στις βιοαντιδράσεις (X_i), προϊόντα της αποδόμησης της ενεργής βιομάζας (X_p), τα οποία θεωρούνται εξίσου αδρανή, και την ενεργό βιομάζα που παράγεται (X_A , X_H) (Henze et al., 1987).

Χάριν απλούστευσης στην παρούσα εργασία θεωρείται ότι η μέτρηση των VSS δίνει μια αντιπροσωπευτική τιμή της ενεργού βιομάζας αυτότροφων (X_A) και ετερότροφων μικροοργανισμών (X_H).

Η τιμή του sCOD είναι επίσης άθροισμα των γρήγορα και αργά βιοαποδομήσιμων διαλυτών οργανικών ενώσεων. Οι αργά βιοαποδομήσιμες ενώσεις προκύπτουν συνήθως ως προϊόν της αποδόμησης των νεκρών κυττάρων, οπότε για τις περιπτώσεις που ο SRT δεν είναι πολύ μεγάλος, το κλάσμα του αργά βιοαποδομήσιμου COD είναι μικρό. Οι ενώσεις αυτές συμμετέχουν στις βιολογικές διεργασίες μόνο στην περίπτωση έλλειψης του γρήγορα βιοαποδομήσιμου COD, ενώ συνήθως λειτουργούν σαν αδρανή διαλυτοποιημένη οργανική ύλη που διαφεύγει σαν κλάσμα του sCOD στο ρεύμα απομάκρυνσης της ενεργού ιλύος (Henze et al., 1987).

Στην παρούσα εργασία ως sCOD, εκφράζεται η ποσότητα της γρήγορα αποδόμησης διαλυτής οργανικής ύλης και είναι αυτή που συμμετέχει στις αντιδράσεις οξείδωσης της οργανικής ύλης και απονιτροποίησης από ετερότροφα βακτήρια.

2.3.4. Ισοζύγιο μάζας για την οργανική ύλη

Ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετερότροφων βακτηρίων σε αερόβιες συνθήκες εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων, οπότε η εξίσωση υπολογισμού του διαμορφώνεται, κατά αντιστοιχία με την εξίσωση [18], ως:

$$\mu_H = \mu_{\max.H} \cdot \frac{[sCOD]}{K_{COD} + [sCOD]} \quad [46]$$

- μ_H ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετερότροφων μικροοργανισμών σε αερόβιες συνθήκες (g νέων κυττάρων/g κυττάρων/d),
- [sCOD] η συγκέντρωση της διαλυτής γρήγορα βιοαποδομήσιμης οργανικής ύλης (g/m³),
- K_{COD} σταθερά κορεσμού του sCOD (g/m³)

Ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετερότροφων μικροοργανισμών κάτω από ανοξικές συνθήκες είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων. Οι παράγοντες αυτοί είναι η συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων (οργανική ύλη), η συγκέντρωση του δέκτη ηλεκτρονίων (νιτρικά ιόντα) και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO). Παρουσία οξυγόνου η οξείδωση της οργανικής ύλης προχωράει σύμφωνα με τον αερόβιο μηχανισμό οξείδωσης, οπότε παρουσία οξυγόνου λειτουργεί παρεμποδιστικά για την απονιτροποίηση. Έτσι, ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας για την απονιτροποίηση, υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mu'_H = \mu_{\max,H} \cdot n \cdot \frac{[sCOD]}{K_{COD}+[sCOD]} \frac{[NO_3]}{K_{NO_3}+[NO_3]} \cdot \frac{K'_O}{K'_O+DO} \quad [47]$$

- μ'_H ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετερότροφων μικροοργανισμών κάτω από ανοξικές συνθήκες (g νέων κυττάρων/g κυττάρων/d),
- n ένας συντελεστής διόρθωσης (n<1) που δείχνει ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των ετερότροφων βακτηρίων σε ανοξικές συνθήκες είναι μικρότερος από ότι σε αερόβιες $\mu_{\max,H}$,
- K_{NO_3} η σταθερά κορεσμού των νιτρικών (g/m³),
- K'_O η σταθερά παρεμπόδισης λόγω παρουσίας του οξυγόνου (g/m³)

Χάριν απλούστευσης, στην παρούσα εργασία θα θεωρηθεί ότι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετερότροφων μικροοργανισμών κάτω από ανοξικές συνθήκες είναι ίδιος με αυτόν σε αερόβιες συνθήκες και εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση της οργανικής ύλης.

Επομένως για το ρυθμό απομάκρυνσης της οργανικής ύλης, κατά αντιστοιχία με την εξίσωση [20], ισχύει η σχέση:

$$r_{\text{cod}} = -\frac{\mu_{\text{max,H}}}{Y_{\text{H}}} \cdot \frac{[\text{sCOD}]}{K_{\text{COD}} + [\text{sCOD}]} \cdot \text{VSS}_{\text{V,H}} = -\frac{\mu_{\text{H}}}{Y_{\text{H}}} \cdot X_{\text{H}} \quad [48]$$

- r_{COD} ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του COD που καταναλώνεται, (kg COD/d),
- $\text{VSS}_{\text{V,H}}$ η συγκέντρωση της ετερότροφης βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (kg VSS)

Με αντικατάσταση του ρυθμού στην εξίσωση του γενικού ισοζυγίου μάζας για διαλείποντος έργου αντιδραστήρα (εξίσωση [42]), η εξίσωση [48] γίνεται:

$$\frac{d[\text{sCOD}]}{dt} = \frac{\mu_{\text{H}}}{Y_{\text{H}}} \cdot \text{VSS}_{\text{V,H}} \quad [49]$$

2.3.5. Ισοζύγιο μάζας του ολικού Kjeldahl άζωτο TKN

Σε συστήματα νιτροποίησης που λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω από τους 28°C, η κινητική οξείδωσης της αμμωνίας είναι περιοριστική του ρυθμού, σε σχέση με την κινητική οξείδωσης των νιτρικών, έτσι ώστε ο σχεδιασμός να βασίζεται σε κινητική κορεσμού για την οξείδωση της αμμωνίας. Οι ρυθμοί νιτροποίησης, πέραν της συγκέντρωσης των αμμωνιακών επηρεάζονται από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO), με αύξηση σε συγκεντρώσεις DO=3-4mgO₂/L. Η εξίσωση για το ρυθμό ειδικής ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων διαμορφώνεται ως εξής:

$$\mu_{\text{A}} = \mu_{\text{max,A}} \cdot \frac{[\text{TKN}]}{K_{\text{N}} + [\text{TKN}]} \cdot \frac{\text{DO}}{K_{\text{o}} + \text{DO}} \quad [50]$$

Όπου

- μ_{A} ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων (g νέων κυττάρων/g κυττάρων/d)

- $\mu_{\max,A}$ ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων (g νέων κυττάρων/g κυττάρων/d)
- [TKN] η συγκέντρωση του περιοριστικού θρεπτικού υποστρώματος (kg/m^3). Στην πραγματικότητα στον τύπο αυτό πρέπει να μπει η συγκέντρωση της αμμωνίας, αλλά εφόσον η αμμωνία προκύπτει από την υδρόλυση του TKN και θεωρώντας ότι η μετατροπή του TKN σε αμμωνιακά γίνεται παράλληλα, χρησιμοποιείται το TKN.
- K_N σταθερά κορεσμού του αζώτου,
- DO συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (g/m^3),
- K_o σταθερά κορεσμού για το DO (g/m^3), $k_{d,A}$ συντελεστής αποδόμησης νιτροποιητικών βακτηρίων.

Για το ρυθμό απομάκρυνσης του TKN, κατά αντιστοιχία με την εξίσωση [20], ισχύει η σχέση:

$$r_{\text{TKN}} = \frac{\mu_{\max,A}}{Y_A} \cdot \frac{[\text{TKN}]}{K_N + [\text{TKN}]} \cdot \frac{\text{DO}}{K_o + \text{DO}} \cdot \text{VSS}_{v,A} = \frac{\mu_A}{Y_A} \cdot \text{VSS}_{v,A} \quad [51]$$

Όπου

- r_{TKN} ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του TKN που καταναλώνεται, ($\text{kg N}/\text{d}$),
- $\text{VSS}_{v,A}$ η συγκέντρωση της αυτότροφης βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (kg VSS)

Με αντικατάσταση του ρυθμού στην εξίσωση του γενικού ισοζυγίου μάζας για διαλείποντος έργου αντιδραστήρα (εξίσωση [42]), η εξίσωση [51] γίνεται:

$$\frac{d[\text{TKN}]}{dt} = \frac{\mu_A}{Y_A} \cdot \text{VSS}_{v,A} \quad [52]$$

2.3.6. Παρατηρούμενος και πραγματικός συντελεστής απόδοσης βιομάζας

Y_{obs}, Y

Η τιμή του παρατηρούμενου συντελεστή απόδοσης βιομάζας για την περίπτωση των ετερότροφων βακτηρίων διαμορφώνεται, σύμφωνα με την εξίσωση [22] ως εξής:

$$\bar{Y}_{obs,H} = \frac{\bar{P}_{vss,H}}{(\Delta sCOD)} [53]$$

- $\bar{P}_{vss,H}$ η μέση ημερήσια παραγόμενη ποσότητα βιομάζας ετερότροφων βακτηρίων (kg VSS/d),
- $\Delta sCOD$ η μέση συνολική κατανάλωση διαλυτού sCOD (kg COD/d)

Ενώ για τα αυτότροφα βακτήρια υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$\bar{Y}_{obs,\alpha} = \frac{\bar{P}_{vss,A}}{(\Delta TKN)} [54]$$

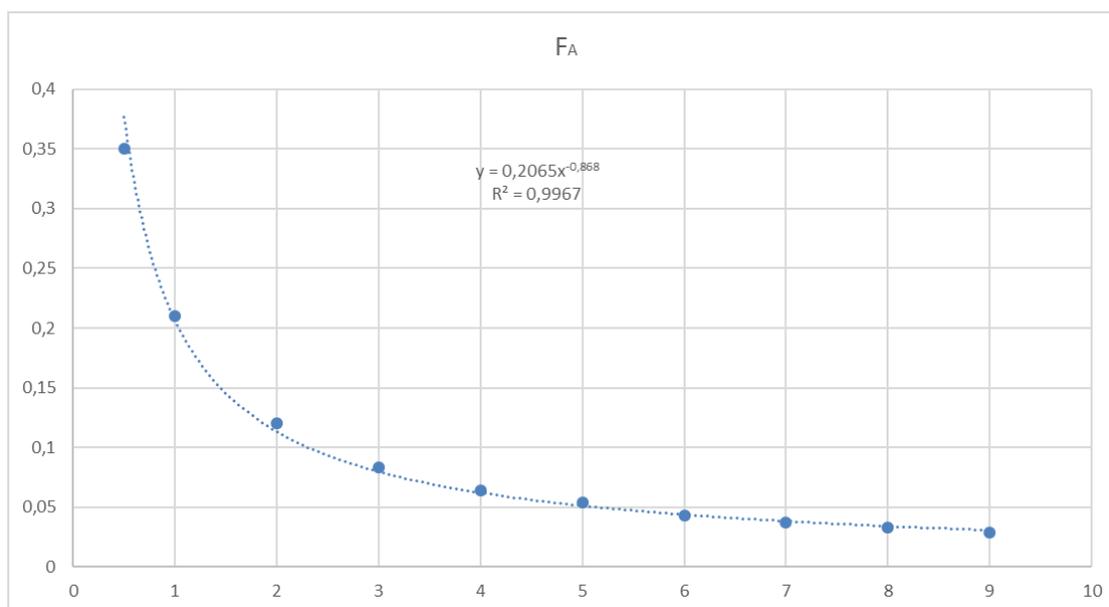
- $\bar{P}_{vss,A}$ η μέση ημερήσια παραγόμενη ποσότητα βιομάζας αυτότροφων βακτηρίων (kg VSS/d),
- ΔTKN η μέση συνολική κατανάλωση TKN (kg N/d)

Από τα πειραματικά δεδομένα δεν είναι γνωστή η παραγόμενη βιομάζα σε αυτότροφα και ετερότροφα βακτήρια ξεχωριστά, αλλά σαν σύνολο. Το ποσοστό των αυτότροφων μικροοργανισμών μπορεί να προσδιοριστεί έμμεσα με χρήση του λόγου BOD_5/TKN στο εισερχόμενο απόβλητο και της μεταξύ τους σχέσης, όπως φαίνεται στον πίνακα 12:

Πίνακας 12: Σχέση μεταξύ του ποσοστού νιτροποιητικών βακτηρίων και του λόγου BOD5/TKN (Βαϊοπούλου, 2006, Metcalf & Eddy, 2003)

Λόγος BOD5/TKN	Κλάσμα νιτροποιητών	Λόγος BOD5/TKN	Κλάσμα νιτροποιητών
0,5	0,35	5	0,054
1	0,21	6	0,043
2	0,12	7	0,037
3	0,083	8	0,033
4	0,064	9	0,029

Για το μελετούμενο απόβλητο $\overline{BOD5} = 217 \text{ mg/L}$, ενώ $\overline{TKN}_{in} = 131,5 \text{ mg/L}$. Με χρήση μη γραμμικής παλινδρόμησης (Διάγραμμα 1) υπολογίστηκε ότι το κλάσμα των νιτροποιητικών βακτηρίων στον αντιδραστήρα είναι $FA = 0,134$.



Διάγραμμα 1: Μη γραμμική παλινδρόμηση για την εύρεση της σχέσης του BOD/TKN και του κλάσματος των νιτροποιητικών βακτηρίων.

Η σχέση που συνδέει τον πραγματικό με τον παρατηρούμενο συντελεστή απόδοσης βιομάζας, ορίζεται από την εξίσωση [23].

Έτσι για τα ετερότροφα και αυτότροφα βακτήρια διαμορφώνεται σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\bar{Y}_H = \bar{Y}_{obs,H} \cdot (1 + k_{d,H} \cdot \bar{SRT}) \quad [55]$$

$$\bar{Y}_A = \bar{Y}_{obs,A} \cdot (1 + k_{d,A} \cdot \bar{SRT}) \quad [56]$$

- Y_H εκφράζεται σε kg VSS/ kg COD και Y_A σε kg VSS/ kg N,
- $k_{d,H}$ η σταθερά αποδόμησης της ετερότροφης βιομάζας (d^{-1}) και
- $k_{d,A}$ η σταθερά αποδόμησης της αυτότροφης βιομάζας (d^{-1})

Για τις σταθερές αποδόμησης λαμβάνονται βιβλιογραφικά δεδομένα (Πίνακας 13):

Πίνακας 13: Συντελεστές αποδόμησης της ετερότροφης και αυτότροφης νιτροποιητικής βιομάζας στους 20°C (Metcalf & Eddy, 2003)

Συντελεστής	Μονάδα	Τιμή
$k_{d,H}$ (ετερότροφων)	d^{-1}	0,06
$k_{d,A}$ (αυτότροφων)	d^{-1}	0,05

2.3.7. Υδραυλικός χρόνος παραμονής και χρόνος παραμονής της ιλύος

Για τους υπολογισμούς του υδραυλικού χρόνου παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα HRT και του χρόνου παραμονής της ιλύος SRT, χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις [24] και [25] αντίστοιχα, με αντικατάσταση των μέσων τιμών των περιεχόμενων μεγεθών, ώστε να προκύψουν μέσες τιμές των HRT, SRT από τις 15 σειρές μετρήσεων.

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Κάθε κύκλος λειτουργίας που συμπεριλήφθηκε στη μεθοδολογία για την εξαγωγή των κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων αποτελεί ένα ανεξάρτητο πολυπαραμετρικό σύστημα.

Οι διακυμάνσεις στους υφιστάμενους περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη δράση των βακτηρίων και κατ' επέκταση της όλης διεργασίας, μπορούν να ομαδοποιηθούν υπό το πρίσμα ότι δεν επιδρούν σημαντικά στους ρυθμούς της διεργασίας.

Πίνακας 14: Εύρος τιμών περιβαλλοντικών παραγόντων για τις οποίες δεν επηρεάζονται σημαντικά οι διεργασίες νιτροποίησης/απονιτροποίησης

Περιβαλλοντικός παράγοντας	Εύρος τιμών
pH	6,3-8,5
T	16-28 °C
DO ¹	1,2-4 mg/L

¹η μέτρηση αυτή αφορά το διάστημα του αερισμού

Η ομαδοποίηση αυτή εξυπηρετεί, ώστε όταν γίνει χρήση των κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων σε μελλοντική μελέτη του συστήματος, να είναι γνωστό κάτω από ποιες περιβαλλοντικές συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα εξήχθησαν.

Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του SBR για τις 15 σειρές μετρήσεων που εξετάστηκαν ήταν 16-28°C (Πίνακας 14). Η επίδραση της θερμοκρασίας για την ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηρίων είναι εμφανής για θερμοκρασίες κάτω των 15°C, όπως αναφέρεται στο υποκεφάλαιο 1.1.3, επομένως μπορεί να παραλειφθεί στο εξεταζόμενο σύστημα. Η επίδραση της θερμοκρασίας πρέπει να εξετασθεί για

περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία περιβάλλοντος, κατ' επέκταση και του συστήματος, είναι χαμηλότερη από το προαναφερθέν εύρος.

Στη συνέχεια γίνεται ομαδοποίηση των παραμέτρων εισόδου και εξόδου που προέκυψαν από τις αναλύσεις των 15 σειρών μετρήσεων (Πίνακας 15).

Πίνακας 15: Μέση τιμή των παραμέτρων εισόδου, εξόδου, του ρεύματος απομάκρυνσης ιλύος και στο εσωτερικό του SBR.

Είσοδος			Έξοδος		
Μέγεθος	Τιμή	Μονάδες	Μέγεθος	Τιμή	Μονάδες
\bar{Q}_{in}	249,65	m ³ /d	\bar{Q}_{out}	230,3	m ³ /d
$s\overline{COD}_{in}$	895,2	mg/L	$s\overline{COD}_{out}$	105,1	mg/L
\overline{TKN}_{in}	131,5	mg/L	\overline{TKN}_{out}	13,1	mg/L
\overline{VSS}_{in}	537	mg/L	\overline{VSS}_{out}	55	mg/L
Ρεύμα Απομάκρυνσης ιλύος			Εσωτερικό Αντιδραστήρα		
Μέγεθος	Τιμή	Μονάδες	Μέγεθος	Τιμή	Μονάδες
\bar{Q}_s	19,34	m ³ /d	\bar{V}	929,16	m ³
\overline{VSS}_s	8934	mg/L	\overline{VSS}_v	6302	mg/L

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 16) συνοψίζονται τα αποτελέσματα εύρεσης κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων του συστήματος SBR, που επεξεργάζεται απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής chips, για την ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικής ύλης και αζώτου.

Πίνακας 16: Κινητικές σταθερές και παράμετροι που υπολογίστηκαν και περιγράφουν το μοντέλο της διεργασίας.

Μέγεθος	Τιμή	Μονάδες	Μέγεθος	Τιμή	Μονάδες
\overline{HRT}	3,72	d	$\overline{VSS}_{V,A}$	782,86	kg VSS _A
\overline{SRT}	31,6	D	$\overline{Y}_{obs,H}$	0,22	Kg VSS _H / kg COD
$\overline{(P_{VSS})}$	51,45	kg VSS/d	$\overline{Y}_{obs,A}$	0,29	Kg VSS _A / kg TKN
\overline{BOD}_5	217	mg/L	$\overline{k}_{d,H}$ $\overline{k}_{d,A}$	0,06 0,05	d ⁻¹ στους 20°C (Metcalf & Eddy, 2003)
FA (=BOD₅/ TKN_{in})	0,134	-	\overline{Y}_H	0,65	Kg VSS _H / kg COD
\overline{PVSS}_{H}	44,57	kg VSS _H /d	\overline{Y}_A	0,76	Kg VSS _A / kg TKN
\overline{PVSS}_{A}	6,88	kg VSS _A /d	$\overline{\mu}_H$	0,025	d ⁻¹
$\overline{VSS}_{V,H}$	5072,32	kg VSS _H	$\overline{\mu}_A$	0,023	d ⁻¹

Οι τιμές του πίνακα 16 αποτελούν εκτιμήσεις των μεγεθών, οι οποίες είναι αποτέλεσμα παραδοχών που χρησιμοποιήθηκαν για να εξομαλυνθούν οι κυμαινόμενες οργανικές φορτίσεις και τα μεταβαλλόμενα ρεύματα εισροής και εκροής του αποβλήτου από τον ένα κύκλο λειτουργίας στον άλλο.

3.1. Εξέταση παραδοχών

Για την εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων έγιναν μια σειρά από παραδοχές, οι οποίες απέκλιναν το μοντέλο από τις πραγματικές συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Καθότι ο στόχος της διερεύνησης είναι ο έλεγχος του συστήματος, η απλούστευση που εφαρμόστηκε δικαιολογείται, διότι επιθυμείται η εξαγωγή εμπειρικών τιμών που αντιστοιχούν στο συγκεκριμένο απόβλητο και στο εξεταζόμενο σύστημα. Παρόλα' αυτά, είναι αναγκαίο να εξετασθούν όλες οι παραδοχές που

εφαρμόστηκαν. Σε μελλοντική έρευνα μπορούν να διεξαχθούν περαιτέρω πειράματα, ώστε να αρθούν μερικές από τις απλοποιήσεις και έτσι το μοντέλο να μιμείται πιο ικανοποιητικά τις πραγματικές συνθήκες.

Ξεκινώντας από τους μηχανισμούς η πρώτη απλούστευση που έγινε είναι ότι η διεργασία της νιτροποίησης συμβαίνει σε ένα στάδιο, ότι δηλαδή τα αμμωνιακά οξειδώνονται απευθείας σε νιτρικά ιόντα. Παρόμοια απλοποίηση έγινε και με την απονιτροποίηση η οποία στην πραγματικότητα συμβαίνει διαδοχικά με παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων. Για λόγους απλούστευσης θεωρείται ότι και η απονιτροποίηση είναι μια διεργασία ενός σταδίου.

Δύο άλλες παραδοχές είναι ότι η μέτρηση του διαλυτού sCOD αντιστοιχεί στην περιεχόμενη συγκέντρωση σε διαλυτή εύκολα βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη, και ότι η μέτρηση των VSS αντιπροσωπεύει την ενεργό βιομάζα του συστήματος.

Για τις εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας οι παραδοχές που έγιναν είναι οι εξής:

- ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της ετερότροφης βιομάζας κάτω από ανοξικές συνθήκες εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του περιοριστικού θρεπτικού υποστρώματος που είναι η οργανική ύλη. Κατ' επέκταση ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης θεωρήθηκε ίδιος για την αερόβια οξείδωση και για την ανοξική απονιτροποίηση. Έτσι υπολογίστηκε μια μέση τιμή του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης για τα ετερότροφα βακτήρια ανεξάρτητα του δέκτη ηλεκτρονίων. Με αυτήν την παραδοχή, το μοντέλο αποκλίνει από τα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα, ωστόσο εξυπηρετεί στην εύκολη επίλυσή του βάσει των δεδομένων που διατίθενται για τη μελέτη του συστήματος.

- η εισαγωγή στην εξίσωση κινητικής για τη νιτροποίηση, του Total Kjeldahl αζώτου (TKN) και όχι των αμμωνιακών (NH_4^+) που στην πραγματικότητα συμμετέχουν στην αντίδραση. Αυτή η θεώρηση είναι αποδεκτή, διότι το μη αμμωνιακό κλάσμα του TKN, δηλαδή το οργανικό, μετατρέπεται μέσα από τη αντίδραση της αμμωνιοποίησης, σε αμμωνιακά, οπότε στην πραγματικότητα συμμετέχει και αυτό το κλάσμα στην νιτροποίηση.

3.2. HRT

Ξεκινώντας με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής του αποβλήτου, αυτός εξ' ορισμού σε έναν SBR αντιδραστήρα αποτελεί μέτρο του χρόνου που απαιτείται, ώστε ο αντιδραστήρας να διαχειριστεί όγκο αποβλήτου ίσο με τον όγκο του αντιδραστήρα. Η τιμή που προέκυψε είναι 3,72 ημέρες και εκφράζει τη δυναμικότητα του SBR να διαχειριστεί το συγκεκριμένο απόβλητο. Η τιμή αυτή δεν αποτελεί παράμετρο του σχεδιασμού του συστήματος, αλλά αποτέλεσμα των αναγκών της βιομηχανίας για επεξεργασία της καθημερινής παραγόμενης οργανικής φόρτισης.

3.3. Επίδραση SRT

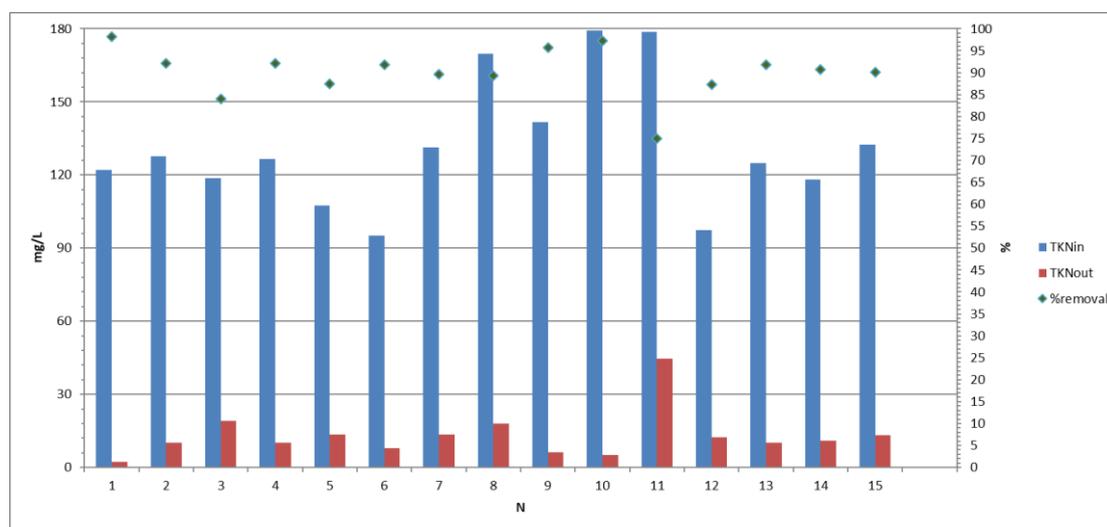
Μια άλλη παράμετρος που προέκυψε είναι ο χρόνος παραμονής υλός στον αντιδραστήρα, δηλαδή ο χρόνος που η ενεργός υλός βρίσκεται σε επαφή με συγκεκριμένο όγκο αποβλήτου. Η τιμή του SRT μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία καθώς τα δύο μεγέθη συνδέονται σε μεγάλο βαθμό. Συγκεκριμένα η πτώση της θερμοκρασίας λειτουργίας ενός αντιδραστήρα που λειτουργεί με μικροοργανισμούς, οδηγεί σε συνακόλουθη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των εμπλεκόμενων μικροοργανισμών. Αν ο SRT δεν είναι αρκούντως μεγάλος ώστε να

προλάβει να αναπτυχθεί η βιομάζα, τότε γίνεται έκπλυση των μικροοργανισμών από τον αντιδραστήρα μετά από κάποιους κύκλους λειτουργίας.

Σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος για ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικής ύλης και αζώτου, ο σχεδιασμός του συστήματος πραγματοποιείται με γνώμονα το ρυθμό ανάπτυξης των αυτότροφων νιτροποιητικών βακτηρίων, διότι αναπτύσσονται με πιο αργούς ρυθμούς σε σχέση με τα ετερότροφα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της διερεύνησης που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, όπου ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετερότροφων βακτηρίων, είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο των αυτότροφων.

Προκειμένου λοιπόν να μην γίνεται περιορισμός της ανάπτυξης των νιτροποιητικών βακτηρίων, ο οποίος επηρεάζει και το στόχο της διεργασίας που είναι κατά ένα μέρος η απομάκρυνση του αζώτου, προτείνεται το σύστημα να λειτουργεί με μεγάλους χρόνους παραμονής της ενεργού ιλύος. Οι Pai et al. (2010) κατέγραψαν μια μείωση της απομάκρυνσης των αμμωνιακών ιόντων από 90% σε 26%, όταν ο χρόνος παραμονής μειώθηκε από 15 σε 5 ημέρες. Ομοίως, οι Kargi & Uygur (2002) που μελέτησαν τη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου σε αντιδραστήρες SBR για διάφορες τιμές του SRT, παρατήρησαν ότι η βέλτιστη απομάκρυνση επιτυγχάνονταν για SRT μεταξύ 10 και 15 ημέρες, ενώ για SRT > 15 ημέρες παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης της απομάκρυνσης του αζώτου, λόγω της εμφάνισης υψηλών ρυθμών αποδόμησης της βιομάζας. Ωστόσο οι Choubert et al. (2009) προτείνουν ότι για υψηλές απομακρύνσεις αζώτου, για λειτουργία του αντιδραστήρα ακόμη και σε χειμερινούς μήνες, ο SRT πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 20 ημέρες. Στο σύστημα

που μελετήθηκε, που λειτουργεί σε μεγάλο SRT (31,6 ημέρες), οι ρυθμοί αποδόμησης είναι ικανοποιητικοί όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 2):



Διάγραμμα 2: Ποσοστιαία μεταβολή TKN για κάθε κύκλο λειτουργίας.

Ο SRT είναι μια παράμετρος που επηρεάζει επίσης το παραγόμενο ποσό βιομάζας, PVSS. Αυτό μειώνεται με αύξηση του SRT, διότι ενισχύονται φαινόμενα αποδόμησης της βιομάζας. Για τον υπολογισμό της παραγόμενης βιομάζας θεωρήθηκε ότι μετά από αρκετούς κύκλους λειτουργίας του αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της βιομάζας σε αυτόν σταθεροποιείται, με αποτέλεσμα η παραγόμενη βιομάζα να ισούται με το ποσό βιομάζας που εισήλθε στον αντιδραστήρα, αφαιρώντας το ποσό βιομάζας που εξήλθε με το ρεύμα απομάκρυνσης ιλύος και με την απόχυση.

Η χαμηλή παραγόμενη βιομάζα υποδεικνύει και τους χαμηλούς συντελεστές απόδοσης βιομάζας από τους μικροοργανισμούς.

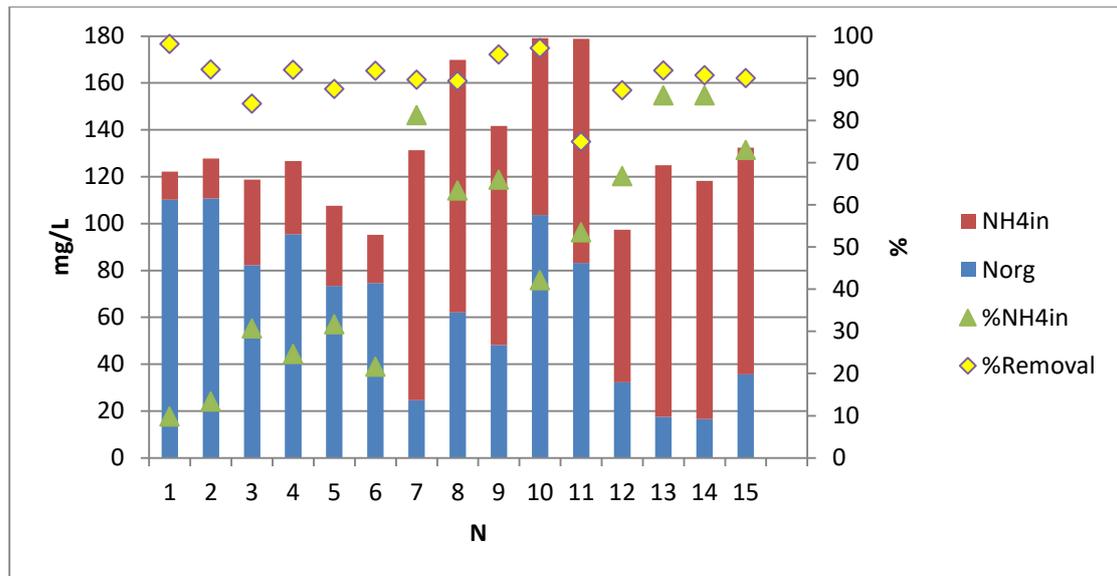
Για τα αυτότροφα βακτήρια η τιμή του Y_{obs} συμβαδίζει με τα αποτελέσματα των Gao et al. (2010) οι οποίοι πραγματοποίησαν πειράματα για την εξαγωγή κινητικού μοντέλου σε αντιδραστήρα SBR που λειτουργεί με μερική νιτροποίηση/απονιτροποίηση ($Y_{obs,A}=0,26$).

Δεδομένα για τον πραγματικό συντελεστή απόδοσης βιομάζας των ετερότροφων βακτηρίων, διατίθενται από τους Henze et al. (1987) όπου προτείνεται η τιμή $Y_H = 0,67 \text{ g COD}_{\text{biomas}}/\text{g COD}_{\text{consumed}}$ και διαιρώντας με $f_{cv} = 1,42$, $Y_H = 0,47 \text{ gVSS/gCOD}$.

Η τιμή της πραγματικής απόδοσης ετερότροφης βιομάζας στο εν λόγω σύστημα είναι μεγαλύτερη από αυτή που προτείνεται από τους Henze et al. (1987), και συγκεκριμένα $0,65 \text{ kg VSS}_H/\text{kg COD}$. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον υψηλό SRT, ο οποίος οδηγεί σε αυξημένες αποδόσεις, παρόλο που η παραγόμενη βιομάζα μειώνεται από την αποδόμηση των μικροοργανισμών.

3.4. Επίδραση κλάσματος αμμωνιακών στην απόδοση της νιτροποίησης

Το ποσοστό των αμμωνιακών σε σχέση με το TKN στην είσοδο είναι αυτό που καθορίζει το χρόνο έναρξης της νιτροποίησης. Αν δεν υπάρχει υψηλή περιεκτικότητα σε αμμωνιακά, τότε η αντίδραση της νιτροποίησης εμφανίζει μία καθυστέρηση εκκίνησης, που μεταφράζεται σε μεγαλύτερους χρόνους αερισμού. Το εξεταζόμενο απόβλητο όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 3, κάποιες μέρες έχει υψηλό ποσοστό NH_4^+ , άνω του 60%, ενώ άλλες μέρες κάτω από 30%. Κατά μέσο όρο το ποσοστό είναι αρκετό ώστε να ξεκινήσει κανονικά η διεργασία της νιτροποίησης. Στην περίπτωση όμως που η συγκέντρωση του TKN στο εισερχόμενο απόβλητο είναι υψηλή, άνω των 140 mg/L , τότε η απόδοση στην απομάκρυνση του TKN επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε αμμωνιακά, η οποία πρέπει να κυμαίνεται σε ποσοστά άνω του 60%.



Διάγραμμα 3: Κλάσματα του TKN στην τροφοδοσία, περιεκτικότητα των NH_4^+ και ποσοστιαία απομάκρυνση του TKN.

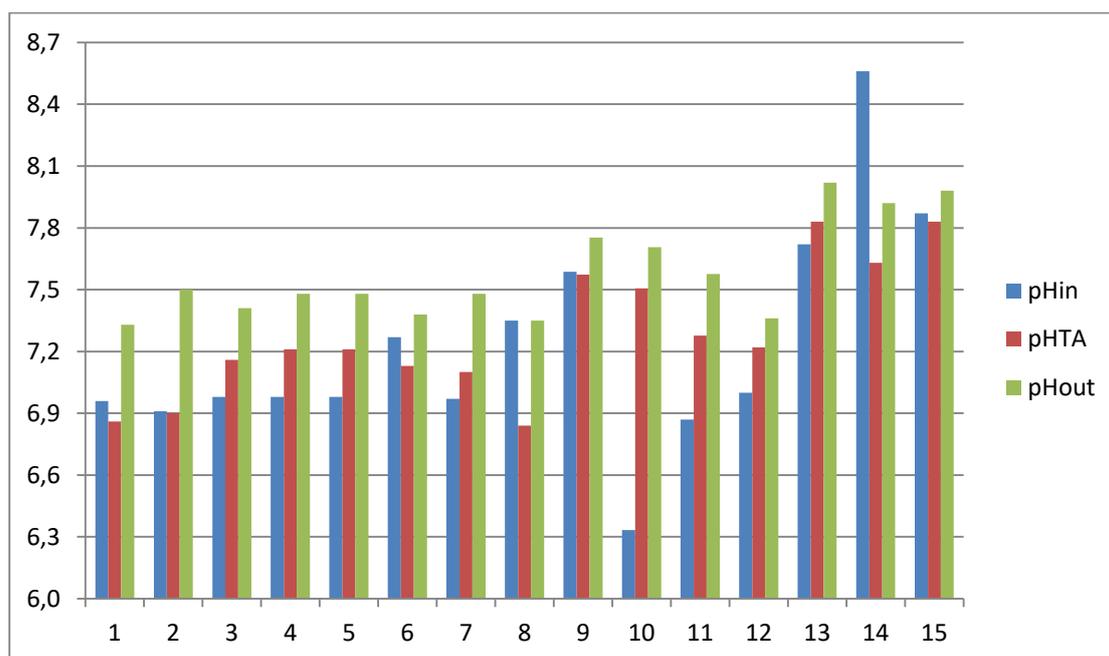
3.5. Επίδραση αλκαλικότητας στην απόδοση της νιτροποίησης

Ένας άλλος παράγοντας που καθορίζει το χρόνο έναρξης της νιτροποίησης είναι η ύπαρξη του υποστρώματος CO_2 που χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα για τα αυτότροφα νιτροποιητικά βακτήρια. Το CO_2 μπορούν να το προσλάβουν είτε από την αντίδραση οξείδωσης της οργανικής ύλης που πραγματοποιείται από τα ετερότροφα βακτήρια είτε ως όξινη ανθρακική αλκαλικότητα, από την περιεχόμενη αλκαλικότητα του αποβλήτου.

Η κατανάλωση αλκαλικότητας στο σύστημα γίνεται αποκλειστικά στο στάδιο της νιτροποίησης και προκειμένου η διεργασία να πραγματοποιηθεί απαιτούνται, από την εξίσωση της νιτροποίησης που παρουσιάστηκε στην εισαγωγή, 7,14 mg CaCO_3 ανά mg NH_4 που οξειδώνεται, για το σχηματισμό 1mg NO_3^- . Η μέση παροχή TKN στην είσοδο τους αντιδραστήρα είναι $\text{TKN}_{\text{in}} = 32,38 \text{ kg/d}$ και η μέση αλκαλικότητα 228,5 kg CaCO_3/d . Η μέση απαίτηση σε αλκαλικότητα, αν δε ληφθεί υπόψη η παραγωγή CO_2 από την οξείδωση την οργανικής ύλης, είναι 231,2 kg CaCO_3/d , τιμή πολύ κοντά στην παρεχόμενη. Επομένως υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε η αντίδραση

της νιτροποίησης να συμβαίνει παράλληλα με την αντίδραση οξείδωσης της οργανικής ύλης. Η επάρκεια αλκαλικότητα στην έξοδο του SBR προέρχεται από το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου συστήματος UASB και αποτελεί ισχυρό παράγοντα για τον επιτυχή συνδυασμό αναερόβιου χωνευτήρα UASB και αερόβιου συστήματος τύπου SBR, με σκοπό την ταυτόχρονη απομάκρυνση υψηλών φορτίων άνθρακα και αζώτου.

Άλλη μια ένδειξη ότι η αλκαλικότητα του αποβλήτου επαρκεί για τη νιτροποίηση είναι η σταθερότητα της συγκέντρωσης του pH, καθ' όλη τη διεργασία. Κατά την αντίδραση της νιτροποίησης παράγονται πρωτόνια τα οποία θα οδηγούσαν στην μείωση του pH αν δεν υπήρχε επαρκής αλκαλικότητα να τα εξουδετερώσει.



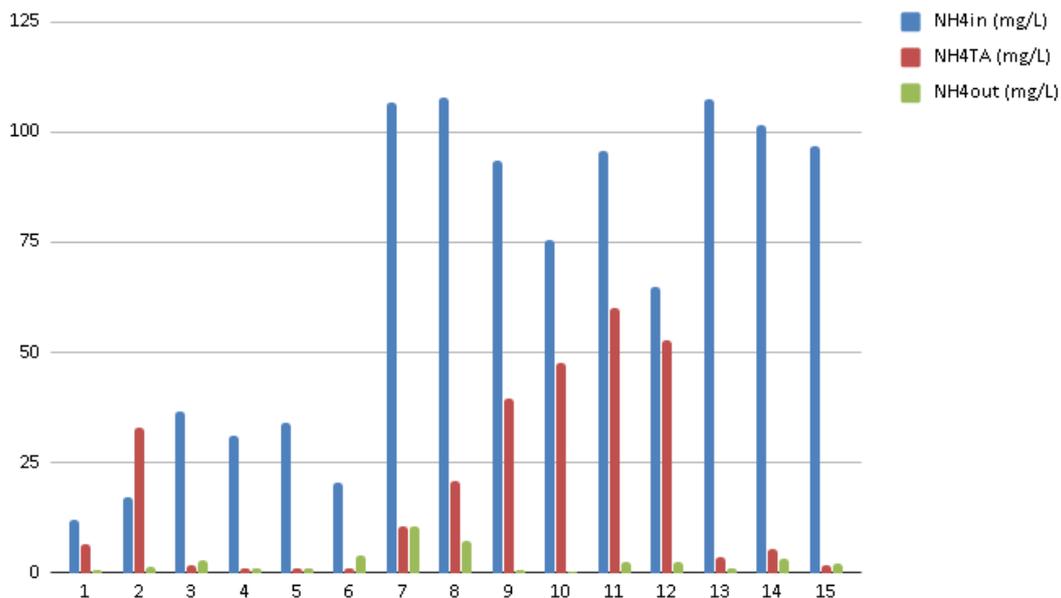
Διάγραμμα 4: pH στην τροφοδοσία, στο τέλος αερισμού και στην έξοδο του αερόβιου συστήματος.

Πράγματι από το Διάγραμμα 4, παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις του pH, από την είσοδο (μπλε μπάρα) στο τέλος αερισμού (κόκκινη μπάρα) που σηματοδοτεί το τέλος της νιτροποίησης.

3.6. Επίδραση pH στην απόδοση της νιτροποίησης/απονιτροποίησης

Η βιομάζα στο τέλος του αερισμού έχει εύρος τιμών pH 7,2-7,8, διάστημα στο οποίο η βιομάζα εμφανίζει τους μέγιστους ρυθμούς ανάπτυξης. Αν γίνει σύγκριση με τη συγκέντρωση των αμμωνιακών (Διάγραμμα 5), φαίνεται ότι σε αυτό το εύρος pH η κατανάλωση των αμμωνιακών είναι πρακτικά πλήρης στο τέλος του αερισμού, δηλαδή συμβαίνει πλήρης νιτροποίηση. Οι περιπτώσεις που δεν έχει συμβεί ικανοποιητική νιτροποίηση φαίνεται ότι επηρεάζονται από την τιμή του pH της τροφοδοσίας, όταν αυτή είναι κάτω από 7.

Όσον αφορά την κατανάλωση του άνθρακα, βλέποντας την ποσοστιαία απομάκρυνση του sCOD (Διάγραμμα 6), παρατηρείται ότι ευνοείται από τιμές pH στην τροφοδοσία κοντά στο 7 και στο τέλος του αερισμού στο 7,2. Έτσι φαίνεται ότι ένα εύρος pH 7,2-7,5 ευνοεί την ταυτόχρονη κατανάλωση COD και TKN κατά τη διάρκεια του αερόβιου σταδίου.



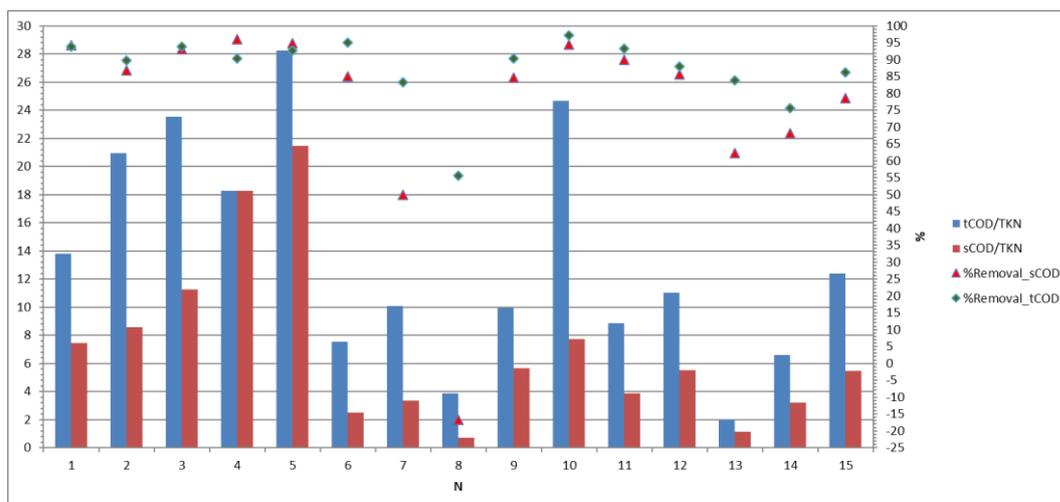
Διάγραμμα 5: Συγκέντρωση αμμωνιακών στην τροφοδοσία, στο τέλος αερισμού και στην έξοδο του αερόβιου συστήματος.

Η παρατήρηση ότι οι μηχανισμοί οξειδωσης της οργανικής ύλης και η νιτροποίηση μπορεί να συμβαίνουν παράλληλα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός παραγωγής βιομάζας υπό αερόβιες συνθήκες για τα ετερότροφα βακτήρια είναι μικρότερος από τον θεωρητικά προβλεπόμενο καθώς πλέον συναγωνίζονται με τα αυτότροφα βακτήρια για τη δέσμευση των αμμωνιακών, καθότι για τα ετερότροφα βακτήρια τα αμμωνιακά αποτελούν την πηγή αζώτου. Παράλληλα ανταγωνίζονται και για τη δέσμευση του διαλυμένου οξυγόνου. Έτσι γνωρίζοντας από τη βιβλιογραφία ότι ο ρυθμός παραγωγής ετερότροφης βιομάζας υπό ανοξικές συνθήκες είναι μικρότερος από αυτόν υπό αερόβιες συνθήκες και διαπιστώνοντας από την παραπάνω ανάλυση ότι ο ρυθμός παραγωγής ετερότροφης βιομάζας υπό αερόβιες συνθήκες είναι μικρότερος από τον θεωρητικά προβλεπόμενο, μπορεί να θεωρηθεί ότι ο ρυθμός δε μεταβάλλεται, ανάλογα με τον δέκτη ηλεκτρονίων και να εξαχθεί ένας συνολικός ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ετερότροφης βιομάζας, όπως έγινε στην περιγραφή του μοντέλου.

3.7. Επίδραση tCOD/TKN και sCOD/TKN στις αποδόσεις των διεργασιών

Στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζεται η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του COD και του ολικού αζώτου, σε σύγκριση με τους λόγους tCOD/TKN και sCOD/TKN. Παρατηρείται ότι ο λόγος sCOD/TKN ακολουθεί την τάση απομάκρυνσης τόσο του ολικού όσο και του διαλυτού COD. Όταν ο λόγος βρίσκεται στο εύρος 8-20 επιτυγχάνεται απομάκρυνση του ολικού και του διαλυτού COD άνω του 90%. Αντίθετα, λόγοι sCOD/TKN με τιμές κάτω από 6 δεν ευνοούν την απομάκρυνση άνθρακα.

Όσον αφορά την ταυτόχρονη αφομοίωση COD και TKN, μεγάλοι λόγοι tCOD/TKN (>18) ευνοούν το σενάριο αυτό, διότι υπάρχει διαθεσιμότητα άνθρακα τόσο για το στάδιο της νιτροποίησης όσο και της απονιτροποίησης. Όσον αφορά το αερόβιο στάδιο της νιτροποίησης, ακόμα και μικροί λόγοι sCOD/TKN είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε πλήρη κατανάλωση των αμμωνιακών, εφόσον δεν απαιτείται οξείδωση οργανικού άνθρακα για το στάδιο αυτό λόγω επαρκούς αλκαλικότητας.



Διάγραμμα 6: Ποσοστιαία μεταβολή t-COD και s-COD με τους αντίστοιχους λόγους t-COD/TKN και s-COD/TKN

4. Συμπεράσματα

Μέσα από την παρούσα εργασία επιδιώκεται η εκτίμηση των κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων που σχετίζονται με την ανάπτυξη της βιομάζας σε ένα σύστημα ταυτόχρονης απομάκρυνσης οργανικής άνθρακα και αζώτου. Η μελέτη επικεντρώνεται στη λειτουργία ενός βιομηχανικού αντιδραστήρα τύπου SBR, που επεξεργάζεται απόβλητα βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας, και επιθυμείται ο προσδιορισμός των παραμέτρων $Y_H, Y_A, Y_{obs,H}, Y_{obs,A}$ που αντιστοιχούν στους πραγματικούς και παρατηρούμενους συντελεστές παραγωγής βιομάζας για τα εμπλεκόμενα ετερότροφα και αυτότροφα βακτήρια, αντίστοιχα, καθώς και των μ_A, μ_H που είναι οι ειδικοί ρυθμοί ανάπτυξης των δύο ομάδων βακτηρίων. Απώτερος στόχος, είναι να μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι παράμετροι αυτοί για τον έλεγχο του συστήματος, με προσαρμογή των παραμέτρων σε απλές μαθηματικές εξισώσεις που το περιγράφουν, ώστε να μπορεί να προβλεφθεί η απόκριση του συστήματος σε οποιαδήποτε οργανική επιβολή. Λόγω της απλούστευσης που χρησιμοποιήθηκε στη διατύπωση των εξισώσεων του μοντέλου, χρήζει πρωτίστως διερεύνησης αν μπορεί να αξιοποιηθεί με μακροπρόθεσμη ισχύ.

Η ευκολία που επιδιώχθηκε να προσφέρει η ανάπτυξη αυτού του μοντέλου είναι ότι, για την επίλυση του, απαιτεί τη γνώση παραμέτρων που μπορούν να μετρηθούν εύκολα μέσα από εργαστηριακές αναλύσεις βιομηχανικής ρουτίνας, όπως είναι τα VSS, s-COD, TKN.

Έτσι κατασκευάστηκαν τα ισοζύγια μάζας για την κατανάλωση του sCOD και του TKN και βρέθηκαν οι τύποι υπολογισμού των Y, Y_{obs} , έγιναν οι ανάλογες παραδοχές και

ελέγχθηκε ποιες μετρήσεις απαιτούνταν για την επίλυση των ισοζυγίων, μέσα στα οποία περιέχονται οι παράμετροι μ_A, μ_H .

Σε 15 τυχαίους κύκλους λειτουργίας του αντιδραστήρα, λήφθηκαν δείγματα από την είσοδο, το εσωτερικό του αντιδραστήρα στο τέλος του αερισμού, την έξοδο του αντιδραστήρα και το ρεύμα απομάκρυνσης ιλύος. Για τα δείγματα αυτά μετρούνταν η συγκέντρωση σε VSS, sCOD ενώ καταγράφονταν επίσης οι παροχές εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα(εκροή και απολάσπωση). Για τον ορισμό των περιβαλλοντικών συνθηκών καταγράφονταν επίσης οι τιμές του pH, της θερμοκρασίας και του διαλυμένου οξυγόνου.

Αυτό θεωρήθηκε απαραίτητο διότι, προϋπόθεση για να εφαρμοστούν οι τιμές των παραμέτρων σε μελλοντικούς κύκλους, είναι η λειτουργία του αντιδραστήρα να περιορίζεται στα περιβαλλοντικά όρια, που ορίζονται από τις συνθήκες λειτουργίας κατά τις τυχαίες ημέρες δειγματοληψίας.

Επειδή κάθε κύκλος λειτουργίας εμφάνιζε σημαντικές διαφορές με τους υπόλοιπους που αξιοποιήθηκαν για την εύρεση των παραμέτρων, χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς μέσες τιμές. Έτσι εξομαλύνθηκαν τυχούσες διαφοροποιήσεις ως προς την οργανική φόρτιση στην είσοδο ή ως προς τις διαφορετικές παροχές εισόδου και εξόδου.

Μέσα από τους υπολογισμούς προέκυψε ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής του αντιδραστήρα SBR είναι 3,72 ημέρες, ενώ αντίστοιχα ο χρόνος παραμονής της ιλύος 31,6 ημέρες. Η τιμή του SRT είναι πολύ μεγάλη, γεγονός που επιτρέπει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών χωρίς να γίνει έκπλυση αυτών ακόμη και σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας όπου αναχαιτίζεται η δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων.

Παράλληλα σε ένα τόσο μεγάλο χρόνο παραμονής, περιορίζεται η εκτεταμένη ανάπτυξη βιομάζας λόγω αύξησης των φαινομένων αποδόμησης της βιομάζας. Ωστόσο πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή, μήπως η περιορισμένη ανάπτυξη οδηγήσει σταδιακά στην περιορισμένη δράση των βακτηρίων, επομένως αυξημένη εκκροή σε ρύπους. Επίσης σε μελλοντική έρευνα πρέπει να διερευνηθεί κατά πόσο θα μπορούσε να μικρύνει ο χρόνος παραμονής της ιλύος στον αντιδραστήρα.

Ο παρατηρούμενος συντελεστής απόδοσης των αυτότροφων μικροοργανισμών, $Y_{obs}=0,29$ g VSS/g N βρέθηκε να είναι συσχετίσιμος με αντίστοιχο της βιβλιογραφίας ($Y_{obs}=0,26$ g VSS/g N) σε μελέτη μερικής νιτροποίησης/απονιτροποίησης σε αντιδραστήρα SBR.

Για τα ετερότροφα βακτήρια η τιμή του παρατηρούμενου συντελεστή απόδοσης είναι $Y_{obsH}=0,22$ g VSS/g COD και του πραγματικού, $Y_H=0,65$ g VSS/g COD. Ο συντελεστής αυτός είναι μεγαλύτερος του πραγματικού συντελεστή απόδοσης που εφαρμόζεται στη βιβλιογραφία και είναι $Y_H=0,47$ g VSS/g COD.

Επίσης οι τιμές των μ_A, μ_H βρέθηκαν 0,023 και 0,025 d^{-1} αντίστοιχα. Η παρατήρηση ότι οι δύο ρυθμοί έχουν παραπλήσιες τιμές υποδεικνύει ότι οι παραδοχές που λήφθηκαν οδηγούν σε υποτίμηση του ρυθμού ανάπτυξης των ετερότροφων βακτηρίων, καθότι βιβλιογραφικά είναι γνωστό ότι έχουν υψηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης σε σχέση με τα αυτότροφα νιτροποιητικά βακτήρια.

Σε παράλληλη έρευνα, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας στην απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση των δύο βασικών υποστρωμάτων COD και TKN. Παρατηρήθηκε ότι το pH μπορεί να αποτελέσει ρυθμιστή της ταυτόχρονης αφομοίωσης των δυο υποστρωμάτων, όταν

βρίσκεται σε τιμές 7,2-7,5. Η αλκαλικότητα που προέρχεται από το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου χωνευτήρα UASB μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στη διατήρηση του pH στα επιθυμητά όρια και ταυτόχρονα επαρκεί για την έναρξη της νιτροποίησης, χωρίς την ανάγκη οξείδωσης του οργανικού άνθρακα.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε αμμωνιακά στην τροφοδοσία, φαίνεται ότι ένα ποσοστό άνω του 60% NH_4^+ στο κλάσμα του TKN ευνοεί το στάδιο της νιτροποίησης. Οι λόγοι άνθρακα προς άζωτο μπορούν να επιδράσουν καταλυτικά στην ταυτόχρονη αποδόμηση των δυο υποστρωμάτων. Για λόγους sCOD/TKN μεταξύ 8-20 παρατηρείται απομάκρυνση ολικού και διαλυτού COD άνω του 90%, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται δραματικά, όταν ο λόγος είναι κάτω από 6. Αντίθετα πλήρης νιτροποίηση μπορεί να παρατηρηθεί ακόμα και για λόγους sCOD/TKN κοντά στο 1, αφού δεν υπάρχει η ανάγκη για οργανικό άνθρακα λόγω επαρκούς αλκαλικότητας. Τέλος η ταυτόχρονη απομάκρυνση COD και TKN φαίνεται να επηρεάζεται από το λόγο tCOD/TKN, με τιμές άνω του 18 να οδηγούν σε ταυτόχρονη απομάκρυνση ανθρακα και αζώτου άνω του 90%.

5. Βιβλιογραφία

Ξένη βιβλιογραφία

Anthonisen, A., Loehr, R., Prakasam, T. & Srinath, E. (1976) 'Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid', *Water Pollution Control Federation*, 48(5), pp. 835-852.

Antoniou, P., Hamilton, J., Koopman, B., Jain, R., Holloway, B., Lyberatos, G. & Svoronos, S.A. (1990) 'Effect of Temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria', *Water Research*, (24), pp. 97-101.

APHA, WEF, AWWA. (1998) 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater', American Public Health Association, Washington, DC.

APHA, WEF, AWWA. (2017) 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater', American Public Health Association, Washington, DC.

Bagchi, S., Biswas, R. & Nandy, T. (2012) 'Autotrophic Ammonia Removal Processes: Ecology to Technology', *Critical Reviews in Environmental Science and Industrial Research*, 42(13), pp. 1353-1418.

Balbierz, P. & Knap, M. (2017) 'Comparison of methods for solids retention time determination and control', *E3S Web of Conferences*, (22).

Barker, P. & Dold, P. (1995) 'COD and nitrogen mass balances in activated sludge systems', *Water Research*, 29(2), pp. 633-643.

Beiras R. (2018) 'Liquid Wastes: From Self-purification to Waste Water Treatment' in Beiras, R.(ed), *Marine Pollution: Sources, Fate and Effects of Pollutants in Coastal Ecosystems*, Elsevier, pp. 53-67.

Bertola, N., Palladino, L., Bevilacqua, A. & Zaritzky, N. (1999) 'Optimisation of the design parameters in an activated sludge system for the wastewater treatment of a potato processing plant', *Journal of food Engineering*, 40, pp. 27-33.

Borchardt, J. A. (1966) 'Nitrification in the Activated Sludge Process, The activated sludge process in sewage treatment and application', Univ. of Michigan, Dept. of Civil Eng., Ann Arbor, MI.

Bournazou, M., Hooshier, K., Arellano-Garcia, H., Wozny, G. & Lyberatos, G. (2013) 'Model based optimization of the intermittent aeration profile for SBRs under partial nitrification', *Water Research*, 47(10), pp. 3399-3410.

Bullock, C., Bicho, P., Zhang, Y. & Saddler, J. (1996) 'A solid chemical oxygen demand (COD) method for determining biomass in waste waters', *Water Research*, 30(5), pp. 1280-1284.

Cheremisinoff, N.P. (1997) *Biotechnology for waste and wastewater treatment*, Westwood, New Jersey, U.S: Noyes Pub.

Choubert, J., Marquot, A., Stricker, A., Racault, Y., Gillot, S., & Héduit, A. (2009) 'Anoxic and aerobic values for the yield coefficient of the heterotrophic biomass :

Determination at full-scale plants and consequences on simulations, *Water SA*, 35(1), pp. 103–110.

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

Contreras, E., Bertola, N., Giannuzzi, L. & Zaritzky, N. (2002) 'A modified method to determine biomass concentration as COD in pure cultures and in activated sludge systems', *Water SA*, 28(4).

Dawson, R.W. and Murphy, K.L. (1972) 'The Temperature Dependency of Biological Denitrification', *Water Research*, 6(1), pp. 71-83.

Dutta, A. & Sarkar, S. (2015) 'Sequencing Batch Reactor for Wastewater Treatment: Recent Advances', *Current Pollution Reports*, 3(1), pp. 177-190.

Ersahin, E.M., Ozgun, H., Dereli, K.R. & Ozturk I. (2011) 'Anaerobic Treatment of Industrial Effluents: An overview of Applications', in Fernando S. García Einschlag, *Wastewater treatment and reutilization*, INTECH, doi: 10.5772/16032.

Fernandes, H., Jungles, M., Hoffman, H., Antonio, R. & Costa, R. (2013) 'Full-scale sequencing batch reactor(SBR) for domestic wastewater: Performance and diversity of microbial communities', *Bioresource Technology*, 132, pp. 262-268.

Ganigué, R., Volcke, E., Puig, S., Balaguer, M. & Colprim, J. (2012) 'Impact of influent characteristics on a partial nitrification SBR treating high nitrogen loaded wastewater', *Bioresource Technology*, 111, pp. 62-69.

Gao, D., Peng, Y., & Wu, W. (2010). 'Kinetic Model for Biological Nitrogen Removal Using Shortcut Nitrification-Denitrification Process in Sequencing Batch Reactor', *Environmental Science & Technology*, 44(13), pp. 5015-5021.

Gujer W. & Jenkins, D. (1975) 'A Nitrification Model for Contact Stabilization Activated Sludge Process', *Water Research*, 6(1), pp 71-83.

Hadjivassilis, I., Gajdos, S., Vanco, D. & Nicolaou, M. (1997) 'Treatment of wastewater from the potato chips and snacks manufacturing industry', *Water Science and Technology*, 36(2–3), pp.329–335.

Halling-Sorensen, B. & Jorgensen, S.E. (eds.) (1993) 'Process Chemistry and Biochemistry of Nitrification' in: *Studies in Environmental Science*, 54, pp.55-118.

Hellinga, C., Schellen, A. A. J. C., Mulder, J. W., Loosdrecht, M. C. M. Van & Heijnen, J. J. (1998) 'An Innovative method for ammonium-rich waste water', *Water Science and Technology*, 37(9), pp. 135–142.

Henze, M., Grandy, C.P.L.(Jr), Gujer, W., Marais, G.v.R. & Matsuo, T. (1987) 'Activated Sludge Model No 1', IAWPRC Scientific and Technical Reports No 1, London: IAWQ.

Hiet, C., Barton, G. W. & Barford, J. P. (2003) 'The nitrogen cycle and its application in wastewater treatment', in Duncan, M. & Horan, N. (eds.) *The Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. London: Academic Press, pp. 427-239.

Irish EPA (1997) 'Waste Water Treatment Manuals: Primary, Secondary and Tertiary Treatment', Wexford, Ireland

Irvine, R.L. & Bryers, J.D. (1985) 'Stoichiometry and kinetics of waste treatment.' In: CW Robinson and JA Howell (eds.) *Comprehensive Biotechnology*, Pergamon, New York. 41(4), pp. 757-772.

Israilides C., Vlyssides, A.G., Arapoglou D., Varzakas, Th., Marchant, R. & Vlyssides, A.A. (2008) 'Integrated management of potato starch wastes. Proc. of Waste and Resource Management - A Shared Responsibility (Waste 2008)', September 16-17, 2008 Stratford-upon-Avon, UK, No 36.

Jetten, M., Wagner, M., Fuerst, J., van Loosdrevht, M., Kuenen, G. & Strous, M. (2001) 'Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process', *Current Opinion in Biotechnology*, 12(3), pp. 283-288.

Justić, D., Legović, T. & Rottini-Sandrini, L. (1987) 'Trends in oxygen content 1911-1984 and the occurrence of benthic mortality in the Northern Adriatic Sea', *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 25(4), pp. 435-445.

Kalyuzhnyi, S.V., and Gladchenko, M. (2009) 'DEAMOX: New microbiological process of nitrogen removal from strong nitrogenous wastewater', *Desalination*, 248, pp. 783-793.

Kargi F. & Uygur A. (2002) 'Nutrient removal performance of a sequencing batch reactor as a function of the sludge age', *Enzyme & Microbial Technology*, 31, pp. 842-847

Kobya, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydiner, C. & Demirbas, E. (2006) 'Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation', *Desalination*, 190(1-3), pp.201-211.

Koop, K. & Hutchings, P. (1996) 'Disposal of sewage to the ocean—a sustainable solution?', *Marine Pollution Bulletin*, 33(7-12), pp. 121-123.

Kornaros, M., Dokianakis, S. & Lyberatos, G. (2010) 'Partial Nitrification/Denitrification Can Be Attributed to the Slow Response of Nitrite Oxidizing Bacteria to Periodic Anoxic Disturbances', *Environmental Science & Technology*, 44(19), pp. 7245-7253.

Kotlar, E., Tartakovsky, B., Argaman, Y. & Sheintuch, M. (1996) 'The nature of interaction between immobilized nitrification and denitrification bacteria', *Journal of Biotechnology*, 51(3), pp. 251-258.

Li, B. & Irvin, S. (2007). The comparison of alkalinity and ORP as indicators for nitrification and denitrification in a sequencing batch reactor (SBR). *Biochemical Engineering Journal*, 34(3), 248-255.

Mazouni, D., Ignatova, M. & Harmand, J. (2004) 'A simple mass balance model for biological sequencing batch reactors used for carbon and nitrogen removal', *IFAC Proceedings Volumes*, 37(19), pp. 283-288.

Metcalf & Eddy (2003) *Wastewater Engineering: Treatment/Disposal/Reuse* (Revised by Tchobanoglous G) (4th edn.), New York: McGraw-Hill.

- Münch, E. V., Lant, P. & Keller, J. (1996) 'Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors' *Water Research*, 30(2), pp. 277–284.
- Odell, Lee H., Gregory J. Kirmeyer, Andrzej Wilczak, Joseph G. Jacangelo, Joseph P. Marcinko, & Roy L. Wolfe (1996). 'Controlling Nitrification in Chloraminated Systems', *Jour. American Water Works Association*, 88(7), pp. 86-98.
- Pai T.Y., Wan T.J., Tsai Y.P., Tzeng C.J., Chu H.H., Tsai Y.S., Lin C.Y. (2010) 'Effect of sludge retention time on nitrifiers' biomass and kinetics in an anaerobic/oxic process', *Clean Soil Air Water*, 38, pp. 167–172.
- Painter, H. (1970) 'A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms', *Water Research*, 4(6), pp. 393-450.
- Peng, X., Wu, L., Yu, H. et al. Trans. Tianjin Univ. (2013) 'CANON Process for Nitrogen Removal from Effluents of Municipal Sewage Treatment Plants', *Transactions of Tianjin University*, 19(4), pp. 255–259.
- Pochana, K., Keller, J. & Lant, P. (1999) 'Model development for simultaneous nitrification and denitrification', *Water Science And Technology*, 39(1), pp. 235-243.
- Rabalais, N., Turner, R., Díaz, R. & Justić, D. (2009) 'Global change and eutrophication of coastal waters', *ICES Journal Of Marine Science*, 66(7), pp. 1528-1537.
- Raper, E., Fisher, R., Anderson, D. R., Stephenson, T. & Soares, A. (2018) 'Alkalinity and external carbon requirements for denitrification-nitrification of coke wastewater', *Environmental Technology*, 39(17), pp. 2266-2277.
- Robertson, A. L., van Niel, E. D. W. J., Torremans, R. A. M. & Kuenen, G. J. (1988) 'Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of *Thiosphaera*', *Applied and Environmental Microbiology*, 54(11), pp. 2812-2818.
- Rodríguez, D. C., Pino, N. & Peñuela, G. (2011) 'Monitoring the removal of nitrogen by applying a nitrification-denitrification process in a Sequencing Batch Reactor (SBR)', *Bioresource Technology*, 102(3), pp. 2316–2321.
- Rosenberg, R. (1990) 'Negative oxygen trends in Swedish coastal bottom waters', *Marine Pollution Bulletin*, 21(7), pp. 335-339.
- Scarce, N. S., Benninger, W. R., Weber, S. A. & Sherrard, H. J. (1980) 'Prediction of Alkalinity Changes in the Activated Sludge Process', *Water Pollution Control Federation*, 52(2), pp. 399-405.
- Senturk, E., Ince, M. & Onkal Engin, G. (2010b) 'Treatment efficiency and VFA composition of a thermophilic anaerobic contact reactor treating food industry wastewater', *Journal of Hazardous Materials*, 176, pp. 843–848.
- Shammas, K. H. (1986) 'Interactions of Temperature, pH and Biomass on the Nitrification Process', *Water Pollution Control Federation*, 58(1), pp. 52-59.
- Sparacino-Watkins, C., Stolzb, J.F. & Partha Basu, P. (2014) 'Nitrate and periplasmic nitrate reductases', *Chemical Society Reviews*, 2014,43, 676-706.
- Stenstrom, M. & Poduska, R. (1980) 'The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification', *Water Research*, 14(6), pp. 643-649.

Strous, M., Heijnen, J., Kuenen, J. & Jetten M. (1998) 'The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms', *Applied Microbiology And Biotechnology*, 50(5), pp.589-596.

Surampalli, R. Y., Tyagi, R. D., Scheible, O. K. & Heidman, J. A. (1997) 'Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors', *Bioresource Technology*, 61(2), pp. 151–157.

Tchobanoglous, G., Burton, F. & Stensel, H. (2003) *Wastewater engineering*. 4th edn. New York: McGraw-Hill Higher Education.

U.S EPA (1999) 'Wastewater Technology Fact Sheet: Sequencing Batch Reactors, Washington DC. Διαθέσιμο από την ιστοσελίδα: <https://www.ency.gr/uploads/files/sbr.pdf> . [15 Σεπτεμβρίου 2019]

U.S EPA (2002) 'Distribution System Issue Paper: Nitrification'. Διαθέσιμο από την ιστοσελίδα: http://www.epa.gov/safewater/disinfection/tcr/regulation_revisions.html. [15 Σεπτεμβρίου 2019]

Yang, Q., Peng, Y., Liu, X., Zeng, W., Mino, T. & Satoh, H. (2007) 'Nitrogen Removal via Nitrite from Municipal Wastewater at Low Temperatures using Real-Time Control to Optimize Nitrifying Communities', *Environmental Science & Technology*, 41(23), pp. 8159-8164.

Ελληνική βιβλιογραφία

Βλυσίδης Α., Μάη Σ. & Μπαραμπούτη Ε.Μ. (2005α) «Βιομηχανική Ρύπανση», Αθήνα: Εκδόσεις Ι. Σιδέρης.

Βλυσίδης Α., Μάη Σ. & Μπαραμπούτη Ε.Μ. (2005β) «Ελαχιστοποίηση χρήσης νερού και αξιοποίηση παραπροϊόντων στις βιομηχανίες επεξεργασίας πατάτας», παρουσιάστηκε στη 5^η διεθνή Έκθεση και συνέδριο για την τεχνολογία περιβάλλοντος Heleco '05, ΤΕΕ, Αθήνα, 3-6 Φεβρουαρίου.

Βλυσίδης Α. (2012) «Απλοποιημένος σχεδιασμός βιολογικού καθαρισμού για την απομάκρυνση οργανικού άνθρακα και οργανικού αζώτου», ΕΜΠ, Αθήνα.

Βλυσίδης Α. (2017) «Βιολογική οξείδωση βιομηχανικών αποβλήτων», Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανική ρύπανση, ΕΜΠ, Αθήνα.

Ιστοσελίδες

Οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 21ης Μαΐου 1991 για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων , διαθέσιμο online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991L0271&from=EN> [25 Σεπτεμβρίου 2019]

Selective nitrogen determination methods related to Kjeldahl, διαθέσιμο online: https://www.buchi.com/en/applications/finder?f%5B0%5D=field_related_analytes%3A6#filter [16 Σεπτεμβρίου 2019]