



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

**Διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών επίτευξης βιολογικής
απομάκρυνσης φωσφόρου σε συστήματα απομάκρυνσης
αζώτου μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης**

Ασημίνα Κούκουρα

Επιβλέπων:

Κωνσταντίνος Νουτσόπουλος

Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Οκτώβριος 2020

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε μια σειρά από ανθρώπους, που με καθοδήγησαν και με βοήθησαν στην υλοποίηση της. Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, για την ανάθεση του θέματος καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του καθ' όλη την διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου, Μαριάννα Γιολδάση και Νίκο Κουρή για την σημαντικότερη καθοδήγηση και την συνεχή βοήθεια στο χώρο του εργαστηρίου.

Θα ήθελα επίσης να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Ανδρεαδάκη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διάρκεια των αναλύσεων, την πολύτιμη βοήθεια, την άψογη συνεργασία, τις συμβουλές και την στήριξη του.

Θα ήταν μεγάλη παράλειψη να μην αναφέρω τους συμφοιτητές και φίλους μου Νικολέτα, Αλεξία, Διονυσία, Παύλο, Έλενα, Ευάνθη, Γιώργο, Ταξιάρχη και Φίλιππο για την στήριξη και την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου σε συστήματα απομάκρυνσης αζώτου μέσω νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης.

Για την επίτευξη των στόχων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας – SBR με σκοπό την ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Το σύστημα δεχόταν στραγγίδια αφυδάτωσης από την γραμμή ιλύος της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων Ψυττάλειας, ως κύρια πηγή αμμωνιακού αζώτου. Τα στραγγίδια προκύπτουν από την αφυδάτωση της ιλύος μετά την αναερόβια χώνευση και περιέχουν υψηλά φορτία αζώτου και φωσφόρου, τα οποία επανακυκλοφορούν στον βιολογικό αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα την αύξηση του φορτίου των θρεπτικών στοιχείων. Το επιπλέον φορτίο θρεπτικών μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία του συστήματος, δημιουργώντας διατάραξη της ισορροπίας στις βιολογικές διεργασίες του αντιδραστήρα.

Η απομάκρυνση του αζώτου μέσω των βιολογικών διεργασιών νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης έχει κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων, λόγω των μειωμένων απαιτήσεων σε οξυγόνο και οργανικού φορτίου, συγκριτικά με την συμβατική νιτροποίηση-απονιτροποίηση. Για την απομάκρυνση του φωσφόρου, η βιολογική επεξεργασία προτιμάται ως μια οικονομική λύση. Ωστόσο το νιτρώδες άζωτο ($\text{NO}_2\text{-N}$) και συγκεκριμένα η πρωτονιομένη του μορφή γνωστή ως ελεύθερο νιτρώδες οξύ (HNO_2), έχει παρατηρηθεί ότι αναχαιτίζει την λειτουργία των πολυφωσφορικών βακτηρίων (PAOs). Η παρουσία του ελεύθερου νιτρώδους οξέος καθιστά δύσκολη την βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου μέσω της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί συνέχεια προηγούμενων εργασιών που έχουν διεξαχθεί στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Βασικός στόχος της παρούσας έρευνας είναι η διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηρίων υπό συνθήκες νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον ρόλο του προπιονικού οξέος ως πηγή άνθρακα για την προώθηση της ανοξικής δραστηριότητας των PAOs και την παράλληλη αναχαιτίση των κύριων ανταγωνιστικών μικροβιακών ομάδων.

Για την επίτευξη των στόχων της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκε καλλιέργεια πολυφωσφορικών βακτηρίων σε αντιδραστήρα εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας (SBR) με ανάμικτο υγρό από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας. Η λειτουργία του συστήματος διήρκησε περίπου 7 μήνες, από τις 2 Οκτωβρίου έως τις 24 Απριλίου 2020 και χωρίζεται σε δύο χρονικές περιόδους. Η πρώτη περίοδο αφορά το χρονικό διάστημα από 2 έως 30 Οκτωβρίου 2019 και η δεύτερη περίοδος από 6 Νοεμβρίου 2019 έως τις 24 Απριλίου 2020. Η πρώτη προσπάθεια επίτευξης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με ταυτόχρονη νιτροδοποίηση-απονιτροδοποίηση απέτυχε, με αποτέλεσμα την νέα εκκίνηση του συστήματος στις 6 Νοεμβρίου 2019.

Κατά την διάρκεια της παρούσας έρευνας επιτυγχάνονταν καθημερινοί έλεγχοι στο σύστημα, που αφορούσαν την θερμοκρασία, το pH και το οξυγόνο, ενώ ταυτόχρονα γινόντουσαν μετρήσεις του αμμωνιακού αζώτου στην εκροή, με σκοπό την διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση αμμωνίας και την δυναμική ρύθμιση του εισερχόμενου φορτίου. Ακόμα, πραγματοποιούταν σε εβδομαδιαία βάση ανάλυση των εξής συμβατικών ρύπων στον αντιδραστήρα: PO₄-P, NH₄-N, COD, NO₃-N, NO₂-N, TSS και VSS. Στόχος ήταν ο έλεγχος της λειτουργίας του συστήματος, όσον αφορά τις βιολογικές διεργασίες των μικροοργανισμών. Εκτός από τους τακτικούς ελέγχους στον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας batch, τα οποία διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, αυτές του ελέγχου της κατάστασης της βιομάζας των πολυφωσφορικών βακτηρίων μέσω υπολογισμού του ανοξικού ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου (PUR) και την διερεύνηση της αναχαιτίσης στην ανοξική δέσμευση φωσφόρου λόγω υψηλών συγκεντρώσεων νιτροδών.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας batch, με σκοπό την διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs. Η πρώτη σειρά έγινε σε σταθερή τιμή pH ίση με 8 και περιλαμβάνει τέσσερα batch πειράματα με συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου 95 mg/L, 170 mg/L, 270 mg/L και 350 mg/L. Η δεύτερη σειρά εκτελέστηκε σε σταθερή τιμή pH ίση με 8.5 και αποτελείται από δύο πειράματα batch που εξετάστηκαν σε συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου 180 mg/L και 330 mg/L. Η τελευταία σειρά πειραμάτων λειτούργησε αντίστροφα, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του pH στην συγκέντρωση νιτροδών και συγκεκριμένα στου ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) καθώς είναι ο κύριος αναχαιτιστικός παράγοντας στην δραστηριότητα των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Συνολικά εκτελέστηκαν τέσσερα batch

πειράματα, όπου το κάθε ένα αποτελούταν από ένα control και δύο ή τρεις περιέκτες σε pH 7, 7.5 και 8 και πραγματοποιήθηκαν σε συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου 25 mg/L, 30 mg/L και 45 mg/L. Η μέγιστη αναχαίτιση του ρυθμού ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου για pH ίσο με 8 ήταν 90 %, σε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου ίση με 350 mg/L. Για pH = 7 και συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου ίση με 45 mg/L η υψηλότερη τιμή αναχαίτισης ήταν 100 %. Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Φραγκισκάτος (2017), ο οποίος παρατήρησε μέγιστη αναχαίτιση 100 % για pH = 8 και συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου ίση με 300 mg/L. Παρόμοια συμπεριφορά επιβεβαιώθηκε και για μικρότερες τιμές pH καθώς ο βαθμός αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων εξαρτάται άμεσα την τιμή του pH όταν ο τοξικός παράγοντας που εξετάζεται είναι τα νιτρώδη. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα διερεύνησης της επίδρασης του FNA στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs, συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Αργυροπούλου (2018), Φραγκισκάτος (2017) και Θεμελή (2019), που μελέτησαν την επίδραση του FNA στην αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου. Επομένως φαίνεται ότι η ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου επηρεάζεται το ίδιο με την αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου υπό την παρουσία FNA.

Εκτός από την διερεύνηση της επίδρασης του FNA στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs, πραγματοποιήθηκαν κατά καιρούς πειράματα batch για τον έλεγχο της κατάστασης των πολυφωσφορικών βακτηρίων, μέσω του αερόβιου και ανοξικού ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου – PUR. Οι μέγιστοι ρυθμοί ανοξικής και αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου που παρατηρήθηκαν ήταν $PUR_{anox} = 17.6 \text{ mgP/VSS-hr}$ και $PUR_{aer} = 28.4 \text{ mgP/VSS-hr}$ αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιλογή του προπιονικού οξέος ως πηγή οργανικού άνθρακα σε συνδυασμό με την παραμονή της βιομάζας σε ανοξικές συνθήκες μετά την αερόβια φάση χωρίς προσθήκη οργανικού φορτίου, ήταν μια αποδοτική στρατηγική για την ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Το γεγονός αυτό έδωσε ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στα πολυφωσφορικά βακτήρια και δεν επέτρεψε την ανάπτυξη των *Competibacter* και *Defluviicoccus vanus*, σημειώνοντας μια σημαντική σταθερότητα στο σύστημα η οποία διήρκεσε για 6 μήνες.

Abstract

The main purpose of this postgraduate study is the investigation of the optimal biological phosphorus removal conditions in nitrogen removal systems by nitrification – denitrification.

For this purpose of the present study, a sequencing batch reactor – SBR was used for the growth of Polyphosphate Accumulating Organisms (PAOs). The system was receiving reject water produced from the sludge line of Psytaleia waste water treatment plant, as the main source of ammoniacal nitrogen. The reject water arising from the stabilization of sewage sludge after the anaerobic digestion and contains high nitrogen and phosphorus concentrations, which are recirculated to the biological reactor, resulting in an increase in nutrient loads. The extra nutrient load can lead to system failure, creating an imbalance in the biological processes of the reactor.

Nitrogen removal through biological nitrification-denitrification processes has been very popular in recent years in WWTP, as a result of reduced oxygen and organic load requirements, compared to contractual nitrification-denitrification. For phosphorus removal, the biological treatment is preferred as an economical solution. However, nitrite ($\text{NO}_2\text{-N}$) and specifically the protonated species of nitrite, free nitrous acid - FNA (HNO_2), has been observed to inhibit the Polyphosphate Accumulating Organisms (PAOs). The presence of FNA makes biological phosphorus removal difficult through nitrification-denitrification.

This postgraduate study follows on previous studies which have been conducted in the Laboratory of Sanitary Engineering of National Technical University of Athens. The main purpose of the present study is to investigate the optimal biological phosphorus removal conditions in nitrogen removal systems by nitrification – denitrification. Particular emphasis was placed on the role of propionic acid as a carbon source for promoting the anoxic activity of PAOs and the parallel inhibition of major competing microbial groups.

For this purpose, a population of polyphosphate bacteria was developed in a sequencing batch reactor – SBR with mixed liquor from the WWTP of Psutaleia. The operation of the system lasted about 7 months, from 2 October 2019 until 24 April 2020 and is divided into

two time periods. The first biological phosphorus removal effort failed as a result a new start-up of system on 6 November 2019.

Daily controls were achieved on the system concerning temperature, pH and oxygen, while ammoniacal nitrogen was measured in the effluent, in order to investigate the performance of the system in terms of ammonia and load selection of food. Once a week the following conventional pollutants were measured in the reactor: PO₄-P, NH₄-N, COD, NO₃-N, NO₂-N, TSS and VSS. Basic term was to control the system, including the biological processes of microorganisms. In addition to the regular reactor tests, batch experiments were performed, which are divided into two categories: monitoring the biomass status of polyphosphate bacteria by calculating the anoxic phosphorus uptake rate (PUR) and the investigation of inhibition in due to high nitrites concentrations.

Three series of batch experiments were performed in order to investigate the effect of nitrous nitrogen on the anoxic metabolism of PAOs. The first one was performed at a constant pH = 8 and includes four batch experiments with nitrites concentrations of 95 mg / L, 170 mg / L, 270 mg / L and 350 mg / L. The second one was performed at a constant pH = 8.5 and includes two batch experiments with nitrites concentrations of 180 mg / L and 330 mg / L. The last series of experiments were performed in order to investigate the effect of pH on nitrite concentration and in particular on free nitrous acid (FNA) as the main inhibitor on the P-uptake by PAOs. A total of four batch experiments were performed, that includes a control and two or three jars at pH 7, 7.5 and 8. The four experiments were performed at nitrites concentrations of 25 mg / L, 30 mg / L and 45 mg / L. The maximum inhibition of phosphorus anoxic rate for pH 8 was 90% at nitrite concentrations of 350 mg / L. The highest inhibition value was 100% for pH = 7 and nitrite concentration 45 mg / L. The above results are in agreement with the results of Frangiskatos (2017), who observed a maximum inhibition of 100% for pH = 8 and NO₂-N = 300 mg / L. Similar behavior was confirmed for lower pH values as the inhibition of polyphosphate bacteria depends on the pH when the toxic factor is nitrite. The experiment investigated the effect of FNA on the anoxic metabolism of PAOs, agree with the results of Argyropoulou (2018), Frangiskatos (2017) and Themeli (2019), who studied the effect of FNA on aerobic phosphorus removal. In conclusion, anoxic phosphorus removal is affected in the same way as aerobic phosphorus removal in the presence of FNA.

In addition to investigate the effect of FNA on the anoxic metabolism of PAOs, batch experiments were performed in order to be considered the P-uptake, via the anoxic and aerobic phosphorus uptake rate (PUR). The maximum rates of anoxic and aerobic phosphorus rate were $PUR_{anox} = 17.6 \text{ mgP} / \text{VSS-hr}$ and $PUR_{aer} = 28.4 \text{ mgP} / \text{VSS-hr}$ respectively. The choice of propionic acid as a source of organic load in combination with the stay of biomass in anoxic conditions after the aerobic phase without the addition of organic load, was an efficient strategy for the growth of polyphosphate bacteria. This fact gave a competitive advantage to the polyphosphate bacteria and did not allow the growth of *Competibacter* and *Defluviicoccus vanus*, noting a significant stability in the system which lasted for 6 months.

Περιεχόμενα

1.	Εισαγωγή.....	17
2.	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	20
2.1	Βιολογική Απομάκρυνση Αζώτου	20
2.1.1	Γενικά.....	20
2.1.2	Νιτροποίηση.....	20
2.1.3	Απονιτροποίηση.....	26
2.2	Απομάκρυνση φωσφόρου	30
2.2.1	Γενικά.....	30
2.2.2	Πηγές φωσφόρου στα λύματα.....	30
2.2.3	Μορφές φωσφόρου στα λύματα.....	31
2.2.4	Χημική απομάκρυνση φωσφόρου.....	32
2.2.5	Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.....	37
2.3	Παράγοντες αναχαίτισης των βιολογικών διεργασιών	47
2.3.1	Γενικά.....	47
2.3.2	Οργανική τροφή	47
2.3.3	pH.....	52
2.3.4	Θερμοκρασία.....	55
2.3.5	Τοξικότητα	57
3.	Πειραματική Διαδικασία	63
3.1	Γενικά.....	63
3.2	Αναλυτικές μέθοδοι	64
3.2.1	Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών.....	64
3.2.2	Μέτρηση νιτρώδους (NO ₂ -N) και νιτρικού αζώτου (NO ₃ -N).....	67
3.2.3	Μέτρηση ορθοφωσφορικών	68
3.2.4	Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου (NH ₄ -N).....	69
3.2.5	Μέτρηση διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)	71
3.2.6	Μέτρηση pH, διαλυμένου οξυγόνου και θερμοκρασίας	72
3.3	Λειτουργία αντιδραστήρα SBR.....	73
3.3.1	Περιγραφή συστήματος.....	73
3.3.2	Περιγραφή λειτουργίας	74
3.3.3	Σύσταση τροφής και τροφοδοσία SBR	76
3.4	Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch)	77

4.	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	79
4.1	Γενικά.....	79
4.2	Αποτελέσματα SBR	80
4.2.1	1 ^η περίοδος λειτουργίας (02/10/2019-30/10/2019)	80
	Λειτουργικά χαρακτηριστικά	80
	Αστοχία συστήματος	81
4.2.2	2 ^η Περίοδος λειτουργίας (6/11/2019-24/04/2020)	83
	Λειτουργικά χαρακτηριστικά	83
	Επεξεργασία συμβατικών ρύπων	84
	Φαινομενικό PUR.....	86
4.3	Πειράματα Batch.....	88
4.3.1	1 ^η Περίοδος λειτουργίας (02/10/2019-30/10/2019)	88
4.3.2	2 ^η Περίοδος λειτουργίας (6/11/2019-24/04/2020)	88
4.4	Αποτελέσματα πειραμάτων.....	90
4.4.1	Αερόβιος και ανοξικός ρυθμός δέσμευσης φωσφόρου (PUR _{aer} , PUR _{anox}).....	90
4.4.2	Επίδραση του FNA στην ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου	97
4.4.3	Σύνθεση αποτελεσμάτων για την επίδραση του FNA στην ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου	119
5.	Συμπεράσματα	122

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Επίδραση του pH στην συγκέντρωση ιόντων αμμωνίας και αμμωνίου (Πηγή: Gerardi, 2002).	21
Σχήμα 2.2: Μεταβολή διαλυτότητας για διάφορα φωσφορικά στερεά του Ca, Fe, Al συναρτήσει του pH (Πηγή: Sedlak, 1991).	34
Σχήμα 2.3: Τυπική μορφή καμπύλης δόσης σιδήρου προς υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (Πηγή: Sedlak, 1991).	36
Σχήμα 2.4: Μεταβολή του λόγου δόση Fe/P που απομακρύνεται για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Πηγή: Sedlak, 1991).	36
Σχήμα 2.5: Μεταβολή του λόγου δόση Al/P που απομακρύνεται για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Πηγή: Sedlak, 1991).	37
Σχήμα 2.6: Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Πηγή: Μαμάης, 2009)	42
Σχήμα 2.7: Οι προτεινόμενες αναερόβιες μεταβολικές οδοί των PAOs. (Πηγή: Oehmen κ.ά., 2017)	45
Σχήμα 4.1: Γραμμική μεταβολή συγκέντρωσης φωσφόρου: Αναλύσεις στον SBR (05/03/20, 12/03/20, 19/03/20)	87
Σχήμα 4.2: Φαινομενικό PUR στον αντιδραστήρα SBR	88
Σχήμα 4.3: Επίδραση του φορτίου αμμωνιακού αζώτου στον φαινομενικό αερόβιο ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου	88
Σχήμα 4.4: Γραμμική μεταβολή συγκέντρωσης φωσφόρου 24/01/2020	92
Σχήμα 4.5: Επίδραση της συγκέντρωσης νιτρωδών στον αερόβιο ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου ..	93
Σχήμα 4.6: Επίδραση του φορτίου αμμωνιακού αζώτου στον ανοξικό ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου	94
Σχήμα 4.7: Επίδραση της συγκέντρωσης νιτρωδών στον ανοξικό ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου...	95
Σχήμα 4.8: Γραμμική μεταβολή συγκέντρωσης φωσφόρου 21/02/2020	96
Σχήμα 4.9: ποσοστιαίος λόγος του ανοξικού προς αερόβιου ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου	97
Σχήμα 4.10: Batch 10/01/2020	98
Σχήμα 4.11: Batch 15/01/2020	100
Σχήμα 4.12: Batch 31/01/2020	101
Σχήμα 4.13: Batch 24/04/20	103
Σχήμα 4.14: Batch 17/01/2020	105
Σχήμα 4.15: Batch 24/01/2020	106
Σχήμα 4.16: Επίδραση FNA στην ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου	109
Σχήμα 4.17: Μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου: Batch 07/02/2020	110
Σχήμα 4.18: Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρωδών: Batch 07/02/2020	111
Σχήμα 4.19: Μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου: Batch 14/02/2020	112
Σχήμα 4.20: Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρωδών: Batch 14/02/2020	113
Σχήμα 4.21: Μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου: Batch 21/02/2020	114
Σχήμα 4.22: Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρωδών: Batch 21/02/2020	115
Σχήμα 4.23: Μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου: Batch 09/03/2020	117
Σχήμα 4.24: Συγκεντρώσεις FNA συνάρτηση με τον χρόνο: Αναλύσεις SBR 29/01/2020	118
Σχήμα 4.25: Επίδραση FNA στην αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου (Αργυροπούλου., 2018; Φραγκισκάτος., 2017; Θεμελή., 2019)	119

Σχήμα 4.26: Ολικό διάγραμμα επίδρασης του FNA στην ανοξική και αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου (Αργυροπούλου (2018), Φραγκισκάτος (2017), Θεμελή (2019), Δημόκα (2019)) 121

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 3.1: Ζυγός ακριβείας (Πηγή: Προσωπικό υλικό).....	64
Εικόνα 3.2: Αφυγραντήρας (αριστερά), Φούρνος 103-105°C (δεξιά) (Πηγή: Προσωπικό υλικό)..	65
Εικόνα 3.3: Φούρνος 550°C (Πηγή: Προσωπικό υλικό).....	66
Εικόνα 3.4: Φασματοφωτόμετρο (Πηγή: Προσωπικό υλικό)	67
Εικόνα 3.5: Προσδιορισμός Ορθοφωσφορικών (Πηγή: Προσωπικό υλικό)	68
Εικόνα 3.6: BUCHI (Πηγή: Προσωπικό υλικό).....	70
Εικόνα 3.7: Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (Πηγή: Προσωπικό υλικό)	70
Εικόνα 3.8: Συσκευή χώνευσης (Πηγή: Προσωπικό υλικό)	72
Εικόνα 3.9: pH 3110-HACH (αριστερά), oxi 330i-WTW (δεξιά).....	72
Εικόνα 3.10: Αντιδραστήρας SBR σε φάση καθίζησης (Πηγή: Προσωπικό υλικό).....	74
Εικόνα 3.11: Βιοαντιδραστήρες batch πειράματος και pHμετρο (Πηγή: Προσωπικό υλικό)	78

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Γένη βακτηρίων που περιλαμβάνουν απονιτροποιητικά βακτήρια (Πηγή: Gerardi, 2002)	28
Πίνακας 3.1: Χρόνοι λειτουργίας των φάσεων στον SBR	75
Πίνακας 3.2: Φορτίο αμμωνιακού αζώτου.....	76
Πίνακας 4.1: Λειτουργικές παράμετροι 1 ^{ης} περιόδου λειτουργίας.....	81
Πίνακας 4.2: Λειτουργικές παράμετροι 2 ^{ης} περιόδου	84
Πίνακας 4.3: Αερόβιος ρυθμός δέσμευσης φωσφόρου-PURaer.....	91
Πίνακας 4.4: Ανοξικός ρυθμός δέσμευσης φωσφόρου-PURanox	95
Πίνακας 4.5: Συγκέντρωση NO ₂ -N: 10/01/2020.....	98
Πίνακας 4.6: Συγκέντρωση NO ₂ -N: 15/01/2020.....	100
Πίνακας 4.7: Συγκέντρωση NO ₂ -N: 31/01/2020.....	102
Πίνακας 4.8: Συγκέντρωση NO ₂ -N: 24/04/20.....	103
Πίνακας 4.9: Συγκέντρωση NO ₂ -N: 17/01/2020.....	105
Πίνακας 4.10: Συγκέντρωση NO ₂ -N: 24/01/2020	107
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα Batch 07/02/2020.....	109
Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα Batch 14/02/2020	112
Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα Batch 21/02/2020.....	114
Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα Batch 09/03/2020.....	116
Πίνακας 4.15: Συγκεντρώσεις FNA: Αναλύσεις SBR 29/01/2020	118
Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα Batch.....	120

Κεφάλαιο 1

1. Εισαγωγή

Κάθε ανθρώπινη κοινότητα, ως αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων της, παράγει υγρά και στερεά απόβλητα. Ως απόβλητα χαρακτηρίζουμε τα παραπροϊόντα των δραστηριοτήτων αυτών, που δεν έχουν άμεση χρησιμότητα για τον άνθρωπο και πρέπει να διατεθούν στο περιβάλλον. Τα υγρά απόβλητα από τις κατοικίες (οικιακά λύματα), τις δραστηριότητες μια πόλης (αστικά λύματα), αλλά και αυτά που προέρχονται από την βιομηχανική δραστηριότητα είναι γνωστά ως υγρά αστικά απόβλητα. Η ανάγκη για την επεξεργασία τους είναι μεγάλη, καθώς η διάθεση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων συνδέεται άμεσα με σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, κυρίως στους υδάτινους αποδέκτες. Λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας περιέχουν αιωρούμενες και διαλυμένες ανόργανες και οργανικές ουσίες οι οποίες προκαλούν σημαντικές επιδράσεις στο περιβάλλον αλλά και την δημόσια υγεία. Από υγειονομικής πλευράς ιδιαίτερη σημασία έχουν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, αλλά και οι οργανικές ουσίες, οι οποίες υπό συνθήκες αναερόβιας αποδόμησης προκαλούν δυσοσμία και ανθυγιεινές καταστάσεις. Συνεπώς πρόκειται για ύδατα τα οποία έχουν υποστεί σημαντικές αλλαγές στις φυσικές, χημικές αλλά και βιολογικές τους ιδιότητες και η επεξεργασία τους είναι άκρως απαραίτητη για να διατεθούν ακίνδυνα στο περιβάλλον.

Κατά την επεξεργασία των υγρών αστικών αποβλήτων, εκτός από την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου κρίνεται σκόπιμη και η αποτελεσματική απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών που εμπεριέχουν. Η απόρριψη του αζώτου και φωσφόρου σε επιφανειακούς αποδέκτες και στο έδαφος, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Στο υδάτινο περιβάλλον το άζωτο απαντάται κυρίως σε τέσσερις μορφές, αυτές του οργανικού αζώτου, της αμμωνίας, των νιτρωδών και νιτρικών ιόντων. Η κάθε μορφή του μπορεί να προκαλέσει προβλήματα όπως τοξικότητα στα ψάρια λόγω υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνίας, συσσώρευση νιτρικών στα υπόγεια νερά, αποξυγόνωση αποδεκτών λόγω νιτροποίησης της αμμωνίας και ευτροφισμό σε ευαίσθητους επιφανειακούς αποδέκτες.

Τα χαρακτηριστικά των τελικών αποδεκτών των λυμάτων, που εμφανίζονται να είναι ευαίσθητοι ως προς το φαινόμενο του ευτροφισμού, συνδέονται και με την ανάγκη για απομάκρυνση των θρεπτικών. Η Οδηγία 91/271/ΕΟΚ καθορίζει τις σχετικές θεσμικές απαιτήσεις και διακρίνει τους υδάτινους αποδέκτες σε κανονικούς, ευαίσθητους και λιγότερο ευαίσθητους. Οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για απορρίψεις λυμάτων εξαρτώνται από την κατηγορία του αποδέκτη. Σε κανονικούς αποδέκτες δεν υπάρχει επιτρεπόμενο όριο για το ολικό άζωτο και φώσφορο, σε αντίθεση με τους ευαίσθητους αποδέκτες, όπου το όριο είναι 15 και 2 mg/L (οικισμοί με ι.π. μεταξύ 10.000 και 100.000) αντίστοιχα.

Σ ένα τυπικό σύστημα βιολογικής επεξεργασίας, οι βιολογικές διεργασίες που απαιτούνται για την επεξεργασία των λυμάτων, βασίζονται στην ανάπτυξη κατάλληλων μικροοργανισμών. Τόσο το άζωτο όσο και ο φωσφόρος αποτελούν στοιχεία της κυτταρικής δομής και είναι απαραίτητα για την σύνθεση νέου πρωτοπλάσματος. Οι ποσότητες που χρειάζονται οι μικροοργανισμοί για την ανάπτυξη τους είναι χαμηλές, συνεπώς είναι αναγκαία η δυνατότητα πρόσθεσης φυσικοχημικής ή βιολογικής απομάκρυνσης των θρεπτικών.

Μια μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων αποτελείται από τέσσερις γραμμές επεξεργασίας, αυτές της προεπεξεργασίας, καθώς της πρωτοβάθμιας, δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Κατά την προεπεξεργασία απομακρύνονται τα ογκώδη αντικείμενα, όπως η άμμος, τα έλαια και τα λίπη. Στη συνέχεια τα λύματα οδηγούνται στην γραμμή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, όπου μέσω της καθίζησης απομακρύνεται ένα μέρος του οργανικού φορτίου (25-40 %) και των αιωρούμενων στερεών (50-70 %). Με την ολοκλήρωση της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, σειρά έχει η δευτεροβάθμια, όπου επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των θρεπτικών στοιχείων στους βιολογικούς αντιδραστήρες. Το ανάμικτο υγρό στην συνέχεια οδηγείται στην δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, όπου υπό συνθήκες ηρεμίας οι παραγόμενοι μικροοργανισμοί-βιοκροκίδες καθιζάνουν και απομακρύνονται με την μορφή ιλύος. Ένα μέρος της ιλύος επανακυκλοφορεί στην δεξαμενή αερισμού για να συμπληρωθεί η απαραίτητη βιομάζα, ενώ η υπόλοιπη οδηγείται στην γραμμή επεξεργασίας ιλύος. Η απολύμανση των λυμάτων αποτελεί την τελευταία γραμμή επεξεργασίας πριν την τελική διάθεσή τους.

Η γραμμή επεξεργασίας ιλύος περιλαμβάνει τις εγκαταστάσεις της πάχυνσης, της χώνευσης και μεταπάχυνσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, της πάχυνσης της δευτεροβάθμιας

ιλύος και τέλος της αφυδάτωσης. Η αφυδάτωση της ιλύος, η οποία αποτελεί και το τελευταίο στάδιο επεξεργασίας της λάσπης, έχει σαν αποτέλεσμα των διαχωρισμό των στερεών και την δημιουργία στραγγιδίων, τα οποία επανακυκλοφορούν στην εγκατάσταση προς περαιτέρω επεξεργασία. Τα στραγγίδια αφυδάτωσης αυξάνουν σημαντικά το φορτίο θρεπτικών της εγκατάστασης, καθώς είναι πλούσια σε ενώσεις αζώτου και φωσφόρου και μπορεί να οδηγήσουν σε αστοχία του συστήματος, δημιουργώντας διατάραξη της ισορροπίας στις βιολογικές διεργασίες του αντιδραστήρα. Συνεπώς κρίνεται σκόπιμη ακόμα μια γραμμή επεξεργασίας για τα στραγγίδια, πριν οδηγηθούν προς ανακυκλοφορία στον βιολογικό αντιδραστήρα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται προσπάθεια διερεύνησης των βέλτιστων συνθηκών επίτευξης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου μέσω νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης. Προκειμένου να αναπτυχθούν τα πολυφωσφορικά βακτήρια, έγινε χρήση αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας SBR. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό την παρακολούθηση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου ανοξικά και αερόβια, αλλά και της επίδρασης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) στον ανοξικό μεταβολισμό των πολυφωσφορικών βακτηρίων (PAOs).

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει τα εξής κεφάλαια:

- Την παρούσα εισαγωγή και τον σκοπό της διπλωματικής εργασίας.
- Την βιβλιογραφική ανασκόπηση, όπου αναλύεται η βιολογική απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου και οι παράγοντες που μπορούν να τις επηρεάσουν.
- Την παρουσίαση των εργαστηριακών μεθόδων, την περιγραφή και λειτουργία του αντιδραστήρα SBR και τα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας batch που πραγματοποιήθηκαν.
- Τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την παρακολούθηση του συστήματος και από τα batch πειράματα.
- Την σύγκριση αυτών των αποτελεσμάτων με προγενέστερες μελέτες και την διεξαγωγή συμπερασμάτων που προκύπτουν.

Κεφάλαιο 2

2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Βιολογική Απομάκρυνση Αζώτου

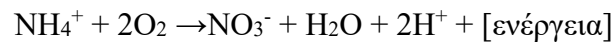
2.1.1 Γενικά

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, το άζωτο στα υγρά αστικά απόβλητα απαντάται σε οργανικό άζωτο, αμμωνία, νιτρώδη και νιτρικά ιόντα. Η συγκέντρωση του ολικού αζώτου στα οικιακά λύματα κυμαίνεται από 40 έως 80 mg/L (10-14 g/κατ.ημ.), όπου το 60 % βρίσκεται υπό την μορφή αμμωνίας και το υπόλοιπο 40 % ως οργανικό άζωτο. Το άζωτο βρίσκεται κυρίως με την μορφή ουρίας, στα κόπρανα και σε άλλα οργανικά στερεά. Τα λύματα καθώς παραμένουν σημαντικό χρονικό διάστημα στο δίκτυο αποχέτευσης, φθάνοντας στην ΕΕΛ, λόγω υδρόλυσης και αμμωνιοποίησης το οργανικό άζωτο έχει μετατραπεί σε αμμωνιακό άζωτο, το οποίο υπερβαίνει το 80 % του ολικού αζώτου (Ανδρεαδάκης, 2011).

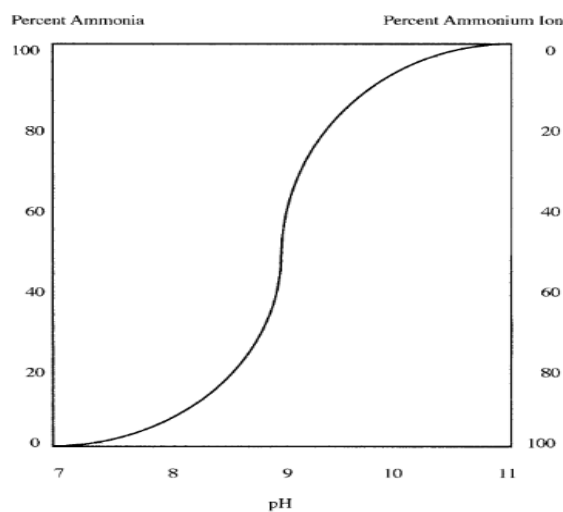
Η βιολογική απομάκρυνση αζώτου, η οποία σχετίζεται με την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, βασίζεται στις βιοχημικές διεργασίες της νιτροποίησης και απονιτροποίησης. Η επεξεργασία του αζώτου σε μια ΕΕΛ, έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε οι διεργασίες της φύσης να ακολουθούνται και στην απομάκρυνση αζώτου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η αμμωνία οξειδώνεται σε δύο στάδια, δίνοντας πρώτα νιτρώδη και στην συνέχεια νιτρικά ιόντα, τα οποία στην συνέχεια μέσω της απονιτροποίησης ανάγονται σε αέριο άζωτο, το οποίο διαφεύγει στην ατμόσφαιρα.

2.1.2 Νιτροποίηση

Η νιτροποίηση του αζώτου πραγματοποιείται στον αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα της ΕΕΛ, όπου η αμμωνία οξειδώνεται σε δύο στάδια, δίνοντας πρώτα νιτρώδη (NO₂-N) (νιτρωδοποίηση) και στην συνέχεια νιτρικά (NO₃-N) (νιτρικοποίηση). Η συνολική αντίδραση οξείδωσης της αμμωνίας είναι:



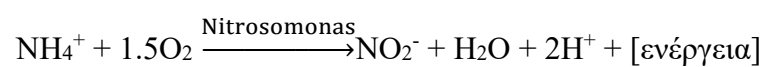
Το άζωτο αλλάζει μορφή ανάλογα με την τιμή του pH των λυμάτων (Σχήμα 2.1), όπου η αμμωνία βρίσκεται σε ισορροπία με ιόντα αμμωνίου. Σε αλκαλικό pH (6-7), όπου είναι το συνήθης για αστικά απόβλητα, το άζωτο απαντάται με την μορφή αμμωνίας.



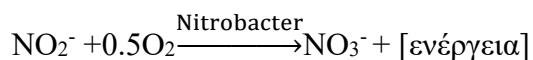
Σχήμα 2.1: Επίδραση του pH στην συγκέντρωση ιόντων αμμωνίας και αμμωνίου (Πηγή: Gerardi, 2002).

Μικροοργανισμοί που εμπλέκονται στην Νιτροποίηση

Η διεργασία της νιτροποίησης πραγματοποιείται σε δύο στάδια, με τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Στο πρώτο στάδιο η αμμωνία οξειδώνεται σε νιτρώδη από νιτρωδοποιητικά βακτήρια που ανήκουν στο γένος *Nitrosomonas* (Ammonia oxidising bacteria-AOB):



Στο δεύτερο στάδιο το παραγόμενο νιτρώδες άζωτο οξειδώνεται σε νιτρικό άζωτο από νιτροποιητικά βακτήρια που ανήκουν στο γένος Nitrobacter (Nitrite oxidising bacteria-NOB):



Τα δύο είδη βακτηρίων γνωστά ως νιτροποιητές, είναι αυτοτροφικοί, χημικοσυνθετικοί, λιθοτροφικοί και αερόβιοι μικροοργανισμοί. Ως δότης ηλεκτρονίων για τα AOB λειτουργεί η αμμωνία, ενώ για τα NOB τα νιτρώδη. Είναι αρνητικά κατά Gram βακτήρια, αυστηρά αερόβια και χρειάζονται ελεύθερο μοριακό οξυγόνο ή διαλυμένο οξυγόνο προκειμένου να οξειδώσουν το υπόστρωμα.

Για την ανάπτυξη του Nitrobacter και την χρήση των νιτρωδών ως ενεργειακό υπόστρωμα είναι απαραίτητο να εξασφαλιστεί το προϊόν οξείδωσης των ιόντων αμμωνίου από το Nitrosomonas. Παρόλο που και οι δύο βιοχημικές αντιδράσεις παράγουν ενέργεια, συγκριτικά η πρώτη βιοχημική αντίδραση της οξείδωσης των ιόντων αμμωνίου παράγει περισσότερα (Gerardi, 2002). Αν και τα ιόντα αμμωνίου χρησιμοποιούνται ως πηγή ενέργειας από τους νιτροποιητές, ένα ποσοστό δεν νιτροποιείται και λαμβάνεται εντός των βακτηριακών κυττάρων ως θρεπτική πηγή αζώτου για την σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού (C₅H₇O₂N). Η ανάπτυξη νέων κυττάρων στη διαδικασία ενεργοποιημένης λάσπης αναφέρεται ως αύξηση πτητικών αιωρούμενων στερεών ανάμικτου υγρού (MLVSS).

Το μέγεθος του πληθυσμού μεταξύ των βακτηρίων νιτροποίησης διαφέρει σημαντικά. Αυτό συμβαίνει γιατί το Nitrosomonas λαμβάνει περισσότερη ενέργεια από την οξείδωση των ιόντων αμμωνίου, σε σχέση με αυτή που λαμβάνει το Nitrobacter από την οξείδωση των ιόντων νιτρωδών. Η ταχύτητα αύξησης του Nitrosomonas είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή του Nitrobacter, με αποτέλεσμα να είναι και ο μεγαλύτερος σε μέγεθος πληθυσμός. Η διαφορά στους χρόνους ανάπτυξης μεταξύ τους επηρεάζει άμεσα τη νιτροποίηση και είναι εν μέρει υπεύθυνη για τη συσσώρευση ιόντων νιτρώδους άλατος κατά τη διάρκεια δυσμενών λειτουργικών συνθηκών. Επομένως στη δεξαμενή αερισμού απαιτείται ένα σχετικά υψηλό θc (> 8 ημέρες) προκειμένου να δοθεί η ευκαιρία να αυξηθεί το μέγεθος του αργού πληθυσμού των βακτηρίων νιτροποίησης (Gerardi, 2002). Ακόμη

και με σχετικά υψηλό θε, οι νιτροποιητές είναι συνήθως λιγότερο από το 10 % του συνολικού πληθυσμού βακτηρίων στην δεξαμενή αερισμού (Gerardi, 2002).

Λόγω του μεγάλου πληθυσμού και της ταχείας αύξησης των οργανοτροφικών βακτηρίων στη δεξαμενή αερισμού σε σύγκριση με την αργή ανάπτυξη των βακτηρίων νιτροποίησης, πολλές φορές η επίτευξη της επιθυμητής νιτροποίησης είναι δύσκολη. Περίπου το 90 % έως 97 % των βακτηρίων του ανάμικτου υγρού αποτελείται από οργανοτροφικά, ενώ το υπόλοιπο 3 % έως 10 % των βακτηρίων από νιτροποιητικές (Gerardi, 2002). Οι νιτροποιητές για να είναι σε θέση να αυξηθούν σε αριθμό, είναι απαραίτητο ο ρυθμός αναπαραγωγής τους να είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό απομάκρυνσής τους, κάτι που επιτυγχάνετε μέσω της απόρριψης ιλύος, δηλαδή σε υψηλές ηλικίες ιλύος. Σύμφωνα με το Gerardi, (2002) η διαφορά στο μέγεθος του πληθυσμού μεταξύ των βακτηρίων νιτροποίησης και των οργανοτροφικών οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτον, στην σημαντική διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ του οργανικού άνθρακα και της αμμωνίας, όπου περισσότερο υπόστρωμα είναι διαθέσιμο για την ανάπτυξη των οργανοτροφικών. Δεύτερον, οι οργανοτροφικοί οργανισμοί λαμβάνουν περισσότερη ενέργεια για την αναπαραγωγή τους από ότι τα νιτροποιητικά βακτήρια όταν οξειδώνουν τα αντίστοιχα υποστρώματά τους. Συνεπώς μπορούν να αναπαραχθούν ταχύτερα από ό, τι μπορούν να αναπαραχθούν τα βακτήρια νιτροποίησης.

Το υψηλό ποσοστό οργανοτροφικών βακτηρίων μπορεί να επιδράσει θετικά στην διεργασία της νιτροποίησης. Οι νιτροποιητές καθώς είναι υποχρεωτικά αυτοτροφικοί οργανισμοί, κάποιες απλοϊκές μορφές οργανικών ενώσεων που παραμένουν στη δεξαμενή αερισμού, αναστέλλουν την διεργασία νιτροποίησης. Επομένως, ο μεγάλος και ποικίλος πληθυσμός οργανοτροφικών βακτηρίων είναι απαραίτητος στη δεξαμενή αερισμού, καθώς είναι ικανός να οξειδώσει αυτές τις απλοϊκές μορφές οργανικών ενώσεων, που λειτουργούν ως αναχαιτιστικοί παράγοντες για τα νιτροποιητικά βακτήρια (Gerardi, 2002).

Παράγοντες που επηρεάζουν την Νιτροποίηση

Η νιτροποίηση είναι μια αρκετά ευαίσθητη διεργασία, η οποία εξαρτάται άμεσα από την διαθέσιμη ποσότητα υποστρώματος αλλά και από διάφορους λειτουργικούς παράγοντες, όπως διαλυμένο οξυγόνο, αλκαλικότητα και pH, θερμοκρασία και τοξικότητα.

Η σχέση Monod εκφράζει την συνολική κινητική ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηρίων για απουσία τοξικών ουσιών και σε pH 7.2-9 και δίνεται από τον τύπο:

$$\mu_n = \mu_{nmax} \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{DO}{K_{DO} + DO} \right)$$

όπου: μ_n = ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των νιτροποιητών (d^{-1})

μ_{nmax} = ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των νιτροποιητών για θερμοκρασία T (d^{-1})

S_{NH} = η συγκέντρωση αμμωνίας (mg/L)

K_{NH} = η σταθερά κορεσμού Monod (τυπικά 0,5 mg/L)

DO = η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (mg/L)

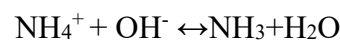
K_{DO} = η σταθερά κορεσμού για το οξυγόνο (τυπικά 0,5-1 mg/L)

Η κινητική Monod εκφράζει την εξάρτηση του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών από το υπόστρωμα, τη συγκέντρωση του DO, τη θερμοκρασία και τη τοξικότητα. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου πρέπει να είναι τουλάχιστον 2-3 mg/L ώστε να αποφευχθεί η μείωση της ταχύτητας ανάπτυξης των μικροοργανισμών εξαιτίας της έλλειψης οξυγόνου. Οι τιμές μ_{nmax} για τους νιτροποιητές είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες των ετεροτροφικών βακτηρίων. Για τον λόγο αυτό ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας είναι αρκετά χαμηλός και ο χρόνος παραμονής των στερεών μεγάλος.

Ο ρυθμός ανάπτυξης των νιτροποιητών επηρεάζεται άμεσα από τη θερμοκρασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ανάπτυξη τους επιταχύνει και η νιτροποίηση επιτυγχάνεται αποτελεσματικά. Υπάρχει σημαντική μείωση του ρυθμού νιτροποίησης με μείωση της θερμοκρασίας και σημαντική επιτάχυνση του ρυθμού νιτροποίησης με αύξηση της θερμοκρασίας. Ο ρυθμός ανάπτυξης των νιτροποιητών αυξάνεται σημαντικά όταν η θερμοκρασία κινείται στο εύρος 28-32 °C. Λόγω της μειωμένης δραστηριότητας και της αναπαραγωγής των βακτηρίων νιτροποίησης κατά τη διάρκεια ψυχρών θερμοκρασιών,

απαιτείται αύξηση του μεγέθους των βακτηρίων νιτροποίησης (MLVSS) ή αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών ($\theta_c > 10$ ημερών). Η ανασταλτική επίδραση της ψυχρής θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερη στο Nitrobacter από το Nitrosomonas, επομένως είναι πιθανό να συμβεί συσσώρευση νιτρώδων καθώς το Nitrobacter θα οξειδώνει τα νιτρώδη πιο αργά από τα Nitrosomonas οξειδώνει τα ιόντα αμμωνίου (Gerardi, 2002).

Υπάρχουν ορισμένες ουσίες που όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, επιδρούν αρνητικά στην διαδικασία της νιτροποίησης. Η τοξικότητα προκαλεί μόνιμη απώλεια ενζυματικής δραστηριότητας στον οργανισμό και μη αναστρέψιμη βλάβη στην κυτταρική δομή (Gerardi, 2002). Αν και τα νιτροποιητικά βακτήρια μπορούν να υπερνικήσουν την ανασταλτική δράση των τοξικών ουσιών, είναι πιθανό να συμβεί και μόνιμη αναστολή, η οποία θα μειώσει σημαντικά το ποσοστό αναπαραγωγής των βακτηρίων νιτροποίησης. Επομένως σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ανασταλτικών αποβλήτων μπορεί να προκαλέσουν δραματικές αλλαγές στην ανάπτυξη βακτηρίων νιτροποίησης σε αντίθεση με τα ετεροτροφικά βακτήρια τα οποία είναι λιγότερο ευαίσθητα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι λαμβάνουν σχετικά μεγάλη ποσότητα ενέργειας από την οξείδωση του BOD, η οποία τους επιτρέπει να επιδιορθώσουν τα κατεστραμμένα κύτταρα (Gerardi, 2002). Τα βακτήρια νιτροποίησης είναι ευαίσθητα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ανόργανων και οργανικών αποβλήτων, όπως σε ενώσεις που περιέχουν θείο και δρουν ως μεταλλικά χημικά σύνθετα (Ανδρεαδάκης, 2011). Η παρουσία της ελεύθερης αμμωνίας και του ελεύθερου νιτρώδους οξέος είναι επίσης αναχαιτιστικές ουσίες για τους νιτροποιητές. Η ελεύθερη αμμωνία παράγεται από ιόντα αμμωνίου σε υψηλό pH, ενώ το ελεύθερο νιτρώδες οξύ από ιόντα νιτρώδους σε χαμηλό pH, στη δεξαμενή αερισμού. Η μετατροπή των ιόντων αμμωνίου σε ελεύθερη αμμωνία δίνεται από την αντίδραση:



Η μετατροπή των ιόντων νιτρώδους σε ελεύθερο νιτρώδες οξύ δίνεται από την αντίδραση:



Σύμφωνα με τον Ανδρεαδάκη, (2011) έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι το στάδιο οξειδωσης της αμμωνίας αναχαιτίζεται από περισσότερες ουσίες, συγκριτικά με το στάδιο οξειδωσης των νιτρωδών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση νιτρωδών και μονοξειδίου του αζώτου στην δεξαμενή αερισμού. Ο Gerardi, (2002) υποστήριξε ότι η ελεύθερη αμμωνία αναστέλλει τα Nitrosomonas και Nitrobacter σε συγκεντρώσεις τόσο χαμηλές όσο 10 mg/L και 0.1 mg/L αντίστοιχα. Επίσης η παρουσία του ελεύθερου νιτρώδους οξέος είναι ικανή να αναχαιτίσει και τα δύο γένη βακτηρίων, σε συγκεντρώσεις τόσο χαμηλές όσο 1.0 mg/L.

Κατά την οξείδωση της αμμωνίας, καταναλώνεται ένα μεγάλο ποσό αλκαλικότητας, το οποίο χρησιμοποιείται για να εξουδετερώσει τα ιόντα υδρογόνου που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση και ένα μικρό ποσοστό ενσωματώνεται στο κυτταρόπλασμα. Αν τα λύματα δεν περιέχουν επαρκή ποσότητα αλκαλικότητας, η νιτροποίηση θα αναχαιτιστεί, λόγω της μείωσης του pH. Το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμεύει ως πηγή άνθρακα για τη σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού και διατίθεται ως αλκαλικότητα όξινου ανθρακικού άλατος. Αυτή η αλκαλικότητα παράγεται όταν διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται στα λύματα, με αποτέλεσμα την μείωση της τιμής του pH. Η μείωση αυτή εξουδετερώνεται από την ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος, εφ' όσον υπάρχει η απαιτούμενη αλκαλικότητα. Η βέλτιστη τιμή του pH για την νιτροποίηση είναι μεταξύ του 7.2 και 9.0 ενώ τιμές μικρότερες του 6 και μεγαλύτερες του 10 είναι αναχαιτιστικές για τους νιτροποιητές (Ανδρεαδάκης, 2011).

2.1.3 Απονιτροποίηση

Ως απονιτροποίηση ορίζεται η βιολογική αναγωγή των νιτρικών σε μοριακό άζωτο από ετεροτροφικά βακτήρια, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου (ανοξικές συνθήκες) και χρήση των νιτρικών ως τελικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Η απονιτροποίηση επιτυγχάνεται μέσω δύο μεταβολικών οδών, από δύο είδη συστημάτων ενζύμων, τα αφομοιωτικά και τα μη αφομοιωτικά. Κατά την πρώτη μεταβολική οδό, το άζωτο χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς για την ανάπτυξη του κυτταροπλάσματός τους (βιοσύνθεση) και τη σύνθεση πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων σε αναπτυσσόμενα κύτταρα. Η δεύτερη βιοχημική οδός ευθύνεται για την απονιτροποίηση και συνεπάγεται με την χρήση νιτρικών και νιτρωδών ως τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων κατά την διεργασία αναπνοής των

μικροοργανισμών. Οι απονιτροποιητικοί οργανισμοί πραγματοποιούν την αναγωγή του νιτρικού αζώτου βάσει των παρακάτω μεταβολικών οδών:

Απονιτροποίηση για βιοσύνθεση:



Απονιτροποίηση για παραγωγή ενέργειας:



Μικροοργανισμοί που εμπλέκονται στην Απονιτροποίηση

Τα απονιτροποιητικά βακτήρια ευθύνονται για την αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη και στην συνέχεια σε αέριο άζωτο, στο ανοξικό τμήμα του βιολογικού αντιδραστήρα. Είναι ετεροτροφικοί, χημικοσυνθετικοί, οργανοτροφικοί και προαιρετικά αερόβιοι μικροοργανισμοί και απαιτούν την ύπαρξη οργανικού άνθρακα ως δότη ηλεκτρονίων και την οξειδωμένη μορφή αζώτου ως αποδέκτη. Αν και αρκετές ομάδες οργανισμών είναι ικανές απονιτροποίησης, τα γένη *Alcaligenes*, *Bacillus* και *Pseudomonas* περιέχουν τον μεγαλύτερο αριθμό βακτηρίων απονιτροποίησης (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012; Gerardi, 2002). Το γένος *Pseudomonas* περιλαμβάνει τα πιο γνωστά απονιτροποιητικά βακτήρια όπως το *Ps. aeruginosa*, *Ps. denitrificans*, *Ps. fluorescens* (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012).

Ωστόσο, υπάρχουν απονιτροποιητές που δεν διαθέτουν βασικά ένζυμα για την ολοκλήρωση της απονιτροποίησης (τελικό προϊόν N_2) και η έλλειψη αυτών επιτρέπει την παραγωγή και συσσώρευση ενδιάμεσων προϊόντων. Πολλά γένη απονιτροποιητών μπορούν να χρησιμοποιήσουν μόνο νιτρώδη ή νιτρικά ιόντα για να αποικοδομήσουν το BOD. Τα *Enterobacter* και *Escherichia* μπορούν να χρησιμοποιήσουν μόνο νιτρικά ιόντα σε αντίθεση με το *Alcaligenes* το οποίο είναι ικανό μόνο για απονιτροποίηση νιτρωδών (Gerardi, 2002). Άλλα γένη τα οποία συμπεριλαμβάνονται στα είδη *Corynebacterium* και

Pseudomonas, δεν απονιτροποιούν πλήρως και παράγουν υπεροξείδιο του αζώτου (N₂O) ως τελικό προϊόν (Gerardi, 2002). Οι υψηλές συγκεντρώσεις N₂O στο ανοξικό διαμέρισμα και η εκπομπή του στην ατμόσφαιρα, συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς το δυναμικό θέρμανσης του είναι 289 φορές μεγαλύτερο από αυτό του CO₂ (Thakur και Medhi, 2019). Τέλος, ένα μεγάλο ποσοστό απονιτροποιητικών οργανισμών δεν μπορούν να ζυμώσουν το οργανικό φορτίο και να απονιτροποιήσουν ταυτόχρονα. Ωστόσο, ορισμένα είδη όπως το *Bacillus* και *Chromobacterium* μπορούν να πραγματοποιήσουν ταυτόχρονα ζύμωση και απονιτροποίηση (Gerardi, 2002).

<i>Acetobacter</i>	<i>Halobacterium</i>
<i>Achromobacter</i>	<i>Hyphomicrobium</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Kingella</i>
<i>Agrobacterium</i>	<i>Methanonas</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Moraxella</i>
<i>Arthrobacter</i>	<i>Neisseria</i>
<i>Axotobacter</i>	<i>Paracoccus</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Propionicbacterium</i>
<i>Chromobacterium</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Corynebacterium</i>	<i>Rhizobium</i>
<i>Denitrobacillus</i>	<i>Rhodopseudomonas</i>
<i>Enterobacter</i>	<i>Spirillum</i>
<i>Escherichia</i>	<i>Thiobacillus</i>
<i>Flavobacterium</i>	<i>Xanthomonas</i>

Πίνακας 2.1: Γένη βακτηρίων που περιλαμβάνουν απονιτροποιητικά βακτήρια (Πηγή: Gerardi, 2002)

Παράγοντες που επηρεάζουν την Απονιτροποίηση

Η διεργασία της απονιτροποίησης θεωρείται λιγότερο ευαίσθητη, συγκριτικά με αυτή της νιτροποίησης. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την διεργασία είναι η απουσία του υποστρώματος (BOD), η παρουσία οξυγόνου, η παρουσία επαρκούς πληθυσμού απονιτροποιητικών βακτηρίων, το pH, η θερμοκρασία και τα θρεπτικά συστατικά. Η απονιτροποίηση μπορεί να συμβεί σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH από 6.5 έως 8.5, ενώ οι βέλτιστο εύρος pH είναι 7.0 έως 7.5 (Gerardi, 2002). Κατά την διεργασία απονιτροποίησης παρατηρείται παραγωγή αλκαλικότητας και αύξηση της τιμής του pH. Όσον αφορά την θερμοκρασία, η απονιτροποίηση ευνοείται με την αύξηση της

θερμοκρασίας, και αντίστροφα επιβραδύνεται με μείωση της θερμοκρασίας και αναστέλλεται σε θερμοκρασία λυμάτων κάτω από 5 °C.

Ως προαιρετικά αερόβιοι μικροοργανισμοί, τα απονιτροποιητικά βακτήρια προτιμούν την χρήση οξυγόνου ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, έναντι των νιτρικών και νιτρωδών. Η χρήση οξυγόνου είναι ενεργειακά πιο αποδοτική για τους απονιτροποιητές καθώς η ενεργειακή απόδοση του αερόβιου μεταβολισμού του οργανικού άνθρακα είναι υψηλότερη από τον ενεργειακό καταβολισμό των νιτρικών (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012). Κάτω από αυτές τις συνθήκες τα απονιτροποιητικά βακτήρια θα προτιμήσουν το οξυγόνο έναντι των νιτρικών, με αποτέλεσμα την αναστολή της διεργασίας απονιτροποίησης. Για τον λόγο αυτό η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, στην ανοξική δεξαμενή πρέπει να είναι μικρότερη του 0.5 mg/L (Ανδρεαδάκης, 2011). Σύμφωνα με τον Gerardi, (2002) έχουν παρατηρηθεί απονιτροποιητές οι οποίοι δεν είναι ικανοί να χρησιμοποιήσουν το οξυγόνο ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων, σε αυτά τα είδη ανήκει το *Propionicbacterium*.

Η επιλογή της πηγής άνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί από τα ετεροτροφικά βακτήρια εξαρτάται από τρεις παράγοντες: την διαθεσιμότητα του υλικού, τον ρυθμό αντίδρασης και το κόστος (Ανδρεαδάκης, 2011). Οι εύκολα βιοδιασπάσιμες πηγές άνθρακα, οι οποίες είναι άμεσα διαθέσιμες για τους μικροοργανισμούς, έχουν υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης από τις δύσκολα βιοδιασπάσιμες. Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός απονιτροποίησης θα είναι υψηλότερος στην πρώτη περίπτωση. Για τον λόγο αυτό προτιμάτε η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα όπως η μεθανόλη (CH₃OH), η οποία χρησιμοποιείται περισσότερο σε απονιτροποιητικά συστήματα λόγω του χαμηλού κόστους της (Ανδρεαδάκης, 2011; Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012). Άλλες εξωτερικές πηγές άνθρακα είναι το οξικό οξύ, το κιτρικό οξύ και η ακετόνη. Μια άλλη πηγή άνθρακα για την απονιτροποίηση είναι η χωνεμένη πρωτοβάθμια ιλύς. Υπό αναερόβιες συνθήκες και με πλήρη έλεγχο της θερμοκρασίας και του υδραυλικού χρόνου παραμονής, η χώνευση της πρωτοβάθμιας ιλύος μπορεί να περιοριστεί στην παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων.

2.2 Απομάκρυνση φωσφόρου

2.2.1 Γενικά

Η παρουσία φωσφόρου στα λύματα είναι άκρως απαραίτητη για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, καθώς είναι ένα από τα βασικά στοιχεία της κυτταρικής δομής τους. Αποτελεί βασικό στοιχείο στην λειτουργία του κυττάρου καθώς συμμετέχει στον σχηματισμό της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP), μια σημαντική πηγή ενέργειας για τις κυτταρικές διεργασίες (Campbell κ.ά., 2010).

Τα υγρά αστικά απόβλητα καθώς εισέρχονται στην ΕΕΛ περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου, γνωστά ως θρεπτικά, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στους φυσικούς αποδέκτες, κάτι που καθιστά απαραίτητη την ορθή διαχείριση τους. Η απόρριψη των παραπάνω θρεπτικών σε επιφανειακούς αποδέκτες ή υπόγεια νερά, μπορεί να προκαλέσει μια σειρά ανεπιθύμητων φαινομένων όπως ευτροφισμό, αποξυγόνωση, τοξική επίδραση της αμμωνίας στην υδρόβια ζωή καθώς και τοξικότητα στο πόσιμο νερό (Μαμάης, 2009).

Ο ευτροφισμός αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα και όπως ήδη αναφέρθηκε, θρεπτικά συστατικά όπως άζωτο και φώσφορο συμβάλουν στην ανάπτυξη του φαινομένου. Ο εμπλουτισμός των υδάτων με υψηλές ποσότητες θρεπτικών συστατικών συμβάλει στην ανάπτυξη των αλγών και έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωση των βιολογικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υδάτων. Παρουσιάζεται σε λίμνες ή και κλειστούς αβαθής κόλπους και οφείλεται στην υπερανάπτυξη των αλγών και την αύξηση της ταχύτητας βιοσύνθεσης οργανικής ύλης. Έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου και την δημιουργία αναερόβιων συνθηκών με αποτέλεσμα την νέκρωση της υδρόβιας ζωής και την υποβάθμιση του υδάτινου οικοσυστήματος.

2.2.2 Πηγές φωσφόρου στα λύματα

Οι σημαντικότερες πηγές φωσφόρου στα υγρά αστικά απόβλητα προέρχονται από τις ανθρώπινες εκκρίσεις και τα απορρυπαντικά που περιέχουν 0.5-12 % κατά βάρος

φώσφορο. Η χρήση των απορρυπαντικών αυξάνει σημαντικά το φορτίο φωσφόρου στα λύματα από 30 μέχρι και 50 % , ενώ το υπόλοιπο ποσοστό οφείλεται στις ανθρώπινες εκκρίσεις (Μαμάης, 2009).

Τα απορρυπαντικά περιέχουν φωσφόρο σε μορφή φωσφορικών αλάτων με σκοπό την ενίσχυση της δραστηκής του ικανότητας και την απομάκρυνση της σκληρότητας του νερού, καθώς αυτή εμποδίζει την αποτελεσματική δράση των απορρυπαντικών. Τα φωσφορικά άλατα όταν έρθουν σε επαφή με το νερό σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου με αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτές να μετατρέπονται σε υδατοδιαλυτές. Η μείωση της σκληρότητας του νερού εξαρτάται από την δραστηκότητα των απορρυπαντικών.

Η υποβάθμιση των υδάτων λόγω των υψηλών ρυπαντικών φορτίων στα υγρά αστικά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένου και του φωσφόρου, έχουν οδηγήσει στην προσπάθεια αντικατάστασης των συμβατικών απορρυπαντικών. Στόχος είναι η μείωση του φορτίου φωσφόρου στα υγρά αστικά απόβλητα που προέρχονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα στο σπίτι, ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα που συμβάλουν στην υποβάθμιση των υδάτων, όπως ο ευτροφισμός.

2.2.3 Μορφές φωσφόρου στα λύματα

Ο φωσφόρος στα υγρά αστικά απόβλητα απαντάται σε τρεις βασικές μορφές, είτε σαν ανόργανος ως ορθοφωσφορικές ρίζες (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) και πολυφωσφορικές αλυσίδες είτε με την μορφή οργανικού φωσφόρου. Στα υγρά αστικά απόβλητα η ημερήσια ποσότητα ολικού φωσφόρου εκτιμάται σε 2.5 έως 4 gr/κατ/ημ και η συνήθης συγκέντρωση του ανέρχεται σε 10 έως 20 mg/L (Μαμάης, 2009).

Το μεγαλύτερο ποσοστό, περίπου το 80 % συναντάται σε ανόργανη μορφή και αποτελεί το 80 με 90 % του διαλυτού φωσφόρου στα λύματα (Μαμάης, 2009). Η διαλυτή μορφή του φωσφόρου απομακρύνεται μέσω βιολογικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στους βιολογικούς αντιδραστήρες, από τους μικροοργανισμούς. Τα ορθοφωσφορικά είναι άμεσα διαθέσιμα για τον βιολογικό μεταβολισμό, σε αντίθεση με τα πολυφωσφορικά, όπου υφίστανται υδρόλυση για τη μετατροπή τους σε ορθοφωσφορικά.

Ο οργανικός φώσφορος είναι δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ενώσεις, τα νουκλεοτίδια και ορισμένα φωσφορούχα λιπίδια, τα φωσφατίδια, που αποτελούν συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών (Μαμάης, 2009). Περίπου το 10 % του φωσφόρου βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή και απομακρύνεται μέσω της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Ο ρόλος του οργανικού φωσφόρου στα υγρά αστικά απόβλητα δεν είναι τόσο σημαντικός σε αντίθεση με τα βιομηχανικά απόβλητα και την ιλύς των υγρών αποβλήτων.

2.2.4 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου

Για την απομάκρυνση των θρεπτικών από τα υγρά αστικά απόβλητα, εκτός από βιολογικές διεργασίες, γίνεται χρήση χημικών και φυσικών διεργασιών. Ο φώσφορος μπορεί να ενσωματωθεί σε βιολογικές κροκίδες αλλά και σε χημικά κατακρήμνισματα. Συνεπώς η χημική μέθοδος απομάκρυνσης φωσφόρου βασίζεται στην προσθήκη χημικών, τα κροκιδωτικά, που στοχεύουν στην χημική κατακρήμνιση της διαλυτής μορφής του φωσφόρου. Κατά την προσθήκη των κροκιδωτικών σχηματίζονται αδιάλυτα ιζήματα φωσφόρου, όπου στη συνέχεια καθιζάνουν και αφαιρούνται μαζί με τη πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια λάσπη ή και σε χωριστές δεξαμενές καθίζησης (Μαμάης, 2009). Οι βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές και οικονομικές, το ίδιο και οι φυσικές διεργασίες, όπως η καθίζηση. Υπάρχουν ωστόσο και περιπτώσεις που η προσθήκη χημικών μπορεί να φανεί απαραίτητη τόσο σε περιπτώσεις βελτιστοποίησης αποδοτικότητας της καθίζησης, όσο και για την βέλτιστη απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων ουσιών.

Τα συνηθέστερα χημικά κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται για την χημική απομάκρυνση του φωσφόρου είναι ο ασβέστης (CaO) και τα άλατα του αργιλίου (Al) και του σιδήρου (Fe) (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012). Τα κροκιδωτικά μπορούν να αντιδράσουν και να δημιουργήσουν ιζήματα, μόνο με τις ανόργανες μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά), όπου συγκριτικά τα ορθοφωσφορικά απομακρύνονται με μεγαλύτερη ευκολία από ότι τα πολυφωσφορικά (Μαμάης, 2009).

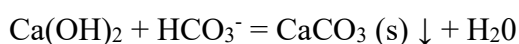
Η προσθήκη των κροκιδωτικών μπορεί να λάβει χώρα σε διάφορες θέσεις της ΕΕΛ και να επηρεάσει την απόδοση της μεθόδου. Ανάλογα με το σημείο προσθήκης των κροκιδωτικών η χημική απομάκρυνση φωσφόρου διακρίνεται σε προ-κατακρήμνιση, συν-

κατακρήμιση και μετα-κατακρήμιση φωσφόρου (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012). Κατά τη προ-κατακρήμιση η προσθήκη χημικών γίνεται στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης και το ίζημα του φωσφόρου απομακρύνεται με την πρωτοβάθμια λάσπη. Κατά τη συν-κατακρήμιση η προσθήκη χημικών μπορεί να γίνει κατά την βιολογική επεξεργασία και τα ιζήματα αφαιρούνται μαζί με τη βιολογική λάσπη. Τέλος στη μετα-καθίζηση τα χημικά προστίθενται μετά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία και τα ιζήματα αφαιρούνται σε χωριστή δεξαμενή καθίζησης ή σε αμμόφιλτρα (Μαμάης, 2009). Ο ασβέστης αποτελεί εξαίρεση για το λόγο ότι προκαλεί αύξηση του pH των λυμάτων και κατά συνέπεια η καθίζηση του μπορεί να γίνει μόνο στη δεξαμενή καθίζησης ή σε χωριστή δεξαμενή μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Είναι συνεπώς απαραίτητη η ρύθμιση του pH στη περιοχή μεταξύ 6-9, μετά τη χημική κατακρήμιση του φωσφόρου με ασβέστη (Μαμάης, 2009).

Η χημική κατακρήμιση του φωσφόρου κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση επιτυγχάνει βαθμό απομάκρυνσης 70 έως 90 % , ενώ ο βαθμός απόδοσης αυξάνεται 80 έως 95 % όταν γίνεται προσθήκη χημικών στην δευτεροβάθμια επεξεργασία. Για την τριτοβάθμια το ποσοστό απόδοσης είναι περίπου 95 % (Φραγκισκάτος, 2017). Η καλύτερη λύση σύμφωνα με τον Μαμάη, (2009) είναι η προσθήκη κροκιδωτικών σε διάφορα σημεία της εγκατάστασης, όπου εξασφαλίζεται φωσφόρου στα επεξεργασμένα λύματα 0.5 έως 1 mg/L. Εκτός από την επιλογή του σημείου προσθήκης, είναι σημαντικό να εξασφαλίζεται έντονη ανάμιξη ώστε το κροκιδωτικό να διαχέεται ομοιόμορφα σε όλο το υγρό (Μαμάης, 2009).

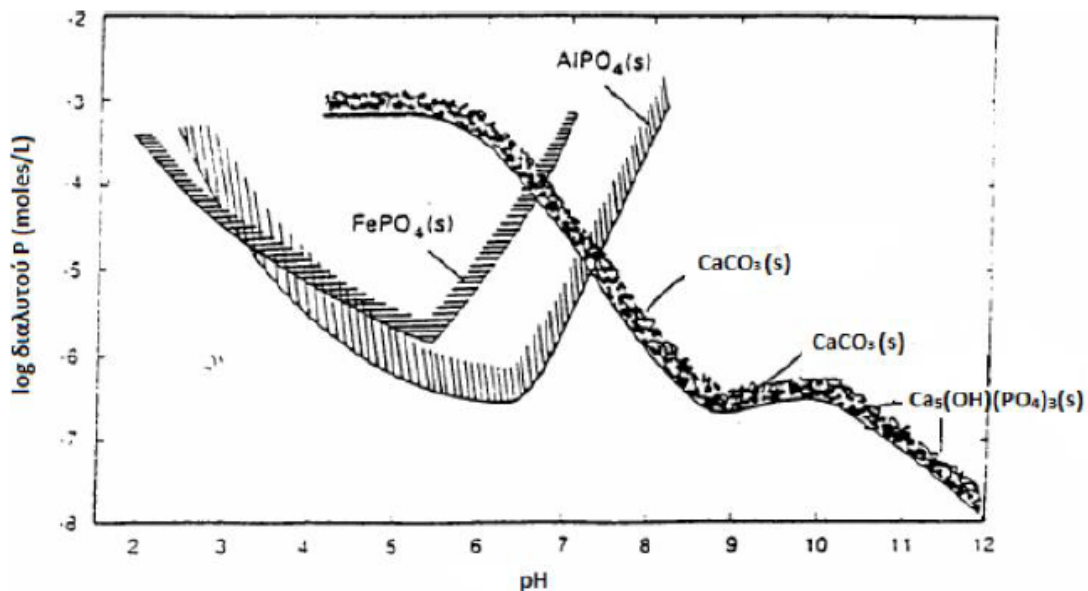
Χρήση Ασβέστου

Η προσθήκη ασβέστου (Ca(OH)₂) για την απομάκρυνση φωσφόρου συνήθως δημιουργεί δύο στερεά: το ανθρακικό ασβέστιο και το φωσφορικό ασβέστιο. Είναι απαραίτητο για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου και την επίτευξη χαμηλών συγκεντρώσεων διαλυτού φωσφόρου, η ρύθμιση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 10 (Μαμάης, 2009). Στο σχήμα παρουσιάζεται η διαλυτότητα του φωσφορικού ασβεστίου στο νερό. Σε αυτή τη περιοχή του pH αντιδρά η αλκαλικότητα που περιέχεται στο νερό με τον ασβέστη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ιζημάτων ανθρακικού ασβεστίου σύμφωνα με την εξίσωση:



Συνήθως οι ποσότητες ασβέστου που καταναλώνονται σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση είναι πολύ μεγαλύτερες από τις απαιτούμενες για χημική κατακρήμιση του φωσφόρου με αποτέλεσμα η δόση του ασβέστου για την απομάκρυνση του φωσφόρου να προσδιορίζεται εμπειρικά ίση 1.5 φορές την αλκαλικότητα του νερού (mg/L CaCO₃) (Μαμάης, 2009).

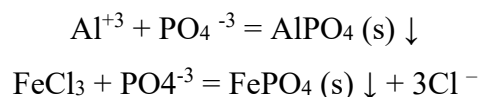
Ο ασβέστης δεν χρησιμοποιείται τόσο συχνά όσο άλλα κροκιδωτικά, λόγω της σημαντικής αύξησης της περισεύουσας ιλύος, με αποτέλεσμα την οικονομική επιβάρυνση για την διάθεση και επεξεργασία της ιλύος (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012; Ανδρεαδάκης, 2011).



Σχήμα 2.2: Μεταβολή διαλυτότητας για διάφορα φωσφορικά στερεά του Ca, Fe, Al συναρτήσει του pH (Πηγή: Sedlak, 1991).

Χρήση Σιδήρου και Αργιλίου

Το αργίλιο και ο σίδηρος αντιδρούν με τις φωσφορικές ρίζες και σχηματίζουν κατακρημνίσματα αδιάλυτων φωσφορικών σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:



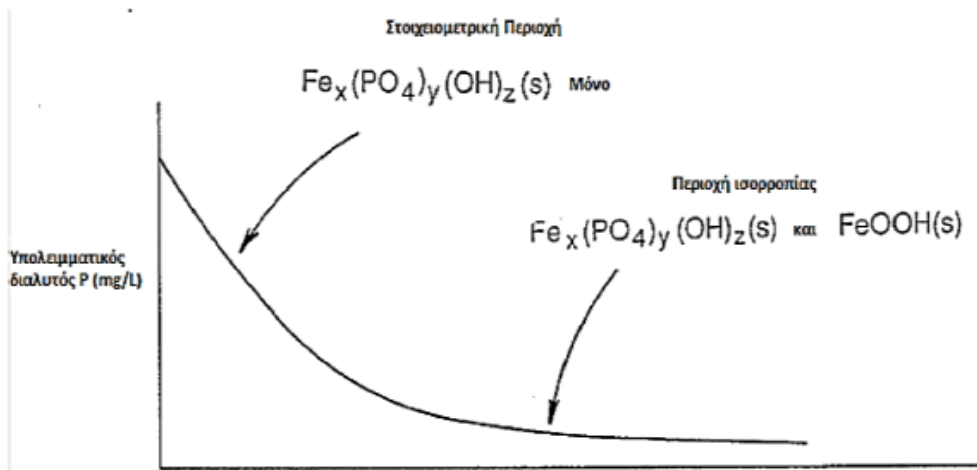
Όπως φαίνεται και στο σχήμα οι καμπύλες διαλυτότητας του φωσφορικού σιδήρου και αργιλίου παρουσιάζουν την ελάχιστη διαλυτότητα σε pH μεταξύ 5 - 6 και 6 - 7 αντίστοιχα. Το φωσφορικό αργίλιο στο ίδιο εύρος pH παρουσιάζει σημείο διαλυτότητας χαμηλότερο από το αντίστοιχο για το φωσφορικό σίδηρο και για το λόγο αυτό θεωρείται ότι υπερτερεί ως κροκιδωτικό.

Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις για τον υπολογισμό της δόσης κροκιδωτικού θεωρείται ότι για τη καθίζηση 1 mole P απαιτείται 1 mole Fe ή Al. Στην πραγματικότητα οι απαιτούμενες ποσότητες είναι μεγαλύτερες καθώς τα χημικά αντιδρούν και με άλλα ιόντα που βρίσκονται διαλυμένα στα λύματα όπως αλκαλικότητα (HCO_3^-) και υδροξύλιο (OH^-). Γενικά ο λόγος των απαιτούμενων χημικών προς την απομακρυνόμενη ποσότητα φωσφόρου αυξάνεται όσο η συγκέντρωση του φωσφόρου στη τελική εκροή μειώνεται (Μαμάης, 2009).

Κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου που πραγματοποιείται με την προσθήκη αλάτων μετάλλων (σιδήρου ή αργιλίου) στα λύματα, μπορούμε να διακρίνουμε δυο περιοχές ανάλογα με τα σημαντικότερα στερεά που δημιουργούνται και ανάλογα με τις συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου στα επεξεργασμένα λύματα. Οι περιοχές αυτές είναι:

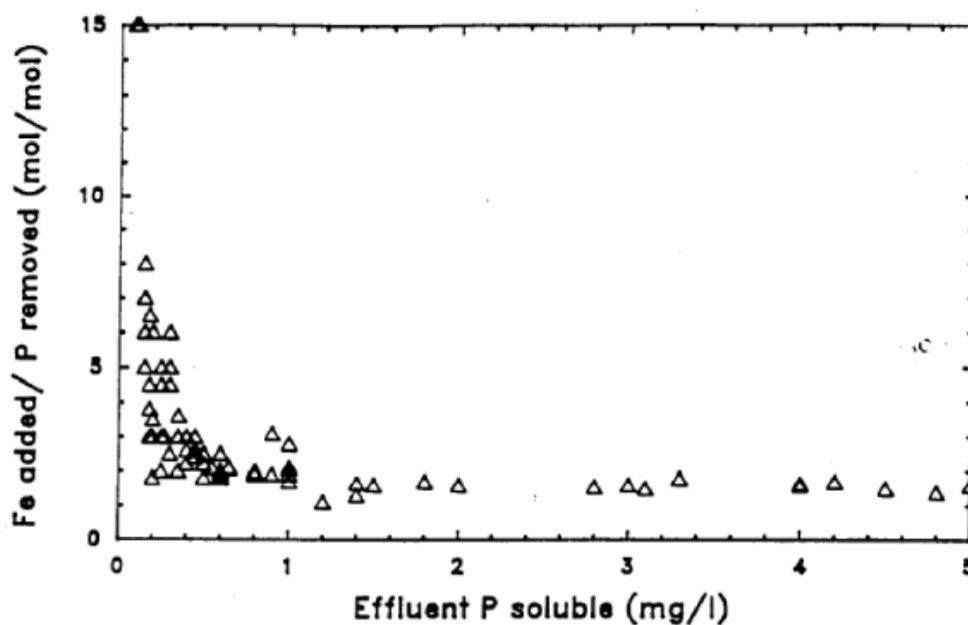
- Η στοιχειομετρική περιοχή που παρατηρείται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου
- Η περιοχή ισορροπίας που παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου.

Στη στοιχειομετρική περιοχή η απομάκρυνση φωσφόρου είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας μετάλλου που προστίθεται. Αντίθετα στη περιοχή της ισορροπίας απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων για την απομάκρυνση του φωσφόρου, ποσότητα που αυξάνει εκθετικά όσο ελαττώνεται η υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου(Σχήμα 2.3)(Μαμάης, 2009).

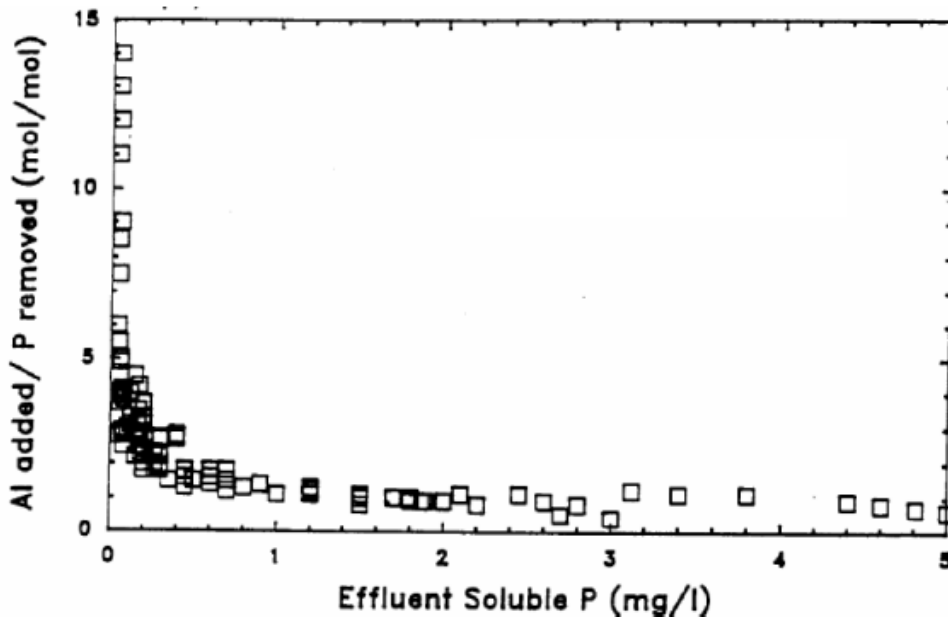


Σχήμα 2.3: Τυπική μορφή καμπύλης δόσης σιδήρου προς υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (Πηγή: Sedlak, 1991).

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η αύξηση της δόσης του μετάλλου προς την ποσότητα φωσφόρου που απομακρύνεται (δόση Me/P που απομακρύνεται).



Σχήμα 2.4: Μεταβολή του λόγου δόση Fe/P που απομακρύνεται για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Πηγή: Sedlak, 1991).



Σχήμα 2.5: Μεταβολή του λόγου δόση Al/P που απομακρύνεται για διάφορες τιμές διαλυτού φωσφόρου στην εκροή (Πηγή: Sedlak, 1991).

Στα παραπάνω σχήματα μπορούν να διακριθούν δύο περιοχές: η στοιχειομετρική ζώνη ή ζώνη δημιουργίας ενός μόνο στερεού του $\text{Me}_r \text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-1}(\text{s})$ και η ζώνη ισορροπίας ή ζώνη δημιουργίας δύο στερεών του $\text{Me}_r \text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-1}(\text{s})$ και του $\text{MeOOH}(\text{s})$ (Μαμάης, 2009). Κατά την δεύτερη ζώνη, όπου επιτυγχάνεται η δημιουργία δύο μετάλλων στην περιοχή ισορροπίας, λόγω της χημικής κατακρήμνισης έχουμε αύξηση της παραγόμενης ποσότητας ιλύος. Εκτιμάται ότι η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου στην εκροή θα είναι μικρότερη από 1 mg/L (Φραγκισκάτος, 2017).

2.2.5 Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου

Η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου βασίζεται στην έκθεση των πολυφωσφορικών μικροοργανισμών σε αναερόβιες, αερόβιες ή και ανοξικές συνθήκες και στην ικανότητα τους να συσσωρεύουν και να προσροφούν ενδοκυτταρικά περισσότερο φώσφορο απ' όσο απαιτείται για την κυτταρική ανάπτυξη και συντήρησή τους (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012). Ο εμπλουτισμός των αερόβιων και αναερόβιων δεξαμενών με πολυφωσφορικά βακτήρια γίνεται μέσω ανακυκλοφορίας της ενεργού ιλύος.

Αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου

Σ' ένα τυπικό σύστημα ενεργού ιλύος η σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του φωσφόρου οφείλεται στην δέσμευση του από την βιομάζα, τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Η εναλλαγή των φάσεων από αναερόβια σε αερόβια δεν είναι ένα τυχαίο γεγονός αλλά ένας πολύ σημαντικός μηχανισμός ο οποίος δίνει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα πολλαπλασιασμού και επικράτησης στα πολυφωσφορικά βακτήρια, έναντι των υπόλοιπων ετεροτροφικών βακτηρίων. Κατά την αναερόβια φάση, τα λύματα που εισέρχονται είναι πλούσια σε διαλυτές οργανικές ενώσεις, δηλαδή COD και η πρόσληψη τους αποτελεί την βασική αιτία ανταγωνισμού. Οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί κάτω από μηδενική συγκέντρωση οξυγόνου και νιτρικών, υδρολύουν ενδοκυτταρικά τις πολυφωσφορικές αλυσίδες και το γλυκογόνο παράγοντας με αυτό τον τρόπο ενέργεια για την πρόσληψη και αποθήκευση του οργανικού φορτίου ενδοκυτταρικά. Ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης των πολυφωσφορικών αλυσίδων εκλύονται από το κύτταρο φωσφορικές ρίζες (ορθοφωσφορικά) στην υγρή φάση. Στην συνέχεια το ανάμικτο υγρό οδηγείται στον αερόβιο αντιδραστήρα, όπου το αποθηκευμένο ενδοκυτταρικά οργανικό φορτίο οξειδώνεται από τους μικροοργανισμούς παρέχοντας με αυτό τον τρόπο ενέργεια για την πρόσληψη των ορθοφωσφορικών και τον σχηματισμό πολυφωσφορικών αλυσίδων. Συνεπώς κάτω από αερόβιες συνθήκες και με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο, τα πολυφωσφορικά βακτήρια χρησιμοποιούν τα αποθηκευμένο COD με σκοπό την επίτευξη των μεταβολικών διεργασιών και την σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Καθώς ο φωσφόρος έχει πλέον προσληφθεί από τα κύτταρα των βακτηρίων, το ανάμικτο υγρό οδηγείται στην δεξαμενή καθίζησης και γίνεται ο διαχωρισμός της πλούσιας σε φωσφορικά ιλύος από το υγρό μέσο. Ένα μεγάλο μέρος της καθιζήμενης ιλύος απομακρύνεται από το σύστημα, ενώ για την εξασφάλιση του επιθυμητού χρόνου παραμονής των μικροοργανισμών, επιτυγχάνεται επανακυκλοφορία της ιλύος στην αναερόβια δεξαμενή.

Ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου

Τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχουν την δυνατότητα επίτευξης των μεταβολικών αντιδράσεων τους και υπό ανοξικές συνθήκες. Σ' αυτή την περίπτωση ο αποδέκτης ηλεκτρονίων δεν είναι το οξυγόνο, αλλά τα νιτρώδη ή νιτρικά, τα οποία μετά την αερόβια φάση όπου επιτυγχάνεται η νιτροποίηση της αμμωνίας, οδηγούνται στον ανοξικό

αντιδραστήρα. Κάτω από ανοξικές συνθήκες τα πολυφωσφορικά μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα νιτρώδη ή νιτρικά για την πρόσληψη των ορθοφωσφορικών και την αποθήκευσή τους ως πολυφωσφορικές αλυσίδες ενδοκυτταρικά. Σημαντικός στόχος σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων είναι η εφαρμογή τεχνολογιών με σκοπό την μείωση των λειτουργικών απαιτήσεων. Η δυνατότητα ταυτόχρονης απομάκρυνσης αζώτου και φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια αποτελεί αντικείμενο σημαντικού ενδιαφέροντος και εκτεταμένης έρευνας, καθώς μειώνει σημαντικά τις απαιτήσεις σε οξυγόνο, οργανικού άνθρακα και οδηγεί σε μικρότερη παραγωγή λάσπης.

Πολυφωσφορικά βακτήρια

Τα πολυφωσφορικά βακτήρια (Polyphosphate Accumulating Organisms-PAOs) αποτελούν την κύρια μικροβιακή κοινότητα απομάκρυνσης φωσφόρου στα λύματα. Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για έρευνα γύρω από την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, οδήγησε στην ταυτοποίηση των εν λόγω μικροοργανισμών αλλά και των μεταβολικών μηχανισμών που οι ίδιοι χρησιμοποιούν. Σύμφωνα με τους Mino (1998) και Wagner κ.ά., (2002) η μικροβιακή κοινότητα που αρχικά θεωρούταν υπεύθυνη για την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου ήταν το γένος *Acinetobacter* spp. της τάξης Betaproteobacteria. Ωστόσο έρευνες έδειξαν ότι η παραπάνω μικροβιακή ομάδα δεν ευθύνεται για την εν λόγω διεργασία, καθώς το *Acinetobacter* μπορεί να συσσωρεύσει πολυφωσφορικές αλυσίδες αλλά δεν ακολουθεί τις τυπικές μεταβολικές οδούς των PAOs (Wagner κ.ά., 2002). Το γένος *Candidatus Accumulibacter phosphatis* γνωστό ως *Accumulibacter* spp. φαίνεται πως ευθύνεται για την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και έχει αποδειχθεί ένας σημαντικός PAOs οργανισμός σε συστήματα μεγάλης κλίμακας (Wagner κ.ά., 2002; Oehmen κ.ά., 2007; Burow κ.ά., 2008; Mino, 1998).

Μικροβιακές ομάδες PAOs

Η απομάκρυνση φωσφόρου σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων είναι απαραίτητη για την αποφυγή φαινομένων ευτροφισμού στους υδάτινους αποδέκτες. Η προστασία του περιβάλλοντος και ταυτόχρονα τα λειτουργικά οφέλη, ήταν οι λόγοι που οδήγησαν στην ανάγκη για πλήρη κατανόηση της διεργασίας και των μικροβιακών ομάδων που εμπλέκονται σε αυτή. Τα τελευταία χρόνια τα πολυφωσφορικά βακτήρια

(Polyphosphate Accumulating Organisms-PAOs) έχουν υπάρξει αντικείμενο έρευνας, με βασικό στόχο την ταυτοποίηση τους αλλά και κατανόηση των μεταβολικών τους μηχανισμών.

Αρχικά όπως προαναφέρθηκε η βασική ομάδα βακτηρίων που είναι υπεύθυνη για την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων είναι το *Candidatus Accumulibacter phosphatis* γνωστό ως *Accumulibacter* spp.. Χρησιμοποιώντας τόσο το γονίδιο 16SrRNA όσο και το γονίδιο πολυφωσφορικής κινάσης *ppk1* ως γενετικό δείκτη, αποκαλύφθηκε ότι το *Accumulibacter* οργανώθηκε σε δύο κύριες ομάδες βακτηρίων, γνωστές ως *Accumulibacter* Type I (PAO I) και *Accumulibacter* Type II (PAO II) (Welles κ.ά., 2015; Rubio-Rinc κ.ά., 2017; Oehmen κ.ά., 2007; Zeng κ.ά., 2017). Οι Oehmen κ.ά., (2010) διαπίστωσαν ότι ο τύπος PAO I είναι ικανός να χρησιμοποιήσει οξυγόνο και νιτρικά ως δέκτη ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με τον τύπο PAO II ο οποίος δεν κατάφερε να μειώσει τα νιτρικά, αλλά ήταν αποδοτικός ως προς την μείωση οξυγόνου και νιτρωδών. Οι Guisasola κ.ά., (2009) ανέπτυξαν βιομάζα πλούσια σε PAOs με μοναδικό δέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρώδη υπό ανοξικές συνθήκες και στην συνέχεια εξέτασαν την ικανότητα των παραπάνω μικροοργανισμών να χρησιμοποιήσουν νιτρικά. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έδειξαν ξεκάθαρα την ανικανότητα της καλλιέργειας να χρησιμοποιήσει νιτρικά ως δέκτη ηλεκτρονίων, ακόμη και μετά από 50 ημέρες εγκλιματισμού. Οι Rubio-Rincón κ.ά., (2017) παρατήρησαν αμελητέα πρόσληψη φωσφόρου με αναγωγή νιτρικών για τον τύπο PAO I. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους η αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη οφείλεται στην δράση διαφορετικού μικροβιακού πληθυσμού, όπου το PAO I χρησιμοποίησε τα νιτρώδη που δημιουργήθηκαν για την πρόσληψη φωσφόρου ανοξικά. Οι García Martín κ.ά., (2006) μέσω μεταγονιδιωμιακής ανάλυσης απέδειξαν ότι το μεταγονιδίωμα του PAO II δεν έχει το ένζυμο νιτρική αναγωγή με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιήσει τα νιτρικά ως δέκτη ηλεκτρονίων, αλλά περιείχε μηχανισμούς απονιτροποίησης νιτρωδών. Μοριακές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση των PAOs, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη των διαφορετικών τύπων του *Accumulibacter* spp. αλλά και των περαιτέρω στελεχών τους. Οι Zeng κ.ά., (2017) με βάση το γονίδιο *ppk1*, ξεχώρισαν τους δύο τύπους PAOs (τύπος I, II) και στην συνέχεια τους ταξινόμησαν σε διαφορετικά στελέχη. Πιο συγκεκριμένα ο τύπος PAO I αποτελείται από πέντε στελέχη IA, IB, IC, ID, IE και ο τύπος PAO II από εννέα IIA, IIB, IIC, IID, IIE, IIF, IIG, IIH και II – I. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το PAO IID ήταν ικανό να χρησιμοποιήσει το νιτρώδες άζωτο ως δέκτη ηλεκτρονίων και συνέβαλε

κυρίως στην ανοξική πρόσληψη φωσφόρου κάτω από υψηλή συγκέντρωση νιτρωδών, ενώ το κυρίαρχο στέλεχος PC έπαιξε σημαντικό ρόλο σε χαμηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των δυο τύπων *Accumulibacter* spp. είναι η ικανότητα αξιοποίησης των νιτρικών και νιτρωδών ως αποδέκτη ηλεκτρονίων.

Μεταβολισμός

Οι βιολογικές διεργασίες που πραγματοποιούνται για την επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων, βασίζονται στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Οι μικροοργανισμοί αυτοί κάτω από ελεγχόμενο περιβάλλον αξιοποιούν το ρυπαντικό φορτίο των λυμάτων, γνωστό ως υπόστρωμα, με σκοπό την ανάπτυξή τους. Για την σύνθεσή τους οι μικροοργανισμοί προσλαμβάνουν τα απαραίτητα στοιχεία (υπόστρωμα) τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξή τους, καθώς και ενέργεια που παίρνουν είτε φωτοσυνθετικά (ηλιακή ενέργεια) είτε από την διάσπαση των δεσμών οργανικών ενώσεων(χημική ενέργεια). Τα σύνολο των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο κύτταρο ονομάζεται μεταβολισμός.

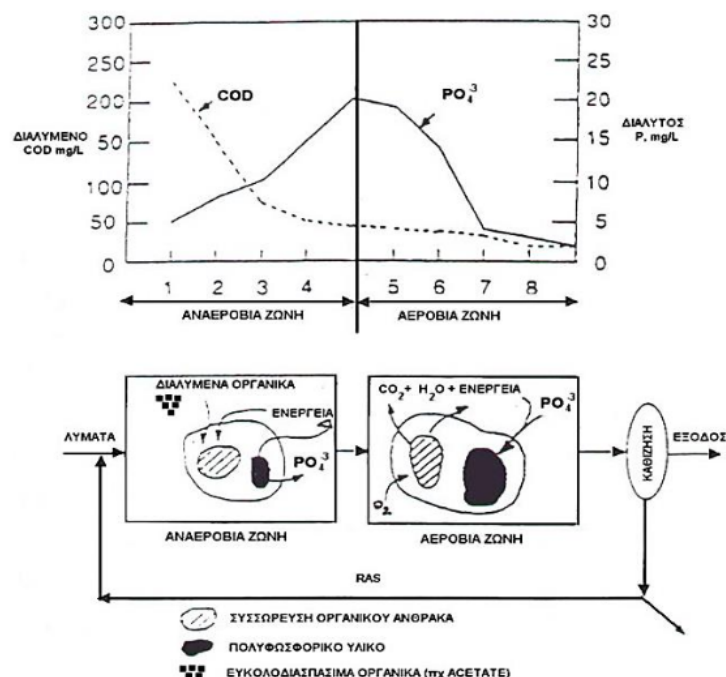
Οι μικροοργανισμοί διαφέρουν ως προς τις ιδιότητές τους και διακρίνονται σε αερόβιους, αναερόβιους και προαιρετικά αερόβιους ανάλογα με την απαίτηση τους σε οξυγόνο ή την ικανότητα τους να αναπτυχθούν ανεξάρτητα από την παρουσία του. Επίσης διακρίνονται σε αυτοτροφικούς ή ετεροτροφικούς, ανάλογα με την πηγή του άνθρακα, είτε από διοξείδιο του άνθρακα είτε από οργανικές ενώσεις αντίστοιχα. Η πηγή ενέργειας προσφέρεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας αλλά και μέσω χημικών αντιδράσεων, χωρίζοντας τους μικροοργανισμούς σε φωτοσυνθετικούς και χημικοσυνθετικούς, αντίστοιχα. Τέλος ανάλογα με την βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης οι μικροοργανισμοί διακρίνονται σε ψυχρόφιλους, μεσόφιλους και θερμόφιλους.

Τα PAOs είναι ετεροτροφικοί οργανοτροφικοί χημικοσυνθετικοί οργανισμοί και μπορεί να είναι αερόβιοι ή και όχι. Είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη τους να επιτυγχάνονται εναλλασσόμενες αναερόβιες και αερόβιες ζώνες, με σκοπό η πρόσληψη της οργανικής ύλης και η απελευθέρωση φωσφόρου να λαμβάνουν χώρα υπό αναερόβιες συνθήκες, ενώ η πρόσληψη φωσφόρου υπό αερόβιες ή και ανοξικές. Κατά την είσοδο των λυμάτων στους βιολογικούς αντιδραστήρες η επιλογή της πρώτης ζώνης να λειτουργεί ως αναερόβια δίνει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στα πολυφωσφορικά βακτήρια, έναντι των υπόλοιπων

ετεροτροφικών. Η πρόσληψη της οργανικής ύλης ενδοκυτταρικά κατά την αναερόβια ζώνη και η κατανάλωση της αερόβια είναι μηχανισμός των πολυφωσφορικών βακτηρίων και όχι των υπόλοιπων ετεροτροφικών, οι οποίοι προσλαμβάνουν την οργανική τροφή υπό αερόβιες συνθήκες. Συνεπώς ο εμπλουτισμός των βιολογικών αντιδραστήρων με πολυφωσφορικά πραγματοποιείται με έκθεση της ενεργού ύλης σε εναλλασσόμενες αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες.

Αναερόβιος μεταβολισμός

Τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχουν την ικανότητα να προσροφούν και να συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες φωσφόρου ενδοκυτταρικά, με την μορφή πολυφωσφορικών αλυσίδων. Καθώς οι πολυφωσφορικές αλυσίδες σπάνε, μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά, τα οποία απελευθερώνονται στο υγρό μέσο και είναι πλέον διαθέσιμα για την αερόβια πρόσληψη τους από τα πολυφωσφορικά βακτήρια, όπως θα δούμε και στην συνέχεια. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.6, κάτω από αναερόβιες συνθήκες παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών στο ανάμικτο υγρό και ελάττωση της συγκέντρωσης απλών οργανικών ενώσεων (Μαμάης, 2009).



Σχήμα 2.6: Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Πηγή: Μαμάης, 2009)

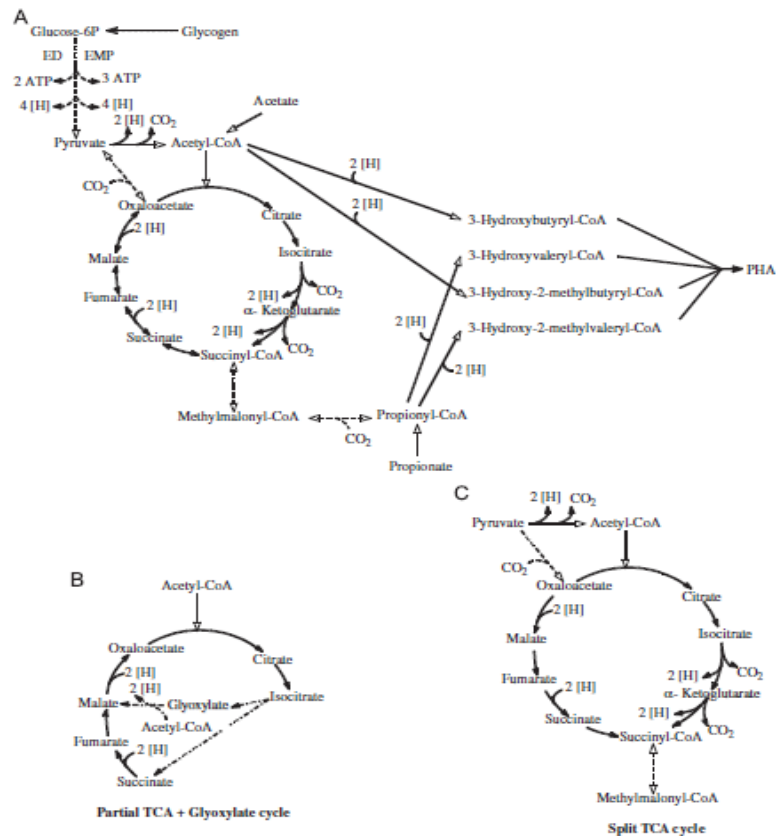
Υπό αναερόβιες συνθήκες τα PAOs προσλαμβάνουν πηγές οργανικού άνθρακα όπως πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και τα αποθηκεύουν με την μορφή οργανικών πολυμερών όπως πολυυδροξυαλκανοϊκά οξέα (PHAs) (Acevedo κ.ά., 2014; Oehmen κ.ά., 2010; Burrow κ.ά., 2008). Η ενέργεια για αυτήν την αντίδραση μεταφοράς και αποθήκευσης συνδέεται με την υδρόλυση δεσμών υψηλής ενέργειας, αυτές των πολυφωσφορικών αλυσίδων και του γλυκογόνου (γλυκόλυση) (Mino κ.ά., 1998; Guisasola κ.ά., 2009). Το δυναμικό αναγωγής εξασφαλίζεται από την αντίδραση της γλυκόλυσης και από τον κύκλο του κιτρικού οξέος (TCA cycle) (Oehmen κ.ά., 2007; Comeau κ.ά., 1986). Πιο συγκεκριμένα τα κύτταρα αντλούν ενέργεια από το μόριο της γλυκόζης με σκοπό να παράγουν ενέργεια και τις πρώτες ύλες που χρειάζονται για τον κύκλο του κιτρικού οξέος TCA. Η γλυκόλυση παρέχει την αναγωγική ισχύ για τη διατήρηση της ισορροπίας της οξειδοαναγωγής των κυττάρων (Mino κ.ά., 1998) έχοντας ως δέκτη ηλεκτρονίων το NAD. Είναι εξώεργη αντίδραση η οποία διενεργείται στο κυτταρόπλασμα και μπορεί να διαιρεθεί σε δύο φάσεις, αυτές της επένδυσης και της απόδοσης της επενδυμένης ενέργειας. Κατά την φάση της επένδυσης το κύτταρο καταναλώνει ATP και στην συνέχεια αποδίδεται η επενδυμένη ενέργεια όπου συντίθεται ATP με φωσφορυλίωση σε επίπεδο υποστρώματος (Campbell κ.ά., 2010). Το καθαρό ενεργειακό κέρδος, εκφρασμένο ανά μόριο γλυκόζης είναι δύο ATP και δύο NADH. Το γλυκογόνο είναι ένα βασικό συστατικό για τον αναερόβιο μεταβολισμό καθώς η έλλειψη του κατά τη διάρκεια της αναερόβιας πρόσληψης οξικού μπορεί να οδηγήσει σε διακοπή του μεταβολισμού, λόγω έλλειψης πηγής NADH (Smolders κ.ά., 1995).

Οι Comeau κ.ά., (1986) παρατήρησαν ότι υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ της ποικιλομορφίας του *Accumilibacter* και της ενεργητικής απαίτησης για μεταφορά οξικού μέσω της κυτταρικής μεμβράνης, στην αναερόβια ζώνη. Υποστήριξαν ότι χαμηλές συγκεντρώσεις οξικού στην τροφή και μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής ευνοούν τον μεταβολισμό TCA έναντι της γλυκόλυσης. Καθώς με την γλυκόλυση απελευθερώνεται το ένα τρίτο της ενέργειας που είναι αποθηκευμένο στην γλυκόζη (Campbell κ.ά., 2010), η υπόλοιπη ενέργεια παραμένει στα δύο μόρια του πυροσταφυλικού. Αν στο ευκαρυωτικό κύτταρο των PAOs υπάρχει αρκετό διαθέσιμο μοριακό οξυγόνο, το πυροσταφυλικό θα εισέλθει στο μιτοχόνδριο, όπου θα πραγματοποιηθεί η οξείδωση της γλυκόζης από τα ένζυμα του κύκλου του κιτρικού οξέος. Στην πραγματικότητα είναι πολύ πιθανό τα πολυφωσφορικά βακτήρια να χρησιμοποιούν διαφορετικές οδούς ανάλογα με τον τύπο PAOs αλλά και τις εσωτερικές και περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν (Oehmen

κ.ά., 2007). Οι Erdal κ.ά., (2003) έχουν παρατηρήσει διαφορετικές βιοχημικές οδούς σε αντιδραστήρες EBPR σε διαφορετικές θερμοκρασίες, όπου ο κύκλος γλυοξυλικού οξέος (Σχήμα 2.7 B) ήταν ενεργός στους 5 °C και ο κύκλος κιτρικού οξέος TCA (Σχήμα 2.7 C) στους 20 °C. Οι Lanham κ.ά., (2013), υποστήριξαν ότι χαμηλά επίπεδα υποστρώματος άνθρακα και μεγάλοι περίοδοι αερισμού, θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε χαμηλότερη διαθεσιμότητα γλυκογόνου, με αποτέλεσμα τη χρήση του κύκλου TCA.

Σύμφωνα με τους Oehmen κ.ά., (2007) τα βιοχημικά μονοπάτια των PAOs τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά την αναερόβια φάση εκτός από την προέλευση της αναγωγικής ισχύος για τον σχηματισμό του PHA, σχετίζονται και με την οδό για την αποικοδόμηση του γλυκογόνου. Όπως προαναφέρθηκε, κατά το πρώτο στάδιο της γλυκόλυσης, όπου επενδύεται ενέργεια για την αποδόμηση του γλυκογόνου προτάθηκαν δύο μεταβολικά μονοπάτια, αυτά του Entner-Doudoroff (ED Pathway) και των Embden, Meyerhof και Parnas (EMP pathway) (Oehmen κ.ά., 2007). Κατά την μεταβολική οδό ED παράγεται πυροσταφυλικό και 3-φωσφορική γλυκεραλδεύδη η οποία στην συνέχεια μέσω της γλυκόλυσης θα γίνει πυροσταφυλικό. Αντίθετα κατά τη μεταβολική οδό EMP παράγεται φωσφορική διυδροξυακετόνη και 3-φωσφορική γλυκεραλδεύδη, η οποία στην συνέχεια μέσω της γλυκόλυσης θα μετατραπεί σε δύο πυροσταφυλικό. Μεγαλύτερο ενεργειακό κέρδος για το κύτταρο παράγεται μέσω της μεταβολικής οδού EMP. Οι Oehmen κ.ά.,(2007) παρουσίασαν μια σειρά αντίθετων αποτελεσμάτων από διαφορετικές μελέτες ερευνητών σχετικά με την οδό που χρησιμοποιούν οι PAO για την αποδόμηση του γλυκογόνου. Οι ίδιοι απέδωσαν τα αντικρουόμενα αποτελέσματα τόσο στην παρουσία διαφορετικών βακτηρίων στις μικροβιακές κοινότητες των πειραματικών μελετών όσο και στην ύπαρξη πολλών διαφορετικών στελεχών του *Accumulibacter* οι οποίοι εμφανίζουν διαφορετικές μεταβολικές συμπεριφορές.

Για την μεταφορά των οργανικών ενώσεων εσωτερικά του κυττάρου φαίνεται πως ευθύνεται η ενεργητική μεταφορά (Smolders κ.ά., 1995; Mino κ.ά., 1987). Κατά την ενεργητική μεταφορά απαιτείται δαπάνη ενέργειας για την διακίνηση των διαλυμένων ουσιών στο κύτταρο, η οποία παρέχεται από την υδρόλυση της τριφωσφορικής αδενοσίνης ATP και την μετατροπή της σε διφωσφορική ADP (Campell κ.ά., 2010).



Σχήμα 2.7: Οι προτεινόμενες αναερόβιες μεταβολικές οδοί των PAOs. (Πηγή: Oehmen κ.ά., 2017)

Αερόβιος μεταβολισμός

Μετά την αναερόβια ζώνη και την πρόσληψη του οργανικού άνθρακα, το ανάμικτο υγρό οδηγείται στον αερόβιο αντιδραστήρα. Εκεί τα PAOs οξειδώνουν τα αποθηκευμένα ενδοκυτταρικά PHAs, παρέχοντας ενέργεια για την πρόσληψη των ορθοφωσφορικών και τον επανασηματισμό πολυφωσφορικών αλυσίδων, την αναπλήρωση του γλυκογόνου, την παραγωγή βιομάζας και την αερόβια συντήρηση (Mino κ.ά., 1998; Acevedo κ.ά., 2014; Zhang κ.ά., 2008). Οι Oehmen κ.ά., 2017 πρότειναν τον κύκλο του κιτρικού οξέος (TCA) ως τον μηχανισμό εξασφάλισης αναγωγικής ισχύος των PAOs για τον αερόβιο μεταβολισμό. Η ενέργεια για την σύνθεση ATP τροφοδοτείται ενεργειακά μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων κατά την οξειδωτική φωσφορλίωση (Campell κ.ά., 2010).

Όπως προαναφέρθηκε, τα PAOs έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν τα ορθοφωσφορικά και ανοξικά. Η μόνη διαφορά με τον αερόβιο μεταβολισμό είναι ότι ανοξικά ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρώδη ή νιτρικά και όχι το οξυγόνο. Τα κύτταρα

χρησιμοποιώντας τα NO_x σε σύγκριση με το οξυγόνο, είναι λιγότερο αποτελεσματικά. Ένας από τους βασικότερους λόγους είναι ότι η ανοξική πρόσληψη φωσφόρου επηρεάζει τις κινητικές παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένου του ρυθμού πρόσληψης αναερόβιου VFA, οδηγώντας σε χαμηλότερη συνολική δραστηριότητα βιομάζας (Oehmen κ.ά., 2010).

Μη πολυφωσφορικά βακτήρια

Ως κύριοι ανταγωνιστές των PAOs παρουσιάζεται μια ομάδα μικροοργανισμών, γνωστή ως Glycogen Accumulating organisms (GAOs). Τα GAOs είναι ετεροτροφικοί οργανοτροφικοί χημικοσυνθετικοί οργανισμοί και σε αντίθεση με τα PAOs, δεν συμβάλουν στην βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου. Ο βασικός λόγος ανταγωνισμού μεταξύ των δύο μικροβιακών ομάδων είναι η πρόσληψη της τροφής, καθώς και οι δύο έχουν την δυνατότητα να προσλαμβάνουν κάτω από αναερόβιες συνθήκες τις οργανικές ενώσεις (VFAs) και να τις αποθηκεύουν ενδοκυτταρικά ως PHAs. Για να εξασφαλίσουν την ενέργεια για την αναερόβια πρόσληψη της τροφής και τον σχηματισμό των PHAs, τα GAOs υδρολύουν το γλυκογόνο και στη συνέχεια οξειδώνουν το PHA αερόβια με σκοπό την παραγωγή ενέργειας, για την αναπλήρωση γλυκογόνου και την ανάπτυξη των κυττάρων (Zeng κ.ά., 2003; Acevedo κ.ά., 2014; Oehmen κ.ά., 2010; Zhang κ.ά., 2008). Η ενέργεια για την πρόσληψη της τροφής αναερόβια παρέχεται από τη γλυκόλυση (Mino κ.ά., 1998) και το δυναμικό αναγωγής από τη γλυκόλυση και τον κύκλο του κιτρικού οξέος (TCA cycle) (Mino κ.ά., 1998; Oehmen κ.ά., 2007). Τα μεταβολικά μονοπάτια που προτάθηκαν για την υδρόλυση του γλυκογόνου είναι αυτά των Entner-Doudoroff (ED pathway) και των Embden, Meyerhof και Parnas (EMP pathway) (Oehmen κ.ά., 2007), όπως ακριβώς και των PAOs. Συνεπώς η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο μικροβιακών ομάδων είναι ότι κατά τον μεταβολισμό των PAOs η κινητήρια δύναμη για την πρόσληψη των VFAs είναι το φωσφόρο ενώ για τα GAOs το γλυκογόνο (Acevedo κ.ά., 2014).

Οι κυριότεροι μικροοργανισμοί που έχουν εντοπιστεί ως GAOs είναι οι *Competibacter* spp., *Defluviicoccus* spp. και *Sphingomonas* spp. (Oehmen κ.ά., 2007; Oehmen κ.ά., 2010; Burrow κ.ά., 2008). Οι Burrow κ.ά., (2008) πραγματοποίησαν αναλύσεις σε δείγματα βιομάζας με GAOs, όπου η πηγή άνθρακα ήταν το οξικό και παρατήρησαν ότι περίπου το 80 % της βιομάζας αποτελούταν από το *Defluviicoccus* spp., το 2-6 % από το *Competibacter* spp., ενώ το *Sphingomonas* spp. δεν ανιχνεύτηκε. Οι παραπάνω μικροβιακές ομάδες χωρίζονται σε υποομάδες ανάλογα με την δυνατότητα

απονιτροποίησης. Τα GAOs έχουν την ικανότητα απονιτροποίησης κάτω από ανοξικές συνθήκες, όπως ακριβώς και τα PAOs, όπου αποδέκτες ηλεκτρονίων αντί του οξυγόνου είναι τα νιτρώδη ή νιτρικά (Oehmen κ.ά., 2010). Οι Kong κ.ά., (2006) υποστήριξαν ότι η υποομάδα 6 του Competibacter είναι ικανή για μείωση νιτρικών και νιτρωδών, οι 1, 4 και 5 για μείωση των νιτρωδών και τέλος οι 3 και 7 παρουσιάζουν αδυναμία απονιτροποίησης. Όσον αφορά το γένος Defluviicoccus, οι Wang κ.ά., (2008) απέδειξαν ότι η υποομάδα I ήταν ικανή να μειώσει τα νιτρικά, αλλά όχι τα νιτρώδη, ενώ σύμφωνα με τους Burrow κ.ά., (2007) η υποομάδα II δεν ήταν σε θέση να απονιτροποιήσει.

2.3 Παράγοντες αναχαίτισης των βιολογικών διεργασιών

2.3.1 Γενικά

Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι βιολογικές διεργασίες σε μια ΕΕΛ αποτελούν ένα εξαιρετικά σύνθετο μηχανισμό, που εξαρτάται άμεσα από τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται στους βιολογικούς αντιδραστήρες. Οι μικροβιακές ομάδες που είναι υπεύθυνες για την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων είναι πάρα πολλές και η συνύπαρξη τους αποτελεί μια εξαιρετικά δύσκολη παράμετρο. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν τα βακτήρια PAOs και GAOs για την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και οι νιτροποιητές και απονιτροποιητές για την βιολογική απομάκρυνση αζώτου. Οι λειτουργικές και περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να επηρεάσουν άμεσα και με διαφορετικό τρόπο την δραστηριότητα των προαναφερόμενων μικροοργανισμών, ακόμα και αυτούς που ανήκουν στην ίδια μικροβιακή ομάδα. Σύμφωνα με έρευνες, ακόμα και βακτήρια του ίδιου γένους έχουν την ικανότητα να αλλάξουν μεταβολική οδό για την παραγωγή ενέργειας και αναγωγικής ισχύος (Acevedo κ.ά., 2014). Συνεπώς είναι εξαιρετικής σημασίας η κατανόηση των μικροοργανισμών τόσο σε επίπεδο μεταβολισμού και μικροβιολογίας, όσο και αλληλεπίδρασης μεταξύ τους, στις διάφορες λειτουργικές και περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν.

2.3.2 Οργανική τροφή

Η απόδοση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου επηρεάζεται άμεσα από τον ανταγωνισμό μεταξύ των Polyphosphate Accumulating Organisms-PAOs και Glycogen

Accumulating Organisms-GAOs. Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, τα PAOs υπό αναερόβιες συνθήκες δεσμεύουν τον οργανικό άνθρακα και τον αποθηκεύουν ενδοκυτταρικά, με την μορφή PHAs. Η απαιτούμενη ενέργεια για την αντίδραση μεταφοράς και αποθήκευσης συνδέεται με την υδρόλυση δεσμών υψηλής ενέργειας, αυτές των πολυφωσφορικών αλυσίδων και του γλυκογόνου (γλυκόλυση) (Mino κ.ά., 1998; Guisasola κ.ά., 2009). Στη συνέχεια κάτω από αερόβιες ή ανοξικές συνθήκες τα PAOs δεσμεύουν το διαλυτό φώσφορο χρησιμοποιώντας την ενέργεια που παράγεται από την οξείδωση των αποθηκευμένων PHAs. Με τον τρόπο αυτό τα πολυφωσφορικά βακτήρια καταναλώνουν τον διαλυτό φώσφορο που είναι διαθέσιμος στα λύματα και συμβάλουν στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

Αντιθέτως, τα GAOs έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν αναερόβια οργανικές ενώσεις και να τις μετατρέπουν σε PHAs χρησιμοποιώντας την ενέργεια που προσφέρεται από την μεταβολική οδό της γλυκόλυσης. Τα GAOs δεν χρησιμοποιούν τις πολυφωσφορικές αλυσίδες για την κάλυψη των ενεργειακών τους αναγκών. Συνεπώς στην ακόλουθη ανοξική ή αερόβια φάση θα οξειδώσουν τα αποθηκευμένα PHAs για την αναπλήρωση του γλυκογόνου χωρίς να συνεισφέρουν στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες, που μπορεί να επηρεάσει τον ανταγωνισμό μεταξύ των βακτηρίων PAOs και GAOs είναι το είδος και η ποσότητα της οργανικής τροφής, που είναι διαθέσιμη στα λύματα. Όπως είδαμε, η κυριαρχία των GAOs μπορεί να οδηγήσει σε αποτυχία του συστήματος βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, λόγω ανταγωνισμού με τα PAOs ως προς την πηγή άνθρακα. Η επιλογή της οργανικής τροφής η οποία θα δώσει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στα πολυφωσφορικά βακτήρια, εξαρτάται από τον ρυθμό πρόσληψης της από τα PAOs (Shen και Zhou, 2016). Όταν ο ρυθμός πρόσληψης των οργανικών ενώσεων είναι υψηλός για τα PAOs, τότε τα GAOs έρχονται σε μειονεκτική θέση. Αυτό συμβαίνει για το λόγο ότι τα μη πολυφωσφορικά βακτήρια δεν προλαβαίνουν να προσλάβουν την απαραίτητη οργανική τροφή για την ανάπτυξη και συντήρησή τους, με αποτέλεσμα την σταδιακή απομάκρυνσή τους από το σύστημα.

Έχουν διερευνηθεί διάφοροι τύποι οργανικού άνθρακα για την απόδοση του συστήματος, όπως το προπιονικό και το οξικό οξύ, η γλυκόζη, οι αλκοόλες, τα αμινοξέα

καθώς και πιο σύνθετες πηγές οργανικής τροφής, όπως η γλυκερόλη, προϊόντα ζύμωσης, πεπτόνη και άλλες μικτές πηγές άνθρακα (Shen και Zhou, 2016). Το προπιονικό και οξικό οξύ αποτελούν τα δύο πιο δημοφιλή υποστρώματα στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και η επιλογή μεταξύ των δύο έχει απασχολήσει σημαντικά την επιστημονική κοινότητα. Οι ποικίλες βιβλιογραφικές αναφορές αλλά και τα αντικρουόμενα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η επιλογή του υποστρώματος είναι ένα σύνθετο ζήτημα που επηρεάζεται από μια σειρά επιπρόσθετων παραγόντων. Η περίοδος εγκλιματισμού, η διαθέσιμη οργανική τροφή, η επιλογή συνδυασμού των δύο υποστρωμάτων αλλά και άλλοι περιβαλλοντικοί και λειτουργικοί παράγοντες, όπως θα δούμε στην συνέχεια, μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση της διεργασίας.

Οι Carvalho κ.α., (2007) ανέπτυξαν δύο καλλιέργειες PAOs σε αντιδραστήρα SBR με πηγή άνθρακα προπιονικό και οξικό οξύ. Παρατήρησαν ότι οι μικροοργανισμοί κατάφεραν να χρησιμοποιήσουν τα νιτρικά ως δέκτη ηλεκτρονίων με μοναδική πηγή άνθρακα το προπιονικό, σε αντίθεση με το οξικό όπου το σύστημα κατέρρευσε μετά την απομάκρυνση της αερόβιας φάσης. Οι Zeng κ.ά., (2011) μελέτησαν την επίδραση της συσσώρευσης των νιτροδών στην αερόβια πρόσληψη φωσφόρου από τα PAOs. Δεδομένου ότι η αερόβια πρόσληψη φωσφόρου ήταν πριν από την νιτροδοποίηση, η συσσώρευση νιτροδών άλατος δεν επηρέασε την αερόβια πρόσληψη φωσφόρου από τα PAOs. Ο κύριος λόγος αστοχίας του EBPR ήταν η ανεπαρκής πηγή άνθρακα, δηλαδή ο ανταγωνισμός μεταξύ των απονιτροποιητών με τα PAOs, όπου είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της σύνθεσης PHA και την απελευθέρωση φωσφορικών. Συνεπώς σε ένα σύστημα όπου επιτυγχάνεται νιτροδοποίηση-απονιτροδοποίηση, η επαρκής παροχή πηγής άνθρακα και το είδος της τροφής θα μπορούσε να επιδράσει αποτελεσματικά στην ταυτόχρονη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

Η επιλογή μεταξύ προπιονικού και οξικού οξέος διερευνήθηκε από μια σειρά ποικίλων πειραμάτων, ως την βέλτιστη λύση για την ανάπτυξη των PAOs και την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Ωστόσο οι προτιμήσεις σχετικά με το είδος της πηγής άνθρακα μπορεί να διαφέρουν ακόμα και σε επίπεδο πληθυσμών της ίδιας μικροβιακής ομάδας. Σύμφωνα με τους Liu κ.ά., (1996) τα GAOs έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν και να αποθηκεύουν ως VFAs διάφορα υποστρώματα όπως οξέα, σάκχαρα και σύνθετες ουσίες υπό αναερόβιες συνθήκες. Δεδομένου ότι τα παραπάνω υποστρώματα αντιπροσωπεύουν ένα μεγάλο μέρος του ολικού COD των λυμάτων, η παρουσία των GAOs σε συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, δημιουργεί ένα

ανταγωνιστικό κλίμα. Οι Dai κ.ά., (2007) διερεύνησαν την χρήση οξικού και προπιονικού σε αντιδραστήρα με εναλλασσόμενες αναερόβιες αερόβιες συνθήκες και παρατήρησαν ότι το γένος *Defluviicoccus vanus* είχε υψηλότερο ρυθμό πρόσληψης προπιονικού έναντι του οξικού. Στην συνέχεια εξέτασαν την προσθήκη οξικού παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων προπιονικού και παρατήρησαν σημαντική αύξηση πρόσληψης προπιονικού, περισσότερο από 60 %, σε σύγκριση με την περίπτωση όπου το προπιονικό ήταν μόνο του. Οι Wang κ.ά., (2008) κατάφεραν να αναπτύξουν καλλιέργεια *Defluviicoccus vanus* σε αντιδραστήρα SBR με μοναδική πηγή άνθρακα το οξικό, υπό εναλλασσόμενες αναερόβιες αερόβιες συνθήκες. Οι Oehmen κ.ά., (2005b) παρατήρησαν ότι το *Competibacter* ήταν λιγότερο αποτελεσματικό ως προς την πρόσληψη προπιονικού έναντι του οξικού οξέος, αλλά και σε συνθήκες εναλλαγής στην πηγή άνθρακα από προπιονικό σε οξικό, ανταποκρίθηκε με πιο αργό ρυθμό σε σύγκριση με τα PAOs. Αυτό το επιβεβαίωσαν και οι Oehmen κ.ά., (2006) και Oehmen κ.ά., (2010) υποστηρίζοντας ότι το γένος *Competibacter* της μικροβιακής κοινότητας Gammaproteobacteria δεν ήταν ικανό να μεταβολίσει το προπιονικό οξύ, ενώ το γένος *Defluviicoccus vanus* της μικροβιακής κοινότητας Alphaproteobacteria δεν μπόρεσε να χρησιμοποιήσει το οξικό οξύ. Οι Pijuan κ.ά., (2004) σε συμφωνία με τα παραπάνω, ανέπτυξαν βιομάζα σε αντιδραστήρα SBR, με μοναδική πηγή άνθρακα το προπιονικό οξύ και το 55 % της βιομάζας αποτελούταν από το *Accumulibacter*, ενώ το *Competibacter* δεν ανιχνεύθηκε. Σύμφωνα με τους Shen και Zhou, (2016) το *Competibacter* μπορεί εύκολα να ανταγωνιστεί τα PAOs με γλυκόζη ως πηγή άνθρακα, ενώ η χρήση μεθανόλης και αιθανόλης ευνοεί τα PAOs και συνεπώς την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Συμπερασματικά το προπιονικό οξύ ως πηγή άνθρακα μπορεί να πετύχει σημαντικό ανταγωνιστικό πλεονέκτημα των PAOs έναντι των GAOs, τουλάχιστον ως προς το *Competitabacter*, το πιο κοινό μη πολυφωσφορικό βακτήριο. Είναι γνωστό ότι μόνο ένας συγκεκριμένος τύπος GAOs, το *Defluviicoccus vanus* της μικροβιακής κοινότητας Alphaproteobacteria, μπορεί να ανταγωνιστεί τα PAOs και σύμφωνα με τους Pijuan κ.ά., (2004) μπορεί να ελεγχθεί μέσω της προσαρμογής του pH, όπως θα δούμε και στην συνέχεια.

Το προπιονικό έχει αποδειχθεί σε αρκετές μελέτες ότι αποτελεί ένα πιο ευνοϊκό υπόστρωμα σε σχέση με το οξικό, για την ανάπτυξη των PAOs και συνεπώς την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (Oehmen κ.ά., 2005b; Pijuan κ.ά., 2004; Carvalheira κ.ά., 2014; Wang κ.ά., 2010). Ωστόσο η συμπεριφορά των πολυφωσφορικών βακτηρίων εξαρτάται και από τον εγκλιματισμό τους στο σύστημα. Η προσαρμογή των PAOs και GAOs σε ένα

συγκεκριμένο υπόστρωμα και η μετατόπισή τους αμέσως μετά σε μία δεύτερη οργανική ένωση μπορεί να αλλάξει δραματικά την συμπεριφορά τους. Οι Oehmen κ.ά., (2004) απέδειξαν ότι μια καλλιέργεια GAOs εμπλουτισμένη με οξικό, που κυριαρχείται από το *Competibacter*, ήταν αδύνατο να μεταβολίσει αναερόβια το προπιονικό. Αντίθετα τα πολυφωσφορικά βακτήρια PAOs, με κυρίαρχο γένος το *Accumulibacter*, τα οποία είχαν εμπλουτιστεί με οξικό, μπόρεσαν να προσλάβουν αμέσως το προπιονικό σε ρυθμούς παρόμοιους με το οξικό. Στο ίδιο μοτίβο πειραμάτων, οι Oehmen κ.ά., (2005b) παρατήρησαν πως ύστερα από την τροφοδοσία με προπιονικό οξύ, βακτήρια GAOs που είχαν καλλιεργηθεί με οξικό οξύ δεν ήταν σε θέση να καταναλώσουν το προπιονικό. Καθώς η καλλιέργεια των GAOs αναπτύχθηκε με οξικό και συνεπώς κυριαρχούσε το γένος *Competibacter*, ήταν λογικό το προπιονικό οξύ να μην καταναλωθεί. Όταν προστέθηκε σε καλλιέργεια GAOs προπιονικό οξύ ως υπόστρωμα και στην συνέχεια δοκιμάστηκε η προσθήκη οξικού, τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο ρυθμός πρόσληψης οξικού ήταν λιγότερος από 50 % από αυτόν του προπιονικού. Αντιθέτως τα πολυφωσφορικά δέσμευαν και τα δύο VFAs με παρόμοιους ρυθμούς. Οι Chen κ.ά., (2005) εξέτασαν δύο διαφορετικές βιομάζες τις οποίες εγκλιμάτισαν σε διαφορετικές αναλογίες προπιονικού/οξικού και στην συνέχεια πρόσθεσαν οξικό ως πηγή οργανικού άνθρακα. Η βιομάζα με την υψηλότερη αναλογία προπιονικού/οξικού απελευθέρωσε υψηλότερες συγκεντρώσεις ορθοφωσφορικών αναερόβια και συνεπώς η απόδοση αερόβιας πρόσληψης φωσφόρου ήταν μεγαλύτερη. Η βιομάζα με την υψηλότερη αναλογία προπιονικού/οξικού, χρησιμοποίησε λιγότερη ενέργεια τόσο για τη σύνθεση του γλυκογόνου όσο και για την ανάπτυξη των κυττάρων. Η χαμηλότερη αποδόμηση του PHA δεν είχε ως αποτέλεσμα την χαμηλότερη πρόσληψη του φωσφόρου και αυτό συνέβη γιατί υπήρχαν περισσότερα PAO στην βιομάζα με την υψηλότερη αναλογία προπιονικού/οξικού. Οι παραπάνω βιβλιογραφικές αναφορές αποδεικνύουν ότι τα PAOs που τροφοδοτούνται με προπιονικό μπορούν αμέσως να μετατραπούν σε οξικό, υποδηλώνοντας ότι τα PAOs είναι πιο προσαρμόσιμα στις αλλαγές στην πηγή άνθρακα σε σύγκριση με τα GAOs.

Ένα ακόμα υπόστρωμα που αξιολογήθηκε πιο εντατικά για την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, είναι η γλυκερόλη. Οι Yang κ.ά., (2018) εξέτασαν την αναλογία οξικού/γλυκερόλης από 100/0 % σε 50/50 % και τα αποτελέσματα έδειξαν αύξηση της απόδοσης από 91.2 % σε 96.2 %. Σύμφωνα με τους ίδιους, φαίνεται πως η προσθήκη γλυκερόλης αύξησε την ποσότητα της σύνθεσης PHA και στη συνέχεια παρήγαγε επαρκή ενέργεια για πρόσληψη φωσφόρου στην επόμενη αερόβια φάση. Περαιτέρω μείωση της

αναλογίας οξικού προς γλυκερόλη 0/100 % μείωσε την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σε 30.5 %. Σε αντίθετα αποτελέσματα κατέληξαν οι Guerrero κ.ά., (2012) οι οποίοι υποστήριξαν πως η γλυκερόλη ως μοναδική πηγή άνθρακα και κάτω από υψηλούς χρόνους αναερόβιας φάσης (4 ώρες αναερόβια, 3.5 ώρες αερόβια) είναι μια πολλά υποσχόμενη πηγή τροφής για την επιτυχή βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Η αύξηση της αναερόβιας φάση επέτρεψε την αποδόμηση της γλυκερόλης σε VFAs, όπου στην συνέχεια προσλήφθηκαν από την βιομάζα, η οποία αποτελούνταν 46 % από PAOs και 37 % από το GAOs *Deffluvicoccus vanus*.

2.3.3 pH

Το pH είναι μονάδα μέτρησης της ποσότητας των ιόντων υδρογόνου, αποτελεί φυσική ιδιότητα ενός διαλύματος και εκφράζει πόσο όξινη ή αλκαλική είναι μια ουσία. Η κλίμακα pH κυμαίνεται από 0 έως 14 με ουδέτερο σημείο το 7, όπου χαμηλές τιμές του pH εκφράζουν όξινο περιβάλλον, ενώ υψηλές τιμές υποδηλώνουν αλκαλικότητα. Οι βιολογικές διεργασίες των μικροοργανισμών εξαρτώνται άμεσα από το εύρος τιμών του διαλύματος καθώς αυτό μπορεί να καθορίσει την επιβίωσή τους. Η τιμή του pH φαίνεται πως μπορεί να επηρεάσει τα πολυφωσφορικά βακτήρια PAOs αλλά και τους ανταγωνιστές τους GAOs και η επίδραση του έχει διερευνηθεί με σκοπό να δοθεί ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στα PAOs έναντι των ανταγωνιστών τους.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση οι αλκαλικές τιμές pH ευνοούν την ανάπτυξη και επιβίωση των PAOs, σε αντίθεση με τα GAOs τα οποία φαίνεται πως λειτουργούν καλύτερα σε βασικές και όξινες συνθήκες. Με μοναδική πηγή άνθρακα το οξικό, οι Filipe κ.ά., (2001a) διερεύνησαν την επίδραση του pH στους παραπάνω μικροοργανισμούς και παρατήρησαν ότι υπό αερόβιες συνθήκες τα πολυφωσφορικά βακτήρια ήταν ευαίσθητα στο pH σε αντίθεση με τα GAOs. Οι Oehmen κ.ά., (2005c) εξέτασαν την επίδραση του pH μεταξύ των PAOs και GAOs σε δύο ξεχωριστούς αντιδραστήρες SBR1 και SBR2, με τροφή το προπιονικό και οξικό οξύ, αντίστοιχα. Το σύστημα των δύο αντιδραστήρων τέθηκε σε λειτουργία σε ουδέτερο pH (pH = 7) και η απομάκρυνση φωσφόρου ήταν χαμηλή, με τον δεύτερο αντιδραστήρα να παρουσιάζει τη μικρότερη απόδοση. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε αύξηση του pH (pH = 8) όπου ο πληθυσμός των GAOs μειώθηκε και στους δύο αντιδραστήρες και τα PAOs

(*Accumulibacter*) πήραν την θέση τους. Όπως φάνηκε τα PAOs αναπτύχθηκαν και στα δύο συστήματα, όπου στον αντιδραστήρα με το προπιονικό οξύ ανταγωνίστηκαν τα GAOs της κοινότητας Alphaproteobacteria, ενώ στον δεύτερο αντιδραστήρα με το οξικό οξύ ανταγωνίστηκαν το γένος *Competibacter*. Η ανάπτυξη των PAOs στον SBR2 χρειάστηκε τέσσερις εβδομάδες για να ολοκληρωθεί, ενώ στον SBR1 δύο και η απόδοσή του ήταν υψηλότερη από τον αντιδραστήρα του οξικού. Τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα πολυφωσφορικά βακτήρια ανταγωνίζονται πιο αποτελεσματικά τα Alphaproteobacteria για την πρόσληψη του προπιονικού παρά τα *Competibacter* για την πρόσληψη του οξικού. Συνεπώς οι υψηλές τιμές pH (8) όχι μόνο ευνοούν την αερόβια πρόσληψη φωσφορικών αλλά δίνουν και πλεονέκτημα στην αναερόβια πρόσληψη των VFAs από τα PAOs, έναντι των GAOs.

Σχετικές μελέτες για την αναερόβια στοιχειομετρία και την κινητική των PAOs και GAOs σε διαφορετικά pH, έδειξαν ότι σε $\text{pH} > 7.25$ τα PAOs παρουσίασαν υψηλότερο ρυθμό πρόσληψης οξικού στην αναερόβια ζώνη, δίνοντας ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στα πολυφωσφορικά βακτήρια (Filipe κ.ά., 2001b, 2001c). Οι Pijuan κ.ά., 2004 μελέτησαν την επίδραση του pH σε αντιδραστήρα με πηγή τροφής το προπιονικό, όταν το 55 % της βιομάζας αποτελούταν από το γένος *Accumulibacter* και παρατήρησαν πως η βέλτιστη τιμή pH για την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου ήταν το 7.5. Οι Zhang Chen και Ziu, (2007) διερεύνησαν την επίδραση διαφορετικών τιμών pH σε καλλιέργειες PAO και GAO, με τροφή το προπιονικό και οξικό οξύ. Παρατήρησαν ότι όταν αύξησαν το pH από 6.4 σε 8.0, ο ρυθμός πρόσληψης του αναερόβιου προπιονικού οξέος από τα PAOs αυξήθηκε γραμμικά, ενώ των GAOs μειώθηκε. Σε τιμές pH 6.70 και 7.51 τα PAO και GAOs παρουσίασαν τους ίδιους ρυθμούς πρόσληψης οξικού και προπιονικού οξέος, αντίστοιχα. Ο ρυθμός πρόσληψης οξικού από τα PAOs ήταν μεγαλύτερος από αυτόν των GAOs σε $\text{pH} > 6.70$ και ο ρυθμός πρόσληψης του προπιονικού οξέος από τα PAOs ήταν υψηλότερος από αυτόν των GAOs σε $\text{pH} > 7.51$. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, οι Lopez-Vazquez κ.ά., (2009) εξέτασαν την επιρροή του pH σε συνδυασμό με την θερμοκρασία και το είδος της οργανικής τροφής. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ανεξάρτητα από την θερμοκρασία και την πηγή άνθρακα, τιμές του pH μικρότερες από το 7 ευνόησαν την ανάπτυξη των GAOs σε αντίθεση με τιμές μεγαλύτερες του 7.5, οι οποίες δεν επέτρεψαν την ανάπτυξή τους. Οι υψηλές τιμές pH έδωσαν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στα PAOs, τα οποία ήταν οι κυρίαρχοι μικροοργανισμοί σε αλκαλικό περιβάλλον.

Οι Tu και Schuler, (2013) εξέτασαν την επίδραση του pH σε συνδυασμό με την ποσότητα οργανικής τροφής, συγκεκριμένα οξικού οξέος σε αντιδραστήρα SBR. Παρατήρησαν ότι τα PAOs (*Accumulibacter*) κυριάρχησαν σε υψηλές συγκεντρώσεις οξικού και τιμές pH 7.4-8.4, ενώ σε όξινες συνθήκες με pH 6.4-7.0 και υψηλές συγκεντρώσεις οξικού μειώθηκε σταδιακά η δραστηριότητα των PAOs και το γένος που επικράτησε ήταν η υποομάδα II του γένους *Defluviicoccus*. Τα GAOs κυριάρχησαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξικού και όξινο pH (6.4-7.0) και συγκεκριμένα η υποομάδα II του γένους *Defluviicoccus*. Ελέγχοντας τον ρυθμό τροφοδοσίας του οξικού και διατηρώντας χαμηλή την συγκέντρωσή του στον αντιδραστήρα, μπόρεσαν να ανακτήσουν την απόδοση της κοινότητας PAOs.

Επίσης το pH εκτός από τον μεταβολισμό και την κινητική των PAOs και GAOs επηρεάζει και μια σειρά άλλων παραγόντων, όπως την χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου και την μορφή που εμφανίζονται ορισμένες χημικές ουσίες, όπως η αμμωνία και τα νιτρικά. Το ελεύθερο νιτρώδες οξύ και η ελεύθερη αμμωνία είναι τοξικά για τους μικροοργανισμούς και η έκθεσή τους σε συγκεντρώσεις των παραπάνω ουσιών μπορούν να φανούν αναχαιτιστικές. Όσον αφορά την χημεία του φωσφόρου, όπως αναλύθηκε και στο παράρτημα 2.2.4, κατά την χημική απομάκρυνση του εφαρμόζεται το φαινόμενο της χημικής κατακρήμνισης, όπου κατά την μεταβολή του pH ο φώσφορος αντιδρά με διάφορα μέταλλα, τα οποία απαντώνται στο νερό. Καθώς επιτυγχάνεται η αντίδραση, σχηματίζονται ιζήματα τα οποία καθιζάνουν στην δεξαμενή καθίζησης, υπό συνθήκες ηρεμίας και απομακρύνονται από το σύστημα με την περίσσεια ιλύς. Όταν το pH δε διατηρείται σταθερό ο φωσφόρος παρουσιάζεται με την μορφή ιζήματος και όχι ως διαλυτός με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμος για την πρόσληψη του από τους μικροοργανισμούς. Συνεπώς είναι δυνατό να παρατηρηθεί μειωμένη έκλυση φωσφόρου στην αναερόβια φάση και απότομη μείωση του φωσφόρου στην αερόβια, λόγω χημικής κατακρήμνισης, αλλοιώνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Όταν λοιπόν το pH δεν είναι σταθερό μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα ως αποτέλεσμα της χημικής κατακρήμνισης του φωσφόρου (Wang κ.ά., 2007).

2.3.4 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα την δράση των μικροοργανισμών και αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην λειτουργία ενός οικοσυστήματος. Το εύρος τιμών της θερμοκρασίας μπορεί να αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη και επιβίωση των οργανισμών και να καθορίσει την συμπεριφορά και το μέγεθος τους. Σε ένα βιολογικό αντιδραστήρα, η θερμοκρασία ρυθμίζεται κατάλληλα ώστε να ευνοηθεί η ανάπτυξη των επιθυμητών μικροβιακών ομάδων στο σύστημα. Συνήθως η θερμοκρασία σε μια ΕΕΛ κυμαίνεται από 10 έως 20°C, με εξαίρεση τις ζεστές ημέρες του καλοκαιριού, όπου η θερμοκρασία των λυμάτων είναι μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος. Αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα του βιολογικού και χημικού χαρακτήρα των αποβλήτων και η αύξησή της επιφέρει ανάπτυξη των μικροοργανισμών, επιτάχυνση των βιολογικών και χημικών διεργασιών και μείωση του οξυγόνου.

Η ερευνητική κοινότητα έχει αποδείξει πως η απόδοση του EBPR εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία και μπορεί να επιδεινωθεί υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Το γενικό συμπέρασμα που επικρατεί προς το παρόν είναι ότι τα πολυφωσφορικά βακτήρια είναι ψυχρόφιλα και η ανάπτυξη τους ευνοείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 15°C. Τα GAOs από την άλλη είναι μεσόφιλα και η παρουσία τους είναι έντονη όταν η θερμοκρασία ξεπερνά τους 20°C (Lopez-Vazquez κ.ά., 2007; Lopez-Vazquez κ.ά., 2009b; Panswad κ.ά., 2003). Ως μεσόφιλοι οργανισμοί, επηρεάζονται σε λιγότερο βαθμό συγκριτικά με τα PAOs, στις έντονες μεταβολές της θερμοκρασίας. Η απότομη πτώση της θερμοκρασίας είναι ικανή να επιβραδύνει την δραστηριότητα των PAOs, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες που ευνοούν την επικράτηση τους (Ren κ.ά., 2011). Οι Lopez-Vazquez, (2009b) απέδειξαν ότι τα GAOs δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τα PAOs σε θερμοκρασίες κάτω των 20°C λόγω των χαμηλότερων ρυθμών πρόσληψης οργανικής τροφής και παραγωγής βιομάζας. Συγκεκριμένα σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα GAOs αδυνατούν να εκτελέσουν το βιοχημικό μονοπάτι της γλυκόλυσης με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγόμενης ενέργειας και την αδυναμία πρόσληψης της οργανικής τροφής. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, οι Panswad, Dounghai και Anotai, (2003) συμπέραναν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας από 20°C σε 30°C, οι αρχικοί ρυθμοί απελευθέρωσης φωσφόρου των PAOs αυξήθηκαν, σε αντίθεση με την ταχύτητα πρόσληψης φωσφόρου όπου μειώθηκε. Όταν η θερμοκρασία ήταν $T = 20^{\circ}\text{C}$ τα PAOs και GAOs συνυπήρχαν και με την αύξηση της στους 30°C τα GAOs απέκτησαν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα. Η

απομάκρυνση φωσφόρου αστόχησε πλήρως και επικράτησαν τα τυπικά ετεροτροφικά βακτήρια, όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 35°C.

Η θερμοκρασία επιδρά με διαφορετικό τρόπο στην αναερόβια και αερόβια στοιχειομετρία των μικροοργανισμών, με σημαντικότερη επιρροή στην αναερόβια φάση και λιγότερο στην αερόβια. Σύμφωνα με τους Lopez-Vazquez, (2008) τα GAOs δεν έχουν αερόβια μεταβολικά πλεονεκτήματα έναντι των PAOs και ο ανταγωνισμός τους οφείλεται κυρίως στις αναερόβιες διεργασίες. Κατά την αερόβια φάση τα μη πολυφωσφορικά βακτήρια δεν εμφάνισαν ευαισθησία στις μεταβολές της θερμοκρασίας μεταξύ 10°C και 30 °C, ενώ η βέλτιστη τιμή τόσο για τον αερόβιο όσο και για τον αναερόβιο μεταβολισμό φαίνεται να είναι στους 30°C. Οι Lopez-Vazquez κ.ά., (2009a) και Brđjanovic, (1997) συμφώνησαν πως ο μέγιστος ρυθμός πρόσληψης οργανικής τροφής από τα πολυφωσφορικά εκδηλώνεται στους 20°C, με πηγή τροφής το προπιονικό/οξικό και οξικό αντίστοιχα.

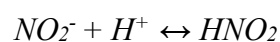
Σε μέσες θερμοκρασίες είναι δυνατή η ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων, με ταυτόχρονη ρύθμιση και άλλων παραγόντων, όπως ο χρόνος παραμονής στερεών (θ_c). Οι Wang και Park, (2006) διερεύνησαν την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στερεών σε αντιδραστήρα SBR με αναερόβιες/αερόβιες συνθήκες σε PAOs και GAOs βακτήρια. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, σε $\theta_c = 10$ ημερών και θερμοκρασία $T = 20^\circ\text{C}$, τα PAOs μπόρεσαν να κυριαρχήσουν στο σύστημα, λόγω υψηλότερου ρυθμού πρόσληψης οξικού υπό αναερόβιες συνθήκες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 30°C και $\theta_c = 10$ ημέρες, τα GAOs κατάφεραν να ξεπεράσουν τα PAOs, ενώ στην συνέχεια η μείωση του θ_c σε 5 ημέρες βελτίωσε την απόδοση της απομάκρυνσης φωσφόρου. Στο ίδιο μοτίβο, οι Winkler κ.ά., (2011) απέδειξαν ότι ο ανταγωνισμός μεταξύ των PAOs και GAOs σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως για $T = 30^\circ\text{C}$, μπορεί να ελεγχθεί και να εξασφαλίσει υψηλή απόδοση απομάκρυνσης φωσφόρου μέσω αφαίρεσης λάσπης. Ο έλεγχος του χρόνου παραμονής στερεών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στρατηγική για την ανάκτηση της αποδοτικότητας του EBPR όταν ένας πληθυσμός GAOs αρχίζει να κυριαρχεί στο σύστημα σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 20°C (Wang και Park, 2006).

Όσον αφορά την επιλογή της οργανικής τροφής και την ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων, οι Shen, Chen και Zhou, (2017) επιβεβαίωσαν ότι σε υψηλές θερμοκρασίας από 25°C έως 30°C, μπορεί να επιτευχθεί υψηλή απόδοση EBPR.

Ως κύρια πηγή άνθρακα το οξικό και με στρατηγική πολλαπλών κύκλων, η πρόσληψη άνθρακα και οι ρυθμοί απελευθέρωσης φωσφόρου ήταν υψηλότεροι με την αύξηση της θερμοκρασίας και ο κυρίαρχος τύπος PAOs που παρατηρήθηκε ήταν το στέλεχος IIC. Οι Wang κ.ά., (2020) σε μια προσπάθεια τους για αποτελεσματική απομάκρυνση φωσφόρου σε θερμά κλίματα, με θερμοκρασία περίπου $T = 30^{\circ}\text{C}$, εξέτασαν την επίδραση της πηγής άνθρακα στον αναερόβιο και αερόβιο μεταβολισμό των PAOs. Η προσθήκη προπιονικού από μόνη της ως πηγή άνθρακα φάνηκε να μην είναι η ιδανική στρατηγική για την απομάκρυνση φωσφόρου σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, ο συνδυασμός προπιονικού και οξικού, εξασφάλισε τους υψηλότερους ρυθμούς πρόσληψης αναερόβιου VFA και αερόβιας πρόσληψης φωσφόρου. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, οι Ong κ.ά., (2014) εξέτασαν την αλληλεπίδραση των PAOs και GAOs σε υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνοντας την από τους 24°C στους 32°C . Παρατήρησαν ικανοποιητική απομάκρυνση φωσφόρου, ύστερα από ένα χρονικό διάστημα εγκλιματισμού, με αύξηση του πληθυσμού των GAOs και ταυτόχρονη αερόβια πρόσληψη φωσφόρου. Η ανάλυση των μικροβιακών πληθυσμών έδειξε ότι υπεύθυνος πληθυσμός για την απομάκρυνση του φωσφόρου σε υψηλές θερμοκρασίες ήταν το στέλεχος IIF του τύπου PAO II, το οποίο παρουσιάζει αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες.

2.3.5 Τοξικότητα

Μερικές από τις πιο συνήθεις τοξικές ουσίες οι οποίες είναι ικανές να αναχαιτίσουν τις βιολογικές διεργασίες σε ένα σύστημα επεξεργασίας λυμάτων είναι η ελεύθερη αμμωνία, τα βαρέα μέταλλα και το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (Free nitrous acid-FNA). Κατά την βιολογική απομάκρυνση αζώτου, η αμμωνία μέσω νιτρωδοποίησης οξειδώνεται σε νιτρώδη (NO_2) όπου στην συνέχεια ανάγεται σε αέριο άζωτο (N_2), παρακάμπτοντας το στάδιο της μετατροπής του σε νιτρικά (NO_3). Για την επίτευξη της παραπάνω βιολογικής διεργασίας, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη των βακτηρίων που οξειδώνουν την αμμωνία (AOB) σε νιτρώδη. Η διεργασία της νιτρωδοποίησης, παράγει ιόντα υδρογόνου, τα οποία αντιδρούν με τα νιτρώδη σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA), σύμφωνα με την αντίδραση (Zhou κ.ά., 2011; Zheng κ.ά., 2013):



Το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (HNO_2) αποτελεί την πιο συνήθης ουσία αναχαίτισης των πολυφωσφορικών βακτηρίων και απαντάται ως μια από τις μορφές του νιτρώδους αζώτου ($\text{NO}_2\text{-N}$), που παράγεται από την οξειδωση της αμμωνίας μέσω νιτρωδοποίησης. Η συγκέντρωση του FNA εξαρτάται από την συγκέντρωση των νιτρωδών (NO_2), την τιμή του pH και την θερμοκρασία. Η μείωση της τιμής του pH συνεπάγεται με μεγαλύτερη συγκέντρωση FNA και συνεπώς χαμηλότερη συγκέντρωση νιτρωδών. Συνεπώς όσο μικρότερη είναι η τιμή του pH στο υγρό μέσο, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα αναστολής των βιολογικών διεργασιών, λόγω αναχαίτισης.

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών είναι ικανές να αναστείλουν την μικροβιακή δράση κατά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων και να προκαλέσουν αναχαίτιση στα ετεροτροφικά βακτήρια, στα βακτήρια νιτροποίησης και στα πολυφωσφορικά βακτήρια (PAOs) (Zhou κ.ά., 2007). Τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν άζωτο και φώσφορο ταυτόχρονα, χρησιμοποιώντας τα νιτρώδη ή νιτρικά ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Για να επιτευχθεί η παραπάνω βιολογική διεργασία είναι απαραίτητη η δράση των νιτροποιητών, ώστε να εξασφαλισθεί η απαραίτητη συγκέντρωση αποδέκτη ηλεκτρονίων (νιτρικών ή νιτρωδών), στην ανοξική φάση. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρωδών και η συσσώρευσή του στους βιολογικούς αντιδραστήρες, είναι ικανή να επηρεάσει την δράση των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Πιο συγκεκριμένα, οι Wang κ.ά., (2007) ανέπτυξαν μη εγκλιματισμένη βιομάζα πολυφωσφορικών βακτηρίων, η οποία δεν είχε χρησιμοποιήσει ποτέ τα νιτρώδη ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Στην συνέχεια κατά την ανοξική φάση, τα υπέβαλαν σε συγκεντρώσεις $5 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$, $9.5 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$ και $15 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$ και αυτό που παρατήρησαν ήταν ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρωδών η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου αναχαιτίστηκε. Η αρχική συγκέντρωση των $5 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$ δεν επηρέασε καθόλου την δράση των πολυφωσφορικών βακτηρίων, ενώ μικρή αναχαίτιση παρατηρήθηκε σε συγκέντρωση $9.5 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$. Πλήρης αναχαίτιση σημειώθηκε σε συγκέντρωση $15 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$, όπου η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και η δράση των πολυφωσφορικών βακτηρίων διακόπηκε. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, οι Meinhold κ.ά., (1999) παρατήρησαν επίσης αναστολή στην ανοξική πρόσληψη φωσφόρου, σε συγκέντρωση $8 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$ και πρόσθεσαν ότι η αερόβια πρόσληψη φωσφόρου που δεν ήρθε σε επαφή ποτέ με νιτρικά ή νιτρώδη είναι λιγότερο ευαίσθητη στο FNA από την ανοξική πρόσληψη φωσφόρου. Επίσης οι Zhou κ.ά., (2007) ανέφεραν

ότι η δράση των PAOs και η ταυτόχρονη απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου ανοξικά, παρεμποδίστηκε από την παρουσία υψηλής συγκέντρωσης νιτρωδών ($> 40 \text{ mgNO}_2/\text{L}$). Οι Saito, Brdjanovic και Van Loosdrecht., (2004) σε εγκλιματισμένη βιομάζα PAOs υπό αναερόβιες/ανοξικές/αερόβιες συνθήκες, εξέτασαν την επίδραση διάφορων συγκεντρώσεων νιτρωδών στην ανοξική και αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου, την απονιτροποίηση και τη δέσμευση οξυγόνου στο σύστημα. Η ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου αναχαιτίστηκε κατά 65 % σε συγκέντρωση $12 \text{ mgNO}_2/\text{L}$, ενώ η απονιτροποίηση δεν αναχαιτίστηκε καθόλου. Η αερόβια δέσμευση φωσφόρου αναχαιτίστηκε 90 % και 97.5 % σε συγκεντρώσεις $2 \text{ mgNO}_2/\text{L}$ και $6 \text{ mgNO}_2/\text{L}$ αντίστοιχα. Όσον αφορά την δέσμευση οξυγόνου, οι συγκεντρώσεις των $2 \text{ mgNO}_2/\text{L}$ και $5 \text{ mgNO}_2/\text{L}$ προκάλεσαν αναχαίτιση 50 % και 80 % αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου σε αερόβιες συνθήκες είναι λιγότερο ανθεκτική σε σχέση με την ανοξική, στην συσσώρευση νιτρωδών στο σύστημα.

Ένα μεγάλο μέρος της ερευνητικής κοινότητας έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ο κύριος αναχαιτιστικός παράγοντας φαίνεται να είναι το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA). Οι συγκεντρώσεις FNA που παρουσιάζουν τοξική επίδραση για τα πολυφωσφορικά βακτήρια διαφέρουν για την ανοξική και αερόβια φάση. Σύμφωνα με τους Zhou κ.ά., (2012) παρατηρήθηκε αναχαίτιση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου σε συγκέντρωση $\text{FNA} = 5 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ κάτω από ανοξικές συνθήκες, ενώ σε αερόβιες συνθήκες η αναχαίτιση καταγράφηκε σε υψηλότερη συγκέντρωση $\text{FNA} = 10 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, οι Pijuan, Ye και Yuan, (2010) κατέγραψαν 50 % και 100 % αναχαίτιση στην αερόβια δέσμευση φωσφόρου σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις $\text{FNA} = 0.52 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ και $\text{FNA} = 4 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ αντίστοιχα. Επίσης οι Zhou κ.ά., (2010) παρατήρησαν 50 % και 100 % αναχαίτιση κατά την ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου σε υψηλές συγκεντρώσεις $\text{FNA} = 10 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ και $\text{FNA} = 37 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$, αντίστοιχα. Τέλος οι Zhou, Pijuan και Yuan., (2007) παρατήρησαν αναστολή στην ανοξική πρόσληψη φωσφόρου και στην απονιτροποίηση νιτρωδών από τα PAOs, σε συγκεντρώσεις $\text{FNA} = 2-20 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ και πρόσθεσαν ότι η τιμή του pH έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Με βάση τα παραπάνω, φαίνεται πως η ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου είναι λιγότερο ανθεκτική σε σχέση με την αερόβια. Οι παραπάνω παρατηρήσεις φαίνεται πως δεν συμπίπτουν μεταξύ τους καθώς παρουσιάζονται διαφορετικές συγκεντρώσεις ως προς τις συγκεντρώσεις αναχαίτισης τόσο για τον ανοξικό όσο και για τον αερόβιο μεταβολισμό. Οι Zhou κ.ά., (2012) απέδωσαν τα παραπάνω

αντικρουόμενα αποτελέσματα στην ανάπτυξη διαφορετικών πληθυσμών πολυφωσφορικών βακτηρίων, τα οποία είχαν διαφορετική ανθεκτικότητα στις διάφορες συγκεντρώσεις FNA.

Ο εγκλιματισμός της βιομάζας στις διάφορες συγκεντρώσεις νιτρωδών όπως παρατηρήθηκε και παραπάνω, φαίνεται πως επηρεάζει την ανθεκτικότητα των πολυφωσφορικών βακτηρίων στο FNA. Οι Φραγκισκάτος, (2017) και Αργυροπούλου, (2018) σημείωσαν 50 % και 100 % αναχαίτιση σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα στον ρυθμό αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου σε συγκεντρώσεις FNA = 1.5×10^{-3} mg/L και FNA = 13.7×10^{-3} mg/L. Επίσης η Αργυροπούλου, (2018) παρατήρησε πως ο εγκλιματισμός των πολυφωσφορικών χανόταν με την πάροδο του χρόνου, όταν η βιομάζα έπαυε να έρχεται σε επαφή με νιτρώδη. Η Θεμελή, (2019) καλλιέργησε βιομάζα πολυφωσφορικών βακτηρίων σε συγκέντρωση FNA = 0.71×10^{-3} mg/L και σημείωσε ότι η παραπάνω συγκέντρωση προκάλεσε 33 % αναχαίτιση στη μη εγκλιματισμένη βιομάζα των Φραγκισκάτος, (2017) και Αργυροπούλου, (2018). Επομένως η καλλιέργεια των πολυφωσφορικών σε συγκέντρωση FNA = 0.71×10^{-3} mg/L δε βελτίωσε την ανοχή τους σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών. Επίσης δεν παρατηρήθηκε βελτίωση στην ανθεκτικότητα των πολυφωσφορικών βακτηρίων για το συγκεκριμένο βαθμό εγκλιματισμού, συγκριτικά με τη μη εγκλιματισμένη βιομάζα των Φραγκισκάτος, (2017) και Αργυροπούλου, (2018).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα πολυφωσφορικά βακτήρια PAOs χωρίζονται σε τύπους και στελέχη, όπου κάποια από αυτά έχουν την ικανότητα νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης για την ταυτόχρονη απομάκρυνση του αζώτου και φωσφόρου. Η συγκέντρωση των νιτρωδών μπορεί να επηρεάσει τις κοινοτικές δομές των PAOs στη βιομάζα (Zeng κ.ά., 2016). Καθώς ο τύπος PAO II έχει την ικανότητα να χρησιμοποιήσει μόνο τα νιτρώδη ως αποδέκτη ηλεκτρονίων, είναι πολύ λογικό να είναι ο τύπος που κυριαρχεί κατά την ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου. Οι Zeng κ.ά., (2016a) παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση πλήρους αναστολής FNA στην αερόβια πρόσληψη φωσφόρου ήταν υψηλότερη σε pH 6.5 απ' ότι σε pH 7.0. Το κυρίαρχο στέλεχος που επικράτησε αρχικά ήταν το IIC, αντιπροσωπεύοντας το 70 % του συνολικού *Accumulibacter*. Με την αύξηση της συγκέντρωσης FNA, το στέλεχος IIF φάνηκε να είναι ευαίσθητο, ενώ η αύξηση του ποσοστού για το στέλεχος IID έδειξε την ισχυρή ανοχή του στο FNA. Η παρουσία του FNA δημιούργησε πρόβλημα στην απόδοση της απομάκρυνσης φωσφόρου και άλλαξε σημαντικά τις δομές της κοινότητας του *Accumulibacter*. Φαίνεται πως τα στελέχη IIA, IIB, IIC και IID έχουν τη δυνατότητα απονιτρωδοποίησης, με το

στέλεχος IID να παρουσιάζει την υψηλότερη ανθεκτικότητα, ενώ τα τρία πρώτα φαίνεται αν είναι ευαίσθητα στη συσσώρευση νιτρωδών (Zeng κ.ά., 2016b; Zeng κ.ά., 2016a). Οι Oehmen κ.ά., (2010) διαπίστωσαν ότι ο τύπος PAO I είναι ικανός να χρησιμοποιήσει οξυγόνο και νιτρικά ως δέκτη ηλεκτρονίων, συνεπώς η ανάπτυξη του δεν είναι εφικτή σε συστήματα με υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών και δεν συμβάλει στην ταυτόχρονη απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου ανοξικά.

Πραγματοποιήθηκαν έρευνες για την επίδραση του FNA στο μεταβολισμό των GAOs με σκοπό την διερεύνηση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος στον ανταγωνισμό μεταξύ των PAOs και GAOs. Η έκθεση των GAOs σε συγκεντρώσεις FNA φαίνεται να είναι περισσότερο ανεκτή συγκριτικά με τα PAOs, τα οποία παρουσιάζουν ευαισθησία στη συσσώρευση ελεύθερου νιτρώδους οξέος (Ganda κ.ά., 2016; Pijuan, Ye και Yuan, 2010; Ye, Pijuan και Yuan, 2010; Ye, Pijuan και Yuan, 2013). Οι Ye, Pijuan και Yuan, 2013 προσπάθησαν να καταγράψουν την επίδραση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος σε μη εγκλιματισμένες βιομάζες από PAOs και GAOs. Παρατήρησαν ότι σε μέγιστη συγκέντρωση FNA = 22×10^{-3} mg/L, ο ρυθμός πρόσληψης οξικού οξέος από τα PAOs αναχαιτίστηκε κατά 90 %, ενώ στην περίπτωση των GAOs η αναχαιτίση ήταν 45 %. Επίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του FNA η έκλυση φωσφόρου μειώθηκε και η απαίτηση ενέργειας για την πρόσληψη της οργανικής τροφής ήταν μεγαλύτερη. Όσον αφορά τα GAOs, η υδρόλυση του γλυκογόνου αυξήθηκε κατά 30 % και η παραγωγή PHAs στην περίπτωση των GAOs δεν επηρεάστηκε. Το FNA πιθανώς αναστέλλει και την ανάπτυξη των GAOs, επηρεάζοντας την αερόβια οξείδωση PHA και την παραγωγή γλυκογόνου. Οι Ye, Pijuan και Yuan, (2010) παρατήρησαν ότι τόσο η αερόβια οξείδωση PHA όσο και η παραγωγή γλυκογόνου από το *Competibacter* μειώνονται σε συγκεντρώσεις FNA = $1,5 \times 10^{-3}$ mg /L και 50 % αναστολή στην ανάπτυξη του. Συνεπώς η αναστολή FNA μπορεί να προσφέρει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στα GAOs έναντι των PAOs σε διεργασίες βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Ωστόσο, το ανασταλτικό αποτέλεσμα του FNA μπορεί να εκμεταλλευτεί για την επίτευξη της νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης, καθώς η κατάλληλη επιλογή της συγκέντρωσής του μπορεί να επιτύχει καταστολή της ανάπτυξης των βακτηρίων NOB, που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της παραπάνω μεθόδου έναντι της διεργασίας νιτροποίησης-απονιτροποίησης είναι οι μικρότερες ανάγκες σε αερισμό και η μείωση της απαίτησης σε ποσότητα οργανικού άνθρακα. Οι

Wang κ.ά., (2017) ανέπτυξαν βιομάζα σε αντιδραστήρα SBR υπό αναερόβιες/ανοξικές/αερόβιες συνθήκες και παρατήρησαν ότι η επίδραση του FNA είχε θετικά αποτελέσματα στην ταυτόχρονη απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου. Με την αύξηση της συγκέντρωσης από 1.1 mgN/L σε 1.9 mgN/L κατάφεραν περίπου 67.8 % συσσώρευση νιτρωδών, με ποσοστό απομάκρυνσης 82.9 % στην ολική αφαίρεση αζώτου και 87.9 % στην απομάκρυνση φωσφόρου. Η παρουσία του FNA μείωσε την αφθονία των NOB και συγκεκριμένα του *Nitrospira* sp., ενώ η συνολική ποσότητα των PAOs δεν επηρεάστηκε και ο τύπος PAO που χρησιμοποιεί τα νιτρώδη ως αποδέκτη ηλεκτρονίων αυξήθηκε. Το ανασταλτικό αποτέλεσμα του FNA μπορεί να εκμεταλλευτεί κερδοφόρα για την καταστολή της ανάπτυξης των NOB, ωστόσο μπορεί να αναστείλει άλλες βιολογικές διεργασίες. Οι Zhou κ.ά., (2011) παρατήρησαν αναχαίτιση των απονιτροποιητών στο διάστημα 0.02-0.04 mgHNO₂-N/ L, ενώ η κυτταρική ανάπτυξη και η αναγωγή νιτρικών σταμάτησε στα 0.066 mgHNO₂-N/ L και 0.2 mgHNO₂-N/ L, αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 3

3. Πειραματική Διαδικασία

3.1 Γενικά

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε τακτική παρακολούθηση ενός αντιδραστήρα εναλλασσόμενης λειτουργίας (Sequencing Batch Reactor-SBR) στον οποίο ενοφθαλμίστηκε ανάμικτο υγρό από την ΕΕΛ Ψυττάλειας.

Κατά την διάρκεια της παρούσας έρευνας πραγματοποιούνταν καθημερινοί έλεγχοι του συστήματος SBR, καθώς και πειράματα ασυνεχούς ροής (batch). Σκοπός της εν λόγω παρακολούθησης ήταν η ανάπτυξη καλλιέργειας πολυφωσφορικών βακτηρίων υπό συνθήκες υψηλής φόρτισης αζώτου με ταυτόχρονη νιτροδοποίηση-απονιτροδοποίηση.

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων που εφαρμόστηκαν στα δείγματα, η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR για την ανάπτυξη των PAOs και τέλος τα πειράματα ασυνεχούς ροής (batch) που εκτελέστηκαν.

3.2 Αναλυτικές μέθοδοι

3.2.1 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών

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

Ο προσδιορισμός των στερεών περιλαμβάνει 4 τεχνικές προσδιορισμού αυτές της διήθησης, εξάτμισης, καύσης και ζύγισης, όπου η διύλιση έχει ως στόχο τον διαχωρισμό των αιωρούμενων και διαλυμένων στερεών. Για τη μέτρηση των ολικών και πτητικών στερεών του αντιδραστήρα χρησιμοποιούνται στρωματικά φίλτρα GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1.2 μm. Τα στρωματικά φίλτρα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο.

Αρχικά το φίλτρο ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας και στην συνέχεια τοποθετείται σε συσκευή διήθησης και διηθείται μέσω του φίλτρου. Μετά το στάδιο της διήθησης, το δείγμα περνά από τα στάδια της εξάτμισης και της καύσης.



Εικόνα 3.1: Ζυγός ακριβείας (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

Για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών, ζυγίστηκε φίλτρο GF/C και τοποθετήθηκε σε φούρνο των 103°C για 1 ώρα ώστε να απομακρυνθεί τυχόν περιεχόμενη υγρασία. Η ίδια διαδικασία εφαρμόζεται και για τη μέτρηση των πτητικών αιωρούμενων στερεών, με την διαφορά ότι το φίλτρο GF/C τοποθετείται σε φούρνο των 550°C για 10 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία αλλά και οι πτητικές ενώσεις. Στη συνέχεια τοποθετείται για κάποια λεπτά σε αφυγραντήρα, ώστε να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και τέλος ζυγίζεται και καταγράφεται το βάρος του καθαρού φίλτρου.

Το προζυγισμένο φίλτρο τοποθετείται σε συσκευή διήθησης και διηθείται μέσω αυτού γνωστός όγκος δείγματος. Η ποσότητα διήθησης είναι ανάλογη της ποσότητας των αιωρούμενων στερεών και της ποιότητας του δείγματος. Ο όγκος του δείγματος που επιλέχθηκε ήταν 5 mL. Είναι σημαντικό πριν τη διήθηση το δείγμα να αναδευτεί πολύ καλά, ώστε η συγκέντρωση των στερεών να είναι ομοιόμορφη στο σκεύος δειγματοληψίας. Όταν ολοκληρωθεί η διήθηση το φίλτρο περνά από την διαδικασία της ξήρανσης και τοποθετείται σε φούρνο θερμοκρασίας 103-105°C για 1 ώρα. Τέλος τοποθετείται στον αφυγραντήρα για λίγα λεπτά και οδηγείται στον ζυγό ώστε να καταγραφεί η μέτρηση.

Για τον υπολογισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών σύμφωνα, το ίδιο φίλτρο μετά τον προσδιορισμό των TSS τοποθετείται σε φούρνο των 550°C για 20 λεπτά, έπειτα σε ξηραντήρα και τέλος ζυγίζεται.



Εικόνα 3.2: Αφυγραντήρας (αριστερά), Φούρνος 103-105°C (δεξιά) (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

Ο προσδιορισμός των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{MLSS ή TSS (mg/L)} = \frac{(M2-M1)*10^6}{V}$$

Όπου: MLSS: συγκέντρωση ολικών στερεών (mg/L)

M2: Μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση (g)

M1: Μάζα καθαρού φίλτρου (g)

V: όγκος δείγματος (m³)



Εικόνα 3.3: Φούρνος 550°C (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

Ο προσδιορισμός των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{MLVSS ή VSS (mg/L)} = \frac{(M2-M3)*10^6}{V}$$

Όπου: MLVSS: συγκέντρωση ολικών στερεών (mg/L)

M2: Μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση (g)

M3: Μάζα του φίλτρου μετά την καύση στους 550°C (g)

V: όγκος δείγματος (m³)

3.2.2 Μέτρηση νιτρώδους (NO₂-N) και νιτρικού αζώτου (NO₃-N)

Οι μέθοδοι ανάλυσης για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης των οξειδωμένων μορφών αζώτου, του νιτρώδους (NO₂-N) και νιτρικού (NO₃-N) αζώτου, γίνεται βάσει της μεθόδου 5807 Nitrite και LANGE LCK339 της HACH, αντίστοιχα. Το δείγμα αρχικά διηθείται μέσω μεμβρανών για την απομάκρυνση των στερεών που συνήθως λόγω της αυξημένης θολότητας του δείγματος δημιουργούν κάποιες παρεμβολές και εμποδίζουν την ακριβή μέτρηση των νιτρικών.

Η συγκέντρωση νιτρικών προσδιορίζεται με τη μέθοδο LCK339 της HACH η οποία βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με 2,6-διμεθυλφαινόλη προς σχηματισμό 4-νίτρο-2,6-διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ. Η μέτρηση γίνεται φασματοφωτομετρικά σε εύρος 0.23-13.50 mg/L NO₃-N, και σε μήκος κύματος 345 nm.

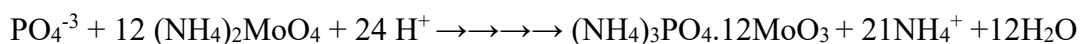
Η συγκέντρωση των νιτρώδων προσδιορίζεται με τη μέθοδο 8507 Nitrite της HACH, η οποία βασίζεται στην αντίδραση των νιτρώδων με σουλφανιλικό οξύ προς σχηματισμό ενός διαζωτωμένου σουλφανιλικού άλατος, το οποίο αντιδρώντας με χρωμοτροπικό οξύ παράγει ροζ χρώμα.. Η μέτρηση γίνεται φασματοφωτομετρικά σε εύρος 0.002-0.300 mg/L NO₂-N και μήκος κύματος 507 nm.



Εικόνα 3.4: Φασματοφωτόμετρο (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

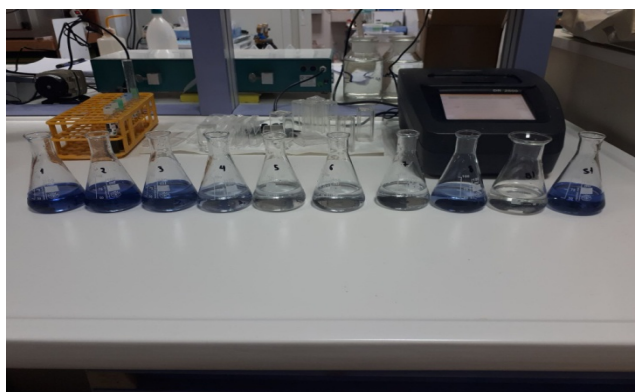
3.2.3 Μέτρηση ορθοφωσφορικών

Για τον προσδιορισμό των ορθοφωσφορικών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του ασκορβικού οξέος. Κάτω από όξινο περιβάλλον, το μολυβδαινικό αμμώνιο ((NH₄)₆MoO₂₄) και τρυγικό κάλιο-αντιμόνιο (K(Sb)C₄H₄O₆) αντιδρούν με τα ορθοφωσφορικά σύμφωνα με την αντίδραση:



Παρουσία ασκορβικού οξέος το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phosphomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο, το οποίο δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης φωσφόρου για τιμές φωσφόρου 0.1 – 1.0 mgP/l. Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών γίνεται φασματογραφικά σε μήκος κύματος 890 nm.

Για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία προσδιορισμού των ορθοφωσφορικών τα δείγματα αραιώνονται κατάλληλα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml ώστε η τελική συγκέντρωση στο αραιωμένο διάλυμα να κυμαίνεται μεταξύ 0.1-1.0 mgP/L. Σε αυτό το εύρος τιμών αναμένεται γραμμική συσχέτιση απορροφητικότητας και συγκέντρωσης φωσφόρου. Η αραιώση που πραγματοποιείται είναι ανάλογη της αναμενόμενης συγκέντρωσης φωσφόρου στο σύστημα που μελετάται. Στην συνέχεια μεταγγίζονται σε κωνικές φιάλες, όπου προστίθενται 8 ml ανάμικτων αντιδραστηρίων (mix) και αφήνονται να αντιδράσουν για 10 λεπτά μέχρι να ολοκληρωθεί ο χρωματισμός του δείγματος αλλά όχι παραπάνω από 30 λεπτά. Τέλος πραγματοποιείται ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών φασματοφωτομετρικά σε μήκος κύματος 890nm.



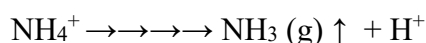
Εικόνα 3.5: Προσδιορισμός Ορθοφωσφορικών (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

3.2.4 Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου (NH₄-N)

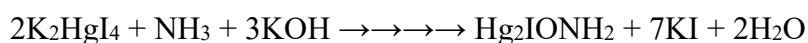
Το άζωτο στα ανεπεξέργαστα λύματα εμφανίζεται με την μορφή αμμωνίας και οργανικού αζώτου. Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Nessler. Αρχικά πραγματοποιείται απόσταξη κατάλληλου όγκου δείγματος, ώστε να απομακρυνθεί το αμμωνιακό άζωτο, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Η απόσταξη της αμμωνίας συντελείται με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα με την κατωτέρω αντίδραση:

θερμότητα



Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας ήταν τύπου BUCHI 314. Αρχικά, πραγματοποιούταν προσθήκη κατάλληλου όγκου του δείγματος σε ειδική φιάλη της συσκευής. Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση η παραγωγή αέριας αμμωνίας έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή οξέος (ιόντων υδρογόνου) και συνεπώς την μείωση του pH και πιθανόν τον τερματισμό της ανωτέρω αντίδρασης. Για την διατήρηση του pH σε τιμές περίπου 9.5 προστίθεται διάλυμα NaOH κανονικότητας 6N. Το αέριο καθοδηγείται μέσω της συσκευής σε κωνική φιάλη, στην οποία έχουν τοποθετηθεί 10ml βορικού οξέος, ώστε να δημιουργηθεί το αμμωνιακό άζωτο. Όταν ολοκληρωθεί η απόσταξη το διάλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 50ml, αραιώνεται κατάλληλα και γίνεται η προσθήκη του αντιδραστήριου Nessler. Η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου θα μετρηθεί σύμφωνα με την μέθοδο Nessler. Μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφε-κίτρινου, σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση: Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης αμμωνίας με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματογραφικά ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης, σε μήκος κύματος 425 nm. Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου είναι ανάλογη του χρώματος του διαλύματος, το οποίο είναι καφέ-κίτρινο και ο χρόνος της αντίδρασης είναι 10 λεπτά.



Εικόνα 3.6: BUCHI (Πηγή: Προσωπικό υλικό)



Εικόνα 3.7: Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

3.2.5 Μέτρηση διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Η εκτέλεση της μεθόδου προσδιορισμού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο 5220 D “Closed Reflux Colorimetric Method” του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Κατά τον προσδιορισμό του COD γίνεται χώνευση διάρκειας 2 ωρών, σε έντονα όξινο περιβάλλον (50 % H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag₂SO₄ που προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺¹, PO₄⁻³, SO₄⁻², και το διχρωμικό ανιόν Cr⁺⁶ (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr⁺³ (πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες είτε όχι με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) που προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπάσιμο. Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα που λόγω της πτητικότητας τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται Ag₂SO₄.

Κατά την διαδικασία προστίθενται 2ml δείγματος στα αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του COD και τοποθετείται στη συσκευή χώνευσης για δύο ώρες. Στη συνέχεια αφού αποκτήσουν τα αντιδραστήρια θερμοκρασία περιβάλλοντος τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο και προσδιορίζεται η συγκέντρωση του διαλυτού COD. Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με διχρωμικό, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης διχρωμικού καλίου για τον υπολογισμό της ποσότητας του διχρωμικού που καταναλώθηκε. Για τη πραγματοποίηση της παραπάνω μεθόδου (15-150 mg/L) το δείγμα αραιώνεται κατάλληλα ώστε η συγκέντρωση του COD να είναι εντός ορίων. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της εταιρείας HACH, καθώς και η συσκευή χώνευσης.



Εικόνα 3.8: Συσκευή χώνευσης (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

3.2.6 Μέτρηση pH, διαλυμένου οξυγόνου και θερμοκρασίας

Για την μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας T ($^{\circ}\text{C}$) χρησιμοποιήθηκε φορητό pHμετρο 3110 της εταιρείας WTW και για τον προσδιορισμό του διαλυμένου οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε φορητό οξυγονόμετρο οxi 330i της εταιρείας WTW.



Εικόνα 3.9: pH 3110-HACH (αριστερά), οxi 330i-WTW (δεξιά)

3.3 Λειτουργία αντιδραστήρα SBR

3.3.1 Περιγραφή συστήματος

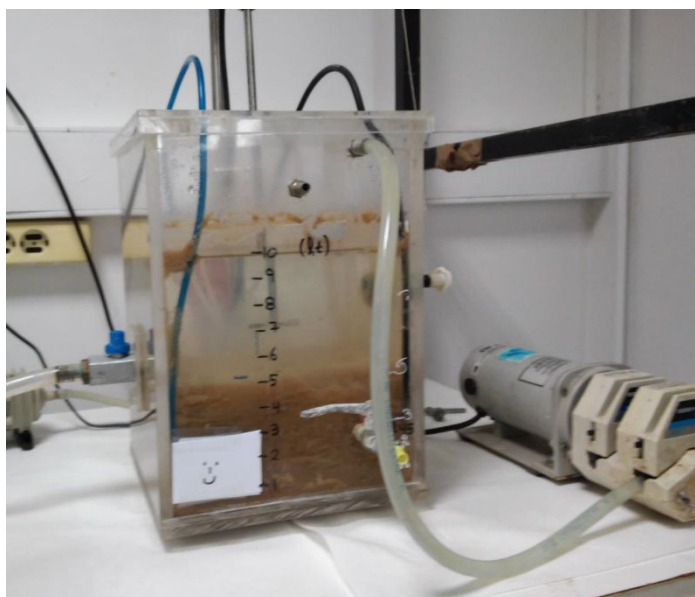
Η ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων-PAOs πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εναλλασσόμενων φάσεων λειτουργίας (SBR), εργαστηριακής κλίμακας. Ο σχεδιασμός και η λειτουργία του αντιδραστήρα αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα στην ανάπτυξη των PAOs, έναντι των ανταγωνιστών τους GAOs. Η εναλλαγή αναερόβιων, αερόβιων και ανοξικών φάσεων και η διατήρηση κατάλληλων συνθηκών, όπως pH και θερμοκρασία έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της επιθυμητής καλλιέργειας μικροοργανισμών, καθώς και στην συντήρηση του συστήματος.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν ορθογωνικής διατομής, κατασκευασμένος από Plexiglas με αποσπώμενο πώμα. Ο συνολικός όγκος ήταν 14 λίτρα, με ωφέλιμο όγκο 10 λίτρων. Για την απομάκρυνση της εκροής και της περίσσειας ιλύος, υπήρχαν τρία επιστόμια ενώ ο αντιδραστήρας διέθετε και οπές για την σύνδεση των συστημάτων της μηχανικής ανάδευσης και του αερισμού. Οι συνθήκες πλήρους μίξης επιτεύχθησαν με τη χρήση μηχανοκίνητου αναδευτήρα, ο οποίος ήταν στηριγμένος σε βάση στήριξης και εισέρχονταν στο σύστημα μέσω οπής στο κέντρο του πώματος του αντιδραστήρα. Το βάθος της ανάδευσης και η δυναμικότητα του αναδευτήρα ήταν ρυθμισμένα με τρόπο ώστε να αναδεύεται ικανοποιητικά το ανάμικτο υγρό και σε βαθμό που να μην καταστρέφονται οι βιοκροκίδες. Η παροχή του οξυγόνου πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια δύο αεραντλιών διαφορετικής δυναμικότητας που ήταν συνδεδεμένοι με ελαφρόπετρα εν μέσω λεπτών πλαστικών σωλήνων, σταθερά στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Για την λειτουργία του συστήματος, την εναλλαγή των φάσεων λειτουργίας και την τροφοδοσία, χρησιμοποιήθηκαν χρονοδιακόπτες για την αυτοματοποίηση τους και η αφαίρεση της λάσπης αλλά και η εκκένωση του συστήματος γίνονταν με χειρονακτικό τρόπο.

Κατά την εκκίνηση της λειτουργίας του συστήματος προστέθηκαν 5 λίτρα βιομάζας από την επανακυκλοφορία του βιολογικού αντιδραστήρα της ΕΕΛ Ψυτάλεια σε ωφέλιμο όγκο 10 λίτρων, όπου αναμίχθηκαν με 5 λίτρα νερό. Καθημερινά εκτελούνταν τροφοδοσία με λύματα, όπου η σύνθεση της τροφής του συστήματος διαμορφώνονταν ανάλογα με τις

ανάγκες και την δυναμικότητα του συστήματος την προκειμένη χρονική περίοδο λειτουργίας.

Καθημερινά πραγματοποιούνταν μετρήσεις για τον έλεγχο του pH, της θερμοκρασίας, του οξυγόνου και των στερεών του συστήματος. Το pH του συστήματος ρυθμιζόταν σε όλες τις φάσεις (αναερόβια/αερόβια/ανοξική) ώστε να κυμαίνεται μεταξύ 7.5 και 8.0, όπως και το pH της τροφής (5.7-7.5), ανάλογα το pH της εκροής του συστήματος.



Εικόνα 3.10: Αντιδραστήρας SBR σε φάση καθίζησης (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

3.3.2 Περιγραφή λειτουργίας

Το σύστημα SBR λειτούργησε από τις 2 Οκτωβρίου έως τις 24 Απριλίου 2019 και χωρίζεται σε δύο χρονικές περιόδους. Η πρώτη περίοδο αφορά το χρονικό διάστημα 2 έως 30 Οκτωβρίου του 2019 και η δεύτερη περίοδος από 6 Νοεμβρίου 2019 έως τις 24 Απριλίου 2020. Η πρώτη προσπάθεια επίτευξης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με ταυτόχρονη νιτρωδοποίηση-απονιτρωδοποίηση απέτυχε με αποτέλεσμα την νέα εκκίνηση του συστήματος στις 6 Νοεμβρίου.

Η ημερήσια λειτουργία του συστήματος αποτελούνταν από τέσσερις κύκλους με 1 ώρα αναερόβια φάση, 2 ώρες αερόβια και 2,5 ώρες ανοξική φάση. Η καθίζηση επιτυγχάνονταν

στο τέλος του ημερήσιου κύκλου, όπου το σύστημα έμενε σε ηρεμία για 2 ώρες και αφαιρούταν η εκροή και η περίσσεια ιλύος για την ρύθμιση του θc. Οι χρόνοι λειτουργίας της αερόβιας και ανοξικής φάσης διέφεραν μεταξύ της 1^{ης} και 2^{ης} περιόδου λειτουργίας του SBR (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1: Χρόνοι λειτουργίας των φάσεων στον SBR

Φάσεις SBR	1η περίοδος	2η περίοδος
Αναερόβια	1	1
Αερόβια	3	2
Ανοξικά	1.5	2.5
Καθίζηση	2	2

Κατά την πρώτη χρονική περίοδο λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις στον SBR για την διερεύνηση της κατάστασης της βιομάζας στο σύστημα και της πιθανής ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Δεν πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα την συγκεκριμένη χρονική περίοδο, για τον λόγο ότι η καλλιέργεια PAOs δεν ήταν δυνατό να αναπτυχθεί.

Οι συμβατικοί ρύποι που μετρήθηκαν στον αντιδραστήρα είναι οι εξής: PO₄-P, NH₄-N, COD, NO₃-N, NO₂-N, TSS και VSS. Καθημερινά γινόντουσαν μετρήσεις της θερμοκρασία, του pH και του οξυγόνου, ενώ επιτυγχάνονταν και μετρήσεις αμμωνιακού αζώτου στην εκροή, με σκοπό την διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος ως προς την αμμωνία και την επιλογή του φορτίου αζώτου της τροφής.

Κατά την δεύτερη χρονική περίοδο η λειτουργία του συστήματος ήταν επιτυχής, όπου και διατηρήθηκε για 6 μήνες. Η παρακολούθηση του SBR ήταν καθημερινή και η σύσταση της τροφής ως προς το αμμωνιακό άζωτο, την οργανική τροφή και το φορτίο φωσφόρου άλλαζε ανάλογα με την δυναμικότητα του συστήματος. Πειράματα batch με σταθερό pH επιτυγχάνονταν περίπου δύο φορές την εβδομάδα, για την παρακολούθηση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου ανοξικά και αερόβια, αλλά και την επίδραση του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό της ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου.

3.3.3 Σύσταση τροφής και τροφοδοσία SBR

Ο αντιδραστήρας SBR δεχόταν καθημερινά στραγγίδια αφυδάτωσης από την γραμμή ύψους της Ψυτάλειας ως κύρια πηγή αμμωνίας. Τα στραγγίδια αφυδάτωσης χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις σε αμμωνιακό άζωτο και από χαμηλή αναλογία COD:TKN (< 1.0) λόγω της διάσπασης του οργανικού φορτίου στους χωνευτές (Gustavsson, 2010). Με την εβδομαδιαία παραλαβή των στραγγιδίων γινόταν μέτρηση του αμμωνιακού φορτίου και με βάση την συγκέντρωση της αμμωνίας στα στραγγίδια ρυθμίζονταν η ποσότητα που προστίθεντο στην τροφή. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίδια κυμαίνονταν από 1200 έως 1700 mg/L. Το φορτίο αμμωνίας που δεχόταν ο αντιδραστήρας αυξήθηκε σταδιακά, όπου ξεκίνησε με φορτίο $rN = 29 \text{ mgNH}_4\text{-N/L}_{\text{sbr.d}}$ και κατέληξε σε φορτίο $rN = 206 \text{ mgNH}_4\text{-N/L}_{\text{sbr.d}}$.

Πίνακας 3.2: Φορτίο αμμωνιακού αζώτου

Μήνες	rN (mg NH ₄ -N/L _{sbr.d})
Νοέμβριος	29-63
Δεκέμβριος	63-96
Ιανουάριος	63-96
Φεβρουάριος	80-124
Μάρτιος	90-206

Για τον υπολογισμό του οργανικού άνθρακα σε όρους COD με στόχο την ανάπτυξη της επιθυμητής μάζας μικροοργανισμών και για δεδομένο χρόνο παραμονής στερεών θc, χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$X_H = \frac{Y_H E_H F_0}{\frac{\theta}{\theta_c} \times (1 + b \times \theta_c)}$$

Από την παραπάνω σχέση προέκυψε η ποσότητα COD που χρειάζεται για την ανάπτυξη των δεδομένων μικροοργανισμών ημερησίως. Στην αρχή προστέθηκαν 6 g COD ημερησίως και η δόση σταδιακά αυξήθηκε μέχρι τα 9 g COD. Η οργανική τροφή που

χρησιμοποιήθηκε στο σύστημα ήταν το προπιονικό οξύ με την μορφή προπιονικού νατρίου ($C_3H_5NaO_2$). Η επιλογή του προπιονικού έναντι άλλων τροφών έγινε για τον λόγο ότι ευνοεί την ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων έναντι των ανταγωνιστών τους GAOs. Επίσης στον 1^ο κύκλο λειτουργίας κατά την αερόβια φάση γινόταν προσθήκη φωσφόρου με την μορφή φωσφορικού καλλίου (KH_2PO_4) συγκέντρωσης 5.000 mg/L.

Για την σύνθεση της τροφής, σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως του 1 L προστέθηκε το προπιονικό οξύ με νερό βρύσης και μαγνητάκι ανάδευσης και στην συνέχεια τοποθετήθηκε πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, αφού πρώτα ζυγίστηκε το προπιονικό σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών. Όταν το προπιονικό διαλυθεί πλήρως στο νερό τότε γίνεται η προσθήκη των στραγγιδίων αφυδάτωσης, όπου αραιώνονται με νερό βρύσης. Τέλος ρυθμίζεται η τιμή του pH της τροφής με διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) κανονικότητας 5N.

Η ημερήσια λειτουργία του συστήματος αποτελούνταν από τέσσερις κύκλους με 1 ώρα αναερόβια, 2 ώρες αερόβια και 2.5 ώρες ανοξική φάση. Η καθίζηση επιτυγχάνονταν στο τέλος του ημερήσιου κύκλου, όπου το σύστημα έμενε σε ηρεμία για 2 ώρες και αφαιρούταν η εκροή και η περίσσεια ιλύος για την ρύθμιση του θc. Η τροφοδοσία (100 mL) εισέρχονταν στο σύστημα στο πρώτο λεπτό της αναερόβιας φάσης προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο αναερόβιος μεταβολισμός των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Για να δοθεί προτεραιότητα στα πολυφωσφορικά βακτήρια ώστε να απονιτροδοποιήσουν και όχι στους απονιτροποιητές, η τροφοδοσία (100 mL) επιτυγχάνονταν 1.5 ώρα μετά την εκκίνηση της ανοξικής φάσης. Η συνολική ποσότητα της τροφής που εισέρχονταν στον SBR ημερησίως ήταν 800 mL.

3.4 Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch)

Τα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας batch διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, αυτές της διερεύνησης της λειτουργίας του συστήματος και της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ρυθμό ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου. Σε εβδομαδιαία βάση πραγματοποιούνταν έλεγχοι της απόδοσης του συστήματος, σε σταθερό pH, όπου λαμβάνονταν 500 mL ανάμικτου υγρού από τον SBR και υποβαλλόταν σε αναερόβιες, αερόβιες και ανοξικές συνθήκες. Κατά την διάρκεια του πειράματος λαμβάνονταν δείγματα στην αρχή και στο

τέλος της αναερόβιας φάσης και κάθε μισή ώρα κατά τη διάρκεια της αερόβιας και ανοξικής φάσης. Απαραίτητη ήταν η συνεχής ρύθμιση του pH και με μεγάλη ακρίβεια (απόκλιση ± 0.05) στην επιθυμητή τιμή του batch πειράματος, ώστε να αποτραπούν φαινόμενα χημικής κατακρήμνισης ή/και διαλυτοποίησης φωσφόρου. Το οξυγόνο εισερχόταν στο batch όπως και στον SBR μέσω ελαφρόπετρων συνδεδεμένων με αεραντλία. Για την αναερόβια έκλυση φωσφόρου πραγματοποιούνταν στην αρχή της αναερόβιας φάσης προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος οξικού οξέος, ώστε η συγκέντρωση στο batch να είναι περίπου 200 mg/L. Τα δείγματα διηθούν και υποβάλλονταν σε μετρήσεις φωσφόρου, νιτρωδών, στερεών και COD.

Εκτός από τους τακτικούς ελέγχους της απόδοσης του συστήματος πραγματοποιήθηκαν και πειράματα για την διερεύνηση της επίδρασης υψηλής συγκέντρωσης νιτρωδών (FNA) σε διάφορες συγκεντρώσεις και pH, στην συμπεριφορά των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Τα πειράματα batch που εκτελέστηκαν και η διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζονται αναλυτικά στην συνέχεια.



Εικόνα 3.11: Βιοαντιδραστήρες batch πειράματος και pHμετρο (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

Κεφάλαιο 4

4. Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.1 Γενικά

Η απομάκρυνση του αζώτου μέσω των βιολογικών διεργασιών νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης έχει κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων, λόγω των μειωμένων απαιτήσεων σε οξυγόνο και οργανικού φορτίου, συγκριτικά με την συμβατική νιτροποίηση-απονιτροποίηση. Για την απομάκρυνση του φωσφόρου, η βιολογική επεξεργασία προτιμάται ως μια οικονομική λύση. Ωστόσο το νιτρώδες άζωτο ($\text{NO}_2\text{-N}$) και συγκεκριμένα η πρωτονιομένη του μορφή γνωστή ως ελεύθερο νιτρώδες οξύ (HNO_2), έχει παρατηρηθεί ότι αναχαιτίζει την λειτουργία των πολυφωσφορικών βακτηρίων (PAOs). Η παρουσία του ελεύθερου νιτρώδους οξέος καθιστά δύσκολη την βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου μέσω της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται προσπάθεια διερεύνησης των βέλτιστων συνθηκών επίτευξης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου μέσω νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης. Προκειμένου να αναπτυχθούν τα πολυφωσφορικά βακτήρια, έγινε χρήση αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας SBR, όπου καθορίστηκαν οι απαιτούμενες συνθήκες, με υψηλό φορτίο αμμωνιακού αζώτου από στραγγίδια αφυδάτωσης. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό την παρακολούθηση της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου ανοξικά και αερόβια, αλλά και την επίδραση του ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) στον ανοξικό μεταβολισμό των πολυφωσφορικών βακτηρίων (PAOs).

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά για κάθε περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα, οι συγκεντρώσεις των συμβατικών ρύπων, καθώς και η διακύμανση της ταχύτητας απομάκρυνσης φωσφόρου από τον SBR (φαινομενικό PUR). Επίσης παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα από τα πειράματα batch

που πραγματοποιήθηκαν στην βιομάζα ώστε να εξακριβωθεί η παρουσία των PAOs αλλά και ο βαθμός αναχαίτισης των ίδιων, σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτροδών.

4.2 Αποτελέσματα SBR

4.2.1 1^η περίοδος λειτουργίας (02/10/2019-30/10/2019)

Λειτουργικά χαρακτηριστικά

Η παρούσα πειραματική διαδικασία, πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα εναλλασσόμενης λειτουργίας SBR με ανάμικτο υγρό από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας και αφορά το διάστημα 1/10 έως 30/10 του έτους 2019. Η τροφοδοσία στο σύστημα περιείχε ως κύρια πηγή αμμωνίας στραγγίδια αφυδάτωσης από την γραμμή ιλύος της Ψυττάλειας και προπιονικό ως εύκολα βιοδιασπάσιμη τροφή. Η προσθήκη φωσφόρου γινόταν εξωτερικά ως διάλυμα PO₄-P (5 g/L). Καθημερινά γινόταν έλεγχος του pH μέσα στο σύστημα, κυρίως στον 1^ο κύκλο του SBR, όπου ρυθμιζόνταν κατά τον αναερόβιο κύκλο στο 7,5 και κατά τον αερόβιο στο 8 με προσθήκη θεικού οξέος 1N.

Την πρώτη εβδομάδα λειτουργίας του αντιδραστήρα η τροφοδοσία που δέχονταν το σύστημα ήταν 250 mL στραγγίδια αφυδάτωσης και 6 g προπιονικό, αραιωμένα με νερό βρύσης μέχρι τα 1600 mL. Το pH της τροφής ρυθμιζόνταν στο 6,5 με θεικό οξύ 1N, με σκοπό την μείωση του στο σύστημα κατά την προσθήκη της τροφής. Η αυξανόμενη τάση του pH της εκροής την πρώτη εβδομάδα οδήγησε σε περαιτέρω μείωση του pH τροφής στο 5.7. Η αλλαγή αυτή είχε θετικά αποτελέσματα στο pH του συστήματος και συνεπώς και στην εκροή, όπου η τιμή δεν ξεπερνούσε το 8.2.

Από την πρώτη κιόλας εβδομάδα διαπιστώθηκε ότι οι συνθήκες λειτουργίας ευνοούσαν την νιτροποιητική δραστηριότητα προς την πλήρη οξείδωση του αμμωνιακού φορτίου. Έπειτα ακολούθησε η σταδιακή αύξηση των στραγγιδίων (550 mL) και του προπιονικού οξέος (C₃H₅NaO₂) (8.5 g), μετά το τέλος την 1^{ης} εβδομάδας.

Στο σύστημα από τις πρώτες δυο βδομάδες είχε επιτευχθεί απομάκρυνση αμμωνίας μέσω νιτροποίησης απονιτροποίησης και σταθεροποίηση των τιμών του pH. Επιπλέον οι

βιοκροκίδες τις πρώτες δέκα ημέρες καθίζαναν πλήρως και το υπερκείμενο υγρό ήταν αρκετά διαυγές.

Πίνακας 4.1: Λειτουργικές παράμετροι 1^{ης} περιόδου λειτουργίας

Παράμετρος	Συμβολισμός	Τιμή	Μονάδες
Οργανική Φόρτιση	F/M	0.26-0.89	g COD/g MLVSS-d
Αμμωνιακή Φόρτιση	A/M	28-64	mg NH ₄ /L-d
pH	pH	7.5-8.6	
Θερμοκρασία	T	18.4-22.5	°C
Διαλυμένο οξυγόνο	DO	>3	mg/L
Αιωρούμενα πτητικά στερεά	MLVSS	0.86-2.38	g/L
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	HRT	2	d
Χρόνος παραμονής στερεών	SRT	10	d
Αερόβιος χρόνος παραμονής στερεών	aerSRT	8	d

Αστοχία συστήματος

Από την 11^η ημέρα η απόδοση του συστήματος ως προς την καθίζηση των βιοκροκίδων φάνηκε να μειώνεται, ενώ από την 14^η ημέρα και μετά ο απαιτούμενος χρόνος καθίζησης ξεπερνούσε και τις 3 ώρες. Η αδυναμία καθίζησης των βιοκροκίδων οδήγησε στην διαφυγή των αιωρούμενων στερεών με την έξοδο του SBR, με αποτέλεσμα την σημαντική μείωση των μικροοργανισμών στο σύστημα (MLVSS = 0.86 g/L). Η απομάκρυνση της υψηλής συγκέντρωσης αμμωνίας, που δέχονταν το σύστημα καθημερινά, ήταν αδύνατον να επιτευχθεί. Αυτό οδήγησε στην συσσώρευση της αμμωνίας στο σύστημα και καθώς δεν γινόταν νιτροποίηση, το pH του συστήματος αυξήθηκε σημαντικά. Επιπρόσθετα η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου ήταν υψηλή από το πρώτο κιόλας μισάωρο της αερόβιας διεργασίας, την κρίσιμη περίοδο της καθίζησης, δείχνοντας ότι στο σύστημα μας δεν πραγματοποιούνται διεργασίες.

Ένας σημαντικό φαινόμενο που μπορεί να δημιουργήσει αδυναμία καθίζησης της ιλύος είναι η απονιτροποίηση στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Όταν δεν επιτευχθεί

ικανοποιητική απονιτροποίηση στην ανοξική ζώνη και οι συνθήκες που επικρατούν στον πυθμένα είναι ανοξικές, τα νιτρικά γίνονται νιτρώδη και συμπαρασύρουν κομμάτια ιλύος στην επιφάνεια του αντιδραστήρα. Για τον έλεγχο του φαινομένου μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και νιτρωδών κατά την καθίζηση και οι συγκεντρώσεις ήταν 2,8 και 2,4 mg/L αντίστοιχα. Για την αντιμετώπιση του φαινομένου πραγματοποιήθηκε αύξηση του ανοξικού χρόνου κατά μία ώρα, αύξηση της εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής για απονιτροποίηση και προσθήκη τροφής μισή ώρα πριν το τέλος της διεργασίας. Τα αποτελέσματα ήταν θετικά όσον αφορά την μείωση των νιτρικών και νιτρωδών κατά την καθίζηση, αλλά παρόλα αυτά το πρόβλημα δεν λύθηκε.

Παρατηρήθηκε ότι το πρόβλημα της καθίζησης ξεκίνησε μετά την τελευταία αύξηση της συγκέντρωσης αμμωνίας (στραγγίδια 550 mL) και COD (προπιονικό 8.5 g) στην τροφοδοσία. Το χρώμα της ιλύος από σκούρο καφέ μετατράπηκε σε ανοιχτό, η μορφή της έγινε γλοιώδης, η πύκνωση της δεν φαινόταν ικανοποιητική και το υπερκείμενο υγρό από διαυγές έγινε θολό, χρώματος πορτοκαλί.

Μία σειρά προβλημάτων που μπορεί να σχετίστηκαν με το μη σωστό σχηματισμό βιοκροκίδων στο σύστημα και συνεπώς την μειωμένη απόδοση της διεργασίας είναι (Στασινάκης, 2005):

1. Η διασπαρμένη ανάπτυξη όπου οι μικροοργανισμοί δεν παρουσιάζουν την τάση σχηματισμού βιοκροκίδων, αλλά βρίσκονται ελεύθερα διασπαρμένοι στο ανάμικτο υγρό. Το συγκεκριμένο πρόβλημα παρατηρείται συνήθως σε περιπτώσεις όπου οι μικροοργανισμοί αντιμετωπίζουν συνθήκες υψηλής οργανικής φόρτισης. Λόγω αφθονίας τροφής δεν παρουσιάζουν τάση σχηματισμού βιοκροκίδων και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη ικανότητα διαχωρισμού των στερεών και θολή εκροή.
2. Η κολλοειδής διόγκωση προκαλείται από την υπερπαραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών που ευνοείται σε περιπτώσεις υψηλού περιεχομένου των αποβλήτων σε λιπαρές ενώσεις, έλλειψης θρεπτικών, πολύ υψηλής οργανικής φόρτισης με εύκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις. Η υπερπαραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών προσδίδει γλοιώδη συνοχή στην ενεργό ιλύ και δεν επιτρέπει την ικανοποιητική πύκνωση της ιλύος κατά την καθίζηση.

3. Η νηματοειδής διόγκωση όπου προκαλείται από την ανάπτυξη των νηματοειδών μικροοργανισμών. Παρότι οι συνθήκες που έχουμε επιλέξει για το σύστημα, όπως η υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και η υψηλή οργανική φόρτιση δεν ευνοούν την ανάπτυξη των νηματοειδών, είναι πιθανόν η βιομάζα από την Ψυτάλεια να είχε μια ποσότητα των παραπάνω βακτηρίων και να αποτέλεσε αιτία εμφάνισης στο σύστημα.

4.2.2 2^η Περίοδος λειτουργίας (6/11/2019-24/04/2020)

Λειτουργικά χαρακτηριστικά

Η δεύτερη περίοδος λειτουργίας ξεκίνησε στις 6 Νοεμβρίου 2019 και έληξε στις 24 Απριλίου 2020. Οι ημερήσιοι κύκλοι λειτουργίας παρέμειναν τέσσερις με την μόνη διαφορά ότι αφαιρέθηκε μια ώρα από την αερόβια φάση και προστέθηκε στην ανοξική. Συνεπώς οι φάσεις λειτουργίας κατά την δεύτερη λειτουργική περίοδο ήταν 1 ώρα αναερόβια, 2 ώρες αερόβια, 2.5 ώρες ανοξικά και 1 ώρα καθίζηση. Η επιλογή να αφαιρεθεί μία ώρα από την αερόβια και να προστεθεί στην ανοξική φάση προέκυψε από την ανάγκη για επιτυχή απονιτροποίηση. Επίσης είχε παρατηρηθεί πως οι 2 ώρες αερόβιας σε συνδυασμό με το υψηλό φορτίο αμμωνίας θα μπορούσε να διατηρήσει μια συγκέντρωση αμμωνίας στο σύστημα, ώστε να αναχαιτίσει τα NOB τα οποία οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά.

Το είδος της τροφής παρέμεινε το ίδιο, ενώ η οργανική και αμμωνιακή φόρτιση αυξήθηκαν σταδιακά. Η δόση του προπιονικού οξέος αυξήθηκε σταδιακά από τα 6.5 g στα 9 g ημερησίως καθώς η απαίτηση της οργανικής τροφής από τους απονιτροποιητές και τα πολυφωσφορικά βακτήρια ήταν μεγαλύτερη με τον χρόνο. Ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT ή θ_c) διατηρήθηκε στις 10 ημέρες, καθ' όλη την διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα και η ρύθμιση του pH συνέχισε στα ίδια επίπεδα (7.5-8.6) το ίδιο και η παροχή οξυγόνου (>3 mg/L).

Πίνακας 4.2: Λειτουργικές παράμετροι 2^{ης} περιόδου

2η περίοδος λειτουργίας			
Παράμετρος	Συμβολισμός	Τιμή	Μονάδες
Οργανική Φόρτιση	F/M	0.18-0.34	g COD/g MLVSS-d
Αμμωνιακή Φόρτιση	A/M	29-206	mg NH ₄ /L-d
pH	pH	7.5-8.6	
Θερμοκρασία	T	14.5-22.5	°C
Διαλυμένο οξυγόνο	DO	>3	mg/L
Αιωρούμενα πτητικά στερεά	MLVSS	2.22-3.42	g/L
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	HRT	2	d
Χρόνος παραμονής στερεών	SRT	10	d
Αερόβιος χρόνος παραμονής στερεών	aerSRT	3.3	d

Επεξεργασία συμβατικών ρύπων

Για τον έλεγχο της λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιήθηκαν τακτικοί έλεγχοι των συμβατικών ρύπων, όπως των ορθοφωσφορικών (PO₄-P), της αμμωνίας (NH₄-N), των νιτρικών (NO₃-N), των νιτρωδών (NO₂-N), του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και των ολικών (TSS) και οργανικών (VSS) αιωρούμενων στερεών. Η παρακολούθηση των παραπάνω επιτυγχάνονταν μια φορά την εβδομάδα, όπου καταγράφονταν οι συγκεντρώσεις τους σε κάθε φάση λειτουργίας του SBR. Σχεδόν σε καθημερινή βάση υπολογίζονταν η συγκέντρωση της αμμωνίας στην εκροή, των νιτρικών και των ολικών και οργανικών αιωρούμενων στερεών.

Όσον αφορά το αμμωνιακό άζωτο παρατηρήθηκε ότι σε χαμηλές φορτίσεις (rN = 29-59 mg NH₄-N/L_{sbr}.d) το σύστημα κατάφερε να απομακρύνει την αμμωνία από την πρώτη κιόλας εβδομάδα λειτουργίας. Κατά την διάρκεια παρακολούθησης της αερόβιας φάσης φάνηκε ότι η αμμωνία είχε νιτροποιηθεί πλήρως, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση στην εκροή να είναι μηδενική. Με την πρώτη αύξηση του φορτίου αμμωνίας στην τροφή και συνεπώς την αύξηση της συγκέντρωσης στον αντιδραστήρα (rN>63 mg NH₄-N/L_{sbr}.d), παρατηρήθηκε δυσκολία στην διεργασία της νιτροποίησης. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την

αύξηση της συγκέντρωσης στην εκροή. Κάθε φορά που επιτυγχάνονταν αύξηση του αμμωνιακού φορτίου, το σύστημα αρχικά δυσκολευόταν να απομακρύνει την αμμωνία. Παρόλα αυτά χρειάστηκε ένας χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας στην υψηλή φόρτιση αμμωνίας και στην συνέχεια σημειώθηκε βελτίωση της νιτροποίησης και συνεπώς μεγαλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης. Στόχος στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν η διατήρηση μιας συγκέντρωσης αμμωνίας στο σύστημα, η οποία θα ήταν ικανή να αναχαιτίσει τα NOB.

Η διεργασία της νιτροποίησης πραγματοποιείται σε δύο στάδια, αυτά της οξείδωσης της αμμωνίας σε νιτρώδες άζωτο και της οξείδωσης του νιτρώδους σε νιτρικό άζωτο. Η νιτροποίηση είναι μια αρκετά ευαίσθητη διεργασία, η οποία εξαρτάται άμεσα από την διαθέσιμη ποσότητα υποστρώματος αλλά και από διάφορους λειτουργικούς παράγοντες, όπως διαλυμένο οξυγόνο, αλκαλικότητα και pH, θερμοκρασία και τοξικότητα. Έχει παρατηρηθεί ότι το στάδιο οξείδωσης του νιτρώδους άζωτο σε νιτρικό άζωτο από νιτροποιητικά βακτήρια NOB παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία σε σχέση με αυτό της νιτροποίησης. Μετά από περίπου ένα μήνα λειτουργίας του συστήματος και με συνεχή αύξηση του αμμωνιακού φορτίου στην τροφή, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου και αύξηση του νιτρώδους αζώτου στην αερόβια φάση. Στις 12 Δεκεμβρίου 2019, περίπου ένα μήνα μετά την εκκίνηση του συστήματος και με φορτίο αμμωνιακού αζώτου $rN > 75 \text{ mgNH}_4\text{-N/L}_{\text{sbr.d}}$, παρατηρήθηκε η πρώτη αύξηση της συγκέντρωσης νιτρώδων στο σύστημα ($3,25 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$). Μέχρι και τις 27 Φεβρουαρίου του έτους 2020 η συγκέντρωση των νιτρώδων συνέχισε να αυξάνεται, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να σημειώνονται στις 29 Ιανουαρίου ($7,65 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$) και στις 27 Φεβρουαρίου ($6,70 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$) 2020. Τον μήνα Μάρτιο η διεργασία της νιτροποίησης επανήλθε και δεν παρατηρήθηκαν νιτρώδη στην αερόβια φάση του συστήματος.

Η διεργασία της απονιτροποίησης δεν φάνηκε να επηρεάστηκε καθ' όλη την διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στις 13 Δεκεμβρίου σημειώθηκε αύξηση της συγκέντρωσης νιτρικών στην εκροή ($48 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$) κάτι το οποίο ήταν απόλυτα λογικό καθώς δεν προστέθηκε πηγή οργανικού άνθρακα στο σύστημα ώστε να πραγματοποιηθεί η απονιτροποίηση. Η επιλογή να μην προστεθεί προπιονικό οξύ στην τροφή, έγινε για τον λόγο ότι είχε αυξηθεί σημαντικά το φορτίο του ολικού COD στο σύστημα (548 mg/L). Συνεπώς η αδυναμία απονιτροποίησης του συστήματος έδειξε ότι το COD άνηκε στο ανόργανο κλάσμα. Η σημαντική αυτή αύξηση της συγκέντρωσης του ανόργανου COD στο

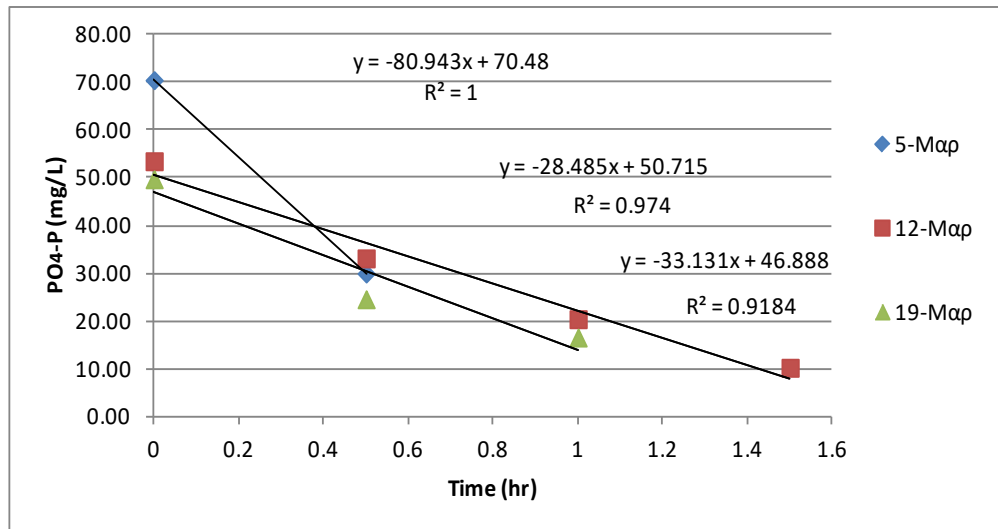
σύστημα πιθανώς οφειλόταν στα στραγγίδια αφυδάτωσης. Τέλος η αύξηση της ποσότητας προπιονικού στο σύστημα σε 9 g βελτίωσε την διεργασία απονιτροποίησης στο σύστημα.

Φαινομενικό PUR

Σε εβδομαδιαία βάση καταγράφονταν ο αερόβιος και ανοξικός ρυθμός πρόσληψης φωσφόρου στο σύστημα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ρυθμοί απομάκρυνσης φωσφόρου που παρατηρήθηκαν στον αντιδραστήρα δεν αντιπροσωπεύουν αποκλειστικά την πολυφωσφορική δραστηριότητα, για τον λόγο ότι ένα μεγάλο ποσοστό του φωσφόρου δεν απομακρύνεται βιολογικά, αλλά μέσω της χημικής κατακρήμνισης. Αυτό συνέβη γιατί η μέτρηση και ρύθμιση του pH στον SBR δεν αποτελούσαν αυτοματοποιημένες διαδικασίες και συνεπώς το pH δεν διατηρούνταν σταθερό και στους τέσσερις κύκλους λειτουργίας.

Το αερόβιο PUR του συστήματος υπολογίστηκε για τους μήνες Νοέμβριο, Δεκέμβριο, Ιανουάριο, Φεβρουάριο και Μάρτιο και παρατηρήθηκε ότι ο αερόβιος ρυθμός πρόσληψης φωσφόρου σταδιακά αυξήθηκε (Σχήμα 4.3). Όσον αφορά τον ανοξικό ρυθμό πρόσληψης φωσφόρου, ήταν δύσκολο να καταγραφεί, καθώς μετά την αερόβια φάση δεν υπήρχε διαθέσιμη συγκέντρωση φωσφόρου αλλά και νιτρώδους αζώτου, δηλαδή αποδέκτη ηλεκτρονίων. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης φωσφόρου μετά από 1.5 ώρα ανοξικής φάσης, όπου γινόταν προσθήκη τροφής με σκοπό την απονιτροποίηση των νιτρικών που είχαν απομείνει. Η παρουσία του οργανικού άνθρακα προκάλεσε έκλυση φωσφόρου από τα PAOs και συνεπώς αν τα νιτρικά είχαν απονιτροποιηθεί, τότε η έκλυση θα ήταν σημαντική και η 1 ώρα ανοξικής φάσης θα λειτουργούσε ως αναερόβια.

Ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου υπολογίζεται από την κλίση του παρακάτω διαγράμματος (Σχήμα 4.1) προς τη συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών. Επομένως:



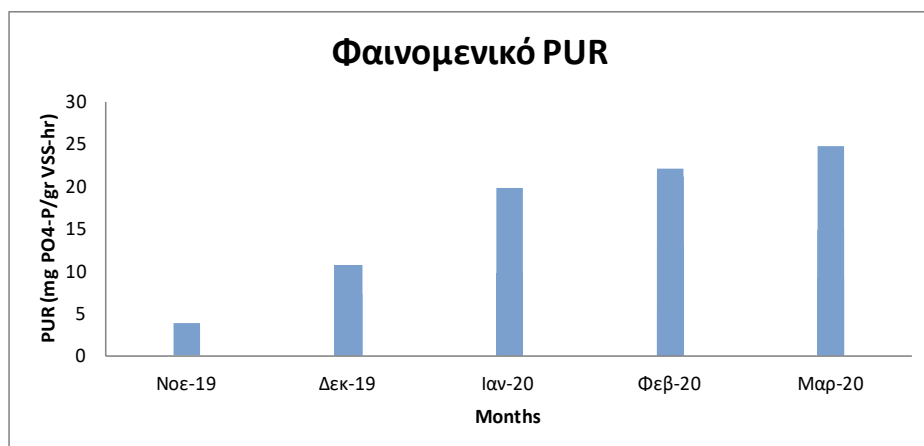
Σχήμα 4.1: Γραμμική μεταβολή συγκέντρωσης φωσφόρου: Αναλύσεις στον SBR (05/03/20, 12/03/20, 19/03/20)

$$PUR_{5/3} = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{80.943}{3.28} = 24.68 \text{ mgP/VSS-hr}$$

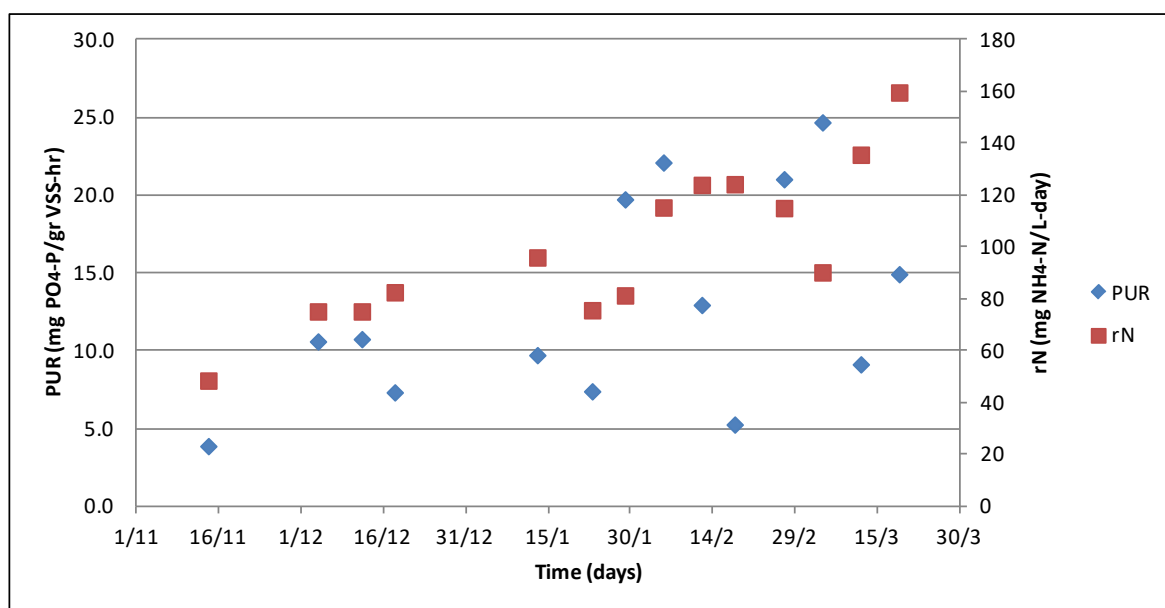
$$PUR_{12/3} = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{28.485}{3.12} = 9.13 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_{19/3} = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{33.131}{2.22} = 14.92 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η επίδραση του αμμωνιακού φορτίου στον αερόβιο ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου του συστήματος. Φαίνεται ξεκάθαρα πως η αύξηση του φορτίου του αμμωνιακού αζώτου επηρέασε θετικά τον αερόβιο ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου του συστήματος.



Σχήμα 4.2: Φαινομενικό PUR στον αντιδραστήρα SBR



Σχήμα 4.3: Επίδραση του φορτίου αμμωνιακού αζώτου στον φαινομενικό αερόβιο ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου

4.3 Πειράματα Batch

4.3.1 1^η Περίοδος λειτουργίας (02/10/2019-30/10/2019)

Κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα batch καθώς οι συνθήκες δεν ήταν σταθερές, με αποτέλεσμα την αδυναμία ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηρίων.

4.3.2 2^η Περίοδος λειτουργίας (6/11/2019-24/04/2020)

Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα για τον υπολογισμό του ρυθμού της ανοξικής και αερόβιας πρόσληψης φωσφόρου (PUR) και την διερεύνηση της επίδρασης των νιτρικών στον ρυθμό της ανοξικής πρόσληψης του φωσφόρου.

Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί περιέκτες, οι οποίοι περιείχαν 500 mL ανάμικτου υγρού από τον αντιδραστήρα SBR. Το ανάμικτο υγρό λαμβάνονταν από τον SBR κατά την διάρκεια του νέου κύκλου, δηλαδή μετά την αφαίρεση της εκροής και την νέα προσθήκη νερού στον αντιδραστήρα. Ήταν σημαντικό το ανάμικτο υγρό να μην περιέχει μεγάλη ποσότητα αμμωνίας, για τον λόγο αυτό η αφαίρεση του ανάμικτου υγρού γινόταν πριν την τροφοδοσία του συστήματος. Στους δύο περιέκτες (Α και Β) γινόταν προσθήκη νιτρώδους νατρίου από πυκνό διάλυμα συγκέντρωσης 5 g/L, ενώ υποβλήθηκαν σε πανομοιότυπες συνθήκες ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Ένας επιπρόσθετος περιέκτης λειτούργησε ως πείραμα αναφοράς (control), ώστε να προσδιοριστεί ο ρυθμός ανοξικής ή/και αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου, απουσία τοξικής ουσίας, δηλαδή σε pH 8 και σε χαμηλή συγκέντρωση νιτρωδών. Για να διατηρηθεί η συγκέντρωση των νιτρωδών στο control, γινόταν προσθήκη κατάλληλης συγκέντρωσης κατά την διάρκεια του πειράματος. Μετά το τέλος του πειράματος και με βάση το control υπολογίζεται ο βαθμός αναχαίτισης, βάση του πειράματος αναφοράς.

Όλα τα πειράματα batch πραγματοποιήθηκαν σε σταθερό pH ώστε η δέσμευση φωσφόρου να οφείλεται σε βιολογικές και όχι σε χημικές διεργασίες (χημική κατακρήμνιση). Επίσης σημαντική ήταν η ρύθμιση της τιμής του pH σε κάθε περιέκτη, καθώς για την ίδια συγκέντρωση νιτρωδών, προκαλείται σε διαφορετικό βαθμό αναχαίτιση για διαφορετικό pH. Συνεπώς το pH ρυθμιζόταν και διατηρούταν σταθερό μέσω της προσθήκης κατάλληλης ποσότητας θειϊκού οξέος (H_2SO_4) και καυστικού νατρίου (NaOH). Η διατήρηση του σταθερού pH ήταν άκρως σημαντική έτσι ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα χημική κατακρήμνισης αλλά και να διατηρηθεί το επιθυμητό pH το οποίο θα επηρεάσει την ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης των νιτρωδών και του ελεύθερου νιτρώδους οξέος. Όπως είδαμε και στο Κεφάλαιο 2, η ποσότητα του ελεύθερου νιτρώδους οξέος επηρεάζεται από το pH, την θερμοκρασία και την συγκέντρωση νιτρωδών.

Κατά την πειραματική διαδικασία, δείγμα ανάμικτου υγρού όγκου 30 mL λαμβανόταν κάθε μισή ώρα από τους αερόβιους και ανοξικούς περιέκτες, σε χρονικό διάστημα τριών ή τεσσάρων ωρών. Η έναρξη του πειράματος γινόταν με την προσθήκη 2 mL οξικού οξέος (CH_3COONa) συγκέντρωσης διαλύματος 50 gr/L. Η επιλογή της συγκέντρωσης του οξικού οξέος στα batch, προέκυψε από την συγκέντρωση οξικού οξέος που κατανάλωναν τα πολυφωσφορικά βακτήρια στην αναερόβια φάση του SBR. Δείγμα 30 mL λαμβάνονταν στην αρχή και στο τέλος της αναερόβιας φάσης, η οποία διαρκούσε 1 ώρα. Η αερόβια

φάση ξεκινούσε με την παροχή οξυγόνου και διαρκούσε 3 ώρες, ενώ η ανοξική φάση με την προσθήκη νιτρωδών και συνήθως διαρκούσε 3 με 4 ώρες.

Σε κάθε δείγμα γινόταν φυγοκέντρηση και διήθηση με μεμβράνες 0.45 μm και στην συνέχεια γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών και του νιτρώδους αζώτου. Για τον υπολογισμό του ανοξικού και αερόβιου ρυθμού πρόσληψης PUR μετρήθηκαν και τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά.

4.4 Αποτελέσματα πειραμάτων

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων, τόσο για τον ρυθμό αερόβιας και ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου, όσο και για την συμπεριφορά του νιτρώδους αζώτου ως αναχαιτιστικός παράγοντας στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs.

4.4.1 Αερόβιος και ανοξικός ρυθμός δέσμευσης φωσφόρου (PUR_{aer} , PUR_{anox})

Τα πειράματα διερεύνησης του αερόβιου και ανοξικού ρυθμού πρόσληψης φωσφόρου αφορούν στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR και ξεκίνησαν περίπου δύο εβδομάδες μετά την εκκίνηση του συστήματος. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 20 batch πειράματα για τον προσδιορισμό του αερόβιου και ανοξικού PUR και σε τιμές pH από 7.4 έως 8.5 ± 0.05 .

- **Αερόβιος ρυθμός δέσμευσης Φωσφόρου- PUR_{aer}**

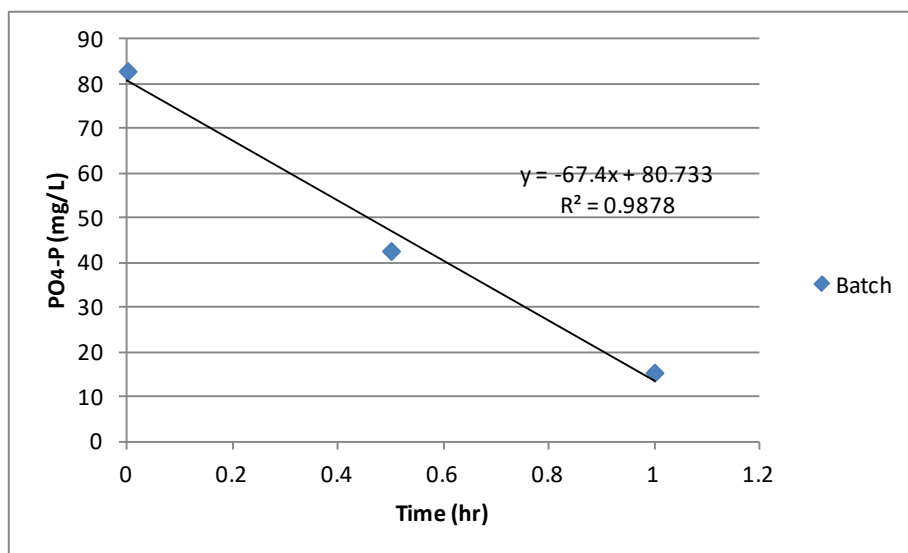
Το πρώτο batch πείραμα έλαβε χώρα στις 22 Νοεμβρίου 2019 σε $\text{pH} = 8 \pm 0.05$ και σημείωσε τον χαμηλότερο αερόβιο ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου $\text{PUR} = 3.2 \text{ mgP/VSS-hr}$. Προφανώς τα πολυφωσφορικά βακτήρια δεν είχαν προλάβει να αναπτυχθούν στο σύστημα μετά από 16 ημέρες λειτουργίας, με αποτέλεσμα την χαμηλή τιμή του αερόβιου PUR.

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.3 το σύστημα ανέπτυξε υψηλούς ρυθμούς αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου, μετά από περίπου 1 μήνα λειτουργίας. Οι υψηλοί ρυθμοί διατηρήθηκαν για περίπου 1 μήνα, ενώ παρατηρήθηκε μια πτώση του αερόβιου PUR στις 15 και 17 Ιανουαρίου 2020. Η πτώση αυτή μπορεί να οφείλεται στην αλλαγή της πηγής του αμμωνιακού αζώτου στο σύστημα, καθώς από τις 1 έως τις 15 Ιανουαρίου προστέθηκε διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) αντί για στραγγίδια αφυδάτωσης. Η αλλαγή στην πηγή αμμωνιακού αζώτου διήρκησε για 2 εβδομάδες και στις 16 Ιανουαρίου 2020 το σύστημα επανήλθε στα στραγγίδια αφυδάτωσης. Μία εβδομάδα μετά, στις 24 Ιανουαρίου 2020, καταγράφηκε μια σημαντική αύξηση του αερόβιου $PUR = 27.4 \text{ mgP/VSS-hr}$, όπου και διατηρήθηκε για περίπου 1 μήνα σε εξίσου υψηλές τιμές. Ο μέγιστος ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου ήταν $PUR = 28.4 \text{ mgP/VSS-hr}$ και σημειώθηκε στις 7 Φεβρουαρίου 2020. Τον μήνα Μάρτιο και συγκεκριμένα στις 12 και 18 Μαρτίου 2020, παρατηρήθηκε πτώση του αερόβιου ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου, με τιμές $PUR = 13.3 \text{ mgP/VSS-hr}$ και $PUR = 13.1 \text{ mgP/VSS-hr}$, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.3: Αερόβιος ρυθμός δέσμευσης φωσφόρου-PUR_{aer}

HM/NIA	PUR _{aer}	pH
22/11/2019	3.2	8
2/12/2019	14.6	7.5
11/12/2019	16.0	7.9
20/12/2019	15.6	7.8
30/12/2019	10.5	7.4
8/1/2020	15.3	7.9
10/1/2020	14.3	8
15/1/2020	9.0	8
17/1/2020	9.3	8.5
24/1/2020	27.4	8.5
31/1/2020	23.7	8
7/2/2020	28.4	8
14/2/2020	27.6	8
27/2/2020	23.9	8
6/3/2020	24.8	8
12/3/2020	13.3	8
18/3/2020	13.1	8

Ο ρυθμός αερόβιας δέσμευσης φωσφόρου υπολογίζεται από την κλίση του παρακάτω διαγράμματος προς τη συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών. Επομένως:

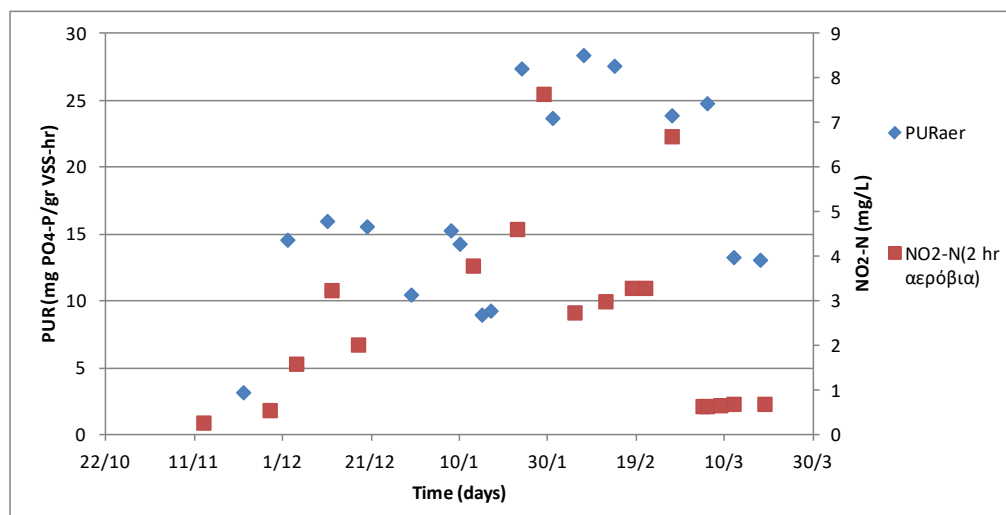


Σχήμα 4.4: Γραμμική μεταβολή συγκέντρωσης φωσφόρου 24/01/2020

$$PUR_{24/1} = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{67.4}{2.46} = 27.4 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Για την παρακολούθηση της νιτροδοποίησης και συνεπώς την αναχαίτιση των NOB, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του νιτρώδους αζώτου στην αερόβια φάση του αντιδραστήρα SBR. Στο σχήμα 4.5 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του νιτρώδους αζώτου στις 2 ώρες της αερόβιας φάσης του συστήματος, σε σύγκριση με τον αερόβιο ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.5, τον πρώτο μήνα λειτουργίας οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών ήταν χαμηλές και η οξείδωση της αμμωνίας φαίνεται πως εκτελούνταν και στα δύο στάδια. Με την αύξηση του αμμωνιακού φορτίου παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης νιτρωδών στο σύστημα, με την μεγαλύτερη να καταγράφεται στις 31 Ιανουαρίου 2020 $NO_2-N = 7.6 \text{ mg/L}$. Για περίπου 1 μήνα η αναχαίτιση των NOB δεν ήταν σημαντική, καθώς τα νιτρώδη κυμαίνονταν σε χαμηλές συγκεντρώσεις 2 - 3.8 mg/L. Φαίνεται πως η σταδιακή αύξηση των νιτρωδών στο σύστημα βοήθησε τα πολυφωσφορικά βακτήρια να εγκλιματίστηκαν στις συνθήκες αυτές, με

αποτέλεσμα την βελτίωση του αερόβιου PUR. Την χρονική περίοδο όπου επιτεύχθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρωδών παρατηρήθηκαν και οι υψηλότεροι αερόβιοι ρυθμοί PUR. Τον τελευταίο μήνα λειτουργίας του αντιδραστήρα παρατηρήθηκε πτώση της συγκέντρωσης νιτρωδών και η νιτροποίηση είχε επανέλθει στο σύστημα. Αυτό φαίνεται να επηρέασε τα πολυφωσφορικά βακτήρια, με αποτέλεσμα την πτώση του αερόβιου PUR στις 12 και 18 Μαρτίου 2020.



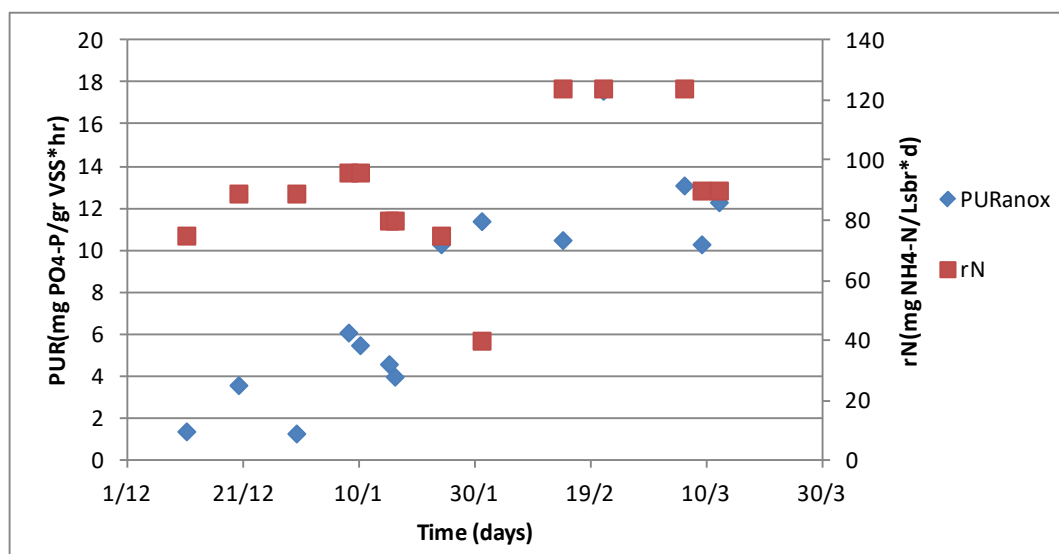
Σχήμα 4.5: Επίδραση της συγκέντρωσης νιτρωδών στον αερόβιο ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου

- **Ανοξικός ρυθμός δέσμευσης Φωσφόρου-PUR_{anox}**

Το πρώτο batch πείραμα για την διερεύνηση του ανοξικού ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου, έλαβε χώρα στις 11 Δεκεμβρίου 2020, ένα μήνα μετά την εκκίνηση του συστήματος. Καθώς η βιομάζα προερχόταν από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας, η οποία δεν πραγματοποιεί βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, είναι λογικό την πρώτη περίοδο λειτουργίας του συστήματος οι ρυθμοί ανοξικού και αερόβιου PUR να είναι χαμηλοί έως και μηδενικοί.

Ακολουθήθηκαν διάφορες στρατηγικές με σκοπό την ανάπτυξη των PAOs έναντι των ανταγωνιστών τους GAOs και την διατήρηση της βιομάζας, η οποία θα επιτυγχάνει υψηλούς ρυθμούς ανοξικής απομάκρυνσης φωσφόρου. Η πηγή του οργανικού άνθρακα που επιλέχθηκε στο σύστημα ήταν το προπιονικό οξύ, το οποίο έχει αποδειχθεί σε αρκετές

μελέτες ότι αποτελεί ένα πιο ευνοϊκό υπόστρωμα σε σχέση με το οξικό, για την ανάπτυξη των PAOs (Oehmen κ.ά., 2005b; Pijuan κ.ά., 2004; Carvalheira κ.ά., 2014; Wang κ.ά., 2010). Επίσης σταδιακά αυξανόταν η περιεκτικότητα της τροφής σε αμμωνία, με σκοπό την αναχαίτιση της νιτροποίησης και τον εγκλιματισμό της βιομάζας σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτροδών. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.6 η σταδιακή αύξηση του rN επηρέασε θετικά το ανοξικό PUR.



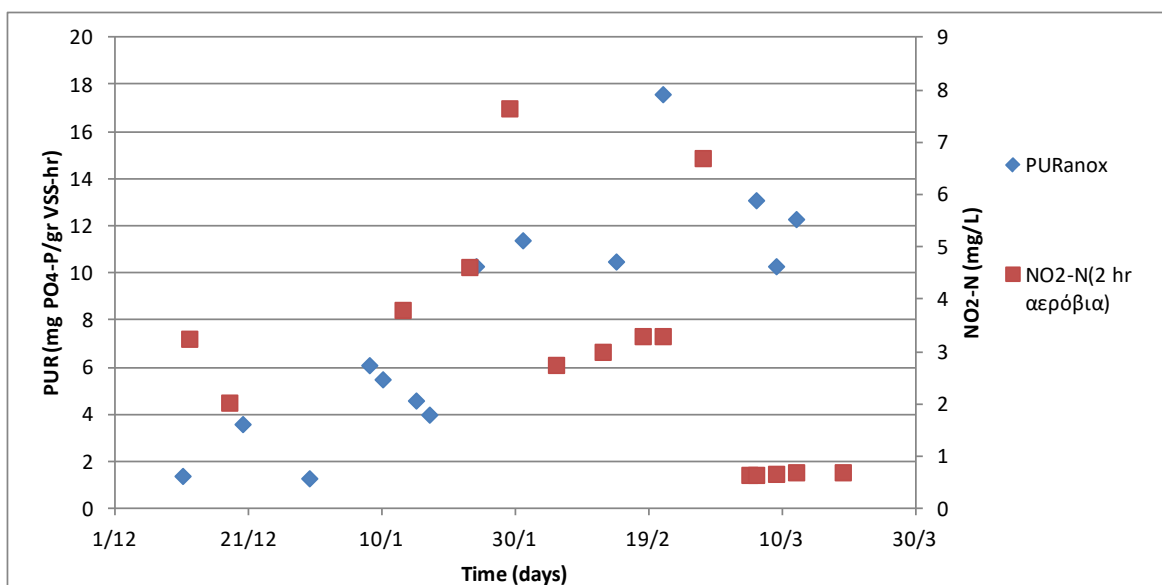
Σχήμα 4.6: Επίδραση του φορτίου αμμωνιακού αζώτου στον ανοξικό ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου

Η σταδιακή αύξηση των νιτροδών στο σύστημα βοήθησε τα πολυφωσφορικά βακτήρια να εγκλιματισθούν στις συνθήκες αυτές, με αποτέλεσμα την βελτίωση του ανοξικού PUR (Σχήμα 4.6). Την χρονική περίοδο όπου επιτεύχθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτροδών στον SBR, μετά από 2 ώρες αερόβιας φάσης, παρατηρήθηκαν οι υψηλότεροι ανοξικοί ρυθμοί PUR. Στις 24 Ιανουαρίου 2020 παρατηρήθηκε αύξηση του ανοξικού PUR 10.3 mgP/VSS-hr , όπου και συνεχίστηκαν να καταγράφονται υψηλοί ρυθμοί, μέχρι και την τελευταία εβδομάδα λειτουργίας του συστήματος. Ο μέγιστος ρυθμός ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου $PUR = 17.6 \text{ mgP/VSS-hr}$ (Σχήμα 4.6), σημειώθηκε στις 21 Φεβρουαρίου 2020, μετά από μία συνεχόμενη μηνιαία αύξηση της συγκέντρωσης νιτροδών στο σύστημα. Τον τελευταίο μήνα λειτουργίας του SBR παρατηρήθηκε πτώση της συγκέντρωσης νιτροδών και επαναφορά της νιτροποίησης, η οποία επηρέασε το ανοξικό PUR και την αντοχή των πολυφωσφορικών στα νιτρώδη (Σχήμα 4.7). Αξίζει να

σημειωθεί ότι το ανοξικό PUR συγκριτικά με το αερόβιο, επηρεάστηκε σε μικρότερο βαθμό.

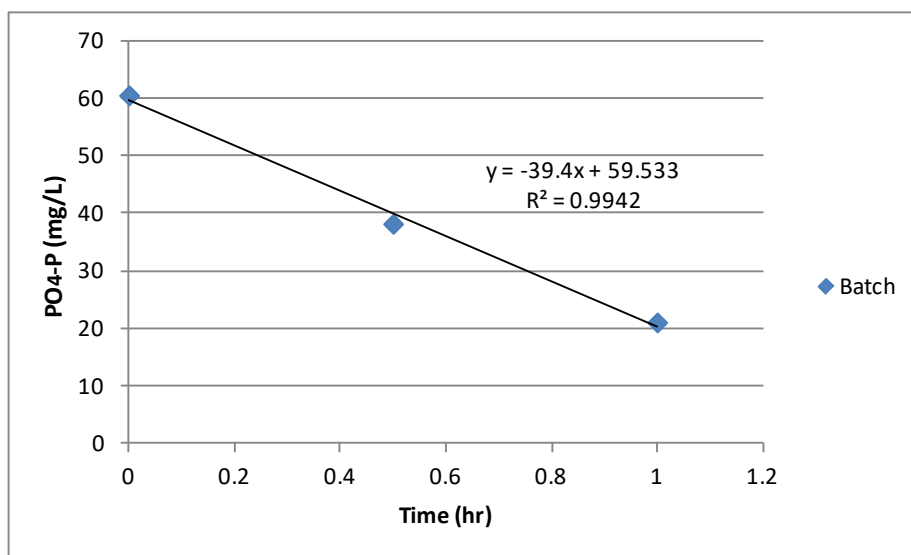
Πίνακας 4.4: Ανοξικός ρυθμός δέσμευσης φωσφόρου-PURanox

ΗΜ/ΝΙΑ	PURanox	pH
11/12/2019	1.4	7.9
20/12/2019	3.6	7.8
30/12/2019	1.3	7.4
8/1/2020	6.1	7.4
10/1/2020	5.5	8
15/1/2020	4.6	8
17/1/2020	4.0	8.5
24/1/2020	10.3	8.5
31/1/2020	11.4	8
14/2/2020	10.5	8
21/2/2020	17.6	8
6/3/2020	13.1	8
9/3/2020	10.3	8
12/3/2020	12.3	8
24/4/2020	10,3	8



Σχήμα 4.7: Επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικών στον ανοξικό ρυθμό δέσμευσης φωσφόρου

Ο ρυθμός ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου υπολογίζεται από την κλίση του παρακάτω διαγράμματος προς τη συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών. Επομένως:

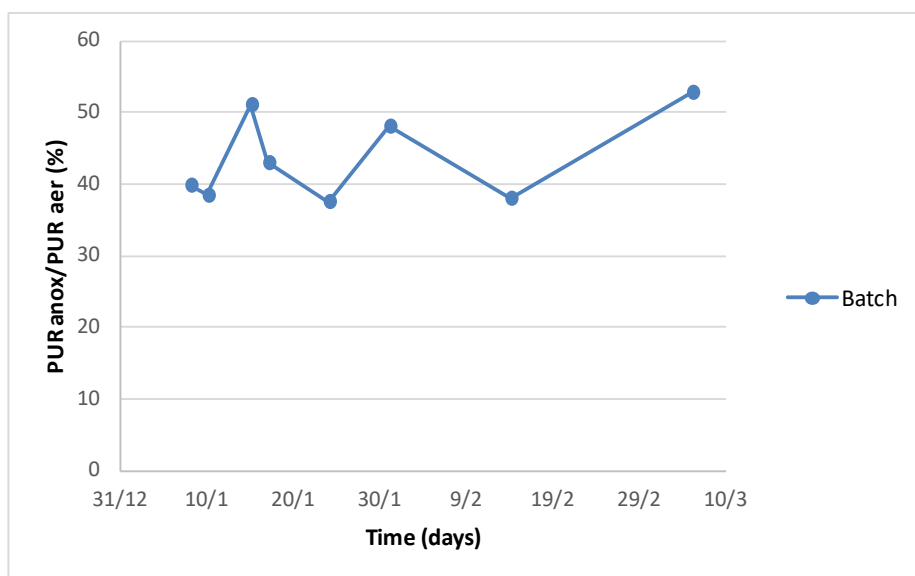


Σχήμα 4.8: Γραμμική μεταβολή συγκέντρωσης φωσφόρου 21/02/2020

$$PUR_{21/02} = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{39,4}{2,24} = 17.6 \text{ mgP/VSS-hr}$$

- **Λόγος ανοξικού/αερόβιου ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου (PUR_{anox}/PUR_{aer})**

Στην παρούσα παράγραφο πραγματοποιείται σύνθεση των αποτελεσμάτων του ανοξικού και αερόβιου ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου η οποία εκφράζεται μέσω του λόγου τους PUR_{anox}/PUR_{aer}. Η χρονική περίοδος που εξετάστηκε αφορά το διάστημα εκείνο που πραγματοποιούνταν ανοξική και αερόβια δέσμευση φωσφόρου όπου είχε παρατηρηθεί μια σταθερότητα στο σύστημα. Στο σχήμα 4.9 απεικονίζεται ο ποσοστιαίος λόγος του ανοξικού προς αερόβιου ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου σε συνάρτηση με τις ημερομηνίες που εκτελέστηκαν τα πειράματα batch.



Σχήμα 4.9: Ποσοστιαίος λόγος PURanox/PURaer

Ο μέσος ποσοστιαίος λόγος του ανοξικού προς αερόβιου ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου είναι $45 \pm 6.2 \%$ συμπεραίνοντας ότι η ανοξική ταχύτητα απομάκρυνσης φωσφόρου βρέθηκε να είναι στο 45 % της αερόβιας ταχύτητας απομάκρυνσης φωσφόρου. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι το 45 % του πληθυσμού των PAOs έχει την δυνατότητα να απονιτροδοποιήσει με ταχύτητα απομάκρυνσης φωσφόρου ίση με την αερόβια. Μια δεύτερη σκέψη είναι ότι όλοι οι πληθυσμοί PAOs είναι σε θέση να απονιτροδοποιήσουν αλλά η χρήση των νιτροδών ως αποδέκτη ηλεκτρονίων είναι μια πιο αργή διεργασία συγκριτικά με το O_2 και πραγματοποιείται στο 45 % της ταχύτητας. Τέλος δεν μπορούμε να εξαιρέσουμε την περίπτωση να υπάρχουν διαφορετικοί πληθυσμοί PAOs, οι οποίοι να δρουν με διαφορετική ταχύτητα δέσμευσης φωσφόρου (PUR).

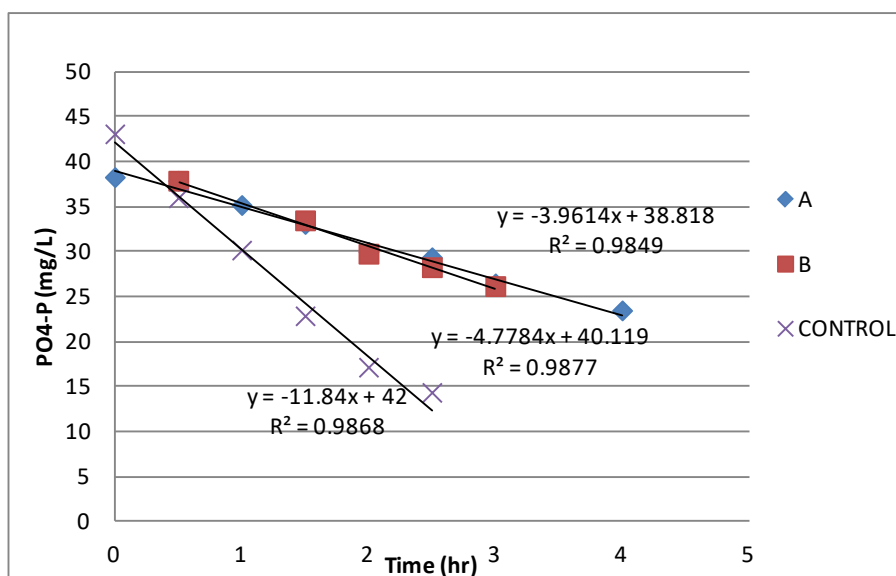
4.4.2 Επίδραση του FNA στην ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου

- **Αναχίτιση πολυφωσφορικών βακτηρίων σε pH = 8**

1^o Batch-10/01/2020

Το πρώτο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 10 Ιανουαρίου 2020 σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στο παράστημα 4.4.2. Η μεταβολή του φωσφόρου για τα

τρία δοχεία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.10 και οι συγκεντρώσεις των νιτρικών στον Πίνακα 4.5. Η συγκέντρωση νιτρικών αζώτου που προστέθηκε στα δοχεία A και B ήταν 170 mg/L.



Σχήμα 4.10: Batch 10/01/2020

Πίνακας 4.5: Συγκέντρωση NO₂-N:10/01/2020

	A (mg/L)	B (mg/L)	Control (mg/L)
Αρχή Αερόβιας	176	190	14.5
0.5 hr Αερόβια	0	0	8.15
1 hr Αερόβια	165	171	13.6
1.5 hr Αερόβια	0	0	14.9
2 hr Αερόβια	156	162	8.8
2.5 hr Αερόβια	0	0	5.2
3 hr Αερόβια	145	149	1.9

Ο ρυθμός ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου απουσία τοξικής ουσίας, υπολογίστηκε από το πείραμα control, ενώ ο ρυθμός ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων νιτρικών αζώτου από τα δοχεία A και B. Ο βαθμός αναχαίτισης που προκαλεί το FNA υπολογίζεται από την απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ του ανοξικού PUR control και των A και B. Από το παραπάνω προκύπτει:

$$PUR_A = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{3.9614}{2.14} = 1.9 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_B = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{4.7784}{2.14} = 2.2 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_C = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{12.98}{2.14} = 6.1 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Η μέση τιμή των δοχείων A και B είναι:

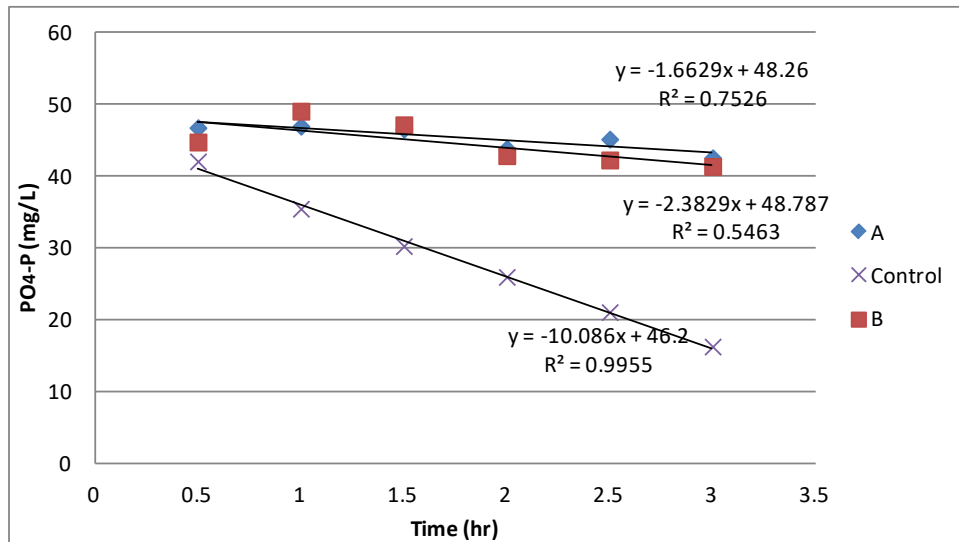
$$PUR_{A,B} = \frac{PUR_A + PUR_B}{2} = 2.05 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Επομένως η αναχαίτιση είναι:

$$Inh = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = 66 \%$$

2^ο Batch-15/01/2020

Το δεύτερο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 15 Ιανουαρίου 2020 σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στο παράστημα 4.4.2. Η μεταβολή του φωσφόρου για τα τρία δοχεία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.11 και οι συγκεντρώσεις των νιτρικών στον Πίνακα 4.6. Η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου που προστέθηκε στα δοχεία A και B ήταν 270 mg/L.



Σχήμα 4.11: Batch 15/01/2020

Πίνακας 4.6: Συγκέντρωση NO₂-N: 15/01/2020

	A (mg/L)	B (mg/L)	Control (mg/L)
Αρχή Αερόβιας	330	264	10.4
0.5 hr Αερόβια			5.4
1 hr Αερόβια	322	260	5.2
1.5 hr Αερόβια			13.7
2 hr Αερόβια	258	252	13.2
2.5 hr Αερόβια			11.4
3 hr Αερόβια	312	242	15.3

Το ποσοστό αναχίτισης υπολογίστηκε όπως ακριβώς και στο προηγούμενο πείραμα. Επομένως:

$$PUR_A = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{1.6629}{2.2} = 1.1 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_B = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{2.3829}{2.2} = 0.8 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_C = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{10.086}{2.2} = 4.6 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Η μέση τιμή των δοχείων A και B είναι:

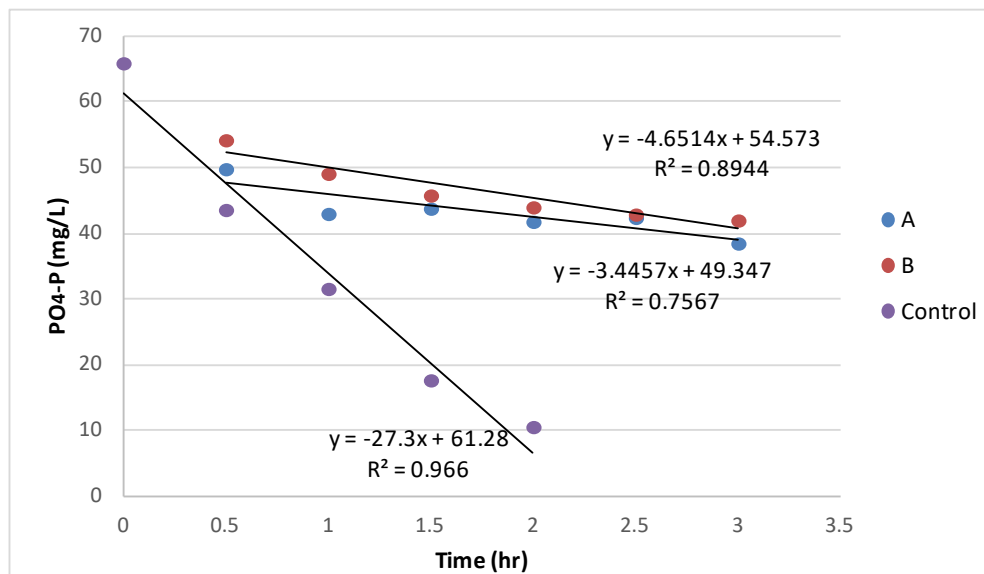
$$PUR_{A,B} = \frac{PUR_A + PUR_B}{2} = 0.9 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Επομένως η αναχαίτιση είναι:

$$\text{Inh} = \frac{\text{PURC} - \text{PURA,B}}{\text{PURC}} = 80 \%$$

3^ο Batch-31/01/2020

Το τρίτο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 31 Ιανουαρίου 2020 σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στο παράστημα 4.4.2. Η μεταβολή του φωσφόρου για τα τρία δοχεία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.12 και οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών στον Πίνακα 4.7. Η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου που προστέθηκε στα δοχεία Α και Β ήταν 95 mg/L.



Σχήμα 4.12: Batch 31/01/2020

Πίνακας 4.7: Συγκέντρωση NO₂-N: 31/01/2020

	A (mg/L)	B (mg/L)	Control (mg/L)
Αρχή Αερόβιας	92	94	12
0.5 hr Αερόβια			5.2
1 hr Αερόβια	78	80	0.6
1.5 hr Αερόβια			2.2
2 hr Αερόβια	76	74.5	3.1
2.5 hr Αερόβια			8
3 hr Αερόβια	68	70	7
3.5 hr Αερόβια			
4 hr Αερόβια	64	63.5	

Το ποσοστό αναχαίτισης υπολογίστηκε όπως ακριβώς και στο προηγούμενο πείραμα. Επομένως:

$$PUR_A = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{4.6514}{2.4} = 1.9 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_B = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{3.4457}{2.4} = 1.4 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_C = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{27.3}{2.4} = 11.4 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Η μέση τιμή των δοχείων A και B είναι:

$$PUR_{A,B} = \frac{PUR_A + PUR_B}{2} = 1.7 \text{ mgP/VSS-hr}$$

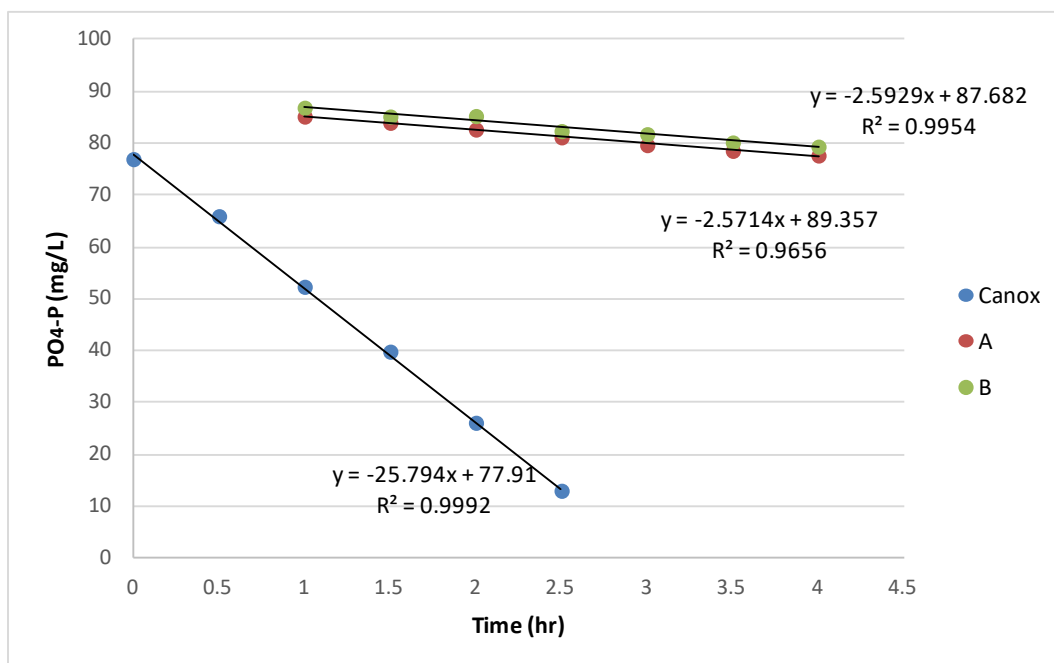
Επομένως η αναχαίτιση είναι:

$$Inh = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = 85 \%$$

4^ο Batch-24/04/2020

Το τέταρτο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 24 Απριλίου 2020 σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στο παράστημα 4.4.2. Η μεταβολή του φωσφόρου για τα τρία δοχεία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.13 και οι συγκεντρώσεις των νιτρικών στον

Πίνακα 4.8. Η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου που προστέθηκε στα δοχεία Α και Β ήταν 350 mg/L.



Σχήμα 4.13: Batch 24/04/20

Πίνακας 4.8: Συγκέντρωση NO₂-N: 24/04/20

	A (mg/L)	B (mg/L)	Control (mg/L)
Αρχή Αερόβιας	356	348	12
0.5 hr Αερόβια			5.2
1 hr Αερόβια	349	340	0.6
1.5 hr Αερόβια			2.2
2 hr Αερόβια	345	334	3.1
2.5 hr Αερόβια			8
3 hr Αερόβια	340	329	7
3.5 hr Αερόβια			
4 hr Αερόβια	337	326	

Το ποσοστό αναχαιτίσης υπολογίστηκε όπως ακριβώς και στο προηγούμενο πείραμα. Επομένως:

$$PUR_A = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{2.5929}{2.5} = 1.04 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_B = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{2.5714}{2.5} = 1.03 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_C = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{25.794}{2.5} = 10.32 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Η μέση τιμή των δοχείων A και B είναι:

$$PUR_{A,B} = \frac{PURA + PURB}{2} = 1.03 \text{ mgP/VSS-hr}$$

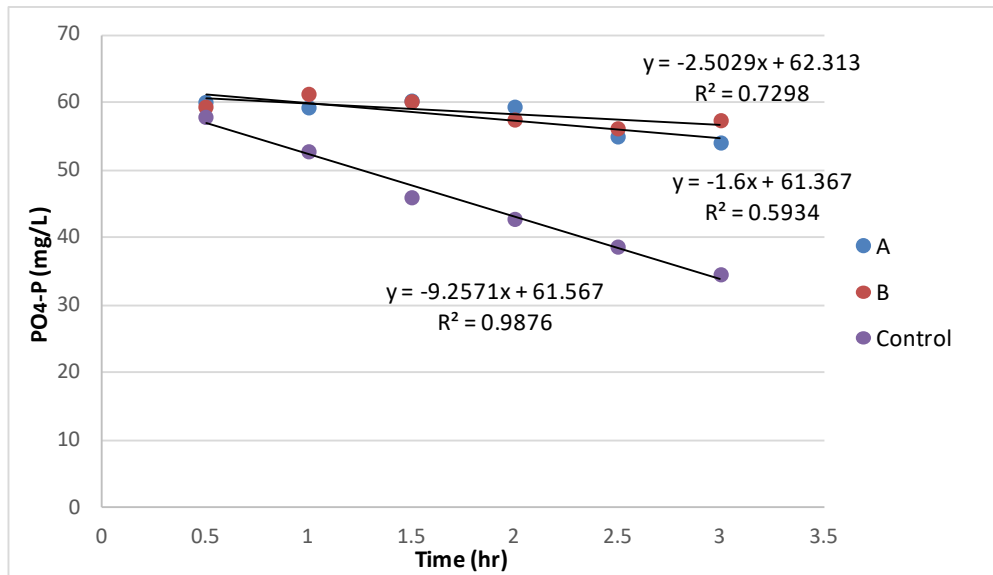
Επομένως η αναχαίτιση είναι:

$$Inh = \frac{PURC - PUR_{A,B}}{PURC} = 90 \%$$

- **Αναχαίτιση πολυφωσφορικών βακτηρίων σε pH = 8.5**

1^o Batch-17/01/2020

Το πρώτο batch πείραμα για την αναχαίτιση των PAOs κάτω από υψηλές συγκεντρώσεις FNA και σε pH = 8.5 πραγματοποιήθηκε στις 17 Ιανουαρίου 2020 σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στο παράστημα 4.4.2. Η μεταβολή του φωσφόρου για τα τρία δοχεία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.14 και οι συγκεντρώσεις των νιτροδών στον Πίνακα 4.9. Η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου που προστέθηκε στα δοχεία A και B ήταν 330 mg/L.



Σχήμα 4.14: Batch 17/01/2020

Πίνακας 4.9: Συγκέντρωση NO₂-N: 17/01/2020

	A (mg/L)	B (mg/L)	Control (mg/L)
Αρχή Αερόβιας	310	340	13.4
0.5 hr Αερόβια			9.3
1 hr Αερόβια	290	314	14
1.5 hr Αερόβια			14.5
2 hr Αερόβια	281	304	15.4
2.5 hr Αερόβια			17.4
3 hr Αερόβια	272	296	14.3
3.5 hr Αερόβια			
4 hr Αερόβια			

Το ποσοστό αναχίτισης υπολογίστηκε όπως ακριβώς και στο προηγούμενο πείραμα. Επομένως:

$$PUR_A = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{2.5029}{2.3} = 1.1 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_B = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{1.6}{2.3} = 0.7 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_C = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{9.2571}{2.3} = 4.0 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Η μέση τιμή των δοχείων A και B είναι:

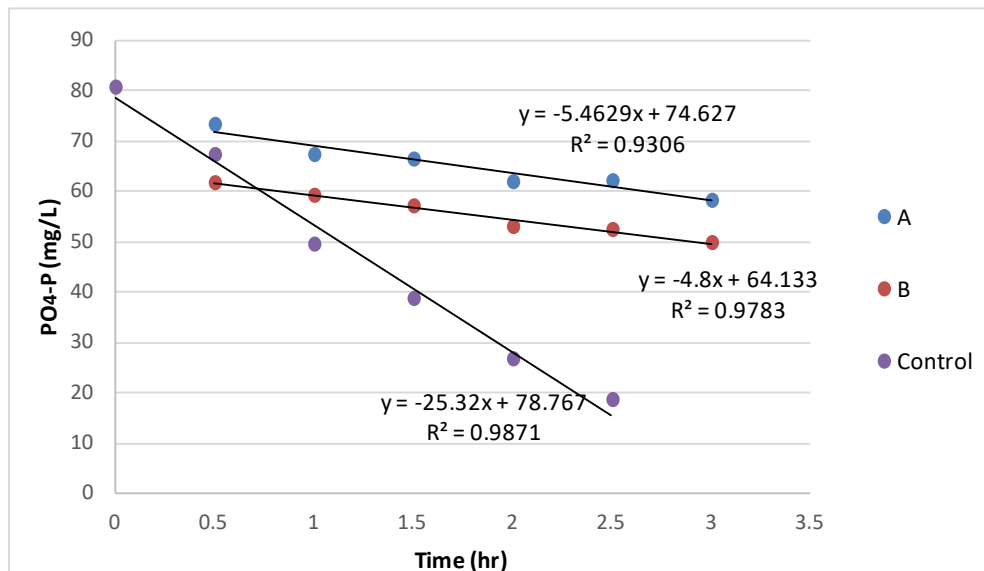
$$PUR_{A,B} = \frac{PURA + PURB}{2} = 0.9 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Επομένως η αναχαίτιση είναι:

$$Inh = \frac{PURC - PUR_{A,B}}{PURC} = 78 \%$$

2^ο Batch-24/01/2020

Το δεύτερο batch πείραμα για την αναχαίτιση των PAOs κάτω από υψηλές συγκεντρώσεις FNA και σε pH = 8.5 πραγματοποιήθηκε στις 24 Ιανουαρίου 2020 σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στο παράστημα 4.4.2. Η μεταβολή του φωσφόρου για τα τρία δοχεία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.15 και οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών στον Πίνακα 4.10. Η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου που προστέθηκε στα δοχεία A και B ήταν 180 mg/L.



Σχήμα 4.15: Batch 24/01/2020

Πίνακας 4.10: Συγκέντρωση NO₂-N: 24/01/2020

	A (mg/L)	B (mg/L)	Control (mg/L)
Αρχή Αερόβιας	184	179	12.1
0.5 hr Αερόβια			3.9
1 hr Αερόβια	168	168	12.1
1.5 hr Αερόβια			9.2
2 hr Αερόβια	157	150	6.2
2.5 hr Αερόβια			5.7
3 hr Αερόβια	147	144	2.5

Το ποσοστό αναχαίτισης υπολογίστηκε όπως ακριβώς και στο προηγούμενο πείραμα.
Επομένως:

$$PUR_A = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{5.4629}{2.46} = 2.2 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_B = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{4.8}{2.46} = 1.9 \text{ mgP/VSS-hr}$$

$$PUR_C = \frac{dPO_4-P}{dt} \frac{1}{MLVSS} = \frac{25.32}{2.46} = 10.3 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Η μέση τιμή των δοχείων Α και Β είναι:

$$PUR_{A,B} = \frac{PUR_A + PUR_B}{2} = 2.1 \text{ mgP/VSS-hr}$$

Επομένως η αναχαίτιση είναι:

$$Inh = \frac{PUR_C - PUR_{A,B}}{PUR_C} = \mathbf{80 \%}$$

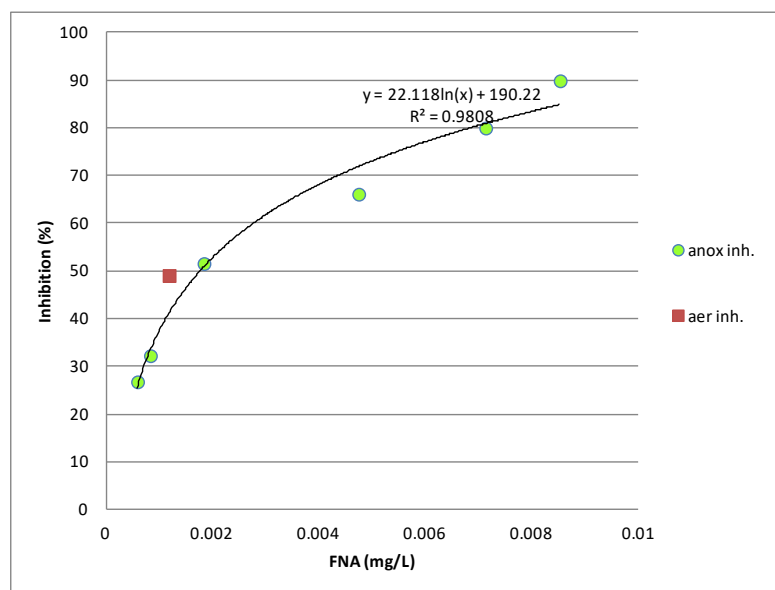
- **Πειράματα επαλήθευσης για χαμηλότερα pH**

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα batch πειράματα για την διερεύνηση της επίδρασης υψηλών συγκεντρώσεων νιτρωδών στον ανοξικό μεταβολισμό των πολυφωσφορικών βακτηρίων σε τιμές pH 7, 7.5 και 8. Χρησιμοποιήθηκαν από 3 έως 4 περιέκτες από τους οποίους ο ένας λειτουργούσε ως πείραμα αναφοράς (control). Στους υπόλοιπους γινόταν προσθήκη νιτρωδών στην αρχή της αερόβιας φάσης, όπου στην συνέχεια επιτυγχάνονταν δειγματοληψία κάθε 30 λεπτά και πραγματοποιούνταν μετρήσεις ως προς την συγκέντρωση φωσφόρου και νιτρωδών.

Από την συγκέντρωση των νιτρωδών που προστέθηκε στα δοχεία, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις του FNA σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο και η προβλεπόμενη αναχαίτιση. Η συγκέντρωση του FNA υπολογίζεται βάση της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου και εξαρτάται άμεσα από το pH και την θερμοκρασία.

$$FNA = \frac{S_{NO_2-N}}{K_a 10^{pH}}, K_a = e^{\frac{-2300}{273+T(^{\circ}C)}}$$

Στην συνέχεια παρουσιάζονται για κάθε πείραμα οι ανοξικοί ρυθμοί δέσμευσης φωσφόρου και η πραγματική αναχαίτιση με βάση τους ρυθμούς PUR που μετρήθηκαν στα πειράματα batch. Για κάθε δοχείο με διαφορετική τιμή pH και συνεπώς διαφορετική συγκέντρωση FNA, υπολογίστηκε το θεωρητικό control με βάση την εξίσωση που προέκυψε από το διάγραμμα της επίδρασης FNA στην ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου (Σχήμα 4.16) και συγκρίθηκε με το πειραματικό control. Στην πραγματικότητα το θεωρητικό control για την μελέτη του ανοξικού PUR αντικατοπτρίζει ένα ιδεατό control που περιέχει μόνο νιτρώδη αλλά όχι FNA. Από την άλλη το πειραματικό control περιέχει συγκέντρωση FNA, λόγω της παρουσίας των νιτρωδών, της οποίας έγινε προσπάθεια να διατηρηθεί σε χαμηλά επίπεδα διατηρώντας τα νιτρώδη σε χαμηλές συγκεντρώσεις (5-10 mg/L) και το pH = 8.



Σχήμα 4.16: Επίδραση FNA στην ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου

1^ο Batch-07/02/2020

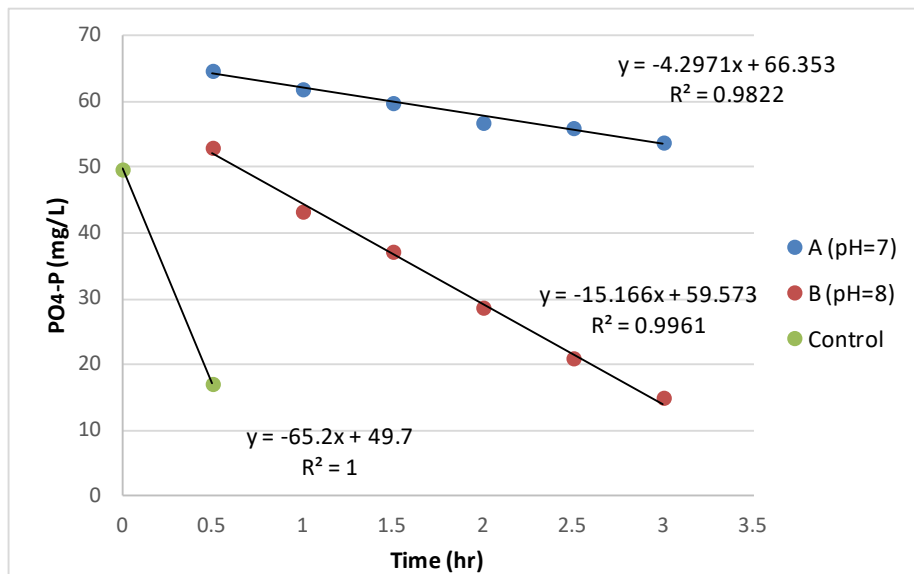
Το 1^ο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 7 Φεβρουαρίου 2020, σε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου $NO_2-N = 25 \text{ mg/L}$ και σε pH 7 και 8. Στο Πίνακα 4.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος.

Στο παρόν πείραμα υπολογίστηκε το PUR του θεωρητικού control χωρίς FNA με βάση την εξίσωση που προκύπτει από το σχήμα 4.16. Επειδή και για τα δύο pH, το θεωρητικό control είναι πρακτικά ίδιο, η καμπύλη μπορεί να περιγράψει την αναχαίτιση λόγω FNA και σε άλλα pH. Η πραγματική αναχαίτιση για pH 7 και 8 υπολογίστηκε με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε αναλυτικά στα παραπάνω πειράματα.

Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα Batch 07/02/2020

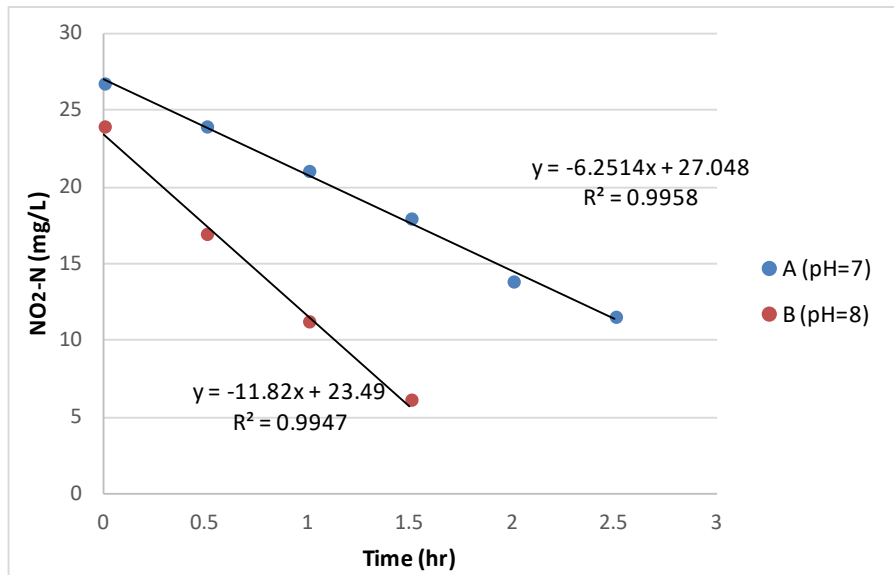
NO ₂ -N (mg/L)	A (pH=7)	B (pH=8)
25		
FNA	0.006413241	0.00064132
PUR:	1.9	6.6
Predicted PURc:	8.7	9.1
Inhibition	79%	28%

Οι ρυθμοί ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου υπολογίστηκαν από την κλίση του παρακάτω διαγράμματος προς τη συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών.



Σχήμα 4.17: Μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου: Batch 07/02/2020

Τα αποτελέσματα του πειράματος δείχνουν ότι τα πολυφωσφορικά βακτήρια παρουσία συγκέντρωσης νιτρώδους αζώτου $NO_2-N = 25 \text{ mg/L}$ αναχαιτίζονται 79 % και 28 % σε pH 7 και 8 αντίστοιχα. Στο σχήμα 4.17 φαίνεται ξεκάθαρα ότι η ανοξική δέσμευση φωσφόρου πραγματοποιείται με μεγαλύτερη ταχύτητα σε pH = 8, όπου ο ρυθμός ήταν $PUR = 6.6 \text{ mgP/VSS-hr}$. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα νιτρώδη και συγκεκριμένα το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA), είναι ο αναχαιτιστικός παράγοντας της δράσης των PAOs. Η μείωση της τιμής του pH συνεπάγεται με μεγαλύτερη συγκέντρωση FNA και συνεπώς μεγαλύτερη πιθανότητα αναστολής των βιολογικών διεργασιών, λόγω αναχαιτίσης.



Σχήμα 4.18: Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρωδών: Batch 07/02/2020

Στο σχήμα 4.18 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρωδών με τον χρόνο όπου με βάση την κλίση του διαγράμματος και την συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών υπολογίστηκαν οι ταχύτητες απομάκρυνσης νιτρωδών (NUR- Nitrite Uptake Rate). Οι τιμές της ταχύτητας ήταν $NUR = 2.7 \text{ mgN/VSS-hr}$ και $NUR = 5.1 \text{ mgN/VSS-hr}$ για pH 7 και 8, αντίστοιχα, και επιβεβαιώνουν την αναχαιτίση των PAOs και την διεργασία της απονιτρωδοποίησης με την πτώση της τιμής του pH.

2^ο Batch-14/02/2020

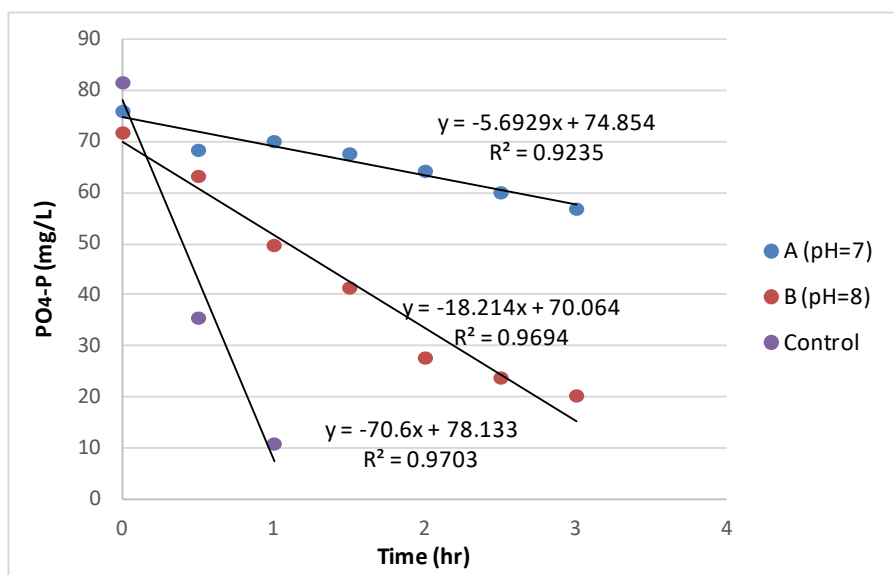
Το 2^ο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 14 Φεβρουαρίου 2020, σε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου $NO_2-N = 30 \text{ mg/L}$ και σε pH 7 και 8. Στο Πίνακα 4.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.12 τα θεωρητικά control και για τις δύο τιμές pH συμφωνούν αρκετά μεταξύ τους καθώς και με το control που χρησιμοποιήθηκε. Επιπρόσθετα οι προβλεπόμενες αναχαιτίσεις είναι πανομοιότυπες με τις πραγματικές που υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα του batch.

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα Batch 14/02/2020

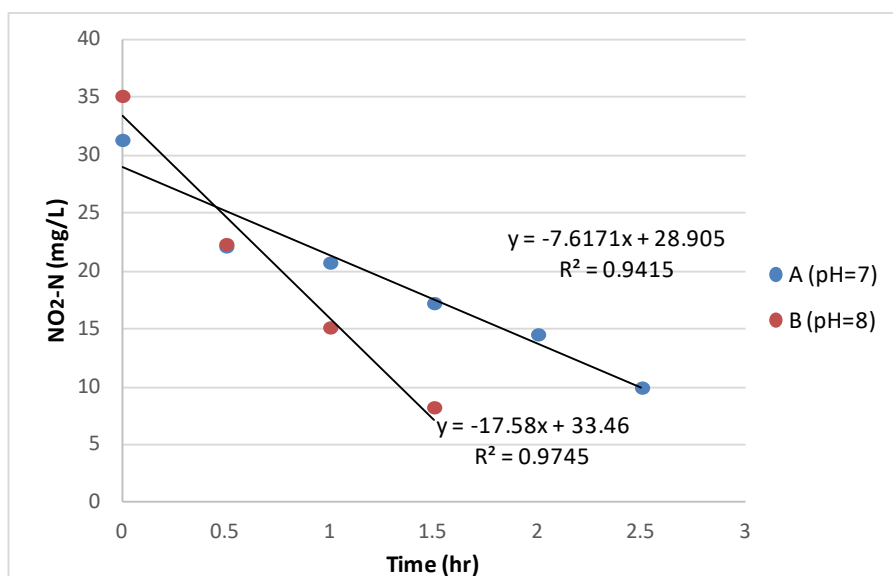
NO ₂ -N (mg/L)	A (pH=7)	B (pH=8)	Control
30			
FNA	0.00769589	0.000769589	
PUR:	2.2	7.1	10.5
Predicted PURc:	12.8	10.4	
Predicted Inh:	82%	32%	
Inhibition:	79%	32%	

Οι ρυθμοί ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου υπολογίστηκαν από την κλίση του παρακάτω διαγράμματος προς τη συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών.



Σχήμα 4.19: Μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου: Batch 14/02/2020

Η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου $NO_2-N = 30 \text{ mg/L}$ προκάλεσε στα πολυφωσφορικά βακτήρια αναχαίτιση 79 % και 32 % σε pH 7 και 8, αντίστοιχα. Φαίνεται πως η αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρωδών κατά 5 mg/L δεν προκάλεσε μεγαλύτερη αναχαίτιση σε pH = 7 (79 % για το 1^ο και 2^ο batch), ενώ επηρέασε ελάχιστα το ποσοστό αναχαίτισης σε pH = 8 (28 % στο 1^ο batch).



Σχήμα 4.20: Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρωδών: Batch 14/02/2020

Τα αποτελέσματα του πειράματος επιβεβαιώνουν ότι η ανοξική δέσμευση φωσφόρου πραγματοποιείται με μεγαλύτερη ταχύτητα σε pH = 8 απ' ό τι σε pH = 7, υποδηλώνοντας ότι το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) είναι ο αναχαιτιστικός παράγοντας της δράσης των PAOs. Στο σχήμα 4.20 φαίνεται ο ρυθμός NUR των PAOs σε συγκέντρωση $NO_2-N = 30 \text{ mg/L}$, όπου οι τιμές της ταχύτητας ήταν $NUR = 3.0 \text{ mgN/VSS-hr}$ και $NUR = 6.9 \text{ mgN/VSS-hr}$ για pH 7 και 8, αντίστοιχα.

3^ο Batch-21/02/2020

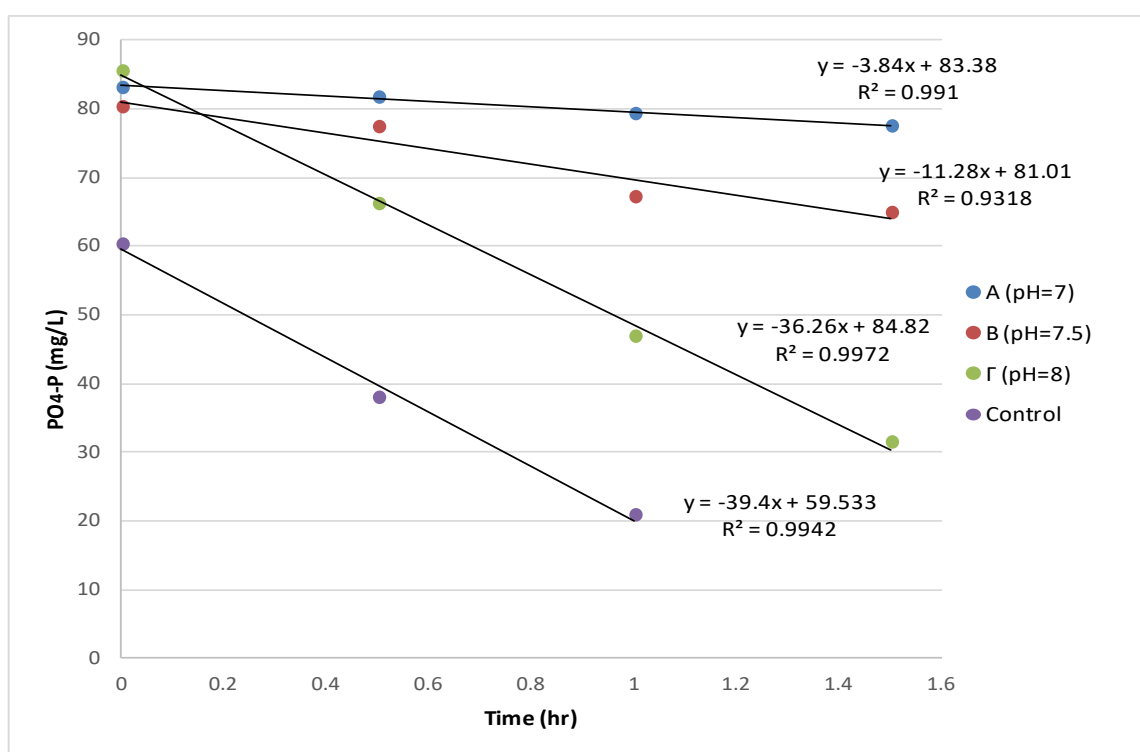
Το 3^ο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 21 Φεβρουαρίου 2020, όπου μελετήθηκε η επίδραση του FNA σε συγκέντρωση $NO_2-N = 45 \text{ mg/L}$, σε τρεις περιέκτες Α, Β και Γ με pH 7, 7.5 και 8, αντίστοιχα. Στο Πίνακα 4.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.13, ο ρυθμός του πραγματικού control (batch) είναι ανάμεσα στους δύο θεωρητικούς για τιμές pH 7 και 7.5, όπως και οι προβλεπόμενες αναχαιτίσεις συμφωνούν με τις πραγματικές. Τα αποτελέσματα είναι τελείως διαφορετικά για pH = 8, καθώς το πραγματικό control απέχει σημαντικά από το θεωρητικό, όπως και η προβλεπόμενη αναχαιτίση από την πραγματική.

Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα Batch 21/02/2020

NO ₂ -N (mg/L)	A (pH=7)	B (pH=7.5)	Γ (pH=8)	CONTROL
45				
FNA	0.011543834	0.003650481	0.001154383	
PUR:	1.7	5.0	16.2	17.6
Predicted PURc:	20.4	14.9	27.3	
Inhibition:	90%	71%	8%	
Predicted inh:	92%	66%	41%	

Οι ρυθμοί ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου υπολογίστηκαν από την κλίση του παρακάτω διαγράμματος προς τη συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών.

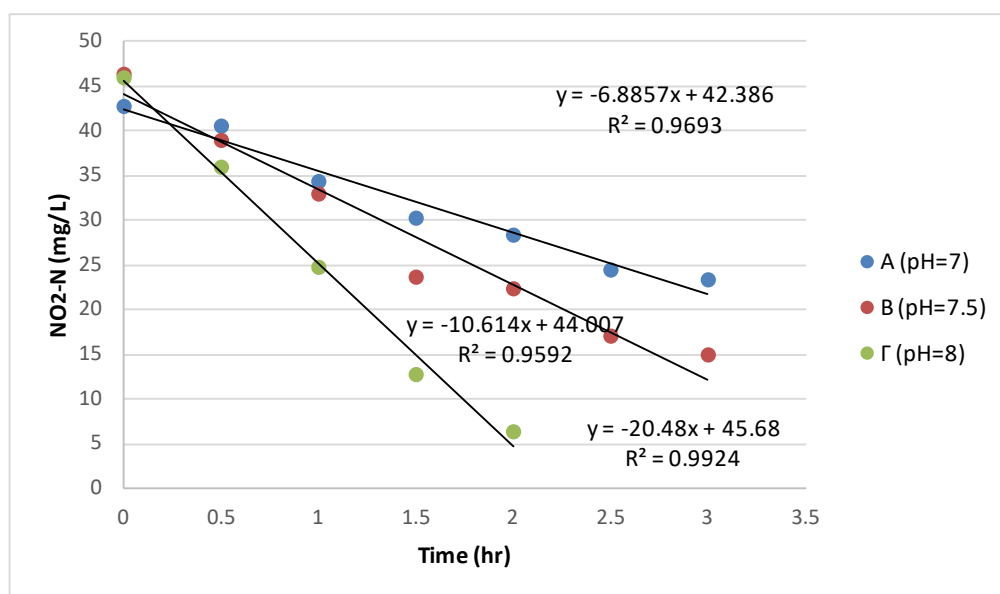


Σχήμα 4.21: Μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου: Batch 21/02/2020

Ο ανοξικός ρυθμός δέσμευσης φωσφόρου σε συγκέντρωση $NO_2-N = 45 \text{ mg/L}$ και $pH = 8$, ανέπτυξε πολύ μεγάλη ταχύτητα $PUR = 16.2 \text{ mgP/VSS-hr}$, η οποία πλησίασε αρκετά αυτή του control $PURc = 17.6 \text{ mgP/VSS-hr}$. Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι η υψηλή ταχύτητα βιολογικής δέσμευσης συνοδεύτηκε από πολύ υψηλή ταχύτητα απονιτροδοποίησης με αποτέλεσμα τα νιτρώδη και συνεπώς το FNA να μειώθηκαν σημαντικά στο $pH = 8$. Την χρονική περίοδο που πραγματοποιήθηκε το 3^ο batch, το

σύστημα είχε πιάσει τους μεγαλύτερους ανοξικούς ρυθμούς δέσμευσης φωσφόρου καθώς και τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νιτρωδών, μετά από 2 ώρες αερόβιας φάσης. Συνεπώς τα πολυφωσφορικά βακτήρια είχαν προσαρμοστεί στις υψηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υψηλής ταχύτητας PUR.

Η συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου $NO_2-N = 45 \text{ mg/L}$ προκάλεσε στα πολυφωσφορικά βακτήρια αναχαίτιση 90 %, 71 % και 8 % σε pH 7, 7.5 και 8, αντίστοιχα. Η εικόνα που παρουσιάστηκε στα δύο προηγούμενα batch επαληθεύεται και εδώ με τον βαθμό αναχαίτισης να παρουσιάζεται ανάλογος της συγκέντρωσης του νιτρώδους αζώτου και του pH. Με την αύξηση της τιμής του pH στο 7.5 η αναχαίτιση που προκαλείται στα πολυφωσφορικά βακτήρια είναι μικρότερη καθώς η αύξηση του pH συνεπάγεται με μικρότερη συγκέντρωση FNA.



Σχήμα 4.22: Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρωδών: Batch 21/02/2020

Στο παρόν πείραμα αναπτύχθηκαν υψηλές ταχύτητες απομάκρυνσης φωσφόρου και νιτρωδών για το δοχείο Γ (pH = 8), όπου επιβεβαιώνεται και από το σχήμα 4.22. Με βάση την κλίση του διαγράμματος και την συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών, υπολογίστηκαν οι ρυθμοί απονιτρωδοποίησης NUR οι οποίοι είναι 3.1, 4.7 και 9.1 mgN/VSS-hr για pH 7, 7.5 και 8, αντίστοιχα. Συνεπώς οι υψηλές ταχύτητες PUR και NUR σε συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης νιτρωδών και pH = 8 (δοχείο Γ) αποδεικνύουν πως το

σύστημα κατάφερε να επιτύχει απομάκρυνση φωσφόρου μέσω απονιτροδοποίησης από τα πολυφωσφορικά βακτήρια.

4^ο Batch-09/03/2020

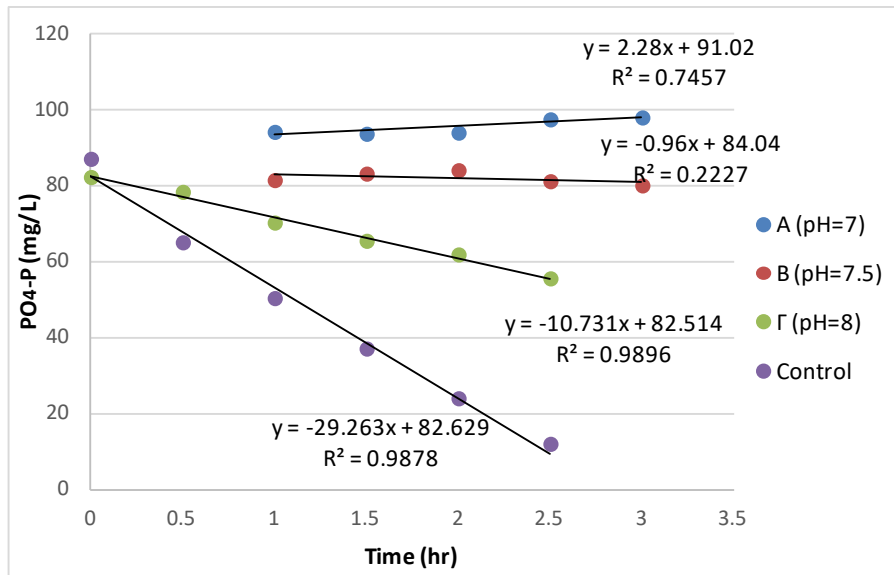
Το 4^ο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 9 Μαρτίου 2020, όπου μελετήθηκε η επίδραση του FNA σε συγκέντρωση $NO_2-N = 45 \text{ mg/L}$ σε τρεις περιέκτες Α, Β και Γ με pH 7, 7.5 και 8, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.14, ο ρυθμός του πραγματικού control διαφέρει σημαντικά από τους θεωρητικούς για τιμές pH 7, 7.5 και 8. Οι προβλεπόμενες αναχαιτίσεις δεν συμφωνούν με τις πραγματικές, εκτός από αυτές που αφορούν το δοχείο Α (pH = 7), οι οποίες είναι 100 % και 92 %, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα Batch 09/03/2020

NO ₂ -N (mg/L)	A (pH=7)	B (pH=7.5)	Γ (pH=8)	CONTROL
45				
FNA	0.011543834	0.003650481	0.001154383	
PUR:	0.0	0.3	3.8	10.3
Predicted PURc:	0.0	1.0	6.4	
Inhibition:	100%	97%	63%	
Predicted inh:	92%	66%	41%	

Οι ρυθμοί ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου υπολογίστηκαν από την κλίση του παρακάτω διαγράμματος προς τη συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών.



Σχήμα 4.23: Μεταβολή της συγκέντρωσης του φωσφόρου: Batch 09/03/2020

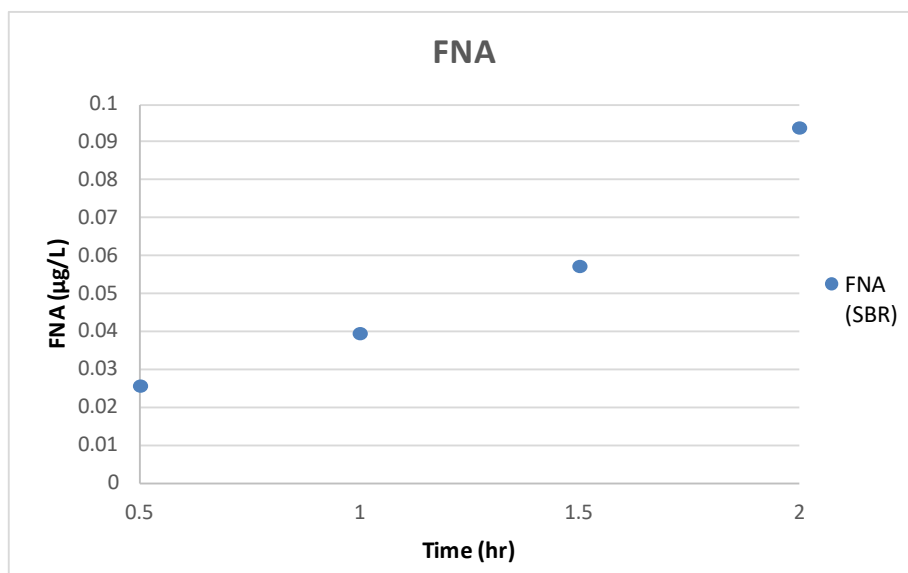
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα δεν πραγματοποιήθηκε ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου υπό συγκέντρωση νιτρωδών $NO_2-N = 45 \text{ mg/L}$ και σε pH 7 και 7.5, ενώ σε pH = 8 η τιμή του $PUR = 3.8 \text{ mgP/VSS-hr}$ είναι πολύ χαμηλή (Σχήμα 4.23). Επιπρόσθετα έπεσε αισθητά και ο ανοξικός ρυθμός δέσμευσης φωσφόρου του control, σε σύγκριση με αυτόν που παρατηρήθηκε στο batch στις 21 Φεβρουαρίου 2020. Η αναχαίτιση που προκαλείται από το FNA είναι αρκετά υψηλή συγκριτικά με τα αποτελέσματα του 3^{ου} batch, το οποίο πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Φαίνεται πως τα πολυφωσφορικά βακτήρια έχασαν την αντοχή τους στις υψηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών. Την χρονική περίοδο που εκτελέστηκε το 4^ο batch σημειώθηκε πτώση της συγκέντρωσης νιτρωδών στο σύστημα, μετά από 2 ώρες αερόβιας φάσης και παρατηρήθηκε ότι η διεργασία νιτροποίησης επανήλθε ξανά στο σύστημα. Η μείωση του νιτρώδους αζώτου στο σύστημα φαίνεται πως επηρέασε αρνητικά την αντοχή των πολυφωσφορικών βακτηρίων, με αποτέλεσμα τις υψηλές αναχαίτισεις και την πτώση του ανοξικού ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου.

- **Συγκέντρωση FNA στο σύστημα**

Την χρονική περίοδο όπου παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρωδών κατά την αερόβια φάση παρουσιάστηκαν και οι υψηλότερες ταχύτητες ανοξικής αλλά και αερόβιας απομάκρυνσης φωσφόρου. Στις 29 Ιανουαρίου 2020 παρατηρήθηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις FNA κατά τον 1^ο κύκλο λειτουργίας στις 2 ώρες αερόβιας φάσης (Πίνακας 4.15) του αντιδραστήρα SBR. Οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου που αναπτύχθηκαν στο σύστημα, σε συνδυασμό με το υψηλό pH της αερόβιας φάσης, δεν επέτρεψαν την συγκέντρωση του FNA να ξεπεράσει τα 0.1 μg FNA/ L. Συνεπώς η συγκέντρωση FNA που αναπτύχθηκε στο σύστημα δεν ήταν αρκετή ώστε να αναχαιτίσει τα PAOs.

Πίνακας 4.15: Συγκεντρώσεις FNA: Αναλύσεις SBR 29/01/2020

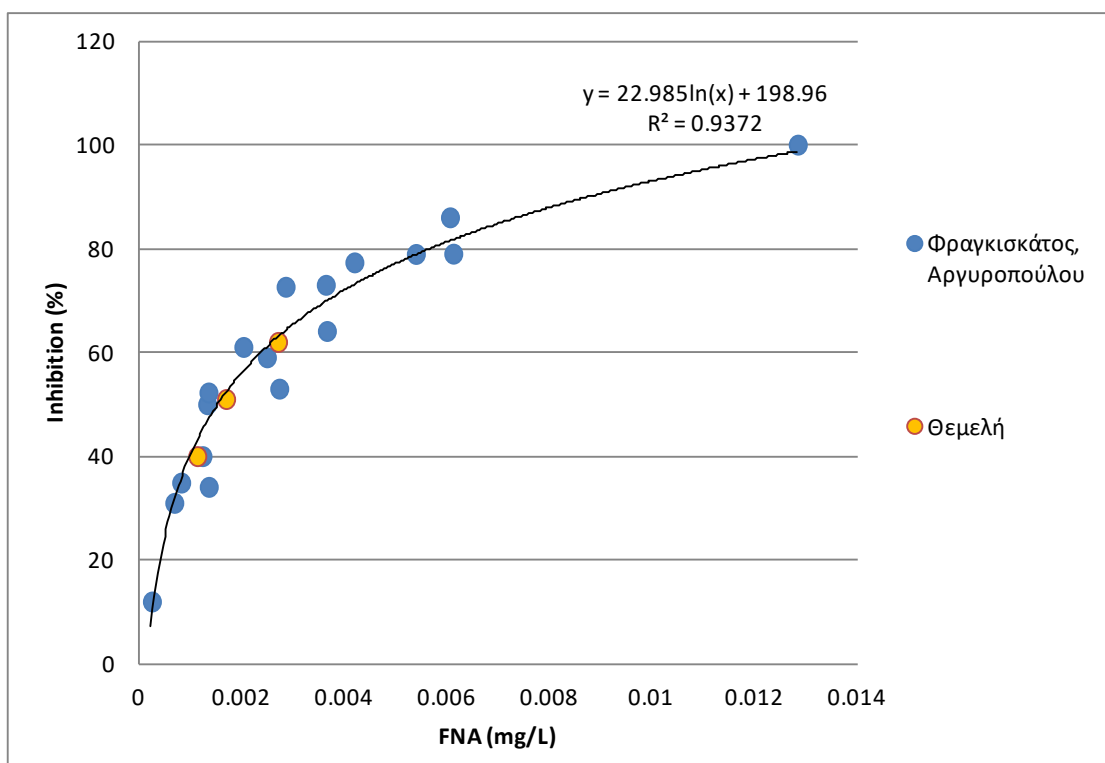
Time (hr)	pH	FNA (μg/L)
0.5	8.15	0.0260928
1	8.37	0.0399271
1.5	8.4	0.0576527
2	8.32	0.0941809



Σχήμα 4.24: Συγκεντρώσεις FNA συνάρτηση με τον χρόνο: Αναλύσεις SBR 29/01/2020

4.4.3 Σύνθεση αποτελεσμάτων για την επίδραση του FNA στην ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου

Ένα μεγάλο μέρος της ερευνητικής κοινότητας έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρώδων και συγκεκριμένα το ελεύθερο νιτρώδες οξύ (FNA) είναι ο κύριος αναχαιτιστικός παράγοντας στην δραστηριότητα των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Οι Αργυροπούλου, (2018) και Φραγκισκάτος, (2017) πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων για την διερεύνηση της επίδρασης του ελεύθερου νιτρώδους οξέος στην αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου, σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα και με υψηλό ποσοστό πολυφωσφορικών βακτηρίων. Σε συνέχεια των παραπάνω, η Θεμελή, (2019) πραγματοποίησε μια σειρά πειραμάτων σε εγκλιματισμένη καλλιέργεια πολυφωσφορικών σε συγκέντρωση $FNA = 0.71 \text{ mg/L}$. Τα πειράματα του Φραγκισκάτος, (2017) πραγματοποιήθηκαν σε pH ίσο με 7 και 8, της Αργυροπούλου, (2018) σε pH ίσο με 7.5 και της Θεμελή, (2019) σε pH ίσο με 8. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συνοψίζονται στο διάγραμμα (Σχήμα 4.25) που ακολουθεί.



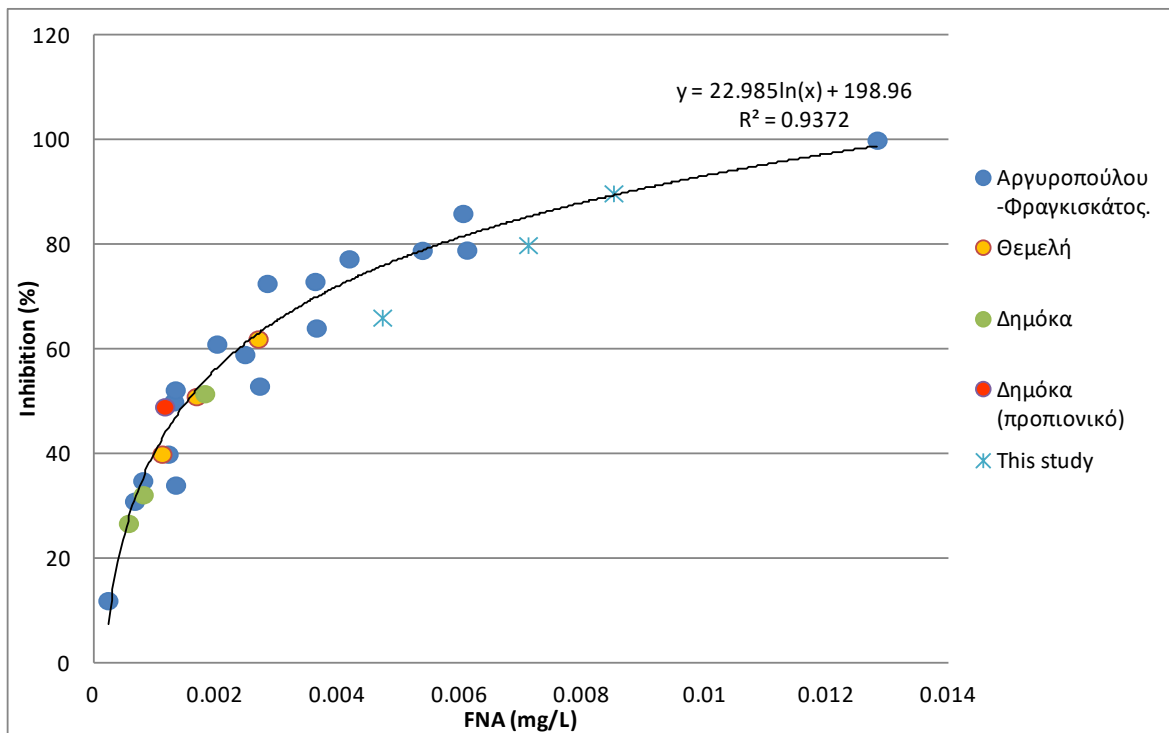
Σχήμα 4.25: Επίδραση FNA στην αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου (Αργυροπούλου., 2018; Φραγκισκάτος., 2017; Θεμελή., 2019)

Στον Πίνακα 4.16 παρουσιάζονται συνολικά τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας καθώς και τα αντίστοιχα παλαιότερης εργασίας (Δημόκα., 2019). Οι δύο διπλωματικές εργασίες εξέτασαν την επίδραση του FNA στον ανοξικό μεταβολισμό των πολυφωσφορικών βακτηρίων, σε pH ίσο με 8. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ‘συμπλήρωσαν’ την καμπύλη της επίδρασης του FNA στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs, που ξεκίνησε η Δημόκα (2019). Στις 18 Μαρτίου 2020 πραγματοποιήθηκε πείραμα για την διερεύνηση της επίδρασης του FNA στον αερόβιο μεταβολισμό των PAOs και όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.15 συμπίπτει με την λογαριθμική καμπύλη τάσης της ανοξικής αναχαιτίσης.

Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα Batch

Πείραμα	FNA (mg/L)	Αναχαιτίση (%)
Δημόκα Batch1	0.00082	32
Δημόκα Batch2	0.00058	27
Δημόκα Batch3	0.00182	52
Batch 10/01	0.00473	66
Batch 15/01	0.00712	80
Batch 24/04	0.00851	90
Batch 18/03 (αερόβιο)	0.00117	49

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας και της Δημόκα (2019) με αυτά των Αργυροπούλου (2018), Φραγκισκάτος (2017) και Θεμελή (2019) προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 4.26). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα διερεύνησης του ανοξικού μεταβολισμού των PAOs, ‘ανήκουν’ στη λογαριθμική καμπύλη τάσης του αερόβιου μεταβολισμού των Αργυροπούλου (2018), Φραγκισκάτος (2017) και Θεμελή (2019). Οι αναχαιτίσεις που εκδηλώθηκαν για δεδομένες συγκεντρώσεις FNA στο παρούσα εργασία συμπίπτουν με τις αναχαιτίσεις των παραπάνω. Επομένως η επίδραση του FNA στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs είναι ίδια με αυτή του αερόβιου μεταβολισμού.



Σχήμα 4.26: Ολικό διάγραμμα επίδρασης του FNA στην ανοξική και αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου (Αργυροπούλου (2018), Φραγκισκάτος (2017), Θεμελή (2019), Δημόκα (2019))

Κεφάλαιο 5

5. Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με ταυτόχρονη απομάκρυνση αζώτου, μέσω νιτροδοποίησης – απονιτροδοποίησης. Για την καλλιέργεια βιομάζας πολυφωσφορικών βακτηρίων – PAOs, αναπτύχθηκε πιλοτικό σύστημα (SBR) στο εργαστήριο υγειονομικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. Κατά την εκκίνηση του αντιδραστήρα SBR προστέθηκε βιομάζα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας. Για την τροφοδοσία του συστήματος χρησιμοποιήθηκε προπιονικό οξύ ως πηγή άνθρακα για την προώθηση της ανοξικής δραστηριότητας των PAOs και την παράλληλη αναχαίτιση των κύριων ανταγωνιστικών μικροβιακών ομάδων. Παράλληλα ως κύρια πηγή αζώτου ο αντιδραστήρας δεχόταν στραγγίδια αφυδάτωσης από την γραμμή επεξεργασίας της ιλύος της ΕΕΛ Ψυττάλειας.

Η λειτουργία του συστήματος αφορά την χρονική περίοδο Οκτώβριος 2019 – Απρίλιο 2020 και χωρίζεται σε δύο επιμέρους περιόδους. Η πρώτη περίοδος αφορά το χρονικό διάστημα 2 έως 30 Οκτωβρίου 2019 και η δεύτερη περίοδος από 6 Νοεμβρίου 2019 έως 24 Απριλίου 2020. Η πρώτη προσπάθεια επίτευξης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με ταυτόχρονη νιτροδοποίηση-απονιτροδοποίηση απέτυχε με αποτέλεσμα την νέα εκκίνηση του συστήματος της 6 Νοεμβρίου 2019. Η δεύτερη περίοδος λειτουργίας διήρκησε για περίπου 5 μήνες.

Οι ημερήσιοι κύκλοι του αντιδραστήρα ήταν τέσσερις και οι φάσεις λειτουργίας ήταν οι εξής: 1 ώρα αναερόβια, 2 ώρες αερόβια, 2.5 ώρες ανοξικά και 2 ώρες καθίζηση. Η καθίζηση επιτυγχάνονταν στο τέλος του ημερήσιου κύκλου, όπου το σύστημα έμενε σε ηρεμία για 2 ώρες και απομακρύνονταν η εκροή και η περίσσεια ιλύος για την επίτευξη του επιθυμητού θc. Οι χρόνοι λειτουργίας της αερόβιας και ανοξικής φάσης διέφεραν μεταξύ της 1^{ης} και 2^{ης} περιόδου λειτουργίας του SBR.

Όταν το σύστημα σταθεροποιήθηκε και διαπιστώθηκε ότι η βιομάζα ήταν ικανή να απομακρύνει φώσφορο βιολογικά, ξεκίνησαν τα batch πειράματα για την διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs. Εκτελέστηκαν τρεις σειρές πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας batch. Η πρώτη σειρά πραγματοποιήθηκε σε σταθερή τιμή pH ίση με 8 και περιλαμβάνει τέσσερα batch πειράματα με συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου 95 mg/L, 170 mg/L, 270 mg/L και 350 mg/L. Η δεύτερη σειρά εκτελέστηκε σε σταθερή τιμή pH ίση με 8.5 και αποτελείται από δύο πειράματα batch που εκτελέστηκαν σε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου 180 mg/L και 330 mg/L. Κύριος στόχος των παραπάνω ήταν η διερεύνηση της επίδρασης των υψηλών συγκεντρώσεων νιτρώδους αζώτου στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs. Η τελευταία σειρά πειραμάτων λειτούργησε αντίστροφα, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του pH στην συγκέντρωση νιτρώδων και συγκεκριμένα στου ελεύθερου νιτρώδους οξέος (FNA) καθώς είναι ο κύριος αναχαιτιστικός παράγοντας στην δραστηριότητα των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Συνολικά εκτελέστηκαν τέσσερα αντίστροφα batch πειράματα, όπου το κάθε ένα αποτελούταν από ένα control και δύο ή τρεις περιέκτες με pH 7, 7.5 και 8. Τα τέσσερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου 25 mg/L, 30 mg/L και τα δύο τελευταία εκτελέστηκαν σε συγκέντρωση $\text{NO}_2\text{-N} = 45 \text{ mg/L}$.

Εκτός από την διερεύνηση της επίδρασης του FNA στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs, πραγματοποιήθηκαν κατά καιρούς πειράματα batch για τον έλεγχο της κατάστασης των πολυφωσφορικών βακτηρίων, μέσω του αερόβιου και ανοξικού ρυθμού δέσμευσης φωσφόρου – PUR.

Με βάση τα αποτελέσματα τα οποία αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η επιλογή του προπιονικού οξέος ως πηγή οργανικού άνθρακα ήταν μια αποδοτική στρατηγική για την ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Με την παραμονή της βιομάζας σε ανοξικές συνθήκες μετά την αερόβια φάση χωρίς προσθήκη οργανικού φορτίου, τα PAOs είχαν προτεραιότητα στην απονιτρωδοποίηση απέναντι στους κοινούς ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, λόγω της οξειδωσης των ενδοκυτταρικών PHAs, καθώς και απέναντι στα *Alphaproteobacterial* GAOs τα οποία αδυνατούν να απονιτρωδοποιήσουν. Με την εφαρμογή της στρατηγικής αυτής παρατηρήθηκαν υψηλοί ανοξικοί και αερόβιοι ρυθμοί δέσμευσης φωσφόρου (*PURaer*

= 28.4 mgP/VSS-hr, $PUR_{anox} = 17.6$ mgP/VSS-hr) καθώς και σημαντική σταθερότητα στο σύστημα η οποία διήρκησε για 6 μήνες.

- Ο μέγιστος ρυθμός ανοξικής δέσμευσης φωσφόρου ($PUR = 17.6$ mgP/VSS-hr), σημειώθηκε μετά από μία συνεχόμενη μηνιαία αύξηση της συγκέντρωσης νιτρωδών στο σύστημα. Τον τελευταίο μήνα λειτουργίας του SBR παρατηρήθηκε πτώση της συγκέντρωσης νιτρωδών στο σύστημα, όπου επηρεάστηκε το ανοξικό και αερόβιο PUR καθώς και η αντοχή των πολυφωσφορικών στα νιτρώδη. Η πτώση του αερόβιου και πιο σημαντικά του ανοξικού PUR οφείλεται πιθανότατα στην περιορισμένη απονιτρωδοποίηση από τα PAOs, η οποία αποτελούσε ανταγωνιστικό πλεονέκτημα απέναντι σε άλλους μικροοργανισμούς. Πειράματα batch που έγιναν εκείνη την περίοδο έδειξαν μεγαλύτερες αναχαιτίσεις στην απομάκρυνση φωσφόρου από FNA, οι οποίες μάλιστα έδειχναν να γίνονται σημαντικότερες με την πάροδο του χρόνου, όσο το σύστημα έμενε σε συνθήκες απουσίας νιτρωδών. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό το φαινόμενο είναι ότι η απουσία νιτρωδών από τον SBR επέτρεψε την ανάπτυξη στελεχών PAOs, τα οποία παρουσιάζουν περιορισμένη ανοχή στο FNA. Κατά συνέπεια φαίνεται πως ο εγκλιματισμός της πολυφωσφορικής βιομάζας στο FNA πραγματοποιείται ακόμα και υπό την παρουσία σχετικά μικρής συγκέντρωσης νιτρωδών.
- Η ταχύτητα ανοξικής απομάκρυνσης φωσφόρου παρατηρήθηκε ότι είναι στο 45 ± 6.2 % της αερόβιας ταχύτητας απομάκρυνσης φωσφόρου.
- Για δεδομένη συγκέντρωση νιτρωδών εξετάστηκε η επίδραση του pH στην αναστολή των βιολογικών διεργασιών των PAOs λόγω αναχαιτίσης. Από το σύνολο των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι ο βαθμός αναχαιτίσης των πολυφωσφορικών βακτηρίων εξαρτάται άμεσα από την τιμή του pH όταν ο τοξικός παράγοντας που εξετάζεται είναι τα νιτρώδη. Η υψηλότερη τιμή αναχαιτίσης ήταν 100 % για pH ίσο με 7 και συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου ίση με 45 mg/L.
- Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα διερεύνησης της επίδρασης του FNA στον ανοξικό μεταβολισμό των PAOs, συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Αργυροπούλου (2018), Φραγκισκάτος (2017) και Θεμελή (2019), που μελέτησαν την

επίδραση του FNA στην αερόβια απομάκρυνση φωσφόρου. Επομένως φαίνεται ότι ο βαθμός αναχαίτισης του ρυθμού απομάκρυνσης του φωσφόρου σε ανοξικές και αερόβιες συνθήκες είναι συγκρίσιμος και επομένως οι μηχανισμοί αναχαίτισης είναι πρακτικά οι ίδιοι.

Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα:

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και συνυπολογίζοντας και τα αντίστοιχα πρόσφατων εργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί στο ΕΥΤ ορισμένα ενδιαφέροντα θέματα προς περαιτέρω διερεύνηση στο αντικείμενο της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου είναι τα ακόλουθα:

- Διερεύνηση της επίδρασης υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου στην ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου.
- Διερεύνηση της παράλληλης επίδρασης του νιτρώδους και αμμωνιακού αζώτου στην ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου.
- Διερεύνηση δυνατότητας τροφοδοσίας του συστήματος με υψηλότερες φορτίσεις αμμωνιακού αζώτου μέσω στραγγιδίων αφυδάτωσης για την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και νιτρωδών.
- Διερεύνηση δυνατότητας τροφοδοσίας του συστήματος με συνδυασμό υποστρώματος, όπως προπιονικού/γλυκερόλης σε διάφορες αναλογίες με σκοπό την επιτυχή βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.

Βιβλιογραφία

- Ανδρεαδάκης Α., (2011) 'Επεξεργασία λυμάτων-Βασικές αρχές και διεργασίες, Σημειώσεις μαθήματος: Διαχείριση λυμάτων και ιλύος', *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο*, 2011.
- Αργυροπούλου, Κ., (2018) 'Επίδραση της αναχαιτιστικής δράσης των νιτρωδών στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου', Μεταπτυχιακή εργασία, Δ.Π.Μ.Σ: «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Αθήνα, 2018.
- Δημόκα, Π., (2019) 'Διερεύνηση της επίδρασης των νιτρωδών στην ταχύτητα πρόσληψης φωσφόρου υπό ανοξικές συνθήκες', Μεταπτυχιακή εργασία, Δ.Π.Μ.Σ: «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Αθήνα, 2018.
- Θεμελή, Ε., (2019) 'Διερεύνηση μεθόδων ανάπτυξης πολυφωσφορικών βακτηρίων υπό συνθήκες υψηλού φορτίου αζώτου με παράλληλη νιτρωδοποίηση-απονιτρωδοποίηση', Διπλωματική εργασία, *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο*, 2019.
- Λυμπεράτος Γ., Βαγενάς Δ., (2012) 'Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων', Εκδόσεις Τζιόλα, 2012.
- Μαμάης, Δ., (2009) 'Σημειώσεις μαθήματος: Εργαστηριακές μέθοδοι υγειονομικής τεχνολογίας', *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο*, σελ. 18-26, Αθήνα, 2009.
- Στασινάκης Α. (2005) 'Βιοκροκίδωση-Προβλήματα Ενεργού Ιλύος', 'Ένθετο στα πλαίσια του μαθήματος Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων Ι, *Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος*, Μυτιλήνη, 2005.
- Φραγκισκάτος, Γ., (2017) 'Διερεύνηση της επίδρασης του νιτρώδους αζώτου στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου σε σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτρωδών', Μεταπτυχιακή εργασία. Δ.Π.Μ.Σ: «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Αθήνα, 2017.
- Acevedo, B. *et al.* (2014) 'Modelling the metabolic shift of polyphosphate-accumulating organisms', *Water Research*, 65, pp. 235–244.
- Burow, L. C. *et al.* (2007) 'Abundance and ecophysiology of *DeFluviicoccus* spp., glycogen-accumulating organisms in full-scale wastewater treatment processes', *Microbiology*, 153(1), pp. 178–185.
- Campbell N., Reece J., Urry L., Cain M., Wasserman S., Minorsky P. and Jackson R. (2010), 'Βιολογία', Τόμος Ι. *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης*, Ηράκλειο, 94-97.
- Carvalho, M. *et al.* (2014) 'Survival strategies of polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms under conditions of low organic loading', *Bioresource Technology*, 172, pp. 290–296.

- Carvalho, Gilda. *et al.* (2007) 'Denitrifying phosphorus removal: linking the process performance with the microbial community structure', *Water Research*, 41.19, pp. 4383-4396.
- Chen, Y. *et al.* (2005) 'Enhanced phosphorus biological removal from wastewater - Effect of microorganism acclimatization with different ratios of short-chain fatty acids mixture', *Biochemical Engineering Journal*, 27(1), pp. 24–32.
- Comeau, Y. *et al.* (1986) 'Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal', *Water Research*, 20(12), pp. 1511–1521.
- Dai, Y. *et al.* (2007) 'Anaerobic metabolism of *Deftluviococcus vanus* related glycogen accumulating organisms (GAOs) with acetate and propionate as carbon sources', *Water Research*, 41(9), pp. 1885–1896.
- Erdal, U. G., Erdal, Z. K. and Randall, C. W. (2003) 'The competition between PAOs (phosphorus accumulating organisms) and GAOs (glycogen accumulating organisms) in EBPR (enhanced biological phosphorus removal) systems at different temperatures and the effects on system performance.', *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 47(11), pp. 1–8.
- Filipe, C. D. M., Daigger, G. T. and Grady, C. P. L. (2001) 'Effects of pH on the Rates of Aerobic Metabolism of Phosphate-Accumulating and Glycogen-Accumulating Organisms', *Water Environment Research*, 73(2), pp. 213–222.
- Ganda, L. *et al.* (2016). 'Free nitrous acid inhibition on carbon storage microorganisms: Accumulated inhibitory effects and recoverability', *Chemical Engineering Journal*, 287, pp. 285–291.
- Guerrero, J. *et al.* (2012) 'Glycerol as a sole carbon source for enhanced biological phosphorus removal', *Water Research*, 46(9), pp. 2983–2991.
- Guisasola, A. *et al.* (2009) 'Failure of an enriched nitrite-DPAO population to use nitrate as an electron acceptor', *Process Biochemistry*, 44(7), pp. 689–695.
- Gustavsson, D. J. I. (2010) 'Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants – a review', *Vatten*, 66, pp. 179–192.
- Kong, Y. *et al.* (2006) 'Ecophysiology of a group of uncultured Gammaproteobacterial glycogen-accumulating organisms in full-scale enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plants', *Environmental Microbiology*, 8(3), pp. 479–489.
- Lanham, A. B. *et al.* (2014) 'Metabolic modelling of full-scale enhanced biological phosphorus removal sludge', *Water Research*, 66, pp. 283–295.
- Liu, W. T. *et al.* (1996) 'Glycogen accumulating population and its anaerobic substrate uptake in anaerobic-aerobic activated sludge without biological phosphorus removal', *Water Research*, 30(1), pp.
- Lopez-Vazquez, Carlos M *et al.* (2007) 'Short-term temperature effects on the anaerobic

- metabolism of glycogen accumulating organisms', *Biotechnology and bioengineering* 97.3, pp. 483–495.
- Lopez-Vazquez, Carlos M et.al. (2008) 'Temperature effects on the aerobic metabolism of glycogen-accumulating organisms', *Biotechnology and bioengineering* 101.2, pp. 295–306.
- Lopez-Vazquez, Carlos M et.al. (2009a) 'Modeling the PAO–GAO competition: effects of carbon source, pH and temperature', *Water Research* 43.2, pp. 450–462.
- Lopez-Vazquez, Carlos M et.al. (2009b) 'Temperature effects on glycogen accumulating organisms', *Water research* 43.11, pp. 2852–2864.
- Martín, H. G. et al. (2006) 'Metagenomic analysis of two enhanced biological phosphorus removal (EBPR) sludge communities', *Nature Biotechnology*, 24(10), pp. 1263–1269.
- Meinhold, J., Arnold, E. and Isaacs, S. (1999) 'Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge', *Water Research*, 33, pp. 1871–1883.
- Mino, T., Van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J. (1998) 'Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process', *Water Research*, 32(11), pp. 3193–3207.
- Oehmen, A. *et al.* (2004) 'Short-term effects of carbon source on the competition of polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms', *Water Science and Technology*, 50(10), pp. 139–144. doi: 10.2166/wst.2004.0629.
- Oehmen, A. *et al.* (2005a) Comparison of acetate and propionate uptake by polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms', *Biotechnology and Bioengineering*, 91(2), pp. 162–168.
- Oehmen, Adrian *et al.* (2005b) 'Optimisation of poly- α -hydroxyalkanoate analysis using gas chromatography for enhanced biological phosphorus removal systems', *Journal of Chromatography A* 1070.1-2, pp. 131–136.
- Oehmen, A. *et al.* (2005c) 'The effect of pH on the competition between polyphosphate-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms', *Water Research*, 39(15), pp. 3727–3737.
- Oehmen, A. *et al.* (2006) 'Competition between polyphosphate and glycogen accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems with acetate and propionate as carbon sources', *Journal of Biotechnology*, 123(1), pp. 22–32.
- Oehmen, A. *et al.* (2007) 'Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale', *Water Research*, 41(11), pp. 2271–2300.
- Oehmen, A. *et al.* (2010) 'Modelling the population dynamics and metabolic diversity of organisms relevant in anaerobic/anoxic/aerobic enhanced biological phosphorus

- removal processes', *Water Research*, 44(15), pp. 4473–4486.
- Ong, Y. H. *et al.* (2014) 'High-temperature EBPR process: The performance, analysis of PAOs and GAOs and the fine-scale population study of Candidatus "Accumulibacter phosphatis"', *Water Research*, 64, pp. 102–112.
- Pijuan, M. *et al.* (2004) 'Enhanced Biological Phosphorus Removal in a Sequencing Batch Reactor Using Propionate as the Sole Carbon Source', *Biotechnology and Bioengineering*, 85(1), pp. 56–67.
- Pijuan, M., Ye, L. and Yuan, Z. (2010) 'Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of poly-phosphate accumulating organisms', *Water Research*, 44(20), pp. 6063–6072.
- Rubio-Rincón, F. J. *et al.* (2017) 'Cooperation between Candidatus Competibacter and Candidatus Accumulibacter clade I, in denitrification and phosphate removal processes', *Water Research*, 120, pp. 156–164.
- Saito, T., Brdjanovic, D. and Van Loosdrecht, M. C. M. (2004) 'Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms', *Water Research*, 38(17), pp. 3760–3768.
- Sedlak (1999) 'Phosphorus and Nitrogen Removal, Practical Waste water Treatment', New York: Lewis Publishers, 1991
- Shen, N. and Zhou, Y. (2016) 'Enhanced biological phosphorus removal with different carbon sources', *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(11), pp. 4735–4745.
- Smolders, G. J. F. J., van der Meij, M. C. M. van Loosdrecht, and J. J. H. (1995) 'A Structured Metabolic Model for Anaerobic and Aerobic Stoichiometry and Kinetics of the Biological Phosphorus Removal Process', 174(1 995), pp. 160–174.
- Tu, Y. and Schuler, A. J. (2013) 'Low acetate concentrations favor polyphosphate-accumulating organisms over glycogen-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal from wastewater', *Environmental Science and Technology*, 47(8), pp. 3816–3824.
- Wagner, M. and Loy, A. (2002) 'Bacterial community composition and function in sewage treatment systems', *Current Opinion in Biotechnology*, 13(3), pp. 218–227.
- Wang, Ya-yi *et al.* (2007) 'Characteristics of anoxic phosphorus removal in sequence batch reactor', *Journal of Environmental Sciences*, 19, pp. 776–782.
- Wang, X. *et al.* (2008) 'The denitrification capability of cluster 1 *Deftluviococcus vanus*-related glycogen-accumulating organisms', *Biotechnology and Bioengineering*, 99(6), pp. 1329–1336.
- Wang, Y. *et al.* (2010) 'The long-term effect of carbon source on the competition between polyphosphorus accumulating organisms and glycogen accumulating organism in a continuous plug-flow anaerobic/aerobic (A/O) process', *Bioresource Technology*,

101(1), pp. 98–104.

Wang, D. *et al.* (2017) ‘Free nitrous acid-based nitrifying sludge treatment in a two-sludge system enhances nutrient removal from low-carbon wastewater’, *Bioresource Technology*, 244(August), pp. 920–928.

Welles, L. *et al.* (2015) ‘*Accumulibacter* clades Type I and II performing kinetically different glycogen-accumulating organisms metabolisms for anaerobic substrate uptake’, *Water Research*, 83, pp. 354–366.

Yang, G. *et al.* (2018) ‘Effect of acetate to glycerol ratio on enhanced biological phosphorus removal’, *Chemosphere*, 196, pp. 78–86.

Ye, L., Pijuan, M. and Yuan, Z. (2013) ‘The effect of free nitrous acid on key anaerobic processes in enhanced biological phosphorus removal systems’, *Bioresource Technology*, 130, pp. 382–389.

Zeng, R. J. *et al.* (2003) ‘Metabolic Model for Glycogen-Accumulating Organisms in Anaerobic/Aerobic Activated Sludge Systems’, *Biotechnology and Bioengineering*, 81(1), pp. 92–105.

Zeng, Wei. *et al.* (2011) ‘Effect of nitrite from nitrification on biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater’, *Bioresource technology* 102.12, pp. 6657–6664.

Zeng, W., Wang, A. *et al.* (2016) ‘Enhanced biological phosphate removal from wastewater and clade-level population dynamics of “*Candidatus Accumulibacter phosphatis*” under free nitrous acid inhibition: Linked with detoxication’, *Chemical Engineering Journal*, 296, pp.

Zeng, W., Li, B. *et al.* (2016) ‘Influence of nitrite accumulation on “*Candidatus Accumulibacter*” population structure and enhanced biological phosphorus removal from municipal wastewater’, *Chemosphere*, 144, pp.

Zhang, C. *et al.* (2008) ‘Anaerobic metabolic models for phosphorus- and glycogen-accumulating organisms with mixed acetic and propionic acids as carbon sources’, *Water Research*, 42(14), pp. 3745–3756.

Zheng, X. *et al.* (2013) ‘Inhibition of free ammonia to the granule-based enhanced biological phosphorus removal system and the recoverability’, *Bioresource Technology*, 148, pp. 343–351.

Zhou, Y., Pijuan, M. and Yuan, Z. (2007) ‘Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms’, *Biotechnology and Bioengineering*, 98(4), pp. 903–912.

Zhou, Y. *et al.* (2010) ‘Free nitrous acid (FNA) inhibition on denitrifying poly-phosphate accumulating organisms (DPAOs)’, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 88(1), pp. 359–369.

Zhou, Y. *et al.* (2011) 'The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants', *Water Research*, 45(15), pp. 4672–4682.

Zhou, Y. *et al.* (2012) 'Response of poly-phosphate accumulating organisms to free nitrous acid inhibition under anoxic and aerobic conditions', *Bioresource Technology*, 116, pp. 340–347.

Παράρτημα: Πίνακες

Αναλύσεις Batch

➤ Παρακολούθηση 22/11/2019

Πίνακας 1: Μέτρηση Αερόβιου PUR 22/11/2019

pH = 8	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	COD (mg/L)
			3000	2340
Αρχή Αναερόβιας	18.6			232
Αρχή Αερόβιας	22.1			191
0.5 hr αερόβια	23.9			
1 hr αερόβια	18.1			
1.5 hr αερόβια	14.6			
2 hr αερόβια	12.6			

➤ Παρακολούθηση 2/12/2019

Πίνακας 2: Μέτρηση Αερόβιου PUR 2/12/2019

pH = 7.5	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	COD (mg/L)
			3660	2800
Αρχή Αναερόβιας				
Αρχή Αερόβιας	99.0			
0.5 hr αερόβια	74.2			
1 hr αερόβια	52.1			
1.5 hr αερόβια	30.1			
2 hr αερόβια	19.0			

➤ Παρακολούθηση 11/12/2019

Πίνακας 3: Μέτρηση Αερόβιου PUR 11/12/2019

pH = 7.9	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	COD (mg/L)
			4260	2880
Αρχή Αναερόβιας	30.2			548
Αρχή Αερόβιας	109.5			412
0.5 hr αερόβια	85.6			
1 hr αερόβια	66.4			
1.5 hr αερόβια	37.6			
2 hr αερόβια	18.3			

Πίνακας 4: Μέτρηση Ανοξικού PUR 11/12/2019

pH = 7.9	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)
			4260	2880
Αρχή Αναερόβιας	4.9			
Αρχή ανοξικής	95.6			42.2
0.5 hr ανοξική	94.0			38.6
1 hr ανοξική	91.4			35
1.5 hr ανοξική	89.7			31.2
2 hr ανοξική	92.4			30.8

➤ Παρακολούθηση 20/12/2019

Πίνακας 5: Μέτρηση Αερόβιου PUR 20/12/2019

pH = 7.8	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	COD (mg/L)
			3440	2500
Αρχή Αναερόβιας	1.2			425
Αρχή Αερόβιας	86.7			268
0.5 hr αερόβια	63.4			
1 hr αερόβια	41.1			
1.5 hr αερόβια	24.4			
2 hr αερόβια	8.5			

Πίνακας 6: Μέτρηση Ανοξικού PUR 20/12/2019

pH = 7.8	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)
			3440	2500
Αρχή Αναερόβιας	0.9			
Αρχή ανοξικής	81.5			41.4
0.5 hr ανοξική	76.9			31.6
1 hr ανοξική	69.9			28.2
1.5 hr ανοξική	66.4			24
2 hr ανοξική	64.3			19.6

➤ Παρακολούθηση 30/12/2019

Πίνακας 7: Μέτρηση Αερόβιου PUR 30/12/2019

pH = 7.4	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	COD (mg/L)
			3880	3080
Αρχή Αναερόβιας	66.7			365
Αρχή Αερόβιας	107.4			274
0.5 hr αερόβια	101.3			

1 hr αερόβια	80.5			
1.5 hr αερόβια	61.3			
2 hr αερόβια	46.4			

Πίνακας 8: Μέτρηση Ανοξικού PUR 30/12/2019

pH = 7.4	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	(NO ₂ -N mg/L)
			3880	3080
Αρχή Αναερόβιας	60.4			
Αρχή ανοξικής	108.0			37.7
0.5 hr ανοξική	108.5			27.2
1 hr ανοξική	106.5			21.2
1.5 hr ανοξική	106.4			16.6
2 hr ανοξική	102.5			12.2.

➤ Παρακολούθηση 8/01/2020

Πίνακας 9: Μέτρηση Αερόβιου PUR 8/01/2020

pH = 7.9	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	COD (mg/L)
			3280	2640
Αρχή Αναερόβιας	7.8			199
Αρχή Αερόβιας	53.0			102
0.5 hr αερόβια	31.6			
1 hr αερόβια	12.6			
1.5 hr αερόβια	0.0			
2 hr αερόβια	0.0			
2.5 hr αερόβια	0.0			
3 hr αερόβια	0.0			

Πίνακας 10: Μέτρηση Ανοξικού PUR 8/01/2020

pH = 7.9	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	(NO ₂ -N mg/L)
			3280	2640
Αρχή Αναερόβιας	1.5			
Αρχή ανοξικής	51.4			37.4
0.5 hr ανοξική	42.5			28.2
1 hr ανοξική	36.3			33.6
1.5 hr ανοξική	25.8			31.4
2 hr ανοξική	19.7			25.2

➤ Παρακολούθηση 10/01/2020

Πίνακας 11: Επίδραση FNA 10/01/2020

pH	8			8			8		
t(hr)	A (ΑΝΟΞΙΚΟ)			B (ΑΝΟΞΙΚΟ)			CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ		
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή ανοξική	38.2	176	16.2	35.5	190	16.3	47.2	12.1	16.1
0.5 hr ανοξική	37.8		16.7	37.8		16.6	43	12	16.5
1 hr ανοξική	35.1	165	17.1	33.1	171	17.1	35.9	12.1	17
1.5 hr ανοξική	33		17.6	33.4		17.6	30.1	9.2	17.3
2 hr ανοξική	29.9	156	17.8	29.7	162	17.8	22.8	6.2	17.8
2.5 hr ανοξική	29.3		18.1	28.2		18.1	17.1	5.7	18
3 hr ανοξική	26.4	145	18.2	26.1	149	18.2	14.3	2.5	18.1
3.5 hr ανοξική									
4 hr ανοξική	23.4								
MLSS (mg/L)							2740		
MLVSS (mg/L)							2140		

Πίνακας 12: Αερόβιο PUR 10/01/2020

pH	8			
t(hr)	CONTROL ΑΕΡΟΒΙΟ			
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας	1.8			195
Αρχή αερόβιας	43.3		16.1	60
0.5 hr αερόβια	25.4		16.5	
1 hr αερόβια	12.7	0.3	16.7	
1.5 hr αερόβια	2		16.7	
2 hr αερόβια	1	0.16	16.8	

2.5 hr αερόβια	1.4		16.9	
3 hr αερόβια	1.3	0.14	16.8	
MLSS (mg/L)	2740			
MLVSS (mg/L)	2140			

➤ Παρακολούθηση 15/01/2020

Πίνακας 13: Επίδραση FNA 15/01/2020

pH	8			8			8		
	A (ΑΝΟΞΙΚΟ)			B (ΑΝΟΞΙΚΟ)			CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ		
t(hr)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή ανοξικής	38.3	330	18.6	37.9	264	18.6	43	10.4	18.5
0.5 hr ανοξική	46.8		19.2	44.8		19.3	42.1	5.4	19.2
1 hr ανοξική	47	322	19.5	49.1	260	19.5	35.5	5.2	19.4
1.5 hr ανοξική	46.6		20.1	47.2		20.1	30.3	13.7	20.2
2 hr ανοξική	43.9	258	20.5	42.9	252	20.5	26	13.2	20.6
2.5 hr ανοξική	45.2		20.6	42.3		20.6	21.1	11.4	20.8
3 hr ανοξική	42.6	312	20.9	41.4	242	20.9	16.3	15.3	21.3
4 hr ανοξική	23.4								
MLSS (mg/L)							2740		
MLVSS (mg/L)							2240		

Πίνακας 14: Αερόβιο PUR 15/01/2020

pH	8			
	CONTROL ΑΕΡΟΒΙΟ			
t(hr)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας	8.5			169
Αρχή αερόβιας	44.2		18.6	82
0.5 hr αερόβια	36.7		18.9	
1 hr αερόβια	24.4	1.24	19.2	
1.5 hr αερόβια	14.1		19.5	

2 hr αερόβια	5.8	0.2	19.7	
2.5 hr αερόβια	2		20	
3 hr αερόβια	0.6		20.2	
MLSS (mg/L)	2760			
MLVSS (mg/L)	2220			

➤ Παρακολούθηση 17/01/2020

Πίνακας 15: Επίδραση FNA 17/1/2020

pH	8.5			8.5			8.5		
t(hr)	A (ΑΝΟΞΙΚΟ)			B (ΑΝΟΞΙΚΟ)			CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ		
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή ανοξικής	48.3	310	20.1	51	340	19.4	55.7	13.4	19.4
0.5 hr ανοξική	60		20.6	59.3		19	57.8	9.3	19.6
1 hr ανοξική	59.2	290	20.9	61.2	314	20.1	52.7	14	19.9
1.5 hr ανοξική	60.2		21.2	60.1		20.3	45.9	14.5	20
2 hr ανοξική	59.3	281	21.3	57.4	304	20.3	42.7	15.4	20.3
2.5 hr ανοξική	54.9		21.5	56.1		20.4	38.6	17.4	20.4
3 hr ανοξική	54	272	21.8	57.3	296	20.6	34.5	14.3	20.6
3.5 hr ανοξική	52.4		21.9	53.5		20.7			
4 hr ανοξική	50.8		22	52		20.8			
MLSS (mg/L)							3180		
MLVSS (mg/L)							2280		

Πίνακας 16: Αερόβιο PUR 17/01/2020

pH	8.5			
t(hr)	CONTROL ΑΕΡΟΒΙΟ			
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας	13.2			204

Αρχή αερόβιας	53.2		19.4	95.8
0.5 hr αερόβια	43.8		19.7	
1 hr αερόβια	28.5	2.64	20	
1.5 hr αερόβια	21.5		19.9	
2 hr αερόβια	10.8	1.78	20.3	
2.5 hr αερόβια	7.4		20.4	
3 hr αερόβια	5.2		20.6	
MLSS (mg/L)	3180			
MLVSS (mg/L)	2280			

➤ Παρακολούθηση 24/01/2020

Πίνακας 17: Επίδραση FNA 24/1/2020

pH	8.5			8.5			8.5		
	A (ΑΝΟΞΙΚΟ)			B (ΑΝΟΞΙΚΟ)			CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ		
t(hr)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή ανοξικής	74.4	184	19.5	64.1	179	19.5	80.9	12.1	19.5
0.5 hr ανοξική	73.5		19.9	61.9		19.9	67.5	3.9	19.9
1 hr ανοξική	67.5	168	20.5	59.4	168	20.4	49.7	12.1	20.5
1.5 hr ανοξική	66.6		20.8	57.3		20.7	38.9	9.2	20.8
2 hr ανοξική	62.1	157	21.3	53.2	150	21.3	26.9	6.2	21.3
2.5 hr ανοξική	62.3		21.6	52.6		21.5	18.8	5.7	21.6
3 hr ανοξική	58.4	147	21.8	50	144	21.9	12.3	2.5	21.9
3.5 hr ανοξική	55.7		21.9	48		21.9			
4 hr ανοξική	57.1		21.8	48.3		21.8			
MLSS (mg/L)							3520		
MLVSS (mg/L)							2460		

Πίνακας 18: Αερόβιο PUR 24/01/2020

pH	8.5			
t(hr)	CONTROL ΑΕΡΟΒΙΟ			
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας	7.4			245
Αρχή αερόβιας	82.9		19.4	68
0.5 hr αερόβια	42.7		19.5	
1 hr αερόβια	15.5	0.27	19.7	
1.5 hr αερόβια	5.4		19.9	
2 hr αερόβια	2.9	0.19	20.2	
2.5 hr αερόβια	0.6		20.4	
3 hr αερόβια	0		20.5	
MLSS (mg/L)	3520			
MLVSS (mg/L)	2460			

➤ Παρακολούθηση 31/01/2020

Πίνακας 19: Επίδραση FNA 31/01/2020

pH	8.0			8.0			8.0		
	A (ΑΝΟΞΙΚΟ)			B (ΑΝΟΞΙΚΟ)			CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ		
t(hr)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή ανοξικής	53.3	92	21.1	55.6	94	21	66	12	21.2
0.5 hr ανοξική	49.9		21.5	54.3		21.6	43.7	5.2	21.3
1 hr ανοξική	43.1	78	22.2	49.2	80	22.3	31.7	0.6	22.3
1.5 hr ανοξική	43.9		22.6	45.9		22.7	17.8	2.2	22.6
2 hr ανοξική	41.9	76	23	44.1	74.5	23.1	10.7	3.1	23.2

2.5 hr ανοξική	42.5		23.2	43		23.2	4	8	23.2
3 hr ανοξική	38.6	68	23.5	42.1	70	23.5	0.3	7	23.7
3.5 hr ανοξική	37.8		23.5	39.6		23.6			
4 hr ανοξική	35.6	64	23.6	54.3	63.5	23.6			
MLSS (mg/L)							3420		
MLVSS (mg/L)							2480		

Πίνακας 20: Αερόβιο PUR 31/01/2020

pH	8.0			
t(hr)	CONTROL ΑΕΡΟΒΙΟ			
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας	0.2			
Αρχή αερόβιας	62.4		20.9	
0.5 hr αερόβια	26.4		21.2	
1 hr αερόβια	5.6	0.11	21.5	
1.5 hr αερόβια	0		22.1	
2 hr αερόβια	0	0.09	22.5	
2.5 hr αερόβια	0		22.9	
3 hr αερόβια	0		23.2	
MLSS (mg/L)	3360			
MLVSS (mg/L)	2380			

➤ Παρακολούθηση 7/02/2020

Πίνακας 21: Επίδραση FNA 7/02/2020

pH	7.0			7.5			8.0		
t(hr)	A (ΑΝΟΞΙΚΟ)			B (ΑΝΟΞΙΚΟ)			CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ		
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή ανοξικής	73.8	26.8	19.1		16.4	19.1	72.8	24	19.3
0.5 hr ανοξική	64.7	24	19.6		7.6	19.6	53	17	19.6
1 hr ανοξική	61.9	21.1	20.1		0.8	20.2	43.3	11.3	20
1.5 hr ανοξική	59.8	18	20.7		0.8	20.8	37.2	6.2	20.8
2 hr ανοξική	56.8	13.9	21			21.1	28.7	1.7	21.2
2.5 hr ανοξική	56	11.6	21.6			21.6	21	0.06	21.8
3 hr ανοξική	53.8		21.9			21.9	15		22.2
MLSS (mg/L)							3200		
MLVSS (mg/L)							2280		

Πίνακας 22: Αερόβιο PUR 7/02/2020

pH	8.0			
t(hr)	CONTROL ΑΕΡΟΒΙΟ			
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας	1.5			
Αρχή αερόβιας	49.7		19.3	
0.5 hr αερόβια	17.1		19.5	
1 hr αερόβια	4	0.11	19.9	
1.5 hr αερόβια	0		20.3	
2 hr αερόβια	0	0.09	20.6	
MLSS (mg/L)	3060			
MLVSS (mg/L)	2300			

➤ Παρακολούθηση 14/02/2020

Πίνακας 23: Επίδραση FNA 14/02/2020

pH	7.0			8.0			8.0		
t(hr)	A (ΑΝΟΞΙΚΟ)			B (ΑΝΟΞΙΚΟ)			CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ		
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή ανοξικής	76.1	31.4	20.4	71.9	35.2	20.3	78.4		20.3
0.5 hr ανοξική	68.5	22.2	20.6	63.4	22.4	20.6	36.9		20.5
1 hr ανοξική	70.2	20.8	21.2	49.9	15.2	21.1	37.3	0.05	21.2
1.5 hr ανοξική	67.8	17.3	21.6	41.6	8.3	21.6	27		21.7
2 hr ανοξική	64.4	14.6	22	27.9	2.6	22.1	16.3	0.05	22.1
2.5 hr ανοξική	602	10	22.3	24	0.09	22.3	7.7		22.7
3 hr ανοξική	57	5.8	22.7	20.5	0	22.7	3.6		23
MLSS (mg/L)							3700		
MLVSS (mg/L)							2540		

Πίνακας 24: Αερόβιο PUR 14/02/2020

pH	8.0			
t(hr)	CONTROL ΑΕΡΟΒΙΟ			
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας	2.7			
Αρχή αερόβιας	81.7	12.1	20.3	
0.5 hr αερόβια	35.7	4.9	20.6	
1 hr αερόβια	11.1	1.2	20.9	
1.5 hr αερόβια	0	1.7	21.4	
2 hr αερόβια	0	2.5	21.6	
2.5 hr αερόβια		2.4		

3 hr αερόβια		0.5		
MLSS (mg/L)	3660			
MLVSS (mg/L)	2560			

➤ Παρακολούθηση 21/02/2020

Πίνακας 25: Επίδραση FNA 21/02/2020

pH	7.0			7.5			8.0		
	A (ΑΝΟΞΙΚΟ)			B (ΑΝΟΞΙΚΟ)			CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ		
t(hr)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή αναερόβιας							0.4		
Αρχή ανοξικής	83.2	42.8	19.8	80.4	46.4	19.7	60.4	11.8	19.7
0.5 hr ανοξική	81.8	40.6	20.1	77.5	39	20.1	38.1	11.4	20.2
1 hr ανοξική	79.4	34.4	20.7	67.3	33	20.8	21	8	20.7
1.5 hr ανοξική	77.6	30.3	21.1	65	23.7	21.2	10.7	7.3	21.2
2 hr ανοξική	82	28.4	21.5	68.3	22.4	21.5	5	6.9	21.5
2.5 hr ανοξική	87.8	24.5	21.8	70.9	17.1	22	1	7.4	21.8
3 hr ανοξική	91.5	23.4	22.1	69.7	15	22.3	0	9.7	22.1
MLSS (mg/L)							3340		
MLVSS (mg/L)							2140		

Πίνακας 26: Αερόβιο PUR 21/02/2020

pH	8.0			
	CONTROL ΑΕΡΟΒΙΟ			
t(hr)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας				206
Αρχή αερόβιας	85.6	46	19.8	69.0

0.5 hr αερόβια	66.3	36	20.2	
1 hr αερόβια	47	24.8	20.9	
1.5 hr αερόβια	31.6	12.8	21.5	
2 hr αερόβια	27.9	6.4	21.7	
2.5 hr αερόβια	16.7	0.3	22.3	
3 hr αερόβια	13.2	0.5	22.4	
MLSS (mg/L)	3380			
MLVSS (mg/L)	2240			

➤ Παρακολούθηση 24/02/2020

Πίνακας 27: Επίδραση FNA 24/02/2020

pH	7.0			7.5			8.0		
t(hr)	Α (ΑΝΟΞΙΚΟ)			Β (ΑΝΟΞΙΚΟ)			Γ (ΑΝΟΞΙΚΟ)		
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή αναερόβιας									
Αρχή ανοξικής	89.8	43.2	17.8	67	43.6	17.1	51.1	45.2	17.1
0.5 hr ανοξική	91	37.6	18	74	36.6	18	51.1	32.6	18.3
1 hr ανοξική	76.7	33.4	18.8	72	27	18.7	58.8	20.4	19.1
1.5 hr ανοξική	93.2	29.6	19.4	74.4	15.9	19.5	53	6.7	19.8
2 hr ανοξική	96	25.8	20	77.9	4.4	19.9	52	0.4	20.3
2.5 hr ανοξική	100	21.4	20.5	71.2	63.7	20.5	52.6	0	20.9
3 hr ανοξική	91.9	16.8	20.8			20.9	55.1	0	21.2
MLSS (mg/L)							3060		
MLVSS (mg/L)							2360		

Πίνακας 28: Ανοξικό PUR 24/02/2020

pH	8.0			
t(hr)	CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ			
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας	45.9			262
Αρχή ανοξικής	49.4	11.1	17.1	243
0.5 hr ανοξική	49	2.6	18.2	
1 hr ανοξική	51.5	0.4	19	
1.5 hr ανοξική	51.9	0	19.6	
2 hr ανοξική	44.5	0.4	20.1	
2.5 hr ανοξική	37.9	0	20.3	
3 hr ανοξική	32.3	0	20.7	
MLSS (mg/L)	2960			
MLVSS (mg/L)	2260			

➤ Παρακολούθηση 27/02/2020

Πίνακας 29: Μέτρηση Ανοξικού PUR 27/02/2019

pH = 8.0	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	(NO ₂ -N mg/L)
			3700	2780
Αρχή Αναερόβιας	14.3			
Αρχή ανοξικής	78.4			
0.5 hr ανοξική	37.7			
1 hr ανοξική	11.8			
1.5 hr ανοξική	0			

➤ Παρακολούθηση 06/03/2020

Πίνακας 30: Μέτρηση Αερόβιου PUR 06/03/2020

pH = 8.0	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	T (°C)
			4060	2940
Αρχή Αναερόβιας	4.6			19.2
Αρχή Αερόβιας	99.7			19.7
0.5 hr αερόβια	52.6			20.0
1 hr αερόβια	22.9			20.2
1.5 hr αερόβια	0.4			20.5
2 hr αερόβια				

Πίνακας 31: Μέτρηση Ανοξικού PUR 06/03/2020

pH = 8.0	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
			4240	3100		
Αρχή Αναερόβιας						232
Αρχή ανοξικής				12.1	19.2	191
0.5 hr ανοξική	105			3.8	19.6	
1 hr ανοξική	79.4			0.5	20.2	
1.5 hr ανοξική	62.1			0.5	20.4	
2 hr ανοξική	44.1			0.7	20.9	
2.5 hr ανοξική	21.2			0.5	21.4	
3 hr ανοξική	10.7			1	21.6	

➤ Παρακολούθηση 09/03/2020

Πίνακας 32: Επίδραση FNA 09/03/2020

pH	7.0			7.5			8.0		
t(hr)	Α (ΑΝΟΞΙΚΟ)			Β (ΑΝΟΞΙΚΟ)			Γ (ΑΝΟΞΙΚΟ)		
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή ανοξικής	82.3	43	19.5	88.8	43.2	19.5	82.4	44.2	19.6
0.5 hr ανοξική	86.8	36.4	20.2	84.3	43	20.3	78.5	39.2	20.4
1 hr ανοξική	94.3	37.6	20.9	81.6	42.4	21	70.4	34.6	21
1.5 hr ανοξική	93.8	31.6	21.5	83.3	35.2	21.7	65.6	32.6	21.7
2 hr ανοξική	94.1	29.8	21.9	84.2	30.8	22.3	62	25.4	22.3
2.5 hr ανοξική	97.6	13.9	22.5	81.3	26.4	22.8	55.7	19.4	22.9
3 hr ανοξική	98.1	24.4	22.8	80.2	21.4	23.1	53.4	15	23.4
MLSS (mg/L)							4180		
MLVSS (mg/L)							2840		

Πίνακας 33: Ανοξικό PUR 09/03/2020

pH	8.0			
t(hr)	CONTROL ΑΝΟΞΙΚΟ			
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	COD (mg/L)
Αρχή αναερόβιας	3.5			
Αρχή ανοξικής	87.2	9.8	19.6	
0.5 hr ανοξική	65.2	0.6	20.3	
1 hr ανοξική	50.5	1.1	20.8	
1.5 hr ανοξική	37.2	7.5	21.5	
2 hr ανοξική	24.1	7.7	21.9	
2.5 hr ανοξική	12.1	10.3	22.6	
3 hr ανοξική	3	7.5	23	

MLSS (mg/L)	4160
MLVSS (mg/L)	2860

➤ Παρακολούθηση 12/03/2020

Πίνακας 34: Μέτρηση Αερόβιου PUR 12/03/2020

pH = 8.0	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	T (°C)
			4500	3120
Αρχή Αναερόβιας	1.7			
Αρχή Αερόβιας	55.7			19.6
0.5 hr αερόβια	31.1			19.8
1 hr αερόβια	15.2			20.1
1.5 hr αερόβια	4.3			20.4
2 hr αερόβια	5			20.7

Πίνακας 35: Μέτρηση Ανοξικού PUR 12/03/2020

pH = 8.0	PO ₄ -P (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
			3800	3040	
Αρχή Αναερόβιας					
Αρχή ανοξικής	92.4			92.4	19.6
0.5 hr ανοξική	75.3			75.3	19.8
1 hr ανοξική	49.9			49.9	20.2
1.5 hr ανοξική	32.6			32.6	20.6
2 hr ανοξική	20.0			20	20.9
2.5 hr ανοξική	8.7			8.7	21.5
3 hr ανοξική	4.7			4.7	21.6

➤ Παρακολούθηση 18/03/2020

Πίνακας 36: Επίδραση FNA 18/03/2020

pH	8.0			8.0			8.0		
t(hr)	A (ΑΕΡΟΒΙΟ)			B (ΑΕΡΟΒΙΟ)			CONTROL (ΑΕΡΟΒΙΟ)		
	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)	PO ₄ -P (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	T (°C)
Αρχή αναερόβιας							3.1		
Αρχή αερόβιας	63.7						66.4		
0.25 hr αερόβια	45.9	146.4			50.2		50.7		
0.5 hr αερόβια	45.9			43.7			42.1		
1 hr αερόβια	45.8			40.6			24		
1.5 hr αερόβια	41.9	137.6		37	33.4		11		
2 hr αερόβια	46			34.5			2.3		
2.5 hr αερόβια	42.2			31.4					
3 hr αερόβια	43.8	128		24.6	14.6				
3.5 hr αερόβια	41.7			21.5					
MLSS (mg/L)							3840		
MLVSS (mg/L)							2740		