



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΤΕΧΝΗΤΩΝ
ΥΓΡΟΒΙΟΤΟΠΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ
ΛΥΜΑΤΩΝ**

Λώλη Μαρία

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Αθήνα, Φεβρουάριος 2023

Επιβλέπων: Καθηγητής Δ. Μαμάης

Ευχαριστίες

Με την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας κλείνει ένα μεγάλο κεφάλαιο και θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στα πρόσωπα εκείνα που συνέβαλαν με το δικό τους τρόπο στην υλοποίηση της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Μαμάη Δανιήλ, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε εξ' αρχής, αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα, την επιστημονική του καθοδήγηση καθώς και για την άριστη συνεργασία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κύριο Συμεών Μαλαμή καθώς και τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, για την προσεκτική ανάγνωση και αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ένα ειλικρινές ευχαριστώ, χρωστάω στον κ. Νικό Κουρή, μέλος του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την πολύτιμη βοήθεια του, την απεριόριστη υπομονή και ανιδιοτελή υποστήριξη που μου χάρισε σε κάθε δυσκολία που προέκυπτε.

Τέλος, θα ήθελα εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου και στους φίλους μου για όλη τη στήριξη, τη συμπαράσταση και την κατανόησή τους, καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η απόδοση καινοτόμων συστημάτων Τεχνητών Υγροβιότοπων για την επεξεργασία υγρών αστικών αποβλήτων. Η πλέον διαδεδομένη μέθοδος φυσικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι οι Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Constructed Wetlands-CW). Αν και η εφαρμογή των συστημάτων αυτών χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος κατασκευής και συντήρησης, αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων και εύκολη εφαρμογή, βασικό μειονέκτημα που καλείται να αντιμετωπίσει η επιστημονική κοινότητα αποτελεί η μεγάλη απαίτηση εκτάσεων γης. Για την μείωση της απαιτούμενης έκτασης και στα πλαίσια της αειφόρου ανάπτυξης, το Ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα HYDROUSA 2020, του οποίου συντονιστής είναι το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, έχει εγκαταστήσει στην περιοχή της Άντισσας στη Λέσβο τέσσερα (4) πιλοτικά συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων για την επεξεργασία λυμάτων, τα οποία αποτελούν και βασικό κομμάτι έρευνας που επιχειρείται στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Το πιλοτικό σύστημα περιλαμβάνει τις παρακάτω διατάξεις:

1. Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος Κατακόρυφης Ροής (**Unsaturated Constructed Wetland**)
2. Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (**Saturated Constructed Wetland**).
3. Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος- Συνδυασμός Ακόρεστης και Κορεσμένης Ζώνης (**Hybrid Constructed Wetland**).
4. Κορεσμένος Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (**Aerated Constructed Wetland**).

Τα πρώτα τρία συστήματα (Ακόρεστος, Κορεσμένος και Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος) χρησιμοποιούν μια νέα αναπτυσσόμενη τεχνολογία που βασίζεται στη δράση μιας συγκεκριμένης ομάδας μικροοργανισμών, γνωστή και ως Electroactive Bacteria - EAB, τα οποία αλληλοεπιδρούν μέσω οξειδοαναγωγικών διεργασιών με το ηλεκτροαγωγίμο υλικό – πληρωτικό υλικό των τεχνητών υγροβιότοπων, και παράλληλα με την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, παράγεται και ηλεκτρικό ρεύμα. Οι συγκεκριμένοι Τεχνητοί Υγροβιότοποι ονομάζονται Electroactive Constructed Wetlands. Ο αεριζόμενος υγροβιότοπος, χρησιμοποιεί μια εξίσου καινοτόμα τεχνολογία η οποία βασίζεται στην εφαρμογή ενός ολοκληρωμένου συστήματος τεχνητού αερισμού. Οι αεριζόμενοι υγροβιότοποι μπορούν να επιτύχουν ιδιαίτερα αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων, ενώ παράλληλα μπορεί να δεχθεί υψηλότερες φορτίσεις, γεγονός που οδήγησε τα τελευταία χρόνια στην αύξηση του ποσοστού εφαρμογής τους σε παγκόσμιο επίπεδο.

Αρχικά γίνεται μια αναλυτική παρουσίαση της λειτουργίας των συμβατικών συστημάτων τεχνητών υγροβιότοπων, για την κατανόηση των βασικών σχεδιαστικών παραμέτρων καθώς και των μηχανισμών απομάκρυνσης ρύπων, ενώ παράλληλα γίνεται η παράθεση των πλεονεκτημάτων και

μειονεκτημάτων που χαρακτηρίζουν τα συμβατικά αυτά συστήματα. Στη συνέχεια μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης, παρουσιάστηκαν οι δύο διαφορετικές τεχνολογίες, Electroactive Constructed Wetlands και Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος.

Εν συνεχεία, τα συστήματα αυτά εξετάστηκαν ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση του αζώτου από τα προς επεξεργασία λύματα καθώς και από τις συνθήκες αποξυγόνωσης που επικρατούν σε αυτά τα συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε σε βιοαντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας (Batch), υλικό από τους υγροβιότοπους ως προς τις διεργασίες της νιτροποίησης και απονιτροποίησης, μέσω δοκιμών απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου (AUR-Ammonia Uptake Rate) και νιτρικού αζώτου (NUR-Nitrate Uptake Rate) και επιπλέον εκτιμήθηκε ο ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου μέσω δοκιμών αποξυγόνωσης (OUR-Oxygen Uptake Rate). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. μέσω τριών (3) σειρών πειραμάτων.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εκτέλεση των πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) ήταν αρκετά ικανοποιητικά. Όλα τα συστήματα εμφάνισαν ικανοποιητικούς ρυθμούς νιτροποίησης (AUR), απονιτροποίησης (NUR) και αποξυγόνωσης (OUR). Τους χαμηλότερους ρυθμούς νιτροποίησης σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα, εμφάνισε ο αεριζόμενος υγροβιότοπος, με εύρος AUR 2,31-4,62 gr N/m³/day. Οι σχετικά χαμηλοί ρυθμοί εκτιμάται ότι οφείλονται σε ένα βαθμό στην αδυναμία σχηματισμού προσκολλημένης βιομάζας που παρουσιάζει ο συγκεκριμένος τύπος υγροβιότοπου, καθώς και στο είδος του υλικού (σχετικά μεγάλο βάρος και όγκο) με αποτέλεσμα τη μη ομοιόμορφη διάχυση του αέρα. Τους υψηλότερους ρυθμούς νιτροποίησης εμφάνισε η ακόρεστη ζώνη του υβριδικού τεχνητού υγροβιότοπου, με εύρος AUR 6,00-33,65 gr N/m³/day. Στα πειράματα AUR εφαρμόστηκε διαφορετική φόρτιση αζώτου NLR (Nitrate Loading Rate) και παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού νιτροποίησης. Η μεγαλύτερη αύξηση εμφανίστηκε στους Bioelectrified Wetlands.

Οι δοκιμές NUR, έδειξαν ότι τα υπό μελέτη συστήματα μπορούν να απονιτροποιήσουν επιτυχώς. Σε όλα τα συστήματα παρατηρήθηκε ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης των νιτρικών και του διαλυτού COD όπως ήταν αναμενόμενο, εφόσον υπό ανοξικές συνθήκες τα απονιτροποιητικά βακτήρια διασπούν την οργανική ύλη χρησιμοποιώντας ως αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά. Υψηλούς ρυθμούς NUR εμφάνισε η κορεσμένη ζώνη του υβριδικού υγροβιότοπου (NUR=250 gr N/m³/day) όπως ήταν αναμενόμενο, εφόσον ακολουθεί την ακόρεστη ζώνη του υβριδικού υγροβιότοπου, όπου μέσω της αερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας παράγονται νιτρικά τα οποία εν συνεχεία οδηγούνται στην ακόρεστη ζώνη και ανάγονται. Απονιτροποίηση συντελείται και εντός του σχηματιζόμενου βιοφίλμ. Ενδιαφέρον αποτελεί ο ρυθμός απονιτροποίησης που εμφάνισε ο κορεσμένος υγροβιότοπος (296 gr N/m³/day) καθώς στο συγκεκριμένο σύστημα, οι συνθήκες είναι

αερόβιες και η παρουσία νιτρικών πολύ μικρή. Ωστόσο θεωρήθηκε ότι η δυνατότητα απονιτροποίησης που εμφανίζει το κορεσμένο σύστημα προέρχεται σε ένα βαθμό από τις διεργασίες απονιτροποίησης που μπορεί να συντελούνται στο εσωτερικό του σχηματιζόμενου βιοφίλμ (δημιουργία ανοξικών/αναερόβιων συνθηκών). Ο αεριζόμενος τεχνητός υδροβιότοπος, εμφάνισε σχετικά υψηλό ρυθμό απονιτροποίησης, εφόσον ο αερισμός που εφαρμόζεται στο πεδίο πραγματοποιείται σε στάδια και δημιουργούνται εναλλασσόμενες αερόβιες/ανοξικές φάσεις λειτουργίας.

Στα πειράματα αποξυγόνωσης, όλα τα συστήματα εμφάνισαν ικανοποιητικούς ρυθμούς αποξυγόνωσης και ανταποκρίθηκαν αποτελεσματικά στην παρουσία πραγματικών λυμάτων. Με την προσθήκη λυμάτων και οξικού οξέος (εύκολα βιοδιασπασίμη οργανική ύλη) η ταχύτητα κατανάλωσης του οξυγόνου αυξήθηκε σε όλα τα συστήματα.

Τα αποτελέσματα των Electroactive Wetlands, ήταν αρκετά ικανοποιητικά, με τους συγκεκριμένους υδροβιότοπους να δίνουν υψηλούς ρυθμούς, ενισχύοντας την άποψη ότι η συγκεκριμένη τεχνολογία παρουσιάζει ενισχυμένα ποσοστά απομάκρυνσης από τα συμβατικά συστήματα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων AUR με τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την λειτουργία των πιλοτικών συστημάτων στο πεδίο στις αντίστοιχες χρονικές περιόδους, παρατηρούμε παρόμοια αύξηση του ρυθμού νιτροποίησης αναφορικά με τον αεριζόμενο και την ακόρεστη ζώνη του υβριδικού τεχνητού υδροβιότοπου. Σε αντίθεση, ο κορεσμένος υδροβιότοπος ακολουθεί μια διαφορετική πορεία από αυτή που παρατηρήθηκε στο εργαστήριο. Θεωρήθηκε δύσκολη η σύγκριση των δύο αυτών αποτελεσμάτων (batch, πεδίο), καθώς οι συνθήκες που επικρατούν στα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας είναι πλήρως ελεγχόμενες εν αντιθέσει με τις συνθήκες πεδίου που επηρεάζονται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες και μεταβάλλονται συνεχώς.

Abstract

This postgraduate study examines the performance of innovative Constructed Wetland systems for the treatment of municipal wastewater. The most widespread method of natural wastewater treatment is Constructed Wetlands (CW). Although the application of constructed wetlands is characterized by low construction and maintenance costs, efficient removal of pollutants and easy application, a key disadvantage is the large land requirement. In order to reduce the required area and in the context of sustainable development, the European research program HYDROUSA 2020, coordinated by the National Technical University of Athens, has installed in the area of Antissa on Lesbos four (4) pilot systems of Constructed Wetlands for wastewater treatment, which are also a key part of research undertaken in the context of this diploma thesis. The pilot system includes the following provisions:

- 1. Unsaturated Constructed Wetland**
- 2. Saturated Constructed Wetland**
- 3. Hybrid Constructed Wetland**
- 4. Aerated Constructed Wetland**

The first three systems (Unsaturated, Saturated and Hybrid Constructed Wetland) use a new developing technology based on the action of a specific group of microorganisms, also known as Electroactive Bacteria - EAB, which interact through redox processes with the electroconductive material of constructed wetlands, and in parallel with the treatment of wastewater, an electric current is produced. These Constructed Wetlands are called Electroactive Wetlands. The Aerated Wetland uses an equally innovative technology which is based on the application of an integrated artificial aeration system. Aerated wetlands can achieve particularly increased rates of pollutant removal compared to conventional wetland systems, while at the same time it can receive higher loads. This has led in recent years to an increase in the rate of their implementation at a global level.

Initially, a detailed presentation of the operation of conventional constructed wetland systems is made, in order to understand the basic design parameters as well as the mechanisms for removing pollutants, while at the same time the advantages and disadvantages that characterize these conventional systems are presented. Then, through a literature review, the two different technologies were presented, Electroactive Constructed Wetlands and Aerated Constructed Wetland.

The systems were then examined for their effectiveness in removing nitrogen from the wastewater to be treated and for the deoxygenation conditions prevailing in these systems. More specifically, nitrification and denitrification processes were studied in batch bioreactors through ammonia uptake

rate (AUR) and nitrate uptake rate (NUR) and additionally estimated the rate of removal of organic test load through OUR - Oxygen Uptake Rate. The experiments were carried out in the Sanitary Engineering Laboratory of NTUA through three (3) series of experiments.

The results obtained from the execution of the batch experiments were quite satisfactory. All systems exhibited satisfactory rates of nitrification (AUR), denitrification (NUR) and deoxygenation (OUR). The lowest nitrification rates compared to the rest of the systems were shown by the aerated wetland, with an AUR range of 2.31-4.62 gr N / m³ / day. The relatively low rates are estimated to be due to some extent to the inability to form an adhering biofilm, as well as to the type of material (relatively large weight and volume) resulting in uneven air diffusion. The highest nitrification rates were recorded in the unsaturated zone of the hybrid constructed wetland, with an AUR range of 6.00-33.65 gr N/m³/day. In the AUR experiments, different nitrogen loading NLR (Nitrate Loading Rate) was applied and an increase in the nitrification rate was observed. The largest increase occurred in the Bioelectrified Wetlands.

NUR tests have shown that the systems can successfully denitrify. In all systems, a simultaneous decrease in the concentration of nitrates and soluble COD was observed as expected, since under anoxic conditions the denitrifying bacteria break down organic matter using nitrates as an electron acceptor. The saturated zone of the hybrid wetland (NUR= 250 gr N/m³ /day) showed high NUR rates as expected, since it follows the unsaturated zone of the hybrid wetland, where aerobic oxidation of ammonia produces nitrates which are then driven into the unsaturated zone and reduced. Denitrification also takes place within the formed biofilm. The rate of denitrification experienced by the saturated wetland (296 gr N/m³ /day) is interesting, as in this system, the conditions are aerobic, and the presence of nitrates is very small. However, it was considered that the denitrification potential of the saturated system comes from the denitrification processes that may take place inside the formed biofilm (creation of anoxic / anaerobic conditions). The aerated constructed wetland showed a relatively high rate of denitrification, since the aeration applied in the field is carried out in phases and alternating aerobic / anoxic phases are created.

In OUR experiments, all systems showed satisfactory deoxygenation rates and responded effectively to the presence of real wastewater. With the addition of sewage and acetic acid (easily biodegradable organic matter) the speed of oxygen consumption increased in all systems. The results of the Bioelectrified Wetlands were quite satisfactory, with these wetlands giving high rates, reinforcing the view that this technology has enhanced rates of detachment from conventional systems.

Comparing the results of the batch AUR experiments with the results obtained from the operation of the pilot systems in the field in the respective time periods, a similar increase in the nitrification rate

regarding the aerated CW and unsaturated zone of the hybrid constructed wetland is observed. In contrast, the saturated wetland follows a different path from that observed in the laboratory. It was considered difficult to compare these two results (batch, field), as the conditions prevailing in batch experiments are fully controlled in contrast to the field conditions that are affected by various environmental factors and constantly change.

Πίνακας Ακρωνυμίων – Συντομογραφιών

AUR	Ammonia Uptake Rate
BES	Bio-electrochemical System
COD	Chemical Oxygen Demand
CW	Constructed Wetland
DEET	Direct Extracellular Electron Transfer
DIET	Direct Interspecies Electron Transfer
DO	Dissolved Oxygen
EAB	Electroactive Bacteria
FWS-CW	Free Water Surface Constructed Wetland
HSF-CW	Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands
MEET	Mediated Extracellular Electron Transfer
MFC	Microbial Fuel Cell
NUR	Nitrate Uptake Rate
OUR	Oxygen Uptake Rate
TS	Total Solids
VSF-CW	Vertical Flow Constructed Wetlands- VSF
NLR	Nitrate Loading Rate

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 2.1: Τεχνητοί Υγροβιότοποι πλήρους κλίμακας για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων στην περιοχή Verdu στην Καταλονία της Ισπανίας (Τέσσερα (4) παράλληλα συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής και δύο (2) Τεχνητοί Υγροβιότοποι επιφανειακής ροής) (Πηγή: Roger Samsó, 2014).....	7
Εικόνα 2.2: Μηχανισμοί απομάκρυνσης ρύπων σε ένα τυπικό σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου (Πηγή : Zhang et al., 2014).....	10
Εικόνα 2.3: Κατηγοριοποίηση Τεχνητών Υγροβιότοπων (Πηγή: Vymazal, 2010)	15
Εικόνα 2.4: Σχηματική Αναπαράσταση Τεχνητού Υδροβιότοπου Επιφανειακής Ροής (FWS CWs) (Πηγή: TILLEY et al., 2014).....	16
Εικόνα 2.5: Σχηματική Αναπαράσταση Τεχνητού Υδροβιότοπου Οριζόντιας Υποεπιφανειακής Ροής (HSF CWs) (Πηγή: TILLEY et al., 2014)	19
Εικόνα 2.6: Σχηματική Αναπαράσταση Τεχνητού Υδροβιότοπου Οριζόντιας Υποεπιφανειακής Ροής (HSF CWs) (Πηγή: TILLEY et al., 2014)	22
Εικόνα 2.7: Βιοχημικός κύκλος αζώτου σε σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου (Πηγή: Kadlec and Knight 1996)	24
Εικόνα 2.8: Βιβλιομετρικός Χάρτης ανάλυσης (Πηγή: Yagian Zhao et al., 2020).....	29
Εικόνα 2.9: Διάταξη συστήματος MFC-CW (Πηγή: Yadav et al., 2018).....	33
Εικόνα 2.10: Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού συστήματος MFC-CW (αριστερά) και ενός συστήματος Electroactive Wetland (δεξιά) (Πηγή: Ramirez-Vargas et al., 2018).	38
Εικόνα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση απευθείας εξωκυτταρικής μεταφοράς ηλεκτρονίων (DEET και DIET) (Πηγή: Carlos A. Ramirez-Vargas 2018).....	44
Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση απευθείας εξωκυτταρικής μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω μεσολαβητών (MEET) (Πηγή: Carlos A. Ramirez-Vargas 2018).....	45
Εικόνα 2.13: Σχηματική απεικόνιση Αεριζόμενου Τεχνητού Υγροβιότοπου (Πηγή: https://armreedbeds.co.uk/)	49
Εικόνα 3.1: Πιλοτικά Συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων Ερευνητικού Προγράμματος HYDROUSA H2020 (Πηγή: https://www.hydrousa.org/).....	53
Εικόνα 3.2: Σχηματική Απεικόνιση πιλοτικών συστημάτων Τεχνητών Υγροβιότοπων (Πηγή: https://www.hydrousa.org/)	55
Εικόνα 3.3: Προετοιμασία αντιδραστήρων batch πειραμάτων και αρχικά δείγματα πληρωτικού υλικού από τα πιλοτικά συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων (Πηγή: Προσωπικό Αρχείο).....	57
Εικόνα 3.4: Ογκομέτρηση αρχικού δείγματος (Πηγή: Προσωπικό αρχείο).....	62
Εικόνα 3.5: Βιοαντιδραστήρες batch συστήματος (Πηγή: Προσωπικό υλικό).....	62
Εικόνα 3.6: Αντιδραστήρες δοκιμών υπό ανάδευση (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)	63
Εικόνα 3.7: Φασματοφωτόμετρο (Πηγή: Προσωπικό υλικό)	68
Εικόνα 3.8: Συσκευή χώνευσης (Πηγή: Προσωπικό υλικό)	69
Εικόνα 3.9: Ζυγός ακριβείας (Πηγή: Προσωπικό υλικό).....	71
Εικόνα 3.10: Αφυγραντήρας (Αριστερά) Φούρνος 103-105 °C (Δεξιά) (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)	71
Εικόνα 3.11: Πολύμετρο Multi 3630 με ηλεκτρόδιο FDO 925P για τη μέτρηση του DO και 3110 με ηλεκτρόδιο sentix 41 του οίκου WTW (Πηγή: Προσωπικό αρχείο).....	72
Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας πιλοτικού συστήματος Electroactive Τεχνητού Υγροβιότοπου στην Άντισσα της Λέσβου (Πηγή: https://www.hydrousa.org/).....	95

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1: Μηχανισμοί απομάκρυνσης ρύπων σε ένα σύστημα Τεχνητού Υδροβιότοπου (Πηγή: <i>Rana Vivek, 2020</i>)	11
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά συνηθέστερων ειδών υδρόβιων φυτών που χρησιμοποιούνται σε συστήματα Τεχνητών Υδροβιότοπων (Πηγή: <i>Σημειώσεις μαθήματος «Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων Μικρής Κλίμακας», ΔΠΜΣ 'ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ'</i>)	13
Πίνακας 2.3: Σύγκριση της απόδοσης διαφόρων συστημάτων MFC-CW στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί φύτευση	36
Πίνακας 2.4: Παρουσίαση βασικών σχεδιαστικών παραμέτρων και αποδόσεων από τη λειτουργία αεριζόμενων τεχνητών υδροβιότοπων με βάση την υφιστάμενη βιβλιογραφία	52
Πίνακας 3.1:Τεχνικά χαρακτηριστικά πιλοτικών συστημάτων Τεχνητών Υδροβιότοπων.....	54
Πίνακας 3.2:Χαρακτηριστικά υλικού πλήρωσης Τεχνητών Υδροβιότοπων	55
Πίνακας 3.3:Συγκεντρωτικός πίνακας δειγμάτων και πειραμάτων 1 ^{ης} σειράς	58
Πίνακας 3.4:Συγκεντρωτικός πίνακας δειγμάτων και πειραμάτων 2 ^{ης} σειράς	58
Πίνακας 3.5: Συγκεντρωτικός πίνακας δειγμάτων και πειραμάτων 2 ^{ης} σειράς	59
Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοτήτων πληρωτικού υλικού (μάζα, όγκος), όγκος νερού δικτύου και τελικών συγκεντρώσεων αζώτου, COD και φωσφόρου batch πειραμάτων	60
Πίνακας 4.1: Υδραυλικός χρόνος παραμονής και παροχή ανά περίοδο λειτουργίας για τους Τεχνητούς Υδροβιότοπους που λειτουργούν στην Άντισσα Μυτιλήνης στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος HYDROUSA H2020.....	96
Πίνακας 4.2 : Πίνακας αποτελεσμάτων πεδίου και υπολογισμός ρυθμού απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου (Πηγή: Υλικό από Ασημίνα Κούκουρα-Υποψήφια Διδάκτωρ)	97
Πίνακας 4.3: Σύγκρισή ρυθμών νιτροποίησης AUR από αποτελέσματα Πιλοτικής Λειτουργίας (Πεδίο) με Πειράματα Ασυνεχούς Λειτουργίας (Batch) (Εργαστήριο)	98
Πίνακας 4.4: Φορτίσεις Αζώτου NLR στο πεδίο και σε πειράματα batch στις αντίστοιχες χρονικές περιόδους 98	

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 4.1: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NO _x) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Αεριζόμενος Τεχνητός Υδροβιότοπος (1 ^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)	74
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NO _x) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Υβριδικός Τεχνητός Υδροβιότοπος (1 ^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021).....	76
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NO _x) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Ακόρεστος Τεχνητός Υδροβιότοπος (1 ^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)	77
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NO _x) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Αεριζόμενος Τεχνητός Υδροβιότοπος (2 ^η Σειρά Πειραμάτων 20-21/01/2022)	79
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NO _x) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)- Υβριδικός Τεχνητός Υδροβιότοπος (2 ^η Σειρά Πειραμάτων 20-21/01/2022).....	80
Σχήμα 4.7: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NO _x) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Ακόρεστος Τεχνητός Υδροβιότοπος (2 ^η Σειρά Πειραμάτων 20-21/01/2022)	81
Σχήμα 4.8: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε συνάρτηση με το χρόνο (sec)- Αεριζόμενος Τεχνητός Υδροβιότοπος (1 ^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)	84
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε συνάρτηση με το χρόνο (sec)- Υβριδικός Τεχνητός Υδροβιότοπος (1 ^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)	85
Σχήμα 4.10: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε συνάρτηση με το χρόνο (sec)-Ακόρεστος Τεχνητός Υδροβιότοπος (1 ^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)	86

Σχήμα 4.11: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO ₃ -N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	89
Σχήμα 4.12: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)-Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	89
Σχήμα 4.13: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO ₃ -N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος-Ακόρεστη Ζώνη (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	90
Σχήμα 4.14: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος-Ακόρεστη Ζώνη (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	90
Σχήμα 4.15: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO ₃ -N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	91
Σχήμα 4.16: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	91
Σχήμα 4.17: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO ₃ -N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	92
Σχήμα 4.18: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	92
Σχήμα 4.19: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO ₃ -N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος Κορεσμένη Ζώνη (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	93
Σχήμα 4.20: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος Κορεσμένη Ζώνη (3 ^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)	93

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	iii
Περίληψη.....	iv
Abstract	vii
Πίνακας Ακρωνυμίων – Συνομογραφιών	x
Ευρετήριο Εικόνων	xi
Ευρετήριο Πινάκων.....	xii
Ευρετήριο Σχημάτων.....	xii
1 Εισαγωγή	4
2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	7
2.1 Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Constructed Wetlands – CWS).....	7
2.1.1 Γενικά	7
2.1.2 Μηχανισμοί Απομάκρυνσης Ρύπων	10
2.1.3 Φύτευση Τεχνητών Υγροβιότοπων.....	12
2.1.4 Τύποι Τεχνητών Υγροβιότοπων	14
2.1.5 Τεχνητοί Υγροβιότοποι Επιφανειακής Ροής (Free Water Surface Constructed Wetland -FWS CWS).....	15
2.1.6 Τεχνητοί Υγροβιότοποι Υποεπιφανειακής Ροής (Subsurface Constructed Wetlands-VSF CWS) 18	
2.1.6.1 Τεχνητοί Υγροβιότοποι Οριζόντιας Ροής (Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands- HSF CWS)	19
2.1.6.2 Τεχνητοί Υγροβιότοποι Κατακόρυφης Ροής (Vertical Flow Constructed Wetlands-VSF CWS) 21	
2.2 Απομάκρυνση Αζώτου	23
2.2.1 Γενικά	23
2.2.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου από τους Τεχνητούς Υγροβιότοπους.....	23
2.2.2.1 Νιτροποίηση (Nitrification).....	25
2.2.2.2 Απονιτροποίηση (Nitrification)	26
2.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση αζώτου στους τεχνητούς υγροβιότοπους	27
2.3 Καινοτόμα Συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων	28
2.3.1 Εισαγωγή.....	28
2.3.2 Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα (Bio-Electrochemical Systems - BESs).....	29

2.3.3	Τεχνητοί Υγροβιότοποι Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (Microbial Fuel Cell Constructed Wetland / MFC-CW)	31
2.3.3.1	Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου (MFC) – Αρχή Λειτουργίας	31
2.3.3.2	Τεχνητοί Υγροβιότοποι Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (MFC-CW)	32
2.3.4	Ηλεκτροαγωγάμοι Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Electroactive Constructed Wetland)	37
2.3.5	Ηλεκτροαγωγή Βακτήρια (Electroactive Bacteria-EAB)	41
2.3.5.1	Απευθείας Εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (Direct Extracellular Electron Transfer-DEET)	42
2.3.5.2	Απευθείας Εξωκυτταρική Μεταφορά Ηλεκτρονίων μέσω μικροβιακής Κοινοπραξίας Direct Interspecies Electron Transfer (DIET)	43
2.3.5.3	Εξωκυτταρική Μεταφορά Ηλεκτρονίων μέσω Μεσολαβητή-Mediated Extracellular Electron Transfer (MEET)	44
2.3.6	Αεριζόμενοι Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Aerated Constructed Wetland)	48
3	Πειραματικό Μέρος	53
3.1	Εισαγωγή	53
3.2	Πειραματική Διάταξη	57
3.2.1	Γενικά	57
3.2.2	Περιγραφή Συστημάτων Ασυνεχούς Λειτουργίας (Batch)	59
3.3	Πειραματική Διαδικασία	64
3.3.1	Μέτρηση Ταχύτητας Απομάκρυνσης Αμμωνίας (Ammonia Uptake Rate-AUR)	64
3.3.2	Μέτρηση Ταχύτητας Απονιτροποίησης (Nitrate Uptake Rate-NUR)	64
3.3.3	Μέτρηση Ταχύτητας Αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate-OUR)	65
3.3.4	Μέτρηση pH και θερμοκρασίας	66
3.4	Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού παραμέτρων	67
3.4.1	Μέτρηση Νιτρώδους και Νιτρικού αζώτου	67
3.4.2	Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)	68
3.4.3	Μέτρηση Αμμωνιακού Αζώτου	69
3.4.4	Μέτρηση Ξηρού Βάρους Υλικού	70
3.4.5	Μέτρηση Διαλυμένου οξυγόνου (DO), pH και θερμοκρασίας	71
4	Παρουσίαση Αποτελεσμάτων και Σχολιασμός	73
4.1	Γενικά	73
4.2	Πειράματα Νιτροποίησης AUR (Ammonia Uptake Rate)	74
4.2.1	1 ^η Σειρά Πειραμάτων	74
4.2.2	2 ^η Σειρά Πειραμάτων	78
4.3	Πειράματα Αποξυγόνωσης OUR (Oxygen Uptake Rate)	83

4.3.1	1 ^η Σειρά Πειραμάτων	83
4.4	Πειράματα Απονιτροποίησης NUR (Nitrate Uptake Rate)	88
4.4.1	3 ^η Σειρά Πειραμάτων	88
4.5	Σύγκριση αποτελεσμάτων με μετρήσεις πεδίου	95
4.6	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	100
5	Συμπεράσματα	106
6	Βιβλιογραφία.....	112
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι- ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ		120

Κεφάλαιο 1

1 Εισαγωγή

Στις ημέρες μας, ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που καλείται να διαχειριστεί ο σύγχρονος άνθρωπος, αποτελεί η έλλειψη καθαρού νερού και η οικολογική υποβάθμιση των υδάτινων οικοσυστημάτων (UNESCO, 2018). Η παγκόσμια πλέον κατάσταση λειψυδρίας και η επαπειλούμενη αύξηση της έχουν αναδείξει τα τελευταία χρόνια μια συμπληρωματική διάσταση του προβλήματος διαχείρισης των διαθέσιμων υδατικών πόρων. Η κλιματική κρίση που βιώνει ο πλανήτης σε συνδυασμό με την μη αποτελεσματική και αποδοτική διαχείριση και επεξεργασία του νερού, οδήγησαν σε αυξανόμενα φαινόμενα λειψυδρίας. Ειδικότερα, οι μεσογειακές περιοχές καλούνται να αντιμετωπίσουν σημαντικές προκλήσεις όσον αφορά τη σωστή διαχείριση των υδατικών πόρων, καθώς τα αποθέματα νερού λιγοστεύουν ενώ οι περισσότερες περιοχές χαρακτηρίζονται από έντονη τουριστική δραστηριότητα, που εντείνουν το πρόβλημα της διαθεσιμότητας καθαρού νερού. Η διάθεση μεγάλων ποσοτήτων λυμάτων και αποβλήτων, επιβαρυσμένων με οργανικές τοξικές ουσίες στους φυσικούς αποδέκτες, δημιουργεί έντονα προβλήματα ρύπανσης, εντείνοντας το πρόβλημα διαθεσιμότητας του καθαρού νερού.

Η βιώσιμη διαχείριση των υδατικών πόρων είναι βασική παράμετρος βιώσιμης ανάπτυξης. Η αύξηση του πληθυσμού, η γρήγορη αστικοποίηση, η έλλειψη τοπικής και χρονικής ισορροπίας μεταξύ των υδατικών αποθεμάτων και κατανάλωσης του νερού, είχαν ως αποτέλεσμα πολλές χώρες, όπως και η Ελλάδα, να παρουσιάζουν σήμερα αρνητικά υδατικά ισοζύγια, αλλά και προβλήματα ρύπανσης και υποβάθμισης των υδατικών πόρων. Τα τελευταία χρόνια οι τεχνολογίες διαχείρισης υγρών αποβλήτων έχουν βελτιωθεί, με τη λειτουργία και την εφαρμογή τους σε όλους τους πληθυσμούς να παραμένει βασική προτεραιότητα.

Οι τεχνητοί υγρότοποι αποτελούν την πλέον σύνθετη εφαρμογή των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων καθώς αναπαριστούν τη δομή και τη λειτουργία των φυσικών υγροτόπων. Οι υγροβιότοποι αποτελούν ένα φυσικό σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, στο οποίο έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια. Η ελκυστικότητα του συστήματος σχετίζεται με το χαμηλό λειτουργικό κόστος, αλλά και τα οικολογικά του χαρακτηριστικά, καθώς οι διαδικασίες απορρύπανσης πραγματοποιούνται με φυσικούς μηχανισμούς.

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει αρχίσει η συστηματική έρευνα βελτιστοποίησης της λειτουργίας του συγκεκριμένου τύπου συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων, με έμφαση στη μείωση των

απαιτούμενων εκτάσεων γης καθώς και στη μείωση του συνολικού αποτυπώματος άνθρακα αυτών των συστημάτων, δημιουργώντας μια σειρά από νέα καινοτόμα συστήματα.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και η αξιολόγηση της απόδοσης και της λειτουργίας τεσσάρων (4) υβριδικών πιλοτικών συστημάτων τεχνητών υδροβιότοπων που λειτουργούν στην Άντισσα της Λέσβου, στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού Προγράμματος HYDROUSA H2020. Για την υλοποίηση του ανωτέρω στόχου πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες δράσεις:

- 1) Συλλογή και αξιολόγηση της διεθνούς βιβλιογραφίας σχετικής με την εφαρμογή καινοτόμων υβριδικών συστημάτων τεχνητών υδροβιότοπων για την επεξεργασία αστικών λυμάτων.
- 2) Ανάπτυξη εργαστηριακών μεθόδων μέτρησης της ενεργότητας ετεροτροφικών και αυτοτροφικών βακτηρίων που αναπτύσσονται στους υδροβιότοπους και συγκεκριμένα δοκιμών μέτρησης της ταχύτητας νιτροποίησης (AUR-Ammonia Uptake Rate), απονιτροποίησης (NUR-Nitrate Uptake Rate) και αποξυγόνωσης (OUR- Oxygen Uptake Rate).
- 3) Εφαρμογή των μεθόδων αυτών και αξιολόγηση των υδροβιότοπων με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών, της βιβλιογραφικής ανασκόπησης και της επιτόπου παρακολούθησης των πιλοτικών συστημάτων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει πέντε κεφάλαια και η διάρθρωση της είναι η εξής:

- ❖ Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την παρούσα εισαγωγή, όπου καθορίζεται εκτός των άλλων, ο σκοπός της εργασίας.
- ❖ Το δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση, στην οποία αρχικά γίνεται μια εισαγωγή σε βασικά στοιχεία σχεδιασμού και λειτουργίας των τεχνητών υδροβιότοπων, τα διαφορετικά είδη, στους μηχανισμούς απομάκρυνσης με ιδιαίτερη έμφαση στις διεργασίες νιτροποίησης και απονιτροποίησης και εν συνεχεία επιχειρείται η παρουσίαση και αξιολόγηση των καινοτόμων συστημάτων Τεχνητών Υδροβιότοπων.
- ❖ Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη των συστημάτων batch που πραγματοποιήθηκαν, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε καθώς και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την παρακολούθηση του.
- ❖ Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται μια αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που διεξήχθησαν στο πλαίσιο της μελέτης, ενώ παράλληλα επιχειρείται μια πρώτη συζήτηση επ' αυτών.
- ❖ Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συνολικά συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων καθώς και της βιβλιογραφικής ανασκόπησης όσον αφορά την απόδοση και τη λειτουργία των πιλοτικών συστημάτων.

Επιπλέον, προτείνονται θέματα προς περαιτέρω διερεύνηση αναφορικά με το υπό μελέτη αντικείμενο.

Κεφάλαιο 2

2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Constructed Wetlands – CWS)

2.1.1 Γενικά

Μια σχετικά νέα τεχνολογία που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια για την επεξεργασία διαφόρων τύπων υγρών αποβλήτων είναι οι Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Constructed Wetlands – CWS), η λειτουργία των οποίων βασίζεται στη χρησιμοποίηση φυτών που αναφύονται (Reed et al., 1984). Πιο συγκεκριμένα, οι υγροβιότοποι αποτελούν τμήματα εδάφους κατακλυόμενα με νερό συνήθως μικρού βάθους (<0,6 m), στα οποία αναπτύσσονται φυτά όπως διάφορα είδη κύπερης (φυτά της οικογένειας *Cyperaceae* κυρίως του γένους *Care spp.*), καλάμια (φυτά του γένους *Phragmites* κυρίως του είδους *P. Communis*), είδη βούρλων (φυτά του γένους *Scirpus*) και άλλα όπως είναι είδη ψαθιού και αφράτου (φυτά του γένους *Typha*) (Ανδρεαδάκης, 2015). Αποτελούν κλειστά συστήματα (με την έννοια ότι οι ρύποι δεν διαφεύγουν προς το περιβάλλον), ενώ η απόδοση τους βασίζεται στην αλληλεπίδραση φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών καθώς και στην παρουσία φυτών και μικροοργανισμών.



Εικόνα 2.1: Τεχνητοί Υγροβιότοποι πλήρους κλίμακας για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων στην περιοχή Verdu στην Καταλονία της Ισπανίας (Τέσσερα (4) παράλληλα συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής και δύο (2) Τεχνητοί Υγροβιότοποι επιφανειακής ροής) (Πηγή: Roger Samsó, 2014).

Όπως όλα τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, έτσι και οι τεχνητοί υγροβιότοποι, βασίζονται στη χρησιμοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, μεταξύ των οποίων είναι η ηλιακή ακτινοβολία, η ενέργεια του νερού της βροχής, η κινητική ενέργεια του ανέμου, το έδαφος και η αποθήκευση ενδεχόμενης ενέργειας σε βιομάζα στα εδάφη και το επιφανειακό νερό (Kadlec and Knight, 1996). Εκμεταλλεύονται, όλες τις δυνατότητες των φυσικών υγροτόπων, χωρίς όμως τους περιορισμούς, που αφορούν τη διάθεση των εκροών σε φυσικά οικοσυστήματα. Εκμεταλλεύονται λιγότερα μηχανικά συστήματα με αποτέλεσμα ο έλεγχος τους να καθίσταται πιο εύκολος και σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος κατασκευής, κατατάσσονται στις εναλλακτικές λύσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Kadlec, 1995; Ayaz & Akca, 2001).

Η φυτική βλάστηση προσφέρει το βασικό υπόστρωμα ανάπτυξης των βακτηριδίων, βοηθά στο φιλτράρισμα και την προσρόφηση συστατικών του αποβλήτου, μεταφέρει οξυγόνο στη μάζα νερού και περιορίζει την ανάπτυξη αλγών με τον έλεγχο της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας (Ανδρεαδάκης, 2015). Το έδαφος και το υπόστρωμα είναι πολύ σημαντικά κομμάτια στο σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου. Αρχικά, υποστηρίζουν τη βλάστηση και συμβάλλουν στην ανάπτυξη των φυτών. Επιπλέον παρέχουν την απαιτούμενη επιφάνεια για την ανάπτυξη μικροοργανισμών και συμβάλλουν στη διήθηση και καθίζηση αιωρούμενων στερεών, ενώ λειτουργούν ως χώρος συμβίωσης για πολλά βιοτικά και αβιοτικά συστατικά.

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι σήμερα επεξεργάζονται αποτελεσματικά ανεπεξέργαστα λύματα, πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια ή τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα από διαφορετικές πηγές προέλευσης (Dotro et al., 2017) όπως αστικά, βιομηχανικά, γεωργικά, μεταλλευτικά κλπ., διυλιστήρια πετρελαίου και στραγγίδια χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Ghobri et al., 2008; Nivala et al., 2012; Peredes et al., 2007; Reed et al., 1995; Vymazal 2014), λύματα βυρσοδειψείου (Calheiros et al., 2012, 2010, 2008a, 2008b, 2007; Dotro et al., 2011; Kucuk et al., 2003). Οι παραπάνω κατηγορίες υγρών αποβλήτων περιέχουν συνήθως υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης, θρεπτικών ουσιών και βαρέων μετάλλων και η χρήση των τεχνικών υγροβιότοπων για την επεξεργασία αυτών είναι περισσότερο αποδοτική σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους (Kadlec and Knight, 1996; Knox et al., 2006).

Τα συστήματα αυτά βρίσκουν εφαρμογή σε περιοχές που βρίσκονται στο επίπεδο της θάλασσας έως περιοχές υψομέτρου 1.500 μέτρων και από τροπικές έως ημι-αρκτικές περιοχές. Παρόλα αυτά, επειδή η λειτουργία τους βασίζεται σε χημικές και βιολογικές διαδικασίες, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ρύπων μειώνεται σε κάποιο βαθμό κατά τη διάρκεια χαμηλών θερμοκρασιών, αλλά τα επίπεδα εκροής παραμένουν ικανοποιητικά και συνήθως κάτω από επιτρεπτά όρια (Hammer,

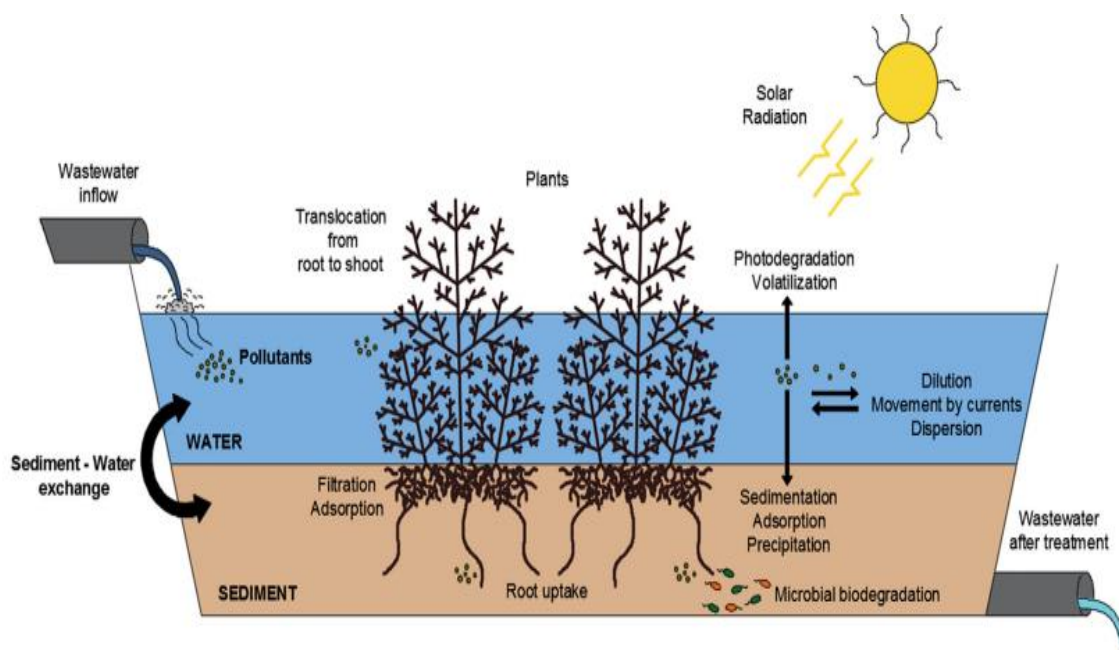
1992). Καταναλώνουν αρκετά μεγάλη έκταση (τυπικά το 3-9% της αποχετευόμενης έκτασης) και αποτελούν γενικά μεγάλου μεγέθους εγκαταστάσεις.

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι εμπεριέχονται στα πράσινα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και προσφέρουν μεγαλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση ρύπων σε σύγκριση με τους φυσικούς υγροβιότοπους, επειδή ο σχεδιασμός τους έχει γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να ενισχύονται οι επιθυμητές διεργασίες. Παρέχουν λοιπόν αποτελεσματική επεξεργασία με παθητικό τρόπο, ελαχιστοποιώντας το μηχανικό εξοπλισμό, την ενέργεια και εξειδικευμένους εξοπλισμούς για τον χειριστή (Kadlec, 1995; Ayaz and Acka, 2001). Παρουσιάζουν σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής και αντοχή (η διάρκεια ζωής ενός υγροβιότοπου μπορεί να αγγίξει τα 15 χρόνια τουλάχιστον). Δεν παράγουν υπολείμματα βιοστερεών ή ιλύος που απαιτούν επιπρόσθετη επεξεργασία ή απόθεση. Δεν απαιτείται εξειδικευμένο μόνιμο προσωπικό για την λειτουργία και την συντήρησή τους, καθώς απαιτεί μόνο περιοδική και όχι συνεχή εργασία. Παρέχουν πολυάριθμα πλεονεκτήματα μαζί με τη βελτίωση της ποιότητας του νερού, όπως η αποίκηση άγριας ζωής, η αισθητική αύξηση των ανοικτών χώρων κτλ.

Γενικά, οι τεχνητοί υγροβιότοποι απαιτούν μεγάλες εκτάσεις γης για την χωροθέτησή τους - ιδιαίτερα τα συστήματα επιφανειακής ροής όταν απαιτείται απομάκρυνση αζώτου ή φωσφόρου. Η απαίτηση έκτασης για διαφορετικές διατάξεις και διαφορετικούς σκοπούς επεξεργασίας (απομάκρυνση BOD, νιτροποίηση κτλ.) έχει προσδιορισθεί ότι κυμαίνεται από 1,3 έως 10,3 m²/άτομο για απομάκρυνση BOD και 2 m²/άτομο για απομάκρυνση BOD (Cooper and Findlater, 1990). Εξαιτίας του ότι η λειτουργία τέτοιου είδους συστημάτων εγγυάται σε χημικές και βιολογικές διεργασίες, η απόδοση απομάκρυνσης ρύπων ποικίλει ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες καθώς και διάφορες άλλες παραμέτρους (Hammer, 1989). Σε ψυχρά κλίματα, οι χαμηλές θερμοκρασίες περιορίζουν τον ρυθμό απομάκρυνσης του BOD και τις βιολογικές διεργασίες που είναι υπεύθυνες για νιτροποίηση και απονιτροποίηση. Κρίνεται αναγκαίο σε τέτοιες περιπτώσεις η υιοθέτηση μεγάλων χρόνων παραμονής που συνεπάγεται με ιδιαίτερα μεγάλο μέγεθος του υγροβιότοπου, που πιθανόν να καταστεί μη αποδοτικό όσον αφορά το κόστος ή να είναι τεχνικά ανέφικτο. Η αποσύνθεση των φυτικών υπολειμμάτων της φυτικής βλάστησης, συντελούν στην παραγωγή πρόσθετου οργανικού φορτίου, επομένως δεν είναι εφικτό να παραχθεί εκροή με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις BOD, όπως συμβαίνει σε άλλα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων.

2.1.2 Μηχανισμοί Απομάκρυνσης Ρύπων

Η απόδοση των συστημάτων αυτών βασίζεται σε μηχανισμούς απομάκρυνσης ρύπων όπως στην κατακρήμνιση (precipitation), ιζηματογένεση (sedimentation), φίλτραση (filtration), εξάτμιση (volatilization), απορρόφηση (adsorption), πρόσληψη φυτών (plant uptake) και βιοαποδόμηση (microbial driven degradation) (Kadlec and Wallace, 2009). Οι παραπάνω διεργασίες καθορίζονται από λειτουργικές ρυθμίσεις (ρυθμός φόρτισης, διάταξη φόρτισης κτλ.) και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που λαμβάνουν χώρα μέσα στη λεκάνη του υγροβιότοπου (π.χ. τύπος υποστρώματος, pH, θερμοκρασία, διαλυμένο οξυγόνο και συνθήκες οξειδοαναγωγής) (Wu et al., 2014 a).



Εικόνα 2.2: Μηχανισμοί απομάκρυνσης ρύπων σε ένα τυπικό σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου (Πηγή : Zhang et al., 2014)

Πίνακας 2.1: Μηχανισμοί απομάκρυνσης ρύπων σε ένα σύστημα Τεχνητού Υγροβιότοπου (Πηγή: Rana Vivek, 2020)

Ρύποι	Μηχανισμοί Απομάκρυνσης Ρύπων
Αιωρούμενα Στερεά	Καθίζηση, Διήθηση, Βιοαποδόμηση, Φίλτραση
Διαλυτός Οργανικός Άνθρακας	Βιοαποδόμηση (Αερόβια, Αναερόβια, Ανοξική), Απορρόφηση, Πρόσληψη από τα φυτά
Άζωτο	Αμμωνιοποίηση, Νιτροποίηση, Απονιτροποίηση, Πρόσληψη από τα φυτά/μικροοργανισμούς, Προσρόφηση από το υλικό φίλτρασης/Ιοντοανταλλαγή, Εξάτμιση Αμμωνίας, ANAMMOX
Φώσφορος	Προσρόφηση, Ιζηματογένεση, Πρόσληψη από τα φυτά/μικροοργανισμούς, Κατακρήμιση
Μέταλλα	Προσρόφηση, Ιοντοανταλλαγή, Κατακρήμιση, Φυτοαπορρόφηση, Βιοαποδόμηση, Οξείδωση και υδρόλυση
Παθογόνα	UV ακτινοβολία, Θάνατος, Καθίζηση, Διήθηση, Απέκκριση αντιβιοτικών από τις ρίζες των μακροφύτων, Προσρόφηση

2.1.3 Φύτευση Τεχνητών Υγροβιότοπων

Η χρήση φυτών στους τεχνητούς υγροβιότοπους είναι αποδεδειγμένο ότι έχουν θετική επίδραση στην λειτουργία και στην απόδοση του συστήματος (Gikas and Tsihrintzis 2012). Τα φυτά που χρησιμοποιούνται στα συστήματα μελέτης, αποτελούν χαρακτηριστικά δείγματα της τοπικής χλωρίδας, καθώς θα πρέπει να είναι συμβατά με τις τοπικές κλιματικές συνθήκες, να μην επεμβαίνουν αρνητικά στις περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής, να μην εμφανίζουν κίνδυνο παρασιτικής διασποράς και να είναι οικολογικά αποδεκτά (Ντεντιδάκης, 2000; Βαρκάς, 2007).

Τα φυτά που χρησιμοποιούνται σε υγροτόπους μπορεί να είναι δενδρώδη, θαμνώδη ή ποώδη. Τα πιο συνήθη είδη που αναφέρονται στις περισσότερες βιβλιογραφίες είναι τα ακόλουθα:

- ❖ Ψαθί (*Typha spp.*) όπως τα *Typha angustifolia* και *Typha Latifolia*
- ❖ Σήφη (*Scirpus spp.*) με κυριότερα τα *Scirpus Lacustris* και *Scirpus Validus*
- ❖ Καλάμι (*Phragmites spp.*) με κυριότερους εκπροσώπους τα *Phragmites australis* και *Phragmites communis*
- ❖ Βούρλο (*Juncus spp.*)
- ❖ Σπαθόχορτο (*Carex spp.*)

Τα φυτά αυτά έχει βρεθεί ότι μπορούν να μεταβάλλουν τις συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (DO) και τη θερμοκρασία του νερού και σκιάζουν τα άλγη (Βαρκάς, 2007). Γενικά, η επιλογή συγκεκριμένων φυτών οφείλεται στο γεγονός ότι μόνο συγκεκριμένα είδη μπορούν να αντέξουν τη συνεχή υδατική κατάκλιση και εξαιτίας αυτού απαντώνται και στους φυσικούς υγροτόπους.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των βασικών ειδών υδρόβιων φυτών που χρησιμοποιούνται στα συστήματα των τεχνητών υγροβιότοπων:

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά συνηθέστερων ειδών υδρόβιων φυτών που χρησιμοποιούνται σε συστήματα Τεχνητών Υδροβιότοπων (Πηγή: Σημειώσεις μαθήματος «Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων Μικρής Κλίμακας», ΔΠΜΣ ‘ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ’)

Είδη υδρόβιων φυτών	Ρυθμός ανάπτυξης (καλύπτει το 1 ^ο έτος)	Τυπικά κενά (m)	Τυπική διείδυση των ριζών σε στρώμα αμμοχάλικου m	Ετήσια αποκομιδή (mt/ha) Ξηρό Βάρος
<i>Typha</i>	Γρήγορα (πυκνά)	0,6	0,3-0,4	30
<i>Phragmites</i>	Πολύ γρήγορα (πολύ πυκνά)	0,6	> 0,6	40
<i>Juncus</i>	Μέτρια προς γρήγορα (πυκνά)	0,3-0,6	0,6-0,9	20
<i>Carex</i>	Μέτρια προς αργά (πυκνά)	0,15	-	>5

Η φυτική βλάστηση ασκεί ένα πολύ σημαντικό και ολοκληρωμένο ρόλο στη λειτουργία των συστημάτων των τεχνητών υδροβιότοπων με τη μεταφορά οξυγόνου δια μέσου του ριζικού συστήματος στον πυθμένα των λεκανών επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα τα φυτά μεταφέρουν οξυγόνο μέσω των φύλων προς τις ρίζες τους. Έχει βρεθεί ότι η ποσότητα του οξυγόνου που μπορεί να μεταφερθεί εξαρτάται από την πυκνότητα των φυτών και τα επίπεδα O_2 στα φύλλα και μεταβάλλεται μεταξύ 5-45 g O_2 /d/m² επιφάνειας υδροβιότοπου (Reed et al., 2009). Μέρος του οξυγόνου αυτού, χρησιμοποιείται από τα φυτά για να καλύψουν μέρος των αναγκών τους ενώ το υπόλοιπο διαχέεται στη ριζόσφαιρα συνεισφέροντας στην επικράτηση αερόβιων συνθηκών, για την ενίσχυση των αερόβιων διεργασιών όπως είναι η νιτροποίηση και η αερόβια οξείδωση της οργανικής ύλης (Brix et al., 1995).

Τα φυτά, δημιουργούν ένα μεγάλο και βαθύ σύστημα ριζών στο υπόστρωμα, μειώνοντας την ταχύτητα του νερού, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η επαφή του υποστρώματος με τα λύματα, εξασφαλίζοντας την κατακόρυφη ροή. Παράλληλα υποστηρίζεται το υπόστρωμα από τις ρίζες και δεν υπάρχουν μετακινήσεις. Το εκτεταμένο σύστημα ριζών σταδιακά αναπτύσσει ένα υπόστρωμα που εξυπηρετεί την ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου (Brix 1997, Vymazal et al. 1998). Αυτό το λεπτό βιοφίλμ, είναι σημαντικό για την αποδοτικότητα του συστήματος, καθώς εκεί αναπτύσσεται το

σύνολο των μικροοργανισμών που λαμβάνουν χώρα στις διεργασίες επεξεργασίας των λυμάτων. Ιδιαίτερα στους υγροβιότοπους ελεύθερης ροής, η συμβολή των τμημάτων των στελεχών που είναι βυθισμένα στο νερό, των φύλλων και των διαφόρων υπολειμμάτων τους, είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς αυξάνεται σημαντικά η ειδική επιφάνεια των λεκανών, η οποία χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη της μικροβιακής χλωρίδας. Επιπλέον, τα υδρόφιλα φυτά συμβάλλουν στην επεξεργασία των αποβλήτων με την πρόσληψη, εκτός των κύριων θρεπτικών στοιχείων, και επιπρόσθετων άλλων συστατικών, τα οποία συνιστούν τους κυριότερους ρύπους των υγρών αποβλήτων. Τέλος, συμβάλλουν στην σκίαση των τεχνητών υγροβιότοπων καθώς η φυτομάζα που αναπτύσσεται πάνω από το νερό εμποδίζει τη διέλευση του φωτός στις λεκάνες, αποτρέποντας έτσι την ανάπτυξη των αλγών σε αυτές, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση των στερεών και του BOD (Καραμούζης, 2003). Τα υπολείμματα της φυτικής ύλης, τα οποία πέφτουν στον πυθμένα, συντελούν στην θερμική μόνωση του αποβλήτου, ώστε να επηρεάζεται λιγότερο από χαμηλές θερμοκρασίες αέρα (Stein and Hook, 2005).

2.1.4 Τύποι Τεχνητών Υγροβιότοπων

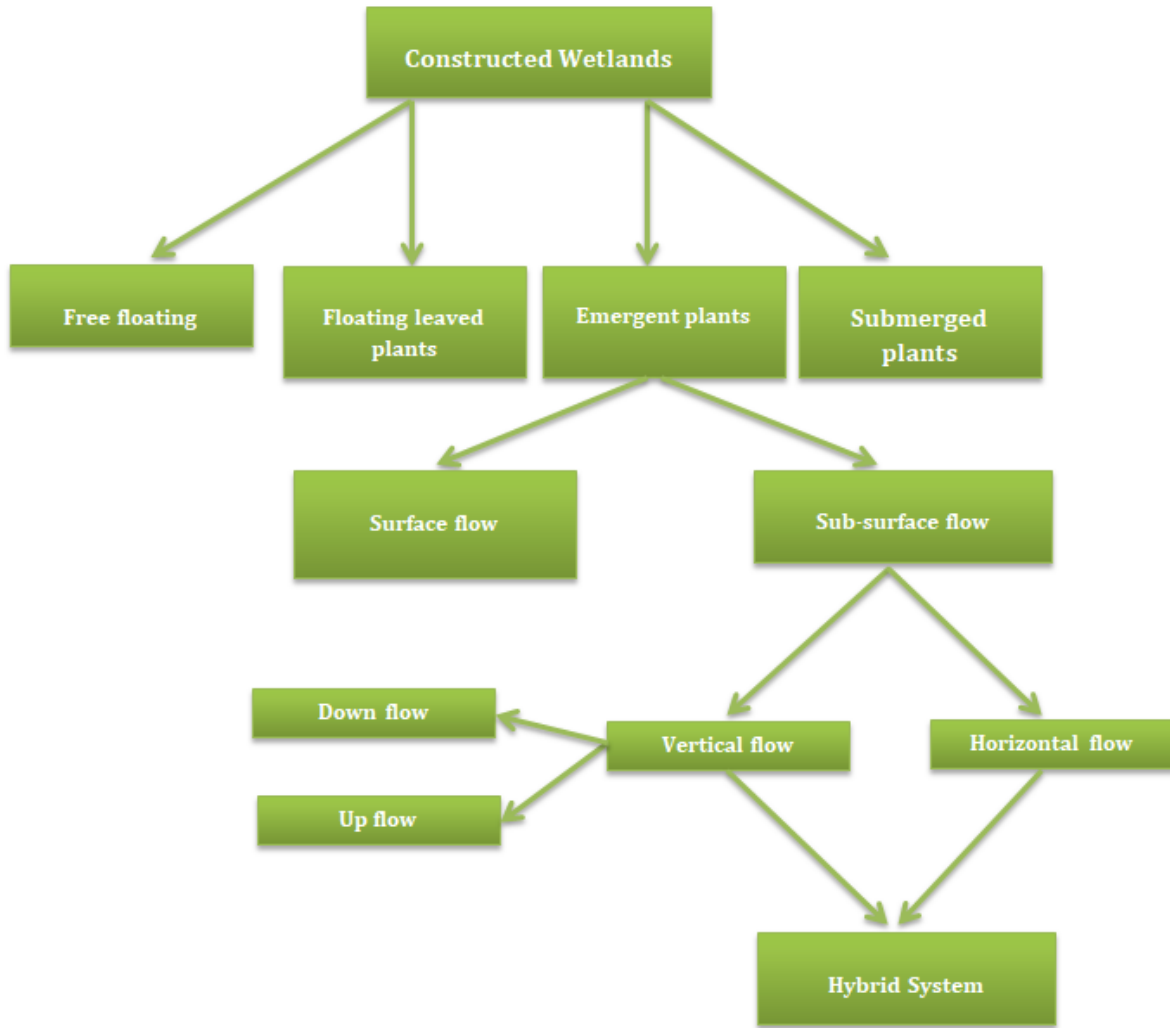
Οι τεχνητοί υγροβιότοποι μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τα είδη των μακροφύτων (*macrophytes*) που επικρατούν (*free floating, floating leaved, rooted emerged and submerged*), ανάλογα με την υδρολογία του συστήματος (*επιφανειακής-surface* ή *υποεπιφανειακής ροής-subsurface*) και ανάλογα την κατεύθυνση της ροής (*οριζόντια* ή *κατακόρυφη ροή*) (Vyrmaza, 2010).

Ως προς την υδρολογία του συστήματος, για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί δύο τύποι τεχνητών υγροτόπων, :

- I. Τεχνητοί υγροβιότοποι ελεύθερης επιφάνειας ή επιφανειακής ροής (*Free water surface wetland – FWS*)
- II. Τεχνητοί υγροβιότοποι υποεπιφανειακής (ή υπόγειας) ροής (*Subsurface Flow Wetland-SFS*).

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι υποεπιφανειακής ροής διακρίνονται σε δύο υποκατηγορίες:

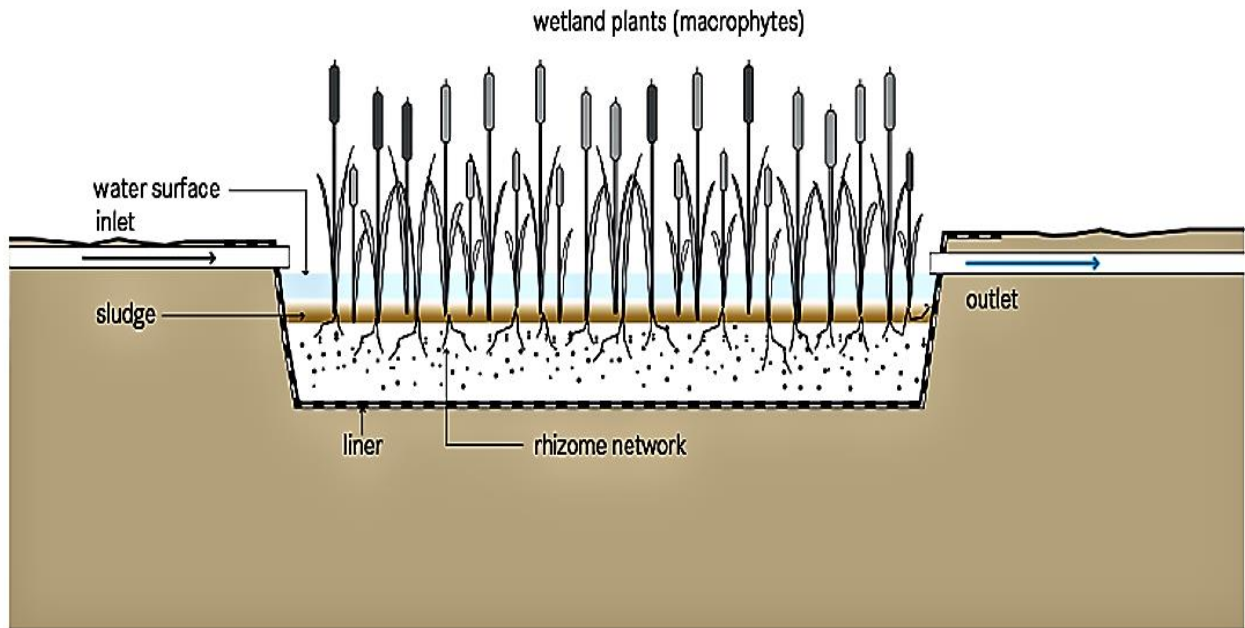
- i. Τεχνητοί Υγροβιότοποι οριζόντιας ροής (*Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands –HSF CWs*)
- ii. Τεχνητοί Υγροβιότοποι κατακόρυφης ροής (*Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands –VSF CWs*)



Εικόνα 2.3: Κατηγοριοποίηση Τεχνητών Υγροβιότοπων (Πηγή: Vymazal, 2010)

2.1.5 Τεχνητοί Υγροβιότοποι Επιφανειακής Ροής (Free Water Surface Constructed Wetland -FWS CWs)

Τα συστήματα επιφανειακής ροής (FWS) αποτελούν την πλέον κοινή επιλογή φυσικών συστημάτων στην Αμερική, με τα δύο τρίτα των τεχνητών υγροβιότοπων που λειτουργούν έως και σήμερα στις Η.Π.Α. να ανήκουν στην κατηγορία αυτή (Kadlec and Wallace 2009).



Εικόνα 2.4: Σχηματική Αναπαράσταση Τεχνητού Υδροβιότοπου Επιφανειακής Ροής (FWS CWs) (Πηγή: TILLEY et al., 2014)

Η συγκεκριμένη κατηγορία συστημάτων αποτελείται συνήθως από παράλληλες λεκάνες, κανάλια ή τάφρους με αδιαπέρατους πυθμένες, με αναφυόμενη φυτική βλάστηση και μικρό βάθος νερού (0,1 έως 0,6 m). Στο σύστημα εξασφαλίζεται εμβολοειδής ροή εξαιτίας του μικρού βάθους του νερού, της χαμηλής ταχύτητας ροής και του ειδικά μεγάλου μήκους και μικρού πλάτους των καναλιών. Στα συστήματα επιφανειακής ροής εφαρμόζεται ελεγχόμενη εφαρμογή υγρών αποβλήτων που έχουν δεχθεί προ-επεξεργασία. Το απόβλητο ρέει με μικρή ταχύτητα διαμέσου των στελεχών και των ριζωμάτων όπου και πραγματοποιείται η επεξεργασία τους (Αγγελάκης & Τσοπανογιου, 1995). Το νερό κοντά στον πυθμένα βρίσκεται σε αναερόβια κατάσταση, ενώ στην επιφάνεια επικρατούν αερόβιες συνθήκες (Kadlec and Wallace 2009).

Ωστόσο, στους υδροβιότοπους επιφανειακής ροής η διάχυση του οξυγόνου είναι περιορισμένη σε σχέση με τα συστήματα υποεπιφανειακής ροής, καθώς το ριζικό σύστημα βρίσκεται στο εδαφικό υπόστρωμα και κάτω από την στήλη των υγρών και το μεταφερόμενο σε αυτό οξυγόνο καταναλώνεται στο εκτεταμένο βενθικό σύστημα. Κύρια πηγή του απαραίτητου για τις βιοχημικές διεργασίες οξυγόνου είναι ο επαναερισμός της υγρής στήλης και μέσω της φωτοσύνθεσης των μακροφύτων και της άλγης. Στην περίπτωση όμως που η επιφάνεια του υδροβιότοπου καλύπτεται εξολοκλήρου από επιπλέοντα μακρόφυτα, εμποδίζεται η ηλιακή ακτινοβολία και η ανάπτυξη των αλγών είναι περιορισμένη με αποτέλεσμα να επικρατούν αναερόβιες/ανοξικές συνθήκες (Kadlec and Wallace 2009).

Η αποδόμηση της οργανικής ύλης προκύπτει είτε μέσω αερόβιων είτε μέσω αναερόβιων διεργασιών, ενώ πραγματοποιείται τόσο από την αιωρούμενη όσο και την προσκολλημένη βιομάζα. Τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται μέσω καθίζησης και σε μικρές αποστάσεις από το σημείο εισροής του αποβλήτου στο σύστημα, αλλά και μέσω φίλτρανσης και συσσωμάτωσης (Ανδρεαδάκης, 2015).

Αναφορικά με την απομάκρυνση του αζώτου, αυτή είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Συγκεκριμένα, το άζωτο αφαιρείται στα συστήματα αυτά μέσω νιτροποίησης και απονιτροποίησης. Η αμμωνία οξειδώνεται από νιτροποιητικά βακτήρια στις αερόβιες ζώνες του υδροβιότοπου και το νιτρικό άλας μετατρέπεται σε ελεύθερο άζωτο ή οξείδιο του αζώτου στις ανοξικές ζώνες με τη βοήθεια των απονιτροποιητικών βακτηρίων. Επιπλέον, η αμμωνία μπορεί να αφαιρεθεί και μέσω εξαέρωσης. Η απομάκρυνση φωσφόρου σε τέτοια συστήματα είναι αρκετά περιορισμένη, λόγω της περιορισμένης επαφής του αποβλήτου με το έδαφος (Kadlec et al., 2000).

Με δεδομένο ότι, τα συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων με ελεύθερη επιφάνεια (FWS) σχεδιάζονται σε επίπεδες λεκάνες ή κανάλια και αυτά με βυθισμένη βάση (SRS) σχεδιάζονται και κατασκευάζονται με κλίσεις 1% ή και μεγαλύτερες, απαιτείται γενικά ομοιόμορφη τοπογραφία. Ωστόσο τέτοια συστήματα μπορούν να κατασκευαστούν και σε ανομοιόμορφες εκτάσεις με μεγάλες κλίσεις, με το κόστος εκκαφής να είναι ιδιαίτερα μεγάλο και ίσως απαγορευτικό. Γενικά, ως κατάλληλες θέσεις χωροθέτησης τεχνητών υδροβιότοπων θεωρούνται αυτές με κλίσεις μικρότερες από 5% (Ανδρεαδάκης, 2015).

Βασικό μειονέκτημα των συστημάτων αυτών, αποτελεί το γεγονός ότι η υγρή στήλη είναι εκτεθειμένη σε πιθανή επαφή με τον άνθρωπο, εκλύονται δυσάρεστες οσμές ενώ μπορεί να αποτελέσει και ιδεώδη κατοικία αναπαραγωγής κουνουπιών, που μπορούν να γίνουν φορείς μετάδοσης νόσων στις γειτονικές περιοχές, δημιουργώντας κίνδυνο για την δημόσια υγεία. Η περιορισμένη δυνατότητα μεταφοράς οξυγόνου, η μη αποτελεσματική νιτροποίηση και επεξεργασία αποβλήτων με μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών φορτίων, σε συνδυασμό με τις απαιτήσεις μεγάλων εκτάσεων για την κατασκευή αυτών των συστημάτων, οδήγησε τα τελευταία χρόνια στον σχεδιασμό των υδροβιότοπων υποεπιφανειακής ροής.

Τα πλεονεκτήματα των Τεχνητών Υδροβιότοπων Επιφανειακής Ροής (FWS CWs) συνοψίζονται παρακάτω:

- Χαμηλό κόστος κατασκευής.
- Χαμηλό λειτουργικό κόστος.

- Αντοχή σε διακυμάνσεις υδραυλικού και ρυπαντικού φορτίου (πολύ μικρές παροχές – έως αρκετά μεγάλες).
- Προσαρμογή στο ευρύτερο οικοσύστημα και την αισθητική της περιοχής.

Τα μειονεκτήματα των Τεχνητών Υγροβιότοπων Επιφανειακής Ροής (FWS CWs), μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Επιτυγχάνεται χαμηλή απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου.
- Πραγματοποιείται φτωχή οξυγόνωση της υγρής στήλης.
- Δημιουργούνται προβλήματα οσμών και κουνουπιών.
- Απαιτούνται μεγάλες εκτάσεις για την κατασκευή.

2.1.6 Τεχνητοί Υγροβιότοποι Υποεπιφανειακής Ροής (Subsurface Constructed Wetlands- VSF CWs)

Όπως ακριβώς περιγράφει ο τίτλος τα συστήματα αυτά έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό την κίνηση των προς επεξεργασία λυμάτων (ροή) κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Αποτελούνται συνήθως από στρώσεις διαβαθμισμένων υλικών (έδαφος, άμμος χονδρόκοκκα, αδρανή, πλαστικά κ.λπ.), ενώ τα καλάμια φυτεύονται στην άνω στρώση που είναι συνήθως από άμμο (Ανδρεαδάκης, 2015).

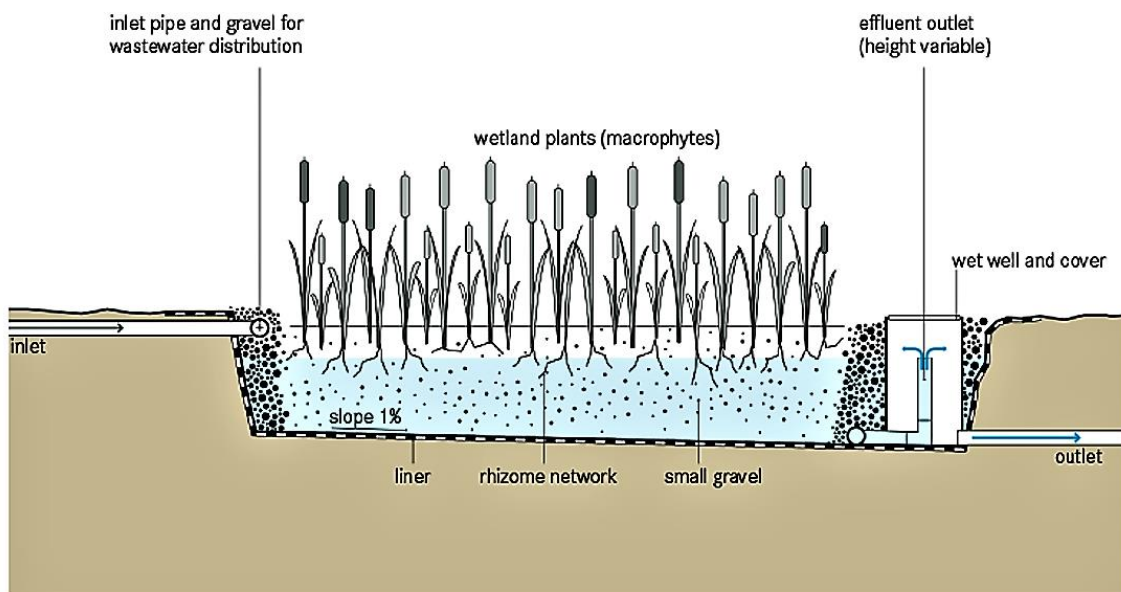
Χαρακτηριστικό αυτού του τύπου είναι η δυνατότητα απομάκρυνσης διάφορων ρύπων όπως το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), τα αιωρούμενα στερεά, τα μέταλλα, τον φώσφορο, το άζωτο και τα παθογόνα (Khatiwada and Polprasert, 1999).

Τα φυτά που χρησιμοποιούνται στα συστήματα αυτά πρέπει να είναι υδροχαρή, με την δυνατότητα ανάπτυξης και λειτουργίας σε υπόστρωμα πλήρως κορεσμένο με νερό σε όλη τη διάρκεια του χρόνου. Επιπλέον, τα φυτά θα πρέπει να είναι απόλυτα προσαρμοσμένα στο τοπικό περιβάλλον και τις συνήθεις θερμοκρασίες. Παράλληλα, θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από αντοχή σε υψηλές ηλεκτρικές αγωγιμότητες των λυμάτων (> 3 mS/cm), σε ακραίες τιμές του pH (4 με 10) και σε υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ουσίας (BOD> 200 mg/L). Τέλος, για την όσο το δυνατό διατήρηση αερόβιων συνθηκών γύρω από την περιοχή της ριζόσφαιρας, η φύτευση που θα επιλεγεί θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς οξυγόνου στις ρίζες. Τα πιο συνηθισμένα είδη φυτών που συγκεντρώνουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στους τεχνητούς υγροβιότοπους υποεπιφανειακής ροής είναι *Typha latifolia*, *Typha augustifolia* και *Phragmites australis*.

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι υποεπιφανειακής/υπόγειας ροής διακρίνονται σε οριζόντιας και κατακόρυφης ροής, οι οποίοι αναλύονται παρακάτω.

2.1.6.1 Τεχνητοί Υδροβιότοποι Οριζόντιας Ροής (Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands- HSF CWs)

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής κατασκευάζονται από στεγανοποιημένες λεκάνες (αργιλική στρώση ή συνθετικό υλικό ή σπλισμένο σκυρόδεμα) για την αποτροπή διαρροής στο υπέδαφος προστατεύοντας με αυτόν τον τρόπο τους υπόγειους υδροφορείς. Το βάθος της κλίνης κυμαίνεται μεταξύ 40 και 60 cm από την επιφάνεια ενώ για την επίτευξη οριζόντιας ροής, ο πυθμένας θα πρέπει να είναι κατασκευασμένος υπό κλίση (1-3%) (USEPA 1988, Kadlec and Wallace 2009). Στις λεκάνες αυτές τοποθετείται κατάλληλο αδρανές πληρωτικό υλικό, με διάμετρο κόκκων 2,5 έως 5 cm, το οποίο εν συνεχεία φυτεύεται και αναπτύσσεται η κατάλληλη βλάστηση. Σχετικά με την επιλογή φύτευσης, η πιο συνήθης χρησιμοποιούμενη ποικιλία είναι το βούρλο *Phragmites Australis* λόγω της ταχύτητας ανάπτυξης του, της ανάπτυξης των ριζών και της ανθεκτικότητας του στις συνθήκες υπερπλήρωσης του εδάφους με νερό. Η φύτευση μπορεί να γίνει με τη βοήθεια κόκκων, νεαρών βλασταριών ή ριζωμάτων με μια πυκνότητα της τάξης των 4 ανά m². Οι τεχνητοί υδροβιότοποι της συγκεκριμένης κατηγορίας απαιτούν μικρές εκτάσεις, πετυχαίνουν σχετικά υψηλές αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση των ρύπων αλλά η κατασκευή τους συνδέεται με υψηλό κόστος.



Εικόνα 2.5: Σχηματική Αναπαράσταση Τεχνητού Υδροβιότοπου Οριζόντιας Υποεπιφανειακής Ροής (HSF CWs) (Πηγή: TILLEY et al., 2014)

Στα συγκεκριμένα συστήματα τα υγρά απόβλητα τροφοδοτούνται στην είσοδο και ρέουν αργά, διαμέσου του πορώδους μέσου του υγροτόπου, και στη συνέχεια ακολουθούν μια σχεδόν οριζόντια ροή μέχρι να καταλήξουν στο σημείο εκροής, όπου και συλλέγονται. Κατά τη διάρκεια αυτής της πορείας τα λύματα, διανέμονται ομοιόμορφα μέσω διάτρητου αγωγού και έρχονται σε επαφή με ένα σύστημα αερόβιων, ανοξικών και αναερόβιων ζωνών (Ladegaard et al. 2005).

Οι οργανικές ουσίες σε ένα σύστημα υπόγειας οριζόντιας ροής διασπώνται μέσω αερόβιων και αναερόβιων διεργασιών, καθώς και μέσω της καθίζησης και της φίλτρανσης όπου απομακρύνονται τα σωματίδια. Συγκεκριμένα, οι αερόβιες ζώνες βρίσκονται γύρω από τις ρίζες των αναπτυσσόμενων φυτών του υγροβιότοπου (ριζόσφαιρα) όπου και αναπτύσσονται οι πληθυσμοί των βακτηρίων. Το οργανικό φορτίο οξειδώνεται από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, ενώ οι νιτροποιητές οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη και νιτρικά. Σε περιοχές γύρω και μακριά από τις ρίζες, όπου οι συνθήκες είναι ανοξικές συντελείται η διεργασία της απονιτροποίησης, δηλαδή η μετατροπή των νιτρικών και νιτρωδών ενώσεων σε αέριο άζωτο. Σημειώνεται ότι οι αναερόβιες συνθήκες επικρατούν στο μεγαλύτερο κομμάτι του συγκεκριμένου συστήματος σε σχέση με τις αερόβιες, λόγω του ισχυρού φορτίου και του συνεχούς κορεσμού του υποστρώματος φίλτρανσης. Λόγω των μη ευνοϊκών συνθηκών, η νιτροποίηση περιορίζεται με αποτέλεσμα η απομάκρυνση της αμμωνίας να μην είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική. Όσον αφορά τον φώσφορο, έχει βρεθεί ότι σε ένα σύστημα υποεπιφανειακής ροής, η κατακρήμνιση και η απορρόφηση είναι οι βασικές διεργασίες απομάκρυνσης. Για την ενίσχυση της απομάκρυνσης φωσφόρου από τα λύματα, συχνά επιλέγονται υλικά με υψηλή προσρόφηση.

Η βασική διαφορά των τεχνητών υγροβιότοπων οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής με τους τεχνητούς υγροβιότοπους ελεύθερης επιφάνειας είναι η μη ύπαρξη επιφανειακού νερού εκτεθειμένου στην ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα, εφόσον το νερό ρέει οριζόντια, κάτω από την επιφάνεια του υποστρώματος, δεν δημιουργείται επιφανειακό νερό και μειώνεται ο κίνδυνος δημόσια υγείας (Stefanakis et al., 2014).

Τα πλεονεκτήματα των Τεχνητών Υγροβιότοπων Οριζόντιας Υποεπιφανειακής Ροής (HSF CWs) συνοψίζονται παρακάτω:

- Συστήματα χαμηλού κόστους κατασκευής και λειτουργίας.
- Σχετικά αξιόπιστα συστήματα.
- Έχουν ικανοποιητική απόδοση στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των διαλυμένων στερεών

Τα μειονεκτήματα των Τεχνητών Υγροβιότοπων Οριζόντιας Υποεπιφανειακής Ροής (HSF CWs), μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

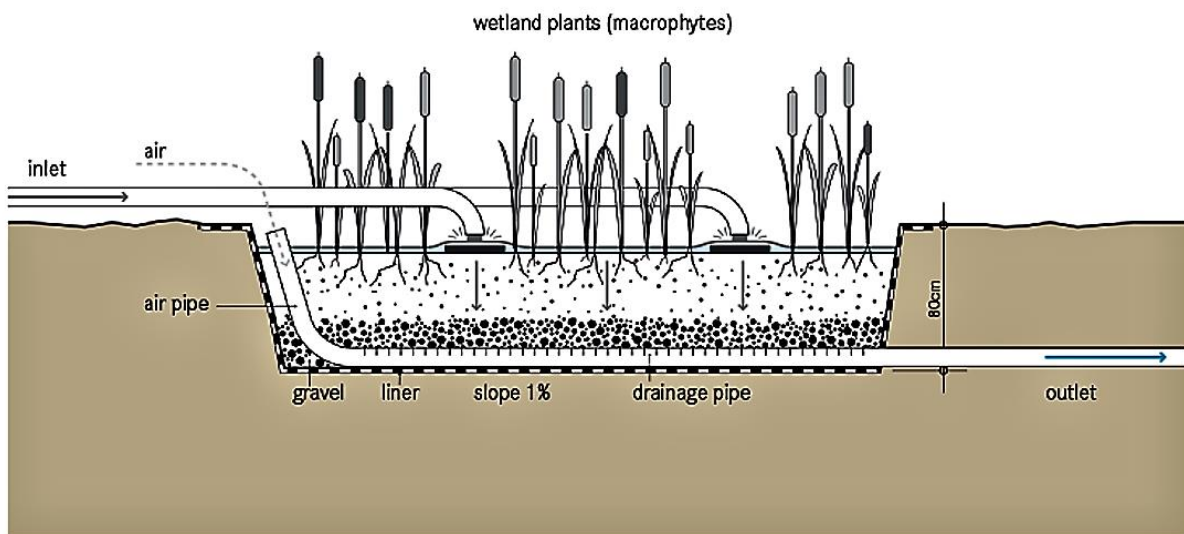
- Η αδυναμία υψηλού ρυθμού νιτροποίησης.
- Η αδυναμία επεξεργασίας λυμάτων με μεγάλο οργανικό φορτίο.
- Η περιορισμένη απομάκρυνση φωσφόρου.
- Απαιτήση για περιοδική καταστροφή της ξηρής βλάστησης με σκοπό την διατήρηση των συνθηκών ελεύθερης ροής.
- Απαιτήση ικανών εκτάσεων με ήπιες κλίσεις.
- Ισχυρή εξάρτηση από κλιματολογικούς παράγοντες.

2.1.6.2 Τεχνητοί Υγροβιότοποι Κατακόρυφης Ροής (Vertical Flow Constructed Wetlands-VSF CWs)

Οι υγροβιότοποι αυτής της κατηγορίας αποτελούνται από κλίνες κυμαινόμενου βάθους μεταξύ 0,45 έως 1,20 m και κλίσης πυθμένα 1 έως 2%, η οποία ευνοεί την ροή και τη συλλογή του επεξεργασμένου λύματος. Ο πυθμένας και τα πρανή, όπως είθισται στα συστήματα υποεπιφανειακής ροής καλύπτονται με γεωμεμβράνη ή με σπλισμένο σκυρόδεμα, για την αποφυγή διαρροών στο υπέδαφος, και το σύνθετο πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιείται είναι η άμμος και/ή χαλίκι διαφορετικής διαμέτρου (Stefanakis et al., 2014). Πιο συγκεκριμένα, για το πληρωτικό υλικό, επιλέγονται 3 με 4 διαφορετικά πληρωτικά υλικά, μειούμενης κοκκομετρίας- συνήθως στο ανώτερο στρώμα επιλέγεται άμμος ή οποιοδήποτε υλικό μικρής διαμέτρου (6mm) ενώ στον πυθμένα επιλέγεται χαλίκι με διάμετρο περίπου 30-60mm (Vyamazal 2011). Η ροή των λυμάτων γίνεται βαρυτικά, με την τροφοδοσία τους να ξεκινάει από την επιφάνεια πλημμυρίζοντας το ανώτερο στρώμα και στη συνέχεια διέρχονται μέσω του υλικού φίλτρασης (πληρωτικό υλικό) έως να αποστραγγιστούν (Kadlec and Wallace 2009). Επισημαίνεται ότι το υγρό απόβλητο εισέρχεται με τη βοήθεια διάτρητων αγωγών, οι οποίοι φέρουν σε όλο το μήκος τους ειδικές οπές, στοχεύοντας στην όσο το δυνατόν ομοιόμορφη κατάκλιση (Kadlec and Knight, 1996; Reed et al., 1995).

Για την μεγιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος, ο ρυθμός φόρτισης είναι σχετικά αργός, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη επαφή του αποβλήτου και του μέσου πλήρωσης. Κατά την φάση της αποστράγγισης, εισέρχεται ατμοσφαιρικός αέρας με αποτέλεσμα να ενισχύονται οι αερόβιες συνθήκες και να μεγιστοποιείται η μικροβιακή δραστηριότητα. Η επόμενη δόση υγρών αποβλήτων που θα διέλθει του υδροβιότοπου, παγιδεύει τον αέρα στους πόρους, που σε συνδυασμό με τον αερισμό που δημιουργείται από την απότομη εφαρμογή της δόσης δημιουργεί άριστες συνθήκες

οξυγόνωσης, διάσπασης του οργανικού φορτίου και νιτροποίησης. Αυτός ο τρόπος τροφοδοσίας, με την περιοδική ανάπαυση και κατά συνέπεια περιοδική ξήρανση της κλίνης, επιτρέπει την καλύτερη μεταφορά οξυγόνου (Cooper 1999) και ενισχύεται με αυτό τον τρόπο η διεργασία της νιτροποίησης και συνεπώς η συνολική απομάκρυνση του αζώτου (Cooper et al. 1997, Vymazal et al. 2006). Η απομάκρυνση μετάλλων ποικίλει και επιτυγχάνεται κυρίως με την κατακρήμνιση και προσρόφηση, ενώ η απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή του υποστρώματος και την ταχύτητα ροής (Ανδρεαδάκης, 2015).



Εικόνα 2.6: Σχηματική Αναπαράσταση Τεχνητού Υδροβιοτόπου Οριζόντιας Υποεπιφανειακής Ροής (HSF CWs) (Πηγή: TILLEY et al., 2014)

Τα πλεονεκτήματα του Τεχνητού Υδροβιοτόπου Κατακόρυφης Ροής (VSF CWs) είναι:

- Συστήματα χαμηλού κόστους κατασκευής και λειτουργίας.
- Σχετικά αξιόπιστα συστήματα.
- Ικανοποιητική απόδοση στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των διαλυμένων στερεών.
- Λόγω του σχεδιασμού δεν παρατηρούνται οχλήσεις από έντομα.

Τα μειονεκτήματα του Τεχνητού Υδροβιοτόπου Κατακόρυφης Ροής (VSF CWs) είναι:

- Η αδυναμία υψηλού ρυθμού νιτροποίησης.
- Η αδυναμία επεξεργασίας λυμάτων με μεγάλο οργανικό φορτίο.
- Η περιορισμένη απομάκρυνση φωσφόρου.
- Απαιτήση για περιοδική καταστροφή της ξηρής βλάστησης με σκοπό την διατήρηση των συνθηκών ελεύθερης ροής.
- Απαιτήση ικανών εκτάσεων με ήπιες κλίσεις.

- Αναμενόμενες μικρές οχλήσεις από οσμές.
- Ισχυρή εξάρτηση από κλιματολογικούς παράγοντες

2.2 Απομάκρυνση Αζώτου

2.2.1 Γενικά

Γενικά το άζωτο αποτελεί θρεπτικό συστατικό απαραίτητο για την ανάπτυξη και εξέλιξη κάθε μορφής ζωής, όπως αυτή έχει εκδηλωθεί στη Γη, καθώς ανήκει στα βασικά συστατικά του κυτταρικού υλικού. Στα αστικά λύματα, το άζωτο αποτελεί ένα από τα βασικότερα στοιχεία. Ωστόσο η διάθεση ανεπεξέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων λυμάτων με αυξημένες συγκεντρώσεις αζώτου μπορεί να διαταράσσουν το περιβάλλον καθώς ενδέχεται να προκαλέσουν φαινόμενα ευτροφισμού στον εκάστοτε υδάτινο αποδέκτη, να επηρεάσουν τα επίπεδα του διαλυμένου οξυγόνου και να προκαλέσουν τοξικότητα (ανάλογα τη μορφή του) στους υδρόβιους οργανισμούς (Guo et al., 2009; Pitman, 1999).

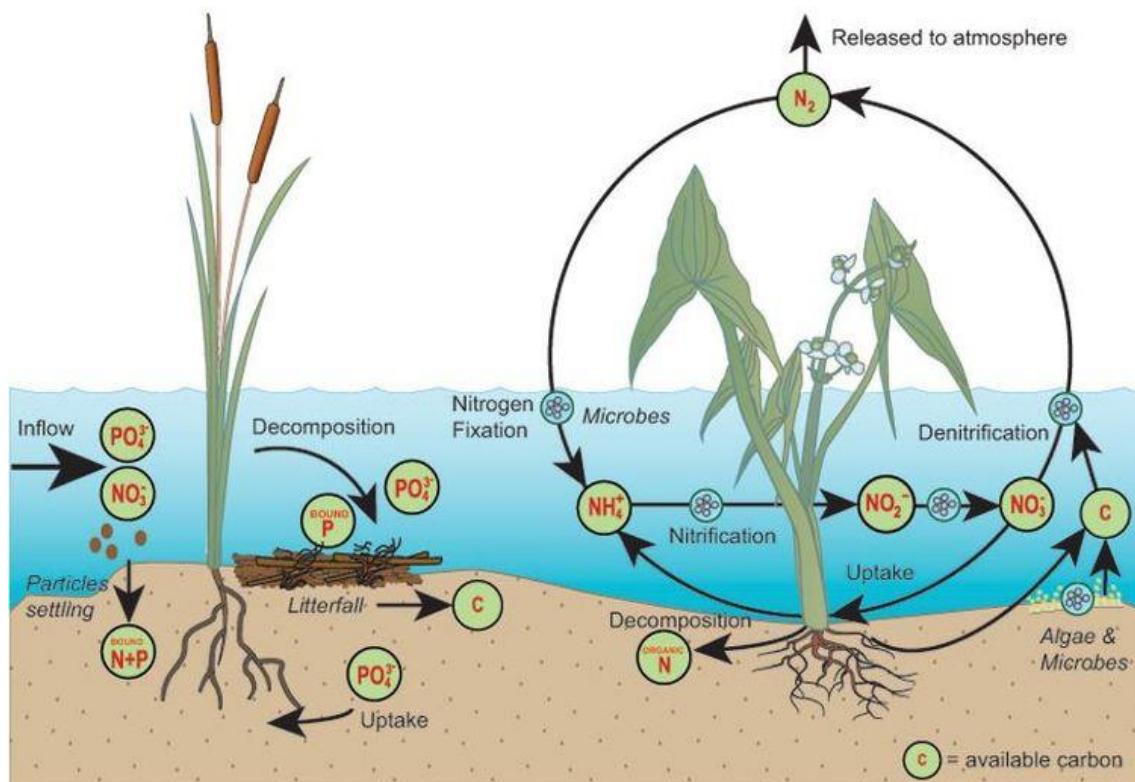
Το άζωτο απαντάται σε τρεις μορφές στα υγρά απόβλητα: οργανικό άζωτο (κυρίως στα στερεά), αμμωνιακό άζωτο (NH_4^+ , NH_3) και οξειδωμένες μορφές του αζώτου (NO_3^- , NO_2^-). Το συνολικό άζωτο στα υγρά απόβλητα είναι τυπικά 20-85 mg/L από το οποίο σχεδόν το 40% είναι οργανικό άζωτο και σχεδόν το 60% είναι σε μορφή αμμωνίας. Η ποσότητα των νιτρικών είναι αμελητέα. Το οργανικό άζωτο, το οποίο εμφανίζεται κυρίως υπό μορφή ουρίας και πρωτεϊνών υδρολύεται σε μεγάλο βαθμό άμεσα σε αμμωνία. Η αμμωνία στη συνέχεια ανάλογα με το pH των λυμάτων μπορεί να μετασχηματιστεί σε αμμωνιακό ιόν.

Η απομάκρυνση του αζώτου από τα αστικά λύματα πριν τη διάθεση στον εκάστοτε αποδέκτη περιλαμβάνει την εφαρμογή τόσο βιολογικών όσο και φυσικοχημικών μεθόδων.

2.2.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου από τους Τεχνητούς Υγροβιότοπους

Η απομάκρυνση του αζώτου από τα προς επεξεργασία λύματα, αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές διεργασίες που συντελείται σε έναν τεχνητό υγροβιότοπο, και αναγνωρίζεται ως ο παράγοντας που περιορίζει την αποδοτικότητα επεξεργασίας στα συστήματα αυτά. Μεταξύ των σημαντικότερων μηχανισμών απομάκρυνσης του αζώτου στα συστήματα των τεχνητών υγροβιότοπων είναι η εξάτμιση της αμμωνίας, μετά τη μετατροπή της σε ελεύθερη αμμωνία, η αμμωνιοποίηση, η νιτροποίηση / απονιτροποίηση, η δέσμευση από τα φυτά, ο ενταφιασμός του οργανικού αζώτου και

η προσρόφηση (Al-Omari and Fayyad, 2003; Kadlec and Knight, 1996; Mayo and Mutamba, 2004; Tanner et al., 2002; Vymazal, 2002; Yang et al., 2001). Σημειώνεται ότι οι διάφορες μορφές με τις οποίες το άζωτο εισέρχεται στα συστήματα αναφοράς είναι το οργανικό άζωτο, η αμμωνία, τα νιτρικά και τα νιτρώδη (Tanner et al., 2002). Ωστόσο, ο σημαντικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης της αμμωνίας με τη μορφή αζώτου στα συστήματα των τεχνητών υδροβιότοπων είναι η μικροβιακή νιτροποίηση, η οποία στη συνέχεια ακολουθείται από την απονιτροποίηση (Cooper et al., 1996; Moshiri, 1993; Vymazal, 1998). Την δεκαετία του 1990, ανακαλύφθηκε ένα διαφορετικό μικροβιακό μονοπάτι για την απομάκρυνση του αζώτου, η αντίδραση ANAMMOX η οποία ουσιαστικά αναφέρεται στην αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας. Έχει βρεθεί ότι είναι εφικτό να εισαχθεί μικροβιακή βιομάζα ANAMMOX σε έναν τεχνητό υδροβιότοπο ώστε να ενισχυθεί η απομάκρυνση του ολικού αζώτου και της αμμωνίας (Paredes et al., 2007).



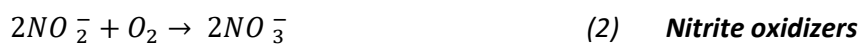
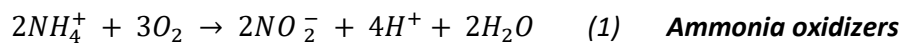
Εικόνα 2.7: Βιοχημικός κύκλος αζώτου σε σύστημα τεχνητού υδροβιότοπου (Πηγή: Kadlec and Knight 1996)

Ο βαθμός αφαίρεσης του αζώτου είναι συναρτημένη της μορφής με την οποία εισέρχεται στο σύστημα (δηλαδή οργανικό άζωτο, ενώσεις αμμωνίου NH_4^+ , διαλυμένη αέρια αμμωνία NH_3 , νιτρικά NO_3^- και νιτρώδες άζωτο NO_2^-), του pH, της θερμοκρασίας και του διαλυμένου οξυγόνου. Αυτές οι παράμετροι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τον σωστό σχεδιασμό ενός συστήματος τεχνητού υδροβιότοπου (Reed et al., 1995).

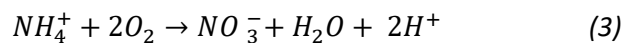
2.2.2.1 Νιτροποίηση (Nitrification)

Νιτροποίηση είναι ο όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγραφεί η βιολογική διεργασία δύο σταδίων κατά την οποία η αμμωνία οξειδώνεται σε πρώτη φάση σε νιτρώδη ($\text{NO}_2\text{-N}$), και στη συνέχεια τα νιτρώδη οξειδώνονται περαιτέρω προς νιτρικά ($\text{NO}_3\text{-N}$).

Η βιολογική οξείδωση της αμμωνίας πραγματοποιείται σε δύο στάδια ως εξής:



Η συνολική αντίδραση οξείδωσης της αμμωνίας (υπό τη μορφή NH_4^+) είναι (Metcalf & Eddy, 2003):



Στο πρώτο στάδιο, εξίσωση (1), η αμμωνία οξειδώνεται σε νιτρώδη από μια ομάδα αυτότροφων βακτηρίων υπό αερόβιες συνθήκες. Στο δεύτερο στάδιο τα νιτρώδη οξειδώνονται σε νιτρικά από μια δεύτερη ομάδα αυτότροφων βακτηρίων, εξίσωση (2).

Και τα δύο είδη βακτηρίων είναι αυτότροφοι, χημικοσυνθετικοί, λιθοτροφικοί και αερόβιοι μικροοργανισμοί. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι και στις δύο αντιδράσεις της νιτροποίησης και νιτρικοποίησης, δότης ηλεκτρονίων και πηγή άνθρακα αποτελούν οι ανόργανες ενώσεις και πιο συγκεκριμένα η αμμωνία και τα νιτρώδη αντίστοιχα. Αποδέκτης ηλεκτρονίων και στις δύο περιπτώσεις αποτελεί το οξυγόνο.

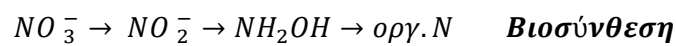
Γενικά θεωρείται ότι μόνο οι αυτότροφοι μικροοργανισμοί μπορούν να οξειδώσουν το αμμωνιακό άζωτο. Παρόλαυτα, έρευνες έχουν αποδείξει ότι είναι δυνατή και η ετεροτροφική νιτροποίηση από διάφορα είδη μυκήτων, βακτηρίων και ακτινομυκήτων. Η ετεροτροφική νιτροποίηση είναι πιο έντονη σε ισχυρά αλκαλικό ή ισχυρά όξινο περιβάλλον. Ωστόσο, δεν παράγονται σημαντικές ποσότητες νιτρικού αζώτου, μιας και ο ρυθμός αυτοτροφικής νιτροποίησης είναι δεκαπλάσιος από τον ρυθμό της ετεροτροφικής νιτροποίησης.

Όπως προαναφέρθηκε, η νιτροποίηση αποτελεί την πιο σημαντική διεργασία σε όλη την διαδικασία αφαίρεσης του αζώτου σε έναν τεχνητό υγροβιότοπο (Cooper 1999, Vymazal 2007).

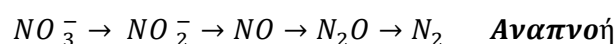
2.2.2.2 Απονιτροποίηση (Nitrification)

Ως απονιτροποίηση ορίζεται η ανοξική αναγωγή των νιτρικών σε μοριακό άζωτο μέσω της δράσης μιας συγκεκριμένης ομάδας ετεροτροφικών βακτηριδίων. Τα απονιτροποιητικά βακτήρια κατά τον μεταβολισμό τους σε ανοξικές συνθήκες (απουσία οξυγόνου) χρησιμοποιούν την οξειδωμένη μορφή του αζώτου (νιτρικά) ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων και ως δότη ηλεκτρονίων τον οργανικό άνθρακα. Είναι ετερότροφοι, χημικοσυνθετικοί, οργανοτροφικοί και προαιρετικά αερόβιοι μικροοργανισμοί. Οι απονιτροποιητικοί μικροοργανισμοί που αφθονούν στα λύματα περιλαμβάνουν τα είδη: *Acinetobacter*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Mikrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Flabobaterum*, *Proteus* (Ανδρεαδάκης, 2015).

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των απονιτροποιητικών βακτηρίων, αποτελεί το γεγονός ότι μπορούν να χρησιμοποιούν τους ίδιους βασικούς βιοχημικούς δρόμους τόσο κατά την αερόβια όσο και κατά την ανοξική αναπνοή. Η βασική διαφορά εντοπίζεται στα ένζυμα που καταλύουν την τελική μεταφορά των ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα οι μικροοργανισμοί μέσω των αφομοιωτικών βακτηρίων ενδοπαράγουν από τα νιτρικά το απαραίτητο άζωτο που χρειάζονται για την ανάπτυξη του κυττατοπλάσματος τους (βιοσύνθεση). Δρουν σύμφωνα με τον παρακάτω βιοχημικό δρόμο:



Κατά την δεύτερη βιοχημική οδό, αυτή της αναπνοής, τα απονιτροποιητικά βακτήρια μέσω των μη αφομοιωτικών ενζύμων, χρησιμοποιούν τα νιτρικά και τα νιτρώδη ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων. Δρουν σύμφωνα με τον παρακάτω βιοχημικό δρόμο:



Οποιαδήποτε από τα τρία τελευταία παράγωγα (NO, N₂O, N₂) μπορεί να ελευθερωθεί ως αέριο τελικό παράγωγο, αλλά για ελάχιστη περιβαλλοντική υποβάθμιση προτιμάται η απελευθέρωση μοριακού αζώτου.

Η διεργασία της απονιτροποίησης είναι λιγότερο ευαίσθητη σε σχέση με τη διεργασία της νιτροποίησης. Έχει βρεθεί ότι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση της διεργασίας της απονιτροποίησης είναι: pH, θερμοκρασία, μικροβιακός πληθυσμός, αλκαλικότητα νερού, συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου και πηγές οργανικού άνθρακα (Vyamazal, 1995). Έχει βρεθεί ότι η διεργασία της απονιτροποίησης μπορεί να λάβει χώρα σε ένα μεγάλο φάσμα τιμών, μεταξύ 6,5 έως και 8,5. Ωστόσο η βέλτιστη τιμή pH θεωρείται το εύρος 7 έως 7,5 (Gerardi, 2002). Επιπλέον, η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της απονιτροποίησης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού

απονιτροποίησης ενώ με την αντίστοιχη μείωση της θερμοκρασίας, η διεργασία επιβραδύνεται. Έχει αποδειχθεί ότι σε θερμοκρασίες μικρότερες των 5° C, η διεργασία αναστέλλεται (Bremner and Shawn, 1958).

2.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση αζώτου στους τεχνητούς υδροβιότοπους

Στους τεχνητούς υδροβιότοπους οι μηχανισμοί απομάκρυνσης ρύπων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον και τις λειτουργικές συνθήκες που λαμβάνουν χώρα στη λεκάνη του υδροβιότοπου. Αναφορικά με την απομάκρυνση του αζώτου, οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την συνολική απόδοση, μεταξύ άλλων είναι η θερμοκρασία, το pH, το DO ενώ οι λειτουργικές συνθήκες μπορεί να είναι ο λόγος C/N, ο τρόπος τροφοδοσίας των εισερχόμενων λυμάτων, ο τύπος του υδροβιότοπου, το εισερχόμενο φορτίο κλπ. (Du et al., 2018; Wu et al., 2015c; Yu et al., 2019; Zhou et al., 2018; Lavrova and Koumanova, 2010).

Γενικά, το διαλυμένο οξυγόνο (DO) αποτελεί περιοριστικό παράγοντα ως προς τη συνολική απομάκρυνση του αζώτου, καθώς μπορεί να επηρεάσει την διεργασία της απονιτροποίησης. Παράλληλα, θεωρείται ότι η νιτροποίηση μπορεί να συμβεί όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι περίπου 1,5 mg/L (Vymazal, 2007; Ye and Li, 2009). Ωστόσο, λόγω της ανεπαρκούς απελευθέρωσης οξυγόνου από τα φυτά και του περιορισμένου επιφανειακού αερισμού, η πραγματική συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε έναν τυπικό υδροβιότοπο έχει βρεθεί να είναι μόλις 0,78 mg/L (Zhou et al., 2017). Αυτό επηρεάζει άμεσα την αερόβια διεργασία της νιτροποίησης, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται αρνητικά η συνολική απομάκρυνση αζώτου.

Η μεταβολή της θερμοκρασίας παίζει καθοριστικό ρόλο στη διεργασία της νιτροποίησης, καθώς τα υπεύθυνα για τις διαδικασίες νιτροποίησης/απονιτροποίησης μικρόβια λειτουργούν καλύτερα σε συνθήκες όπου οι θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερες των 15°C (Kuschik et al., 2003; Vymazal, 1999; Ακράτος, 2006). Επίσης, σε περιβάλλοντα όπου επικρατούν θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 15°C πραγματοποιείται και η ανάπτυξη των φυτών, τα οποία προσφέρουν το διαλυμένο οξυγόνο που είναι απαραίτητο για την νιτροποίηση (Al-Omari and Fayyad, 2003; Jing and Lin, 2004; Kuschik et al., 2003; Majer Newman et al., 1999; Reed et al., 1995; Vymazal, 2002; Yang et al., 2001).

2.3 Καινοτόμα Συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων

2.3.1 Εισαγωγή

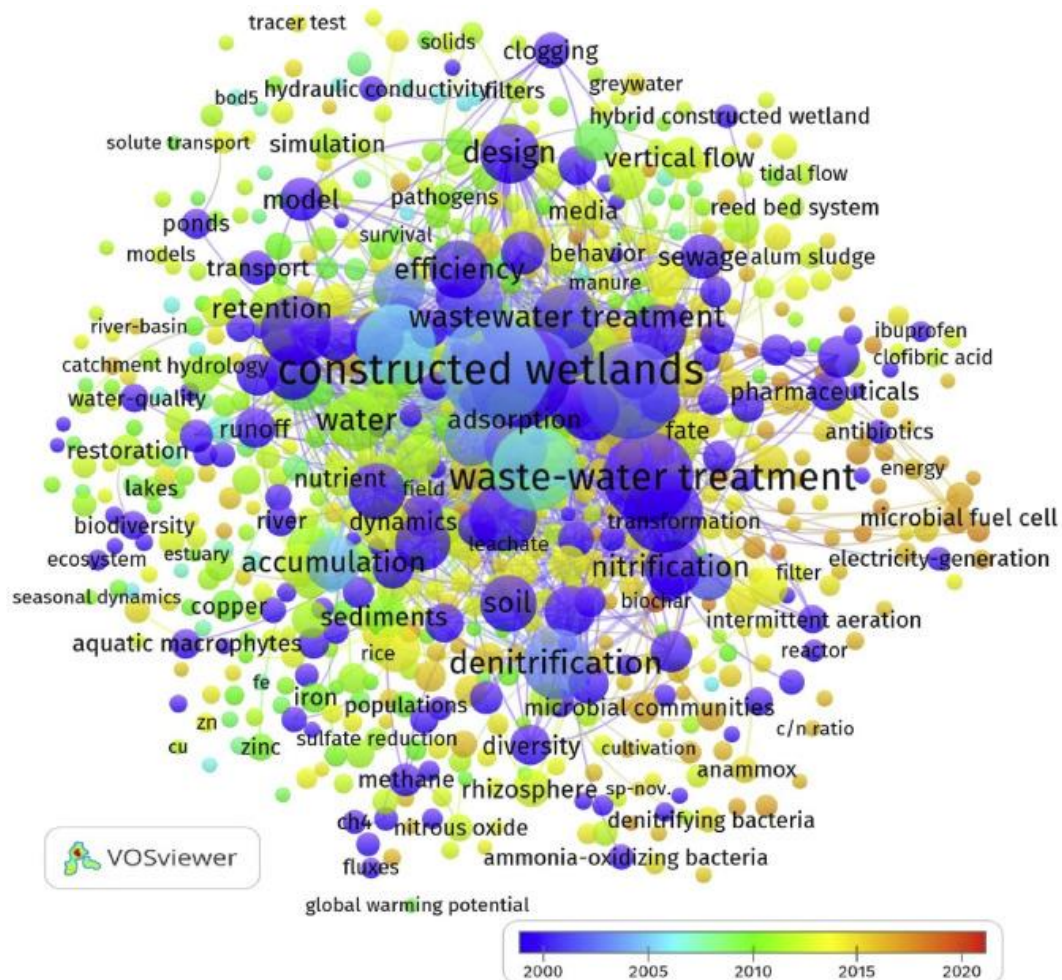
Τα συμβατικά συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων, όπως αναλύθηκε εκτενώς και στην προηγούμενη παράγραφο, αποτελούν οικονομικές τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων και χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος κατασκευής και χαμηλό λειτουργικό κόστος, καθώς απαιτούν μικρές επεμβάσεις συντήρησης και λειτουργίας (Brix et al., 2007; Vymazal 2009; Masi et al., 2018). Ωστόσο, το μεγαλύτερο μειονέκτημα εφαρμογής τέτοιων συστημάτων έγκειται στην απαίτηση μεγάλων εκτάσεων γης, ιδιαίτερα όταν σχεδιάζονται με σκοπό την απομάκρυνση αζώτου ή φωσφόρου.

Τα τελευταία χρόνια, για την διαχείριση των βασικών μειονεκτημάτων που παρουσιάζει η εφαρμογή τους σε παγκόσμια κλίμακα, η μελέτη γύρω από τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού των Τεχνητών Υγροβιότοπων παρουσιάζει ραγδαία αύξηση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελεί η σχετική βιβλιομετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε από μία ομάδα ερευνητών (Yaqian Zhao, Bin Ji, Ranbin Liu, Baiming Ren, Ting Wei) οι οποίοι διερεύνησαν κατά την περίοδο των τελευταίων δύο δεκαετιών (2000-2020) τον αριθμό των δημοσιεύσεων που έγιναν στη διεθνή βιβλιογραφία με τον όρο 'Constructed Wetland' ή 'Artificial Wetland' ή 'Man-made Wetland' ή 'Treatment Wetland' ή 'Engineered Wetland' ή 'Reed Bed'. Τα δεδομένα που εξήχθησαν από την επιστημονική βάση δεδομένων Web of Science, αποτελούν σαφής ενδείξεις της ραγδαίας αύξησης της δημοτικότητας της συγκεκριμένης τεχνολογίας, καθώς συνολικά βρέθηκε πως δημοσιεύτηκαν περίπου 5.200 έρευνες σχετικές με τον όρο (Yaqian Zhao et al., 2020).

Στην Εικόνα 2.8, παρουσιάζεται ο βιβλιομετρικός χάρτης που δημιουργήθηκε για τους σκοπούς της ίδιας έρευνας χρησιμοποιώντας το λογισμικό VOSViewer. Σύμφωνα με τον σχετικό χάρτη, κατά την διάρκεια της 1^{ης} δεκαετίας (2000-2010), οι έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σχετικά με την τεχνολογία των τεχνητών υγροβιότοπων, επικεντρώθηκαν στην απομάκρυνση των συμβατικών ρύπων όπως το COD, BOD, άζωτο και ο φώσφορος, και γενικά στους μηχανισμούς απομάκρυνσης των ρύπων στα συστήματα αναφοράς. Ωστόσο, την τελευταία δεκαετία, φαίνεται πως οι έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σχετικά με την τεχνολογία των Τεχνητών Υγροβιότοπων, δίνουν ιδιαίτερη έμφαση στους μηχανισμούς ανάκτησης ενέργειας και στη μείωση του αποτυπώματος άνθρακα των συστημάτων αυτών.

Αναλύοντας τις σχετικές βιβλιομετρικές αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί, συμπεραίνουμε πως πλέον οι Τεχνητοί Υγροβιότοποι έχουν εξελιχθεί, από παθητικά σε ενισχυμένα συστήματα (Integrated Constructed Wetlands) (Vymazal & Kröpfelová, 2009; Wu et al., 2014). Στην κατεύθυνση αυτή, βρίσκει

εφαρμογή και μια νέα προσέγγιση, που συνδυάζει τα συστήματα των Τεχνητών Υγροβιότοπων με βιο-ηλεκτροχημικά συστήματα (Bioelectrochemical System - BES).



Εικόνα 2.8: Βιβλιομετρικός Χάρτης ανάλυσης (Πηγή: Yagian Zhao et al., 2020)

2.3.2 Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα (Bio-Electrochemical Systems - BESs)

Τα Βιοηλεκτροχημικά συστήματα (Bio-electrochemical Systems) αποτελούν μια νέα τεχνολογία αξιοποίησης συγκεκριμένης ομάδας μικροοργανισμών, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξειδωσης του οργανικού υποστρώματος, μεταφέροντας στη συνέχεια το παραγόμενο ηλεκτρικό φορτίο.

Ο συνδυασμός της τεχνολογίας των Τεχνητών Υγροβιότοπων με την τεχνολογία BES ήταν ένα απαραίτητο βήμα για να αντιμετωπιστούν διάφορα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν οι

κατασκευές αυτές όπως π.χ. οι μεγάλες απαιτήσεις εκτάσεων γης και οι χαμηλές κινητικές των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα (Yadav et al., 2018).

Ο χαμηλός ρυθμός των διεργασιών σε έναν υγροβιότοπο προέρχεται κυρίως από την παρουσία αναερόβιων συνθηκών σε ένα μεγάλο μέρος/τμήμα του συστήματος που οδηγεί σε μειωμένο αριθμό αποδεκτών ηλεκτρονίων (Srivastava et al., 2018b). Οι αναερόβιες συνθήκες περιορίζουν τον μεταβολικό ρυθμό των μικροοργανισμών εξαιτίας της απουσίας αποδεκτών ηλεκτρονίων, και που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού και της αποτελεσματικότητας βιοαποδόμησης των ρυπαντικών ουσιών. Ο συνδυασμός των συστημάτων BESs (Bioelectrochemical Systems) με την τεχνολογία των Τεχνητών Υγροβιότοπων, ενισχύει τον μεταβολικό ρυθμό των μικροοργανισμών στις περιοχές που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες καθώς προσφέρεται στο σύστημα (τεχνητά) αποδέκτες ηλεκτρονίων. Τα συστήματα CW-BESs αποτελούνται από την άνοδο που λειτουργεί ως αποδέκτης στην αναερόβια/ανοξική ζώνη και την κάθοδο που λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων στην αερόβια/οξική ζώνη. Επίσης η μεταφορά ηλεκτρονίων από την αναερόβια στην αερόβια περιοχή, πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρικού κυκλώματος που οδηγεί στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Εφόσον η πρώτη επιλογή των μικροοργανισμών είναι να δώσουν ηλεκτρόνια σε έναν υδαρή αποδέκτη ηλεκτρονίων, στην απουσία αυτών, οι μικροοργανισμοί δεν έχουν άλλη επιλογή από το να δώσουν τα ηλεκτρόνια τους σε αποδέκτη ηλεκτρονίων στερεής φύσεως όπως είναι ένα αγώγιμο υλικό ή ένα ηλεκτρόδιο (Buckling et al., 2010; Karnachuk et al., 2022; McLean et al., 2010). Αυτή είναι και η βασική λειτουργία των συστημάτων αυτών.

Η πρώτη επιστημονική απόπειρα συνδυασμού της ηλεκτροχημείας και της μικροβιολογίας εντοπίζεται περίπου στα πρώτα μισά του 20ου αιώνα, όπου ο ερευνητής Michael C. Potter εξέτασε την ικανότητα συγκεκριμένων μικροοργανισμών, των βακτηρίων *Escherichia Colli* να παράξουν ηλεκτρισμό μέσω των διαδικασιών οξειδωσης του υποστρώματος. Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος δεν ήταν αξιοσημείωτη με αποτέλεσμα να μην δοθεί ιδιαίτερη προσοχή από την υπόλοιπη επιστημονική κοινότητα εκείνα τα χρόνια. Λίγα χρόνια αργότερα, η ιδέα επανήλθε από τον ερευνητή Cohen το 1931, ο οποίος χρησιμοποίησε συστοιχία Μικροβιακών Κυψελίδων με υψηλότερη ισχύ τάσης, χωρίς ωστόσο να υπάρξει μεγάλη απήχηση.

Η εφαρμογή των βιοηλεκτροχημικών διαδικασιών, για την παραγωγή ενέργειας, σύνθετων οργανικών ουσιών ή για την περιβαλλοντική διαχείριση ονομάζονται μικροβιακές ηλεκτροχημικές τεχνολογίες (Microbial Electrochemical Technologies-MET).

Η λειτουργία των τεχνολογιών MET, βασίζεται στην συνεργατική ανάπτυξη δύο κοινοτήτων μικροοργανισμών, των ζυμωτικών βακτηρίων και των μικροοργανισμών που παράγουν ηλεκτρική

ενέργεια (electroactive bacteria), και συμβιώνουν κάτω από αναερόβιες συνθήκες σε υδαρή υποστρώματα. Τα electroactive βακτήρια είναι μικροοργανισμοί οι οποίοι έχουν την ικανότητα να απορροφούν ηλεκτρική ενέργεια από την μεταφορά των ηλεκτρονίων σε έναν αποδέκτη ηλεκτρονίων (π.χ. σε έναν στερεής κατάστασης ηλεκτρόδιο) (Borole et al., 2011).

2.3.3 Τεχνητοί Υγροβιότοποι Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (Microbial Fuel Cell Constructed Wetland / MFC-CW)

2.3.3.1 Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου (MFC) – Αρχή Λειτουργίας

Μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποτελεί η τεχνολογία Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (Microbial Fuel Cell-MFC). Η τεχνολογία αυτή αποτελεί ένα ταχέως αναπτυσσόμενο και πολλά υποσχόμενο ερευνητικό πεδίο καθώς ενισχύει την προσπάθεια που γίνεται σε παγκόσμιο επίπεδο απεξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και αξιοποίησης της χημικής ενέργειας που βρίσκεται δεσμευμένη στο οργανικό φορτίο των λυμάτων. Η εφαρμογή επεκτείνεται και σε τομείς πέρα της ενέργειας όπως η αφαλάτωση ή η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (MFC) είναι πολύπλοκα συστήματα που περιλαμβάνουν ταυτόχρονες βιολογικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες, με μεταφορά φορτίου, μάζας και ενέργειας. Η αρχή λειτουργίας των MFC βασίζεται στις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται στο χώρο της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα. Αν τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου βρίσκονται στον ίδιο θάλαμο τότε έχουμε μια Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου ενός θαλάμου, ενώ εάν η άνοδος και η κάθοδος βρίσκονται σε διαφορετικό θάλαμο, έχουμε μια Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου δύο θαλάμων. Και στις δύο περιπτώσεις, στο χώρο της ανόδου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη των Electroactive βακτηρίων και τον σχηματισμό βιοφίλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αντιθέτως, στο χώρο της καθόδου οι συνθήκες που επικρατούν είναι συνήθως αερόβιες όπου χρησιμοποιείται ως αποδέκτης ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, στην άνοδο πραγματοποιείται η αναερόβια αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρονίων τα οποία μεταφέρονται με κυτταρικούς μηχανισμούς στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Η εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών πραγματοποιείται μέσω διοχέτευσης αερίου, συνήθως αζώτου. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια από την άνοδο διέρχονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο. Εξαιτίας της κίνησης των ηλεκτρονίων μεταξύ ανόδου και καθόδου, παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Στην κάθοδο τα ηλεκτρόνια προκαλούν την αναγωγή ενός αποδέκτη ηλεκτρονίων (οξυγόνο ή μέταλλο). Στην περίπτωση του οξυγόνου, τα πρωτόνια αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο, με παράλληλη

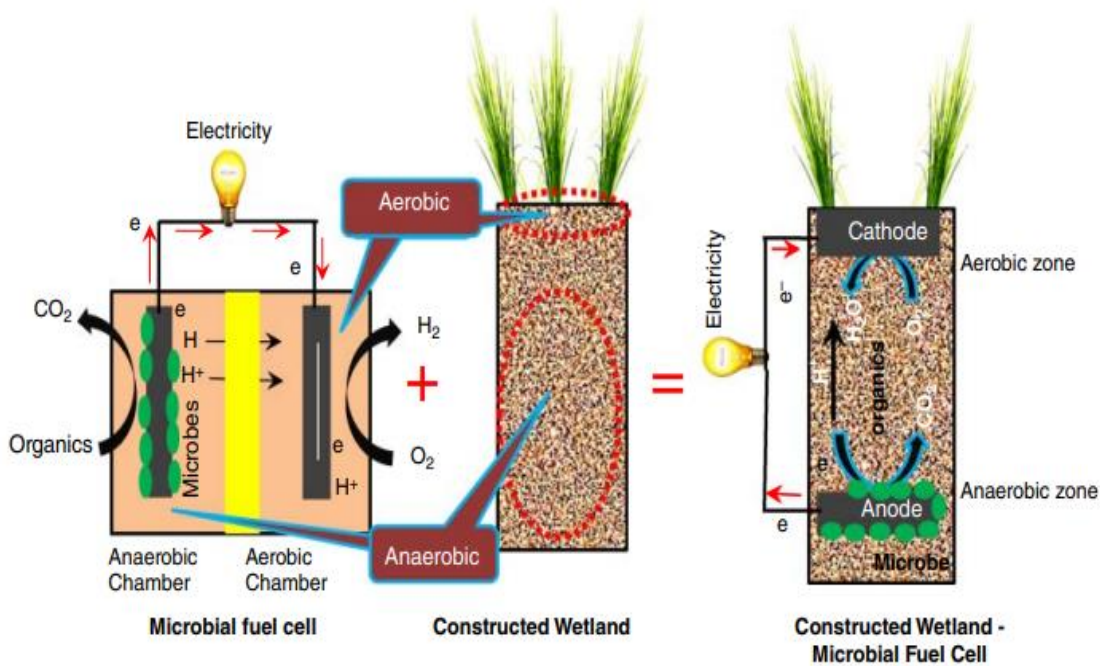
αναγωγή του οξυγόνου προς νερό. Στις περισσότερες MFC χρησιμοποιείται ως αποδέκτης ηλεκτρονίων το οξυγόνο καθώς έχει υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής και είναι ευρέως διαθέσιμο. Στις πιο διαδεδομένες MFC δύο θαλάμων είναι απαραίτητη η τοποθέτηση μεμβράνης ανταλλαγής κατιόντων (CEM) ή πρωτονίων (PEM) μεταξύ των δύο θαλάμων, διότι το οξυγονωμένο διάλυμα της καθόδου δεν πρέπει να αναμιγνύεται με το ανοξικό της ανόδου, ενώ συγχρόνως πρέπει να είναι δυνατή η μεταφορά των παραγόμενων στην άνοδο πρωτονίων. Συχνά, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της MFC προστίθεται καταλύτης στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

2.3.3.2 Τεχνητοί Υγροβιότοποι Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (MFC-CW)

Οι έρευνες για τους Τεχνητούς Υγροβιότοπους εστιάζουν τα τελευταία χρόνια περισσότερο στην εξοικονόμηση ενέργειας. Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου αναπτύχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, με παράλληλη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Οι Τεχνητοί Υγροβιότοποι διαθέτουν εκ κατασκευής αναερόβια και αερόβια ζώνη στο κατώτερο και στο ανώτερο στρώμα αντίστοιχα. Εκ της θεωρίας λοιπόν καθίσταται εφικτό να συνδυαστεί η τεχνολογία MFC με έναν Τεχνητό Υγροβιότοπο, δημιουργώντας μια νέα βιώσιμη τεχνολογία Τεχνητών Υγροβιοτόπων.

Ο ερευνητής Doherty (Doherty et al., 2015) έχει αξιολογήσει λεπτομερώς τα διαφορετικά συστήματα MFC-CW που έχουν υλοποιηθεί με διαφορετικές λειτουργικές και σχεδιαστικές παραμέτρους. Στις έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, η διάταξη ροής των λυμάτων είναι το πιο συχνό ερευνητικό πεδίο. Οι περισσότερες έρευνες εστιάζουν στα συστήματα MFC-CWs τα οποία χρησιμοποιούν την συμβατική διάταξη που αναλύθηκε παραπάνω και συγκεκριμένα το ηλεκτρόδιο της ανόδου τοποθετείται στο χαμηλότερο αερόβιο τμήμα του υγροβιότοπου, ενώ στο ανώτερο τμήμα όπου επικρατούν αερόβιες συνθήκες κοντά στην ριζόσφαιρα των φυτών τοποθετείται το ηλεκτρόδιο καθόδου. Μια τέτοια διάταξη προσφέρει στο σύστημα έντονη διαφορά οξειδωαναγωγικού δυναμικού. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ένα τυπικό σύστημα MFC-CW χρησιμοποιεί μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων PEM μεταξύ αναερόβιας και αερόβιας ζώνης. Ωστόσο μια τέτοια διάταξη προσφέρει πρόσθετο κόστος, ενώ έρευνες έχουν δείξει ότι συνδέεται και με άλλες λειτουργικές δυσκολίες.

Η σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ενός Τεχνητού Υγροβιότοπου που συνδυάζει την τεχνολογία MFC, παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.9: Διάταξη συστήματος MFC-CW (Πηγή: Yadav et al., 2018)

Σε πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε ένα σύστημα MFC-CW το οποίο επεξεργάζονταν αστικά υγρά απόβλητα, δεν χρησιμοποιήθηκε διάταξη διαχωρισμού, καθώς τα λύματα έρχονταν πρώτα σε επαφή με την αναερόβια ζώνη και στη συνέχεια με την αερόβια όπου είχε τοποθετηθεί η άνοδος και η κάθοδος αντίστοιχα (Corbella et al., 2014; Fang et al., 2013; Liu et al., 2013). Ωστόσο, το καθεστώς ροής χωρίς διάταξη διαχωρισμού σε έναν MFC-CW, για να λειτουργήσει αποτελεσματικά απαιτεί επαρκή απόσταση μεταξύ άνοδου και καθόδου, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη ωμική αντίσταση και λιγότερη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος (Cheng et al., 2006; Liu et al., 2008; Fan et al., 2012; Ahn et al., 2012).

Οι Doherty et al. (Doherty et al., 2015) χρησιμοποίησαν υαλοβάμβακα ως διαχωριστή με αποτέλεσμα η άνοδος και η κάθοδος να διατηρούνταν σε σχετικά κοντινή απόσταση μεταξύ τους, ενώ η τροφοδότηση των λυμάτων γίνονταν ταυτόχρονα από την άνοδο και από την κάθοδο του υγροβιότοπου. Με τις παραπάνω σχεδιαστικές και λειτουργικές τροποποιήσεις, κατάφεραν να ενισχύσουν την παραγωγή ρεύματος έως και 70%, αλλά το σύστημα αποδείχθηκε μη αποδοτικό ως προς την απομάκρυνση υψηλών οργανικών φορτίων εξαιτίας της περιορισμένης διαθεσιμότητας του οξυγόνου στην περιοχή της καθόδου.

Σε παρόμοια έρευνα που πραγματοποιήθηκε, διερευνήθηκε η χρήση μπετονίτη ως διαχωριστικό υλικό σε έναν οριζόντιας ροής MFC-CW. Οι Villasenor et al. (Villasenor et al., 2013) πέρα από την χρήση μπετονίτη ως διαχωριστικό υλικό, μελέτησαν την απόδοση του συστήματος με την ανακυκλοφορία των λυμάτων από την άνοδο στην κάθοδο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η

παραγωγή ενέργειας ήταν χαμηλότερη σε υψηλότερα οργανικά φορτία λόγω της απομάκρυνσης μικρότερης ποσότητας οργανικών στην άνοδο και της περιορισμένης διαθεσιμότητας οξυγόνου στην κάθοδο.

Οι ερευνητές Rabaey και Verstraete (Rabaey & Verstraete, 2005) καθώς και οι Min και Logan (Logan et al., 2006) προσπάθησαν να κατηγοριοποιήσουν τις διάφορες παραμέτρους που επηρεάζουν την απόδοση ενός τέτοιου συστήματος όπως: α) ρυθμός μετατροπής υποστρώματος β) ηλεκτρικό δυναμικό ανόδου και καθόδου γ) παράγοντες που συνδέονται με την μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Άλλες λειτουργικές παράμετροι που βρέθηκαν πως συνδέονται με την απόδοση των συστημάτων είναι η συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στον θάλαμο ανόδου, το pH ή η θερμοκρασία, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων, τα υλικά κατασκευής τους καθώς και η σχετική απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ανόδου-καθόδου (Logan 2010). Συγκεκριμένα, σε έρευνες που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερα ποσά παραγόμενης ενέργειας (Im et al., 2014; Kondaveeti et al., 2017). Ο ερευνητής Hong et al. (2005) υποστήριξε ότι με τη μείωση της απόστασης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων από 4 σε 2 cm, αυξάνεται η ενέργεια που ανακτάται. Σε παρόμοια μελέτη που πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού αυτών των συστημάτων, ο ερευνητής Yang et al. (2019) ανέλυσε την απόδοση του συστήματος MFC-CW, τοποθετώντας τα ηλεκτρόδια καθόδου σε διαφορετικά σημεία. Η μια θέση επιλέχθηκε να είναι στην διεπιφάνεια αέρα-υγρού, και το άλλο κάτω από την επιφάνεια του νερού σε απόσταση 1,5 cm. Τα αποτελέσματα συγκρίνοντας αυτές τις δύο περιπτώσεις έδειξαν ότι η πυκνότητα ισχύος του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος αυξήθηκε από 31 σε 165 mW/m² στην περίπτωση που το ηλεκτρόδιο καθόδου είχε τοποθετηθεί 1,5 cm κάτω από την στάθμη του υγρού. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι κρίσιμος παράγοντας σχεδιασμού για την μεγιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος, αποτελεί και η σωστή επιλογή τοποθέτησης των ηλεκτροδίων. Τέλος, έχει βρεθεί ότι η λειτουργία για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της απόδοσης της καθόδου, εξαιτίας της τοπικής αύξησης της αλκαλικότητας από το σχηματιζόμενο βιοφίλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Για τον σχεδιασμό ενός βιώσιμου συστήματος MFC-CW θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία στην ανάκτηση της παραγόμενης ενέργειας και κατά πόσο αυτή είναι αντιπροσωπευτική των πραγματικών αναγκών του συστήματος. Έως και σήμερα, για τις τεχνολογίες MFC που έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, οι μέγιστες πυκνότητες ηλεκτρικού ρεύματος που έχουν ανακτηθεί είναι της τάξεως 10 έως 2 A/m².

Η απόδοση ενός συστήματος MFC-CW έχει βρεθεί ότι επηρεάζεται από τη φόρτιση COD ή την οργανική φόρτιση των λυμάτων. Γενικά θα πρέπει να υπάρχει επαρκής ποσότητα οργανικής ύλης

στην άνοδο για τα ηλεκτροαγώγιμα βακτήρια (EAB) ώστε να εκτελέσουν τον μεταβολισμό τους. Ωστόσο, έχει ιδιαίτερη σημασία η ποσότητα του COD που φθάνει στην άνοδο. Συγκεκριμένα εάν η φόρτιση του COD αυξηθεί σημαντικά, και συνεπώς η ποσότητα της οργανικής ύλης στην άνοδο αυξάνεται, αυτόματα παρατηρείται και αύξηση της ζήτησης σε οξυγόνο στον αναερόβιο θάλαμο της καθόδου με αποτέλεσμα να περιοριστεί η ποσότητα του οξυγόνου που είναι διαθέσιμη για τις διεργασίες καθόδου οι οποίες είναι απαραίτητες για την ολοκληρωμένη απόδοση του συστήματος (Liu S. et al., 2014; Freguia S. et al., 2008). Ένας ακόμη παράγοντας που έχει βρεθεί ότι επηρεάζει την απόδοση των συστημάτων αυτών είναι οι τοξικές ουσίες, καθώς παρατηρείται μείωση της δραστηριότητας των EAB βακτηρίων. Ερευνητές έχουν παρατηρήσει σε πολλές περιπτώσεις πτώση της πυκνότητας του παραγόμενου ρεύματος όταν υπάρχει αυξημένη συγκέντρωση τοξικών ουσιών στα λύματα (Yadav et al., 2012).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποια βασικά σχεδιαστικά χαρακτηριστικά καθώς και τα ποσοστά απομάκρυνσης βασικών ρύπων που έχουν παρατηρηθεί από την λειτουργία συστημάτων MFC-CW. Σε όλα τα συστήματα χρησιμοποιήθηκε φύτευση για την διερεύνηση του ποσοστού συμμετοχής στην αύξηση της απόδοσης των συστημάτων αυτών.

Πίνακας 2.3: Σύγκριση της απόδοσης διαφόρων συστημάτων MFC-CW στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί φύτευση

	<i>Liu et al. (2013)</i>	<i>Wang et al. (2017a)</i>	<i>Wang et al. (2017b)</i>	<i>Saz et al. (2018)</i>
Διαστάσεις CW-MFC (διάμετρος x ύψος) (cm)	30 x 50	15 x 52	16 x 52	45 x 45 x 40 (Μ x Π x Υ)
Φύτευση	<i>Iromoea aquatica</i>	<i>Canna indica</i>	<i>Scirpus validus</i>	<i>Typha angustifolia</i>
Πληρωτικό Υλικό	Χαλίκι	Χαλαζιακή άμμος	Χαλαζιακή άμμος	Άμμος
HRT (day)	2	2	2	4
Κατάσταση λειτουργίας	Συνεχής λειτουργία	Ασυνεχής λειτουργία (batch)	Ασυνεχής λειτουργία (batch)	Διακοπτόμενη λειτουργία
Άνοδος	GAC*	CFF**	CFF	Γραφίτη
Κάθοδος	GAC	CFF	CFF	Μαγνήσιο
Πυκνότητα παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος (mW/m²)	12,42	8,39	14,12	18,1
COD (%)	2,93	8,9	5,8	12,65
NH₄⁺-N (%)	48,79	-	23,9	11,35
NO₃⁻-N (%)	-	29,23	7,2	-
PO₄⁻-P (%)	-	-	-	35,15

*GAC: Granular Activated Carbon

**CFF: Carbon fiber felt

2.3.4 Ηλεκτροαγώγιμοι Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Electroactive Constructed Wetland)

Όπως αναλύθηκε και σε προηγούμενο Κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, η φυσική παρουσία της οξειδοαναγωγικής κλίσης κατά μήκος ενός τεχνητού υγροβιότοπου, οδήγησε στη μελέτη της πιθανότητας συνδυασμού της τεχνολογίας της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (Microbial Fuel Cell-MFC) με ένα σύστημα Τεχνητού Υγροβιότοπου (Constructed Wetland-CW), για ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας και επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (Yadav et al., 2012). Οι πιο πρόσφατες μελέτες των συστημάτων MFC-CW, έχουν αντικαταστήσει το εξωτερικό κύκλωμα με ένα ηλεκτροαγώγιμο υπόστρωμα το οποίο συμπεριφέρεται ως ένα ενιαίο ηλεκτρόδιο και ως εκ τούτου λειτουργεί σε λειτουργία κλειστού κυκλώματος (short-circuit). Αυτή η προσέγγιση οδήγησε στη δημιουργία μιας νέας τεχνολογίας Τεχνητών Υγροβιότοπων, των Electroactive Wetlands (ή Bio-electrified Wetlands ή METland[®]).

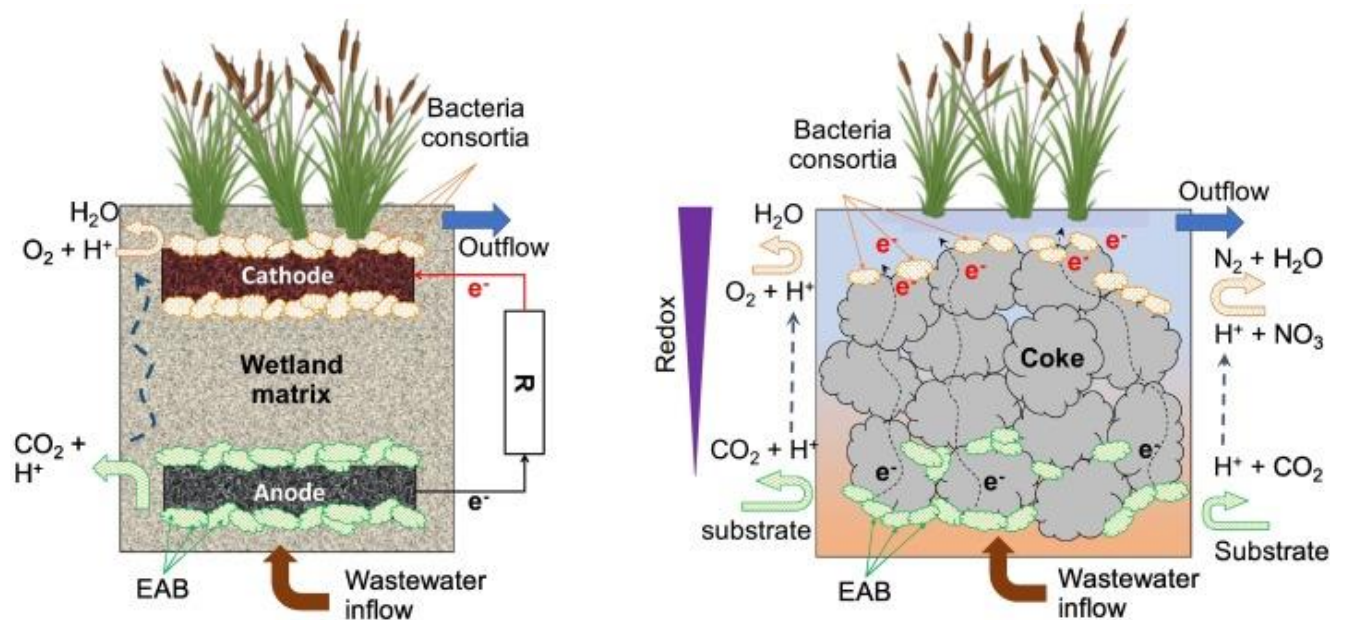
Στη συγκεκριμένη κατηγορία υγροβιότοπων, τα ηλεκτροαγώγιμα βακτήρια (Electroactive Bacteria-EAB) παράγουν μέσω των μεταβολικών τους διεργασιών ηλεκτρόνια και τα μεταφέρουν σε ένα ηλεκτροαγώγιμο υλικό (πληρωτικό υλικό υγροβιότοπων) το οποίο συμπεριφέρεται ως ένας απεριόριστος αποδέκτης ηλεκτρονίων, μεγιστοποιώντας με αυτόν τον τρόπο την κατανάλωση του υποστρώματος (Esteve-Nunez, 2015). Συγκρίνοντας τη λειτουργία των Electroactive Wetlands με ένα σύστημα MFC-CW, στην λειτουργία των Electroactive Wetlands, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω των ηλεκτροαγώγιμων υλικών (λειτουργία κλειστού κυκλώματος) έναντι του εξωτερικού κυκλώματος που διαθέτει ένα σύστημα MFC-CW, και τα ιόντα μεταφέρονται μέσω του υγρού στις αναερόβιες/ανοξικές ζώνες της λεκάνης του υγροβιότοπου, όπου τα βακτήρια (ετεροτροφικά και EAB) τα χρησιμοποιούν για την κατανάλωση του οξυγόνου ή των νιτρικών (Ramirez-Varga et al., 2018).

Εάν και η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι αρκετά νέα, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες εφαρμογές για να αξιολογηθεί ο βαθμός απόδοσης τους. Ενδεικτικά, σε μια πρώτη έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα, ενός τεχνητού υγροβιότοπου οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής (HSSF) ο οποίος διέθετε πληρωτικό υλικό coke, εξετάστηκε η απομάκρυνση της οργανικής ύλης και του ολικού αζώτου, με τα αποτελέσματα να είναι αρκετά ενθαρρυντικά (Aguirre-Siera et al., 2016). Σημειώνεται ότι το υλικό coke, είναι ένα τελικό στερεό υλικό πλούσιο σε άνθρακα που προέρχεται από τη διύλιση του πετρελαίου και είναι ένας τύπος της ομάδας καυσίμων που αναφέρονται ως οπτάνθρακες (A.A Boateng, 2016). Στο εξεταζόμενο σύστημα, οι βαθμοί απομάκρυνσης ήταν αρκετά υψηλοί, και πιο συγκεκριμένα, ο βαθμός απομάκρυνσης της αμμωνίας και του BOD₅ βρέθηκε 91% και 96% αντίστοιχα, για χρόνο παραμονής 0,5 ημέρες, ενώ για χρόνο

παραμονής 3,5 ημέρες, οι βαθμοί απομάκρυνσης βρέθηκαν 97% (NH_4^+) και 69% (TN). Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν, ότι τα συστήματα των Electroactive Wetlands, δεδομένης της παρουσίας των EAB βακτηρίων μπορούν να ενισχύσουν τα ποσοστά απομάκρυνσης, με συνεπακόλουθη μείωση των εκτάσεων που απαιτούνται για την κατασκευή των κλασικών συστημάτων τεχνητών υγροβιότοπων. Η συγκεκριμένη διαπίστωση, οδήγησε τα τελευταία χρόνια στην αύξηση των ερευνών που πραγματοποιούνται σε παγκόσμιο επίπεδο πάνω στη λειτουργία και βελτιστοποίηση των συστημάτων των Electroactive Wetlands. Η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική ως μια επιτόπου λύση για τη διαχείριση υγρών αποβλήτων που περιείχαν οργανικούς μικρορυπαντές (Pun et al., 2019), με το καθαρό πλεονέκτημα της μη κατανάλωσης ενέργειας ή παραγωγής λάσπης (Ramirez-Vargas et al., 2019).

Σε μια πρόσφατη έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε Bio-Electrified CW ο οποίος λειτουργούσε υπό καθεστώς υποεπιφανειακής ροής (HSSF) και σε πλήρως κορεσμένες συνθήκες (αναερόβιο περιβάλλον) για περίπου 4 χρόνια (ημερήσια παροχή λυμάτων $2m^3/day$), βρέθηκε πώς η απόδοση τους ήταν έως και 4 φορές μεγαλύτερη, σε σχέση με την απόδοση που παρουσιάζουν τα συμβατικά συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων (Aguirre-Sierra, 2017).

Στην παρακάτω εικόνα, αναπαρίσταται η βασική διάταξη και λειτουργία ενός Electroactive Wetland σε σχέση με ένα σύστημα MFC-CW.



Εικόνα 2.10: Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού συστήματος MFC-CW (αριστερά) και ενός συστήματος Electroactive Wetland (δεξιά) (Πηγή: Ramirez-Vargas et al., 2018).

Είναι γνωστό ότι οι μικροοργανισμοί αποτελούν την κινητήρια δύναμη απομάκρυνσης των ρυπαντικών ουσιών, υπό αερόβιες και αναερόβιες/ανοξικές συνθήκες μέσα σε έναν τεχνητό

υγροβιότοπο (Faulwetter et al., 2009), και γίνονται ιδιαίτερα ενεργοί και επικρατούν όταν υπάρχει αρκετό διαθέσιμο υπόστρωμα και οι συνθήκες του περιβάλλοντος χαρακτηρίζονται ευνοϊκές (Truu et al., 2009). Οι περισσότεροι από αυτούς τους μικροοργανισμούς, βρίσκονται με τη μορφή βιοφίλμ, που προσκολλάται στις ρίζες των φυτών των υγροβιότοπων ή στην επιφάνεια των υλικών φίλτρανσης των υγροβιότοπων (Adrados et al., 2014). Σε έναν Electroactive Wetland, οι συνθήκες λειτουργίας και η διάταξη οδηγούν στον σχηματισμό βιοφίλμ το οποίο έχει βρεθεί ότι αποτελείται κυρίως από μικροοργανισμούς του γένους *Proteobacteria*, *Acidobacteria*, και *Firmicutes* (Li et al., 2016; J. Wang et al., 2017; F.xu et al., 2018) (Aguirre –Siera et al., 2016). Οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί θεωρούνται ως το γένος που είναι ικανό να σχηματίσει ηλεκτροαγωγίμο βιοφίλμ σε αποδέκτες ηλεκτρονίων στερεής κατάστασης (Logan, 2009; Butti et al., 2016).

Αναφορικά με τις συνθήκες που επικρατούν σε έναν Electroactive Wetland, έχει βρεθεί ότι τα συγκεκριμένα συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν είτε σε κορεσμένες και ανοξικές συνθήκες (Aguirre – Sierra et al., 2016) ή κάτω από υποεπιφανειακή αερόβια λειτουργία (Aguirre – Siera et al., 2020). Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι, από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε συστήματα Electroactive Wetlands, στο σχηματιζόμενο πάνω στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού ηλεκτροαγωγίμο βιοφίλμ, το βακτήριο του γένους *Geobacter* βρέθηκε σε αφθονία ανεξάρτητα από το είδος λειτουργίας που εφαρμόστηκε, αερόβιο ή ανοξικό (Aguirre– Siera et al., 2016).

Σε επόμενη έρευνα που πραγματοποιήθηκε (Carlos A. Ramirez-Vargas et al., 2019), διερευνήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσης της οργανικής ύλης και των θρεπτικών ουσιών σε πειράματα μεσόκοσμου, εξετάζοντας τον τρόπο λειτουργίας των Electroactive Wetlands. Η πειραματική διάταξη περιλάμβανε 16 στήλες, από τις οποίες στις 6 χρησιμοποιήθηκε ηλεκτροαγωγίμο υλικό coke, στις υπόλοιπες 6 χρησιμοποιήθηκε πάλι ως πληρωτικό υλικό το coke αλλά με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και άζωτο και τέλος στις 4 εναπομείναντες χρησιμοποιήθηκε ως υλικό πλήρωσης η άμμος. Επιπλέον σε ορισμένες στήλες, οι οποίες προσομοίαζαν τους Electroactive Wetlands, επιλέχθηκε η φύτευση με το είδος *Juncus Effusus*, ώστε να εξετασθεί η πιθανή συμβολή του στη συνολική απόδοση του συστήματος. Τα συστήματα ήταν υπό συνεχή λειτουργία ανοδικής ροής για 32 εβδομάδες και τροφοδοτούνταν με πραγματικά αστικά λύματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα συγκεκριμένα συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά ως προς την απομάκρυνση των ρύπων χρησιμοποιώντας ηλεκτροαγωγίμο υλικό πλήρωσης και όχι εξωτερικό κύκλωμα όπως ένα συμβατικό σύστημα MFC-CW. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτροαγωγίμα συστήματα έφτασαν σε αποδόσεις απομάκρυνσης έως και 88% για BOD₅, και 90% για COD. Η απομάκρυνση της οργανικής ύλης ήταν δυνατή ακόμη και σε ρυθμούς φόρτισης 10 φορές υψηλότερους από τους συνιστώμενους για τα συμβατικά συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων οριζόντιας ροής. Επιπλέον, δεν εντοπίστηκαν

σημαντικές διαφορές ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου στα φυτεμένα και μη φυτεμένα συστήματα. Αναφορικά με την απομάκρυνση του αζώτου, εξαιτίας των κορεσμένων συνθηκών και άρα της χαμηλής διαθεσιμότητας του οξυγόνου, ο βαθμός απομάκρυνσης του βρέθηκε πάνω από 39% σε όλα τα συστήματα. Μεταξύ των φυτεμένων και μη φυτεμένων συστημάτων, υπήρξε μια διαφορά της τάξεως του 10% ως προς την απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου, γεγονός που υποδηλώνει ότι η πρόσληψη αζώτου από τα φυτά, όπως και σε ένα συμβατικό σύστημα τεχνητού υδροβιότοπου, συμβάλει στην συνολική απομάκρυνση του αζώτου από το σύστημα, σε πολύ μικρό βαθμό όμως (Brix, 1997; Vymazal, 2010). Τέλος, όσον αφορά την απομάκρυνση του φωσφόρου, το σύστημα που διέθετε σκέτο ηλεκτροαγωγίμο πληρωτικό υλικό coke, παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη απόδοση από τα υπόλοιπα συστήματα με ποσοστά να κυμαίνονται από 81% έως και 87 %, ανεξαρτήτως του διαφορετικού ρυθμού φόρτισης που εφαρμόστηκε στα συστήματα. Είναι γνωστό ότι η απομάκρυνση του φώσφορου σε ένα συμβατικό σύστημα, συνδέεται με τις διεργασίες της προσρόφησης και της καθίζησης (Kadlec and Wallace, 2009). Οι ερευνητές συσχέτισαν την αποτελεσματική αυτή απόδοση του φωσφόρου, με τις χημικές ιδιότητες που παρουσιάζει το υλικό, καθώς η περιεκτικότητα ιχνών σιδήρου και αλουμινίου, βοήθησαν στην απορρόφηση του φωσφόρου στην επιφάνεια του.

Σημαντική παράμετρος λειτουργίας αυτών των συστημάτων αποτελεί η ροή των ηλεκτρονίων. Η αποδοτικότητα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων συνήθως εξαρτάται από την αποτελεσματική μεταφορά των ηλεκτρονίων από τους ρύπους στους μικροοργανισμούς και εν τέλει στους τελικούς αποδέκτες. Στην προκειμένη περίπτωση, η βάση πλήρωσης με ηλεκτρικά αγωγίμα υλικά, αναλαμβάνει τον κρίσιμο ρόλο της εξωτερικής διάταξης-παροχής ηλεκτρονίων. Εφόσον η ροή των ηλεκτρονίων εξαρτάται από την οξειδοαναγωγική κλίση, η αποδόμηση των ρύπων εξαρτάται άμεσα από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν εντός της κλίνης (Corbella et al., 2014). Σε ευνοϊκές συνθήκες οξειδοαναγωγής, τα ηλεκτροαγωγίμα βακτήρια (EAB) οξειδώνουν τους ρύπους στην άνοδο, απελευθερώνονται ηλεκτρόνια έξω από την κυτταρική τους μεμβράνη τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται στο ηλεκτρικά αγωγίμο υλικό (Rabaey and Verstraete., 2005 a; Schroder., 2007). Σε μη ευνοϊκές συνθήκες οξειδοαναγωγής, τα ηλεκτρόνια αντί να μεταφέρονται στο αγωγίμο υλικό, συμμετέχουν σε άλλες διεργασίες όπως π.χ. σε διεργασίες σχηματισμού μεθανίου ή καταλήγουν σε άλλους αποδέκτες ηλεκτρονίων (Lu et al., 2015; Srivastava et al., 2019 b; Timmers et al., 2012).

Αναφορικά με τα μειονεκτήματα που μπορεί να παρουσιάζει ένα τέτοιο σύστημα, δημιουργείται μια περιβαλλοντική ανησυχία ως προς την χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων υλικών άνθρακα σε μεγάλης κλίμακας συστημάτων MET (συμπεριλαμβανομένου και των Electrified CWs). Σε αυτό το

πλαίσιο, η αντικατάσταση των ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών άνθρακα που προέρχονται από ορυκτές πηγές, με ανακυκλωμένα υλικά, βιομάζα ή φυσικά πολυμερή, αποτελούν ιδιαίτερα ενδιαφέρον πεδίο έρευνας στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας και μεγάλη πρόκληση για την διεθνή επιστημονική κοινότητα (Kaetzl et al., 2018; Qian et al., 2015)

Όλες οι διεργασίες που συμβαίνουν σε έναν Bio-Electrified Wetland εξαρτώνται από την παρουσία και την απόδοση μια συγκεκριμένης κατηγορίας μικροοργανισμών, την ηλεκτροαγώγιμων βακτηρίων (Electroactive Bacteria -EAB) όπως αναλύεται στην επόμενη παράγραφο.

2.3.5 Ηλεκτροαγώγιμα Βακτήρια (Electroactive Bacteria-EAB)

Γενικά, τα βακτήρια μεταφέρουν ηλεκτρόνια από έναν δότη ηλεκτρονίων (χαμηλότερο δυναμικό) σε έναν αποδέκτη ηλεκτρονίων (υψηλότερο δυναμικό). Ανάλογα με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων, διακρίνονται δυο διαφορετικές μεταβολικές οδοί, η αναπνοή και η ζύμωση. Τα βακτήρια προσπαθούν να μεγιστοποιήσουν την ενέργεια που θα προσλάβουν, επιλέγοντας τον διαθέσιμο αποδέκτη ηλεκτρονίων με το μέγιστο δυναμικό. Ωστόσο οι διαλυτοί αποδέκτες ηλεκτρονίων ενδέχεται να εξαντληθούν πολύ γρήγορα από το μικροβιακό περιβάλλον. Στην περίπτωση αυτή, τα βακτήρια μπορούν να επιλέξουν την μεταβολική οδό της ζύμωσης ή να χρησιμοποιήσουν αδιάλυτους αποδέκτες ηλεκτρονίων. Στην δεύτερη περίπτωση, οι μικροοργανισμοί μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια έξω από το κύτταρο προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή και ως εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (EET-Extracellular Electron Transfer).

Η λειτουργία των τεχνολογιών MET, βασίζεται στην συνεργατική ανάπτυξη δύο κοινοτήτων μικροοργανισμών, των ζυμωτικών βακτηρίων και των μικροοργανισμών που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια (electroactive bacteria), και συμβιώνουν κάτω από αναερόβιες συνθήκες σε υδαρή υποστρώματα. Τα ζυμωτικά βακτήρια διασπούν σύνθετες οργανικές ενώσεις σε απλούστερες π.χ. αιθανόλη, γλυκόζη, αέριο άζωτο, αμινοξέα, πολυμερή (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και κυτταρίνη) και άλλες μακρομοριακές ουσίες και λιπαρά οξέα, που μπορούν εύκολα στη συνέχεια να οξειδωθούν από τα electroactive βακτήρια. Οι μεταβολικές ιδιότητες των electroactive βακτηρίων τους επιτρέπουν να προσλαμβάνουν ενέργεια μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από έναν τελικό αποδέκτη ή από έναν δότη ηλεκτρονίων, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως ένα εξωκυτταρικό αγώγιμο και αδιάλυτο μέσο. Αυτό επιτρέπει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε περιβάλλοντα όπου η διαθεσιμότητα αποδέκτη ή δότη ηλεκτρονίων αποτελεί περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης.

Τα Electroactive bacteria¹ είναι μικροοργανισμοί, κυρίως βακτήρια, οι οποίοι παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από την οξείδωση οργανικής ύλης, μεταφέροντας ηλεκτρόνια σε έναν δέκτη ο οποίος βρίσκεται εκτός του κυττάρου τους. Η απόδοση των τεχνολογιών MET καθώς και ο βαθμός παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας εξαρτάται σε ένα πολύ μεγάλο ποσοστό από αυτούς τους μικροοργανισμούς. Τα Electroactive βακτήρια (ηλεκτροπαραγωγή βακτήρια) εντοπίζονται σε πολλά σημεία στο φυσικό περιβάλλον, μεταξύ άλλων σε ιζήματα γλυκού και θαλασσινού νερού (Lovely, 2008; Risgaard-Petersen et al., 2014; Sajana et al., 2013), σε αερόβια/αναερόβια ιλύ από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων (Gao et al., 2014; Lobato et al., 2012; Villano et al., 2012), σε αστικά λύματα (Escapa et al., 2014; Velvizhi & Venkata Mohan, 2015) καθώς και στα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στη γεωργία (Min et al., 2005; Vilajeliu-Pons et al., 2015). Από τα ηλεκτροπαραγωγή βακτήρια, αυτά που έχουν εξετασθεί περισσότερο από την επιστημονική κοινότητα, ανήκουν στο είδος *Geobacter* και *Shewanella*, εξαιτίας της προσαρμοστικότητας και της ευελιξίας που παρουσιάζουν σε διάφορα περιβάλλοντα χρησιμοποιώντας διαφορετικές πηγές άνθρακα και διαφορετικό αποδέκτη ηλεκτρονίων.

Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορούν να χρησιμοποιήσουν διάφορα υποστρώματα όπως απλά σάκχαρα, γλυκόζη ακόμη και σύνθετα υποστρώματα όπως τα βιομηχανικά απόβλητα. Είναι κυρίως αναερόβιοι ή προαιρετικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί, ενώ μερικά είδη μπορούν να επιβιώσουν και σε αερόβιες συνθήκες.

Η εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να διεξαχθεί μέσα από αρκετούς μηχανισμούς οι οποίοι ωστόσο μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: i) την απευθείας εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (DEET-Direct Extracellular Electron Transfer) ii) την εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων με τη βοήθεια διαμεσολαβητή (MEET-Mediated Extracellular Electron Transfer).

2.3.5.1 Απευθείας Εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (Direct Extracellular Electron Transfer-DEET)

Η απευθείας εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (Direct Extracellular Electron Transfer-DEET) απαιτεί φυσική επαφή μεταξύ των μικροοργανισμών και του ηλεκτροδίου ή κάποιου αδιάλυτου αποδέκτη ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση της τεχνολογίας MFC, αυτό γίνεται μέσω του βιοφίλμ που σχηματίζεται και βρίσκεται προσκολλημένο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ στην περίπτωση των Bio-electrified Wetlands αυτό γίνεται μέσω του βιοφίλμ που δημιουργείται στην επιφάνεια του

¹ Γνωστά στη βιβλιογραφία και ως: exoelectrogens, electrogens, electricogens, exoelectrogenic ή anode respiring bacteria

ηλεκτρικά αγώγιμου υλικού πλήρωσης των τεχνητών υγροβιότοπων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρείται μείωση της απόδοσης της κατάλυσης, καθώς μόνο τα βακτήρια που βρίσκονται στην πρώτη μονοστιβάδα του ηλεκτροδίου είναι ηλεκτροχημικά ενεργά. Ωστόσο έχει αποδειχθεί ότι ορισμένα είδη αναπτύσσουν νανοσύρματα (Nanowires) ή ινίδια (pilus ή pili) για να συνδέσουν το βιοφίλμ με τα εσωτερικά επίπεδα του ηλεκτροδίου (Mao & Verwoerd, 2013).

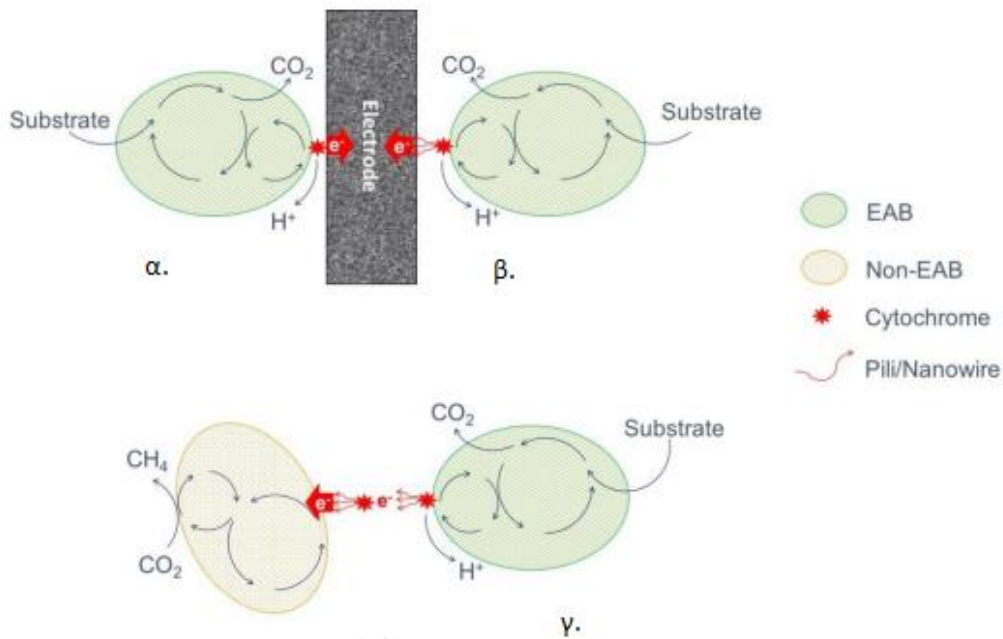
Πιο συγκεκριμένα, τα nanowires είναι κυστοειδής σχηματισμοί, που βρίσκονται στο περίπλασμα ή στην εξωκυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών (2-3μm μήκος) και δημιουργούνται από τους μικροοργανισμούς για την απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του κυττάρου και του αποδέκτη ηλεκτρονίων (Butti et al., 2016; Mao & Verwoerd, 2013; Kracke et al., 2015). Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό έχει παρατηρηθεί στα είδη *Geobacter* και *Shewanella* (Reguera et al., 2005; Gorby et al., 2006).

2.3.5.2 Απευθείας Εξωκυτταρική Μεταφορά Ηλεκτρονίων μέσω μικροβιακής Κοινοπραξίας² Direct Interspecies Electron Transfer (DIET)

Στην απευθείας εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (Direct Interspecies Electron Transfer-DIET) η μεταφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται μέσω κοινοπραξίας μικροοργανισμών, η οποία και επιτρέπει σε μια κοινότητα που αποτελείται από πολλά διαφορετικά είδη μικροοργανισμών να αποκτήσουν ενέργεια από αντιδράσεις τις οποίες διαφορετικά ένας μικροοργανισμός μόνος του δεν θα μπορούσε να πραγματοποιήσει (Summers et al., 2010). Ουσιαστικά αποτελεί μηχανισμό ανταλλαγής ηλεκτρονίων του συντροφικού μεταβολισμού. Η απευθείας εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω μικροβιακής κοινοπραξίας μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια μεσολαβητή ή κάποιας ανόργανης ουσίας, μια διαδικασία κατά την οποία διαφορετικά είδη μικροοργανισμών χρησιμοποιούν ως μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίων ανόργανα νανοσωματίδια ή αγώγιμες επιφάνειες όπως ενεργούς κόκκους άνθρακα, coke ή biochar - βιοκάρβουνο³ (Kato 2015; Liu et al., 2012).

² Κοινοπραξία Μικροοργανισμών: Δύο ή περισσότερες ομάδες ζουν συμβιωτικά στο ίδιο περιβάλλον. Πρακτικά κοινοπραξία αποτελεί μια ομάδα που απαρτίζεται από διαφορετικά είδη μικροοργανισμών που αλληλεπιδρούν, συνεργάζονται και ενεργούν από κοινού σαν κοινότητα.

³ Παράγεται από την πυρόλυση βιομάζας απουσία οξυγόνου.



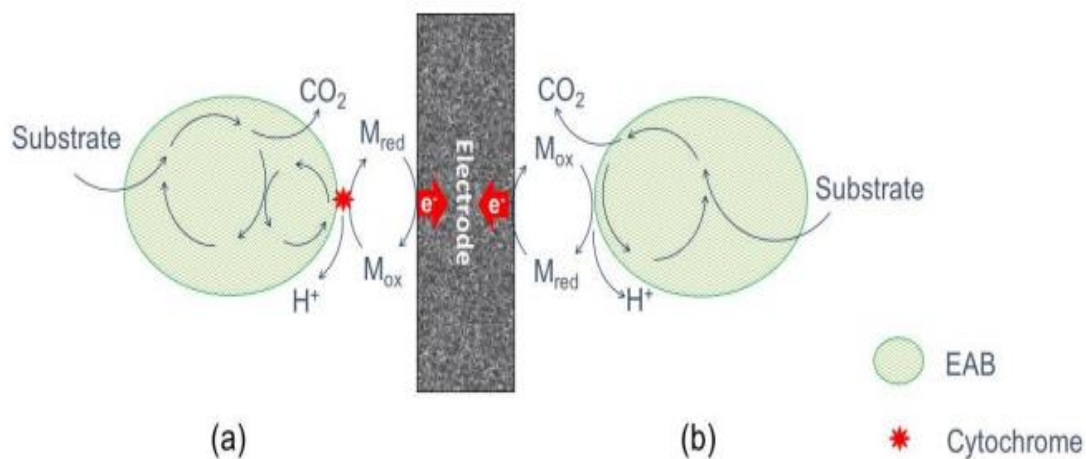
Εικόνα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση απευθείας εξωκυτταρικής μεταφοράς ηλεκτρονίων (DEET και DIET)
(Πηγή: Carlos A. Ramirez-Vargas 2018)

2.3.5.3 Εξωκυτταρική Μεταφορά Ηλεκτρονίων μέσω Μεσολαβητή-Mediated Extracellular Electron Transfer (MEET)

Οι μικροοργανισμοί που δεν έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιήσουν μηχανισμούς Απευθείας Εξωκυτταρικής μεταφοράς ηλεκτρονίων (DEET ή DIET), έχουν αναπτύξει μεταβολικούς μηχανισμούς που λειτουργούν ως διαμεσολαβητές μεταφοράς ηλεκτρονίων ως εναλλακτική λύση, και έτσι επιτυγχάνουν την εξωκυτταρική μεταφορά των ηλεκτρονίων γνωστή και ως MEET. Συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί όπως η *E.coli*, *Pseudomonas*, *Proteus* και *Bacillus*, μπορούν φυσικά να συνθέσουν και να αποβάλλουν ενδογενή οξειδωαναγωγικά μόρια τα οποία λειτουργούν ως διαμεσολαβητές, όπως φλαβίνες και φαιναζίνες (Mao & Verwoerd, 2013; Erable et al., 2010). Ωστόσο, οι διαμεσολαβητές αυτοί μπορεί να είναι και τεχνητοί- να τους έχουμε προσθέσει εμείς στο σύστημα ή να υπάρχουν φυσικά στο περιβάλλον π.χ. χουμικές ενώσεις (Voordeckers et al., 2010; Kotloski & Gralnick, 2013). Σε ένα οξειδωμένο μέσο, οι διαμεσολαβητές μπορούν να συλλέξουν ηλεκτρόνια είτε από το εσωτερικό των βακτηρίων είτε από την εξωτερική τους μεμβράνη, μειώνοντας το δυναμικό τους και τελικά οξειδώνοντας τους έπειτα από την μεταφορά των ηλεκτρονίων στον τελικό αποδέκτη.

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, ο μηχανισμός MEET παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα αναφορικά με τη λειτουργία και την απόδοση ενός MET συστήματος. Αρχικά, υπάρχει περίπτωση η διαδικασία της ζύμωσης να συνεχιστεί οδηγώντας τους μικροοργανισμούς σε διεργασία

μεθανογένεσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στα ηλεκτρόδια και κατά συνέπεια να μειώνεται η απόδοση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Lonley, 2016). Επιπλέον, τα οξειδωμένα μόρια που παράγουν τα βακτήρια και λειτουργούν ως διαμεσολαβητές είναι ασταθείς ουσίες, με χαμηλό μοριακό βάρος και απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας από τους μικροοργανισμούς για να παραχθούν. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τέτοια μεταβολικά προϊόντα μπορεί να είναι : φλαβίνες, φαιναζίνες, ACNQ (2-αμινο-3-καρβο-1,4-ναφθο-κινόνη), πυοκυανίνη κλπ. (Patil et al., 2012; Schröder, 2007). Σε μεγάλης κλίμακας MET συστήματα, ο συγκεκριμένος μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων δεν είναι επιθυμητός, λόγω της ασταθής φύσης των μεταβολικών αυτών προϊόντων καθώς επίσης της τοξικότητας που μπορεί να προκαλέσει η συγκέντρωσή τους σε μεγάλες ποσότητες (Patil et al., 2012).



Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση απευθείας εξωκυτταρικής μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω μεσολαβητών (MEET) (Πηγή: Carlos A. Ramirez-Vargas 2018)

Πρόσθετοι Ηλεκτροχημικοί Μεσάζοντες (Electrochemical Mediators)

Σε πολλούς μικροοργανισμούς, η εξωτερική τους μεμβράνη αποτελείται από μη αγώγιμη λιπιδιακή μεμβράνη η οποία δεν επιτρέπει την άμεση μεταφορά των ηλεκτρονίων στην άνοδο. Κατά την οξείδωση, τα ηλεκτρόνια που παράγονται δεν μπορούν να φθάσουν εύκολα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου εξαιτίας της μη αγώγιμης φύσης της εξωτερικής τους δομής. Για τον λόγο αυτό σε πολλές περιπτώσεις προστίθεται τεχνητά στο σύστημα ηλεκτροχημικοί μεσάζοντες (*electrochemical mediators*) ώστε να επιταχυνθεί η μεταφορά των ηλεκτρονίων από το σημείο παραγωγής τους μέσα στον θάλαμο της ανόδου και πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Butti et al., 2016). Συνήθως ως ηλεκτροχημικοί μεσάζοντες χρησιμοποιούνται οι φαινολικές ενώσεις που ωστόσο μπορεί να αποδειχθούν τοξικοί για τους μικροοργανισμούς. Γενικά ένας ηλεκτροχημικός μεσάζοντος που

προστίθεται σε ένα σύστημα θα πρέπει: (α) να έχει υψηλή διαλυτότητα στο υγρό της ανόδου (β) να μην είναι τοξικός και εύκολα βιοδιασπάσιμος από τους μικροοργανισμούς (γ) να μπορεί εύκολα να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών και να μπορεί να μεταφέρει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στα περισσότερα συστήματα που χρησιμοποιούν την τεχνολογία MET, όσο υπάρχει διαθέσιμο υπόστρωμα, τα μεθανογενή, τα ζυμωτικά καθώς και τα electroactive βακτήρια θα αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους και θα σχηματίζουν βιομάζα η οποία είτε θα βρίσκεται σε αιώρηση στο υδαρές μέσο ή θα αναπτύσσεται επάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (π.χ. στην περίπτωση των συστημάτων MFC). Ο σχηματισμός του βιοφίλμ βασίζεται στην παραγωγή πολυμερών ουσιών, οι οποίες παράγονται εξωκυτταρικά από τα ίδια τα βακτήρια και αποτελούνται κυρίως από πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, νουκλειικά οξέα και λιπίδια. Αυτός ο σχηματισμός προσφέρει σταθερότητα, υποβοηθά στην προσκόλληση του βιοφίλμ στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και επιτρέπει στην αλληλεπίδραση-επικοινωνία μεταξύ των κυττάρων από τα οποία απαρτίζεται το βιοφίλμ. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ορισμένα βακτήρια αναπτύσσουν νανοσύρματα (nanowires) ή Pili (ινίδια). Οι σχηματισμοί αυτοί-προεξοχές φαίνεται να οδηγούν στην δημιουργία ενός δικτύου το οποίο βελτιώνει την σταθερότητα του βιοφίλμ, διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων σε μεγάλες αποστάσεις και συνεισφέρει στην μεγαλύτερη ανάπτυξη του στρώματος του βιοφίλμ, με συνεπακόλουθη αύξηση του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος (Borole et al., 2011).

Γενικά το βιοφίλμ διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις ηλεκτροχημικές διαδικασίες και στην απόδοση αυτών των συστημάτων καθώς όσο μεγαλύτερο είναι το σχηματιζόμενο βιοφίλμ-τόσο περισσότερα είναι τα κύτταρα των μικροοργανισμών από τα οποία αποτελείται, με αποτέλεσμα να υπάρχει καλύτερη επικοινωνία/αλληλεπίδραση και άρα να ενισχύονται και οι πιθανότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση που το βιοφίλμ αποτελείται από μικροοργανισμούς του γένους *Geobacter*, έχουν εντοπιστεί διασυνδέσεις ηλεκτρονίων από κύτταρα τα οποία βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη των 50μm σε σχέση με το ηλεκτρόδιο (Franks et al., 2012). Από την άλλη, στα βιοφίλμ τα οποία έχουν πάχος πάνω από 60μm δεν υπάρχει διακύμανση στην παραγωγή του ρεύματος, καθώς τα πιο απομακρυσμένα-εξωτερικά βακτήρια (σε σχέση με το ηλεκτρόδιο) δεν συμμετέχουν/ή συμμετέχουν ελάχιστα στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος (Bonanni et al., 2013).

Πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση αυτών των συστημάτων αποτελεί και το είδος των μικροοργανισμών που δρουν. Έχει βρεθεί ότι στα συστήματα στα οποία εφαρμόζεται η τεχνολογία MET, ο συνδυασμός της δράσης των EAB βακτηρίων, των παραγόμενων οξειδοαναγωγικών μεσολαβητών, των ζυμωτικών καθώς και των μεθανογενών βακτηρίων θεωρείται ανεπιθύμητη. Πιο συγκεκριμένα, τα μη electroactive βακτήρια μπορούν να απελευθερώσουν μεσολαβητές που

περιορίζουν την ροή του ηλεκτρικού ρεύματος ή μπορούν να παρακάμψουν τα ηλεκτρόνια καθώς χρησιμοποιούν άλλες οδούς, με αποτέλεσμα τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια να μην αξιοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος (Commault et al., 2015). Σε περιβαλλοντικές εφαρμογές τέτοιων τεχνολογιών θεωρείται ιδανική η χρήση καθαρής ή αξονικής καλλιέργειας εξαιτίας της πολυπλοκότητας που παρουσιάζουν οι προς επεξεργασία ουσίες. Οι μικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών είναι καταλληλότερες όταν ένα σύστημα MET θα τροφοδοτηθεί με σύνθετες οργανικές ουσίες όπως π.χ. υγρά απόβλητα καθώς είναι ικανές να διασπάσουν σύνθετα μόρια όπως π.χ. υδατάνθρακες και πρωτεΐνες σε πιο απλές ουσίες (Desloover et al., 2012; Zhang et al., 2015; Nevin et al., 2008).

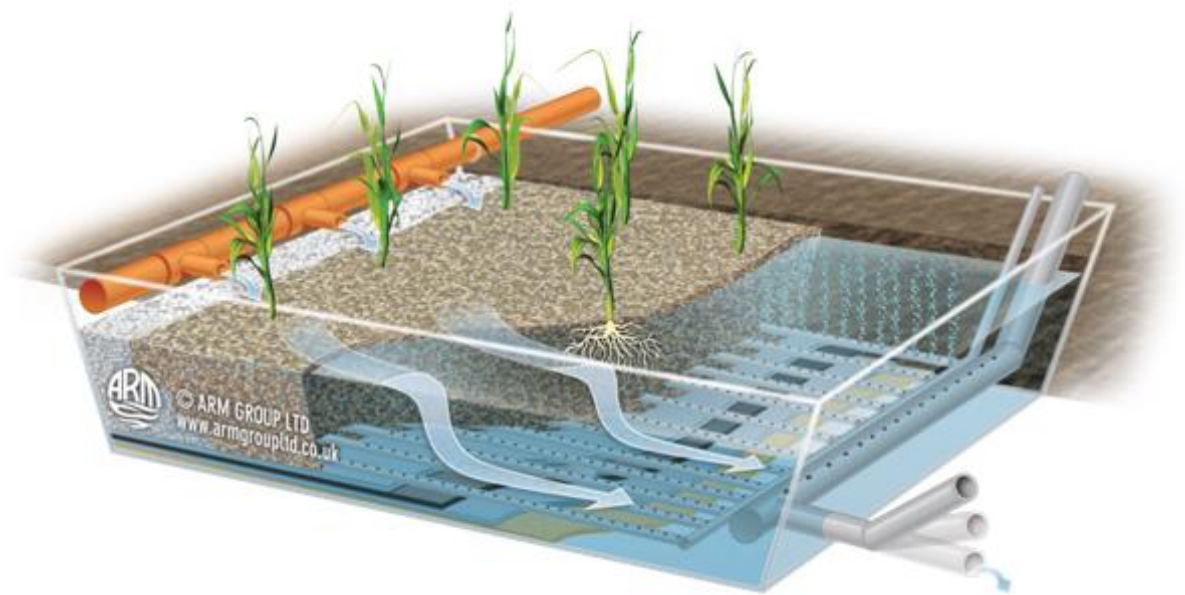
Σε σύγκριση με τις καλλιέργειες που αποτελούνται από ένα μόνο είδος μικροοργανισμών, η χρήση βακτηρίων από μικτές καλλιέργειες στα συστήματα MET επιφέρει κάποια πλεονεκτήματα όπως αποφεύγεται η αποστείρωση του περιβάλλοντος, οι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν καλύτερη προσαρμοστικότητα και ανθεκτικότητα, ενώ ενισχύεται και η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος (Yang et al., 2012; Zhang et al., 2015). Στην πράξη υπάρχουν έρευνες αναφορικά με την πυκνότητα ρεύματος (ροή ηλεκτρικού ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου) στις οποίες σε συστήματα MET τα οποία εμβολιάζονται με μικτές καλλιέργειες, η πυκνότητα ρεύματος βρέθηκε μεταξύ 516mA m^{-2} (αναερόβια χωνεμένη ιλύς) και 1300mA m^{-2} (υγρά απόβλητα) η οποία είναι υψηλότερη σε σχέση με αντίστοιχες έρευνες στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν καθαρές καλλιέργειες με τιμή πυκνότητας ρεύματος μεταξύ 44mA m^{-2} (*Pseudomonas aeruginosa*) και 130mA m^{-2} (*Shewanella oneidensis*). Καλές πηγές μικτών καλλιεργείων είναι η αναερόβια/αερόβια λάσπη, ιζήματα, λιπάσματα και οικιακά υγρά απόβλητα (Nevin et al., 2008).

2.3.6 Αεριζόμενοι Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Aerated Constructed Wetland)

Οι Αεριζόμενοι Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Aerated Constructed Wetlands), είναι οι υγροβιότοποι οι οποίοι λειτουργούν υπό κορεσμένες συνθήκες και διαθέτουν ολοκληρωμένο σύστημα τεχνητού αερισμού. Η τεχνολογία αυτή αρχικά αναπτύχθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, όπου και κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (Wallace, 2001). Με τον τεχνητό αερισμό πρακτικά παροχετεύεται στο σύστημα αέρας με τη μορφή φυσαλίδων, οι οποίες ανεβαίνουν μέσω της κορεσμένης στήλης της κλίνης του υγροβιότοπου. Με τον τρόπο αυτό, δηλαδή με την κατακόρυφη ροή των φυσαλίδων προς το ανώτερο στρώμα του υγροβιότοπου, το οξυγόνο μεταφέρεται από την αέρια στη διαλυμένη φάση, αυξάνοντας έτσι τον ρυθμό μεταφοράς οξυγόνου (OTR) του υγρού το οποίο υπόκεινται σε επεξεργασία.

Οι αεριζόμενοι τεχνητοί υγροβιότοποι μπορούν να επιτύχουν αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων, γεγονός που έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια την αύξηση του ποσοστού εφαρμογής τους σε παγκόσμιο επίπεδο. (Wallace et al., 2008). Ιδιαίτερα, η χρήση συστήματος αερισμού αυξάνει τη συνολική απόδοση ενός τεχνητού υγροβιότοπου, καθώς η παροχή O_2 ρυθμίζει τον μικροβιακό μεταβολισμό (αναφορικά με τους αερόβιους μικροοργανισμούς) και συμβάλει στην αύξηση του ρυθμού βιοαποδόμησης διαφορετικών ειδών ρύπων (Li et al., 2021).

Σύμφωνα με τα στοιχεία της International Treatment Wetland Community, έως σήμερα έχουν κατασκευαστεί και λειτουργούν παγκοσμίως πάνω από 500 συστήματα αεριζόμενων υγροβιότοπων (Nivala et al., 2020). Μετά τις ΗΠΑ, οι χώρες στις οποίες έχουν κατασκευαστεί συστήματα Αεριζόμενων Τεχνητών Υγροβιότοπων πλήρους κλίμακας για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, είναι η Δανία και το Ηνωμένο Βασίλειο. Στο Ηνωμένο Βασίλειο, σχεδόν το 50% του συνολικού αριθμού των πλήρως λειτουργικών Αεριζόμενων CW, έχουν προέλθει από την τροποποίηση και τον εκσυγχρονισμό πρώην παθητικών συστημάτων. Οι τεχνητοί Υγροβιότοποι οι οποίοι έχουν φράξει ή δεν επιτυγχάνουν πλέον αποτελεσματική επεξεργασία για την επίτευξη των ορίων ποιότητας νερού, κατασκευάζονται εκ νέου μέσω αφαίρεσης και αντικατάστασης του μέσου φίλτρανσης (πληρωτικό υλικό) διατηρώντας παράλληλα την υπάρχουσα υποδομή. Με αυτό τον τρόπο ελαχιστοποιείται το αρχικό κόστος επένδυσης και κατασκευής, εκσυγχρονίζεται ο τρόπος επεξεργασίας ενώ ταυτόχρονα παρατείνεται η διάρκεια ζωής του συστήματος (Murphy et al., 2012; Butterworth et al., 2013; Nivala et al., 2014).



Εικόνα 2.13: Σχηματική απεικόνιση Αεριζόμενου Τεχνητού Υγροβιότοπου (Πηγή: <https://armreedbeds.co.uk/>)

Πέρα από την επεξεργασία αστικών λυμάτων, η τεχνολογία αυτή έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική για την επεξεργασία και άλλων ειδών υγρών αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, οι Αεριζόμενοι Τεχνητοί Υγροβιότοποι Υπο-επιφανειακής Ροής (Subsurface Flow-SF), έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία σύνθετων βιομηχανικών λυμάτων ή λυμάτων που περιέχουν υψηλής αντοχής ρύπους, όπως στραγγίσματα προερχόμενα από Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.) (Nivala et al., 2007; Nivala & Wallace, 2010), υπόγεια ύδατα με υψηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων (Wallace & Kadlec, 2005), υγρά απόβλητα από την κατεργασία ορυχείων (Higgins, 2003), υγρά απόβλητα από χοιροτροφικές μονάδες (Masi et al., 2017), υγρά απόβλητα από την λειτουργία βιομηχανιών υφασμάτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις χρωστικών ουσιών κτλ. Παράλληλα, τα συστήματα έχουν αποδειχθεί πώς λειτουργούν ιδιαίτερα αποτελεσματικά σε περιοχές όπου επικρατούν ψυχρά κλίματα, όπου η χρήση μονωτικού στρώματος εμποδίζει το νερό να παγώσει (Wallace & Nivala, 2005).

Ένα από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση του συστήματος αερισμού στους υγροβιότοπους, αποτελεί το γεγονός ότι η παροχή αέρα στο σύστημα μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί ή να παρέχεται ανά διαστήματα, ώστε να καλυφθούν οι αντίστοιχες απαιτήσεις λόγω της διακύμανσης του ρυπαντικού φορτίου που μπορεί να παρουσιάζουν τα υγρά απόβλητα που πρέπει να διαχειριστούν. Με την προσαρμογή της παροχής του αέρα, ελαχιστοποιείται η κατανάλωση ενέργειας ενώ επιτρέπεται και ο λειτουργικός έλεγχος των αερόβιων συνθηκών που επικρατούν

εντός της λεκάνης του υδροβιότοπου (Nivala et al., 2014). Επιπλέον, με την διακοπτόμενη παροχή αέρα στο σύστημα, δημιουργείται ένα περιβάλλον στη λεκάνη του υδροβιότοπου που φιλοξενεί και αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συνολική απομάκρυνση του αζώτου, εφόσον ενισχύεται ταυτοχρόνως, τόσο η διεργασία της νιτροποίησης όσο και της απονιτροποίησης (Aguilar et al., 2021).

Με την παροχή αέρα σε έναν τεχνητό υδροβιότοπο, έχει βρεθεί ότι αυξάνεται η μικροβιακή ανάπτυξη, ενώ συγχρόνως μειώνεται η συσσώρευση των πτητικών αιωρούμενων στερεών και η πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου έμφραξης (clogging) στη λεκάνη του υδροβιότοπου. Με τον αερισμό προωθείται ακούσια η ανάρτηση των στερεών στη στήλη του νερού καθώς δρα κατά της βαρυτικής καθίζησης τους.

Αναφορικά με την απομάκρυνση του φωσφόρου στα αεριζόμενα αυτά συστήματα, μέσα από μια σειρά ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει βρεθεί ότι είναι υψηλότερη σε σχέση με τους μη-αεριζόμενους υδροβιότοπους, με το οξειδωαναγωγικό δυναμικό (Oxidation – Reduction Potential-OPR) να αναφέρεται ως σημαντικότερος παράγοντας (Ilyas & Masih, 2018). Σχετικά με την απομάκρυνση των παθογόνων στους αεριζόμενους υδροβιότοπους, υπάρχουν κάποιες ενδείξεις από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί ότι μπορεί να συμβεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Ωστόσο, οι έρευνες αφορούν μικρό χρονικό διάστημα λειτουργίας των υδροβιότοπων, με αποτέλεσμα να καθιστούν τα αποτελέσματα αναξιόπιστα. Συγκεκριμένα έχει βρεθεί ότι ένας αεριζόμενος υδροβιότοπος οριζόντιας ροής μπορεί να απομακρύνει την *E.coli* έως και 4 λογαριθμικές μονάδες, ενώ ένας αεριζόμενος τεχνητός υδροβιότοπος κατακόρυφης υποεπιφανειακής ροής μπορεί να απομακρύνει την *E.coli* έως και 2 λογαριθμικές μονάδες (Headley et al., 2013; Nivala et al., 2019). Άλλη έρευνα η οποία χρησιμοποιείσαι έναν τεχνητό υδροβιότοπο για την τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων, έδειξε τελικές συγκεντρώσεις λυμάτων για *E.coli*, κολοβακτηρίδια και εντερόκοκκους 41,14 και 3 CFU/100 mL, οι οποίες είναι όλες κάτω από τα σχετικά όρια του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας για επαναχρησιμοποίηση στην γεωργία (WHO, 2006).

Η λειτουργία και η συντήρηση των αεριζόμενων τεχνητών υδροβιότοπων, σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα, θεωρείται πιο περίπλοκη. Όπως προαναφέρθηκε, η λειτουργία του συγκεκριμένου συστήματος, απαιτεί για την παροχή οξυγόνου στον υδροβιότοπο ένα τεχνητό σύστημα αερισμού, που περιλαμβάνει δίκτυο σωληνώσεων, τοποθετημένο συνήθως στη βάση του υδροτόπου, κάτω από κοκκώδες μέσο (π.χ. χαλίκι) και φυσητήρες αέρα. Τα συγκεκριμένα στοιχεία, θα πρέπει να συμπεριληφθούν στο πρόγραμμα συντήρησης ενός υδροβιότοπου, πέρα από τις συνήθεις ενέργειες με αποτέλεσμα να αυξάνεται το κόστος συντήρησης. Επιπροσθέτως, το σύστημα αερισμού, αυξάνει την κατανάλωση ενέργειας του συστήματος και άρα τις λειτουργικές δαπάνες

(OPEX) σε σύγκριση με τα παθητικά συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων (Austin & Nivala, 2009; Freeman et al., 2019). Η βελτιωμένη αποτελεσματικότητα, η δυνατότητα επεξεργασίας λυμάτων αυξημένης αντοχής καθώς και η βελτιωμένη ποιότητα της εκροής των επεξεργασμένων λυμάτων, έρχεται να αντισταθμίσει την αύξηση των λειτουργικών εξόδων που απαιτεί η λειτουργία αυτών των συστημάτων. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η απαιτούμενη επιφάνεια ανά ισοδύναμο πληθυσμό για αεριζόμενους υδροβιότοπους για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την απαιτούμενη επιφάνεια που αφορά ένα παθητικό (μη-αεριζόμενο) υδροβιότοπο (1 m²/ΙΠ για αεριζόμενους υδροβιότοπους (DWA, 2017) σε σύγκριση με 5m²/ΙΠ για υδροβιότοπους οριζόντιας ροής (HF) και 4 m²/ΙΠ για υδροβιότοπους κατακόρυφης ροής (VF) (Brix & Johansen, 2004). Ως εκ τούτου, το αρχικό κόστος κατασκευής ενός αεριζόμενου υδροβιότοπου είναι μικρότερο σε σχέση με ένα παθητικό σύστημα (για την επεξεργασία ισοδύναμου οργανικού φορτίου), λόγω των μειωμένων εργασιών εκσκαφής, της μειωμένης ποσότητας υλικού πλήρωσης που απαιτείται και του μειωμένου μήκους των σωληνώσεων τροφοδοσίας/ συλλογής των λυμάτων. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι το αυξημένο κόστος κατανάλωσης ενέργειας των αντλιών ενός αεριζόμενου τεχνητού υδροβιότοπου, καλύπτεται σε μεγάλο βαθμό από το μειωμένο μέγεθος του υδροβιότοπου (σε σύγκριση με έναν παθητικό, μη-αεριζόμενο τεχνητό υδροβιότοπο) (Labella et al., 2015).

Τα διαφορετικά σχεδιαστικά χαρακτηριστικά καθώς και οι αποδόσεις των αεριζόμενων τεχνητών υδροβιότοπων (κάθετης και οριζόντιας ροής συστήματα) που έχουν εφαρμοστεί και λειτουργήσει παγκοσμίως (εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.4: Παρουσίαση βασικών σχεδιαστικών παραμέτρων και αποδόσεων από τη λειτουργία αεριζόμενων τεχνητών υγροβιοτόπων με βάση την υφιστάμενη βιβλιογραφία

	<i>Tao et al. (2010)</i>	<i>Liu et al. (2013)</i>	<i>Foladori et al. (2013)</i>	<i>Zhang et al. (2010)</i>	<i>Uggetti et al. (2016)</i>
Είδος Τεχνητού Υγροβιοτόπου	VFCW	VFCW	VFCW	HFCW	HFCW
Κλίμακα	Εργαστηριακή	Εργαστηριακή	Πιλοτική	Πιλοτική	Πιλοτική
Λύματα	Αστικά	Συνθετικά	Αστικά	Αστικά	Αστικά
Βάθος (m)	0,7	0,6	0,6	1,0	1,10
Επιφάνεια (m²/ΙΚ)	5,7	5,2	1,8	3,4	14,1
Υδραυλικός χρόνος παραμονής HLR (m³/m²/day)	0,2	0,002	0,16	0,06	0,07
Οργανική Φόρτιση (gr COD/m²/day)	48	23	64	35,3	8,5
Σύστημα Αερισμού	Διακοπτόμενος Αερισμός	Συνεχόμενος Αερισμός	Διακοπτόμενος Αερισμός	Διακοπτόμενος Αερισμός	Διακοπτόμενος Αερισμός
Σημείο Αερισμού	Πυθμένας	Ενδιάμεση Ζωνή	Πυθμένας	Μπροστινό Μέρος	Πυθμένας
Παροχή Αέρα (m³/h)	0,25	1,18	3,5	60	12,1
TSS (%)	90-96	-	73-86	-	-
COD (%)	76-81	86	80-88	-	54
NH₄⁺-N (%)	78-87	78	79-66	20-89	99
TN (%)	65-70	69	29-49	36-86	79
TP(%)	74	-	29-24	85	-

Κεφάλαιο 3

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση της απόδοσης τεσσάρων (4) πιλοτικών συστημάτων τεχνητών υγροβιότοπων, εγκατεστημένων στην Άντισσα, Λέσβου, στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος Ορίζοντα 2020, HYDROUSA. Πιο συγκεκριμένα, το πιλοτικό σύστημα περιλαμβάνει τις παρακάτω διατάξεις :

1. Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος Κατακόρυφης Ροής (**Unsaturated Constructed Wetland**)
2. Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (**Saturated Constructed Wetland**).
3. Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος- Συνδυασμός Ακόρεστης και Κορεσμένης Ζώνης (**Hybrid Constructed Wetland**).
4. Κορεσμένος Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (**Aerated Constructed Wetland**).

Τα παραπάνω συστήματα τέθηκαν σε λειτουργία στις 29/03/2021 με εξαίρεση τον Αεριζόμενο Τεχνητό Υγροβιότοπο (Aerated Constructed Wetland) ο οποίος τέθηκε σε λειτουργία στις 20/04/2021. Την ημέρα που τέθηκαν σε λειτουργία και τα 4 συστήματα, πραγματοποιήθηκε φύτευση καλαμιών του υδρόβιου είδους *Scirpus lacustris*.



Εικόνα 3.1: Πιλοτικά Συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων Ερευνητικού Προγράμματος HYDROUSA H2020
(Πηγή: <https://www.hydrousa.org/>)

Οι πρώτοι τρεις Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Unsaturated, Saturated και Hybrid) κατασκευάστηκαν από την εταιρεία METfilter S.L.. Η εταιρεία METfilter S.L. είναι μια start-up εταιρεία η οποία ιδρύθηκε από δύο ερευνητικά ιδρύματα (IMDEA water και CENTA) ιδιαίτερως γνωστά για την ανάπτυξη της τεχνολογίας METland®. Η τεχνολογία METland® αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (τόσο αστικής όσο και βιομηχανικής προέλευσης) στην οποία χρησιμοποιούνται συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί (electroactive bacteria) οι οποίοι μέσω της μεταβολικής τους δράσης κατά την αποδόμηση των οργανικών ουσιών, μπορούν να παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα.

Ο όγκος κάθε πιλοτικού είναι 1 m³. Για τα συστήματα Unsaturated, Saturated και Hybrid το υλικό πλήρωσης αποτελείται από πυρίτη (Siliceous gravel) και ηλεκτροαγωγίμο άνθρακα (Electroconductive carbon). Επιπλέον, και στα 3 συστήματα, το υλικό πλήρωσης είναι εμπλουτισμένο με ηλεκτροαγωγίμα βακτήρια (electroactive bacteria) του γένους Geobacter.

Ο Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος κατασκευάστηκε από την εταιρεία MINAVRA, ενώ το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν χαλίκι.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά των συστημάτων και του υλικού πλήρωσης που χρησιμοποιήθηκε.

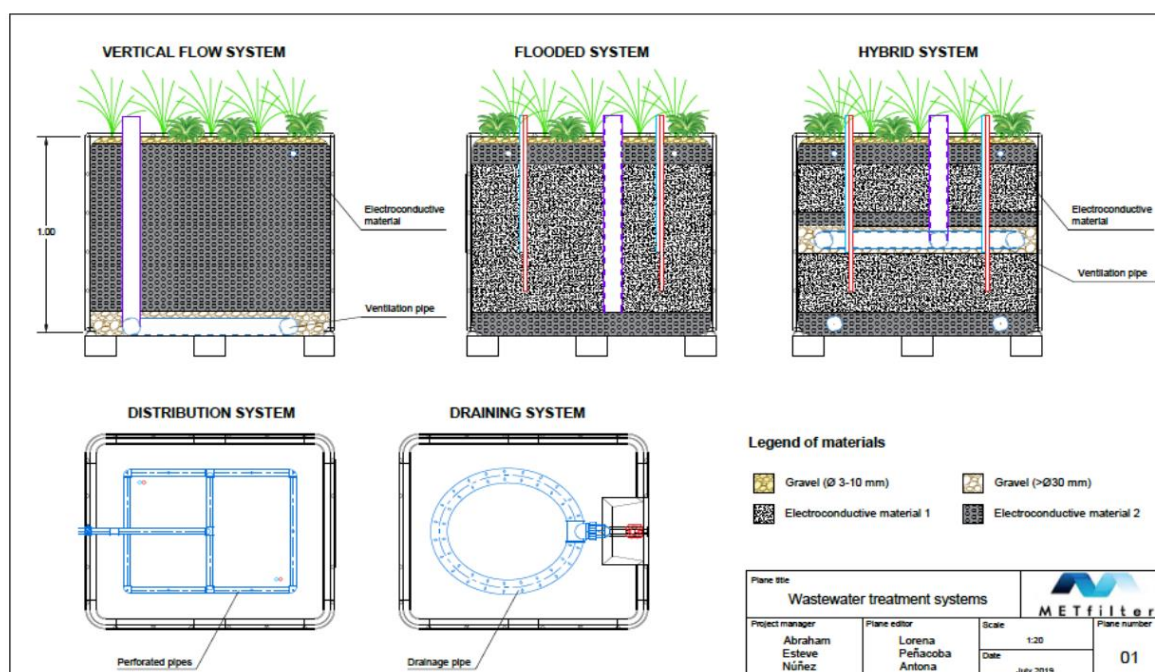
Πίνακας 3.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά πιλοτικών συστημάτων Τεχνητών Υγροβιότοπων

Είδος Υγροβιότοπου	Διαστάσεις (m)	Πορώδες	Όγκος m ³	Επιφάνεια m ²
Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Saturated CW)	1,10 x 0,90 x 0,80 m	0,5	0,8	1,0
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	1,10 x 0,90 x 0,70 m	0,5	0,7	1,0
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	1,10 x 0,90 x 0,40 m	0,5	0,4	1,0
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Κορεσμένη Ζώνη (Hybrid CW - Saturated)	1,10 x 0,90 x 0,40 m	0,5	0,4	1,0
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	1,10 x 0,90 x 0,80 m	0,35	0,8	1,0

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά υλικού πλήρωσης Τεχνητών Υγροβιότοπων

Είδος Υγροβιότοπου	Υλικό Πλήρωσης	Είδος μικροοργανισμών εμπλουτισμού
Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Saturated CW)	<i>Siliceous gravel + electroconductive carbon</i>	<i>Electroactive bacteria Geobacter genus</i>
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	<i>Siliceous gravel + electroconductive carbon</i>	<i>Electroactive bacteria Geobacter genus</i>
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	<i>Siliceous gravel + electroconductive carbon</i>	<i>Electroactive bacteria Geobacter genus</i>
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Κορεσμένη Ζώνη (Hybrid CW - Saturated)	<i>Siliceous gravel + electroconductive carbon</i>	<i>Electroactive bacteria Geobacter genus</i>
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	<i>Gravel</i>	-

Ακολουθεί η σχηματική απεικόνιση των τριών διαφορετικών πιλοτικών συστημάτων Τεχνητών Υγροβιότοπων.



Εικόνα 3.2: Σχηματική Απεικόνιση πιλοτικών συστημάτων Τεχνητών Υγροβιότοπων (Πηγή: <https://www.hydrousa.org/>)

Για τους σκοπούς της παρούσας έρευνας πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (batch) χρησιμοποιώντας υλικό πλήρωσης από τα τέσσερα πιλοτικά συστήματα. Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε καθώς και οι μέθοδοι μετρήσεων των παραμέτρων που αναλύθηκαν.

3.2 Πειραματική Διάταξη

3.2.1 Γενικά

Συνολικά διεξήχθησαν 3 σειρές πειραμάτων, στις οποίες εκτελέστηκαν πειράματα νιτροποίησης (Ammonia Uptake Rate-AUR), απονιτροποίησης (Nitrate Uptake Rate-NUR) και αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate-OUR). Σε κάθε σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν έλεγχοι στα συστήματα που αφορούσαν την θερμοκρασία, το pH και το οξυγόνο, ενώ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων απονιτροποίησης υπολογίστηκε και το Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand-COD) των δειγμάτων.



Εικόνα 3.3: Προετοιμασία αντιδραστήρων batch πειραμάτων και αρχικά δείγματα πληρωτικού υλικού από τα πιλοτικά συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων (Πηγή: Προσωπικό Αρχείο)

1^η Σειρά Πειραμάτων (02-04/12/2021)

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα νιτροποίησης και αποξυγόνωσης. Η νιτροποίηση αποτελεί την αερόβια βιολογική διεργασία δύο σταδίων οξείδωσης της αμμωνίας σε νιτρώδη και των νιτρωδών σε νιτρικά, χρησιμοποιώντας ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Συνεπώς για την διερεύνηση του ρυθμού νιτροποίησης (AUR) καθώς και του ρυθμού αποξυγόνωσης (OUR), επιλέχθηκαν οι τεχνητοί υγροβιότοποι οι οποίοι λειτουργούν υπό αερόβιες συνθήκες (ακόρεστες συνθήκες). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τεχνητοί

υγροβιότοποι που επιλέχθηκαν και τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην 1^η σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 3.3: Συγκεντρωτικός πίνακας δειγμάτων και πειραμάτων 1^{ης} σειράς

1^η Σειρά Πειραμάτων	
Τεχνητός Υγροβιότοπος	Πείραμα
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	AUR, OUR
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	AUR, OUR
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	AUR, OUR

2^η Σειρά Πειραμάτων (20-21/01/2022)

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα νιτροποίησης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τεχνητοί υγροβιότοποι που επιλέχθηκαν και τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην 2^η σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 3.4: Συγκεντρωτικός πίνακας δειγμάτων και πειραμάτων 2^{ης} σειράς

2^η Σειρά πειραμάτων	
Τεχνητός Υγροβιότοπος	Πείραμα
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	AUR, OUR
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	AUR, OUR
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	AUR, OUR

3^η Σειρά Πειραμάτων (07-08/04/2022)

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές απονιτροποίησης. Κατά τη διεργασία της απονιτροποίησης, τα νιτρικά ιόντα ανάγονται σε αέριο άζωτο, υπό ανοξικές συνθήκες με τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά. Για τη διερεύνηση του ρυθμού απονιτροποίησης

επιλέχθηκαν οι τεχνητοί υγροβιότοποι όπου υπάρχει παραγωγή νιτρικών ιόντων (Unsaturated, Aerated και Unsaturated Hybrid) καθώς και στο κορεσμένο τμήμα του υβριδικού Τεχνητού Υγροβιότοπου (Saturated Hybrid) που δεδομένα υπάρχει απονιτροποιητική βιομάζα, καθώς το εν λόγω σύστημα λειτουργεί υπό ανοξικές συνθήκες

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τεχνητοί υγροβιότοποι που επιλέχθηκαν και τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην 3^η σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 3.5: Συγκεντρωτικός πίνακας δειγμάτων και πειραμάτων 2^{ης} σειράς

3^η Σειρά πειραμάτων	
Τεχνητός Υγροβιότοπος	Πείραμα
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	NUR, Προσδιορισμός COD
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Κορεσμένη Ζώνη (Hybrid CW - Saturated)	NUR, Προσδιορισμός COD
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	NUR, Προσδιορισμός COD
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	NUR, Προσδιορισμός COD
Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Saturated CW)	NUR, Προσδιορισμός COD

3.2.2 Περιγραφή Συστημάτων Ασυνεχούς Λειτουργίας (Batch)

Για την εκτέλεση των πειραμάτων Batch, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Ογκομετρήθηκε ποσότητα υλικού από τα δείγματα του πληρωτικού υλικού των 4 διαφορετικών πιλοτικών συστημάτων τεχνητών υγροβιότοπων.
- Σε φιάλες βοριοπυριτικής υάλου των 250 mL προστέθηκε η προαναφερόμενη ποσότητα υλικού και στη συνέχεια προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα νερού δικτύου.
- Για την επίτευξη ιδανικών συνθηκών ανάπτυξης των μικροοργανισμών προστέθηκαν θρεπτικά.

Η ποσότητα και ο όγκος του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε από κάθε πιλοτικό σύστημα και για τις τρεις διαφορετικές σειρές πειραμάτων, παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται ο όγκος του νερού δικτύου και οι τελικές συγκεντρώσεις αζώτου, COD και φωσφόρου των batch πειραμάτων που εκτελέστηκαν.

Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοτήτων πληρωτικού υλικού (μάζα, όγκος), όγκος νερού δικτύου και τελικών συγκεντρώσεων αζώτου, COD και φωσφόρου batch πειραμάτων

Είδος Τεχνητού Υγροβιοτόπου	Μάζα πληρωτικού υλικού (gr)	Όγκος πληρωτικού υλικού (mL)	Όγκος νερού δικτύου (mL)	Συγκεντρώσεις αζώτου * (mg/L)	Συγκεντρώσεις COD* (mg/L)	Συγκεντρώσεις Φωσφόρου* (mg/L)
1^η Σειρά Πειραμάτων						
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Aerated CW)	294	200	100	Δεν προστέθηκε άζωτο	-	1
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιοτόπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	103	200	130	20	-	1
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Unsaturated CW)	99	200	130	20	-	1
2^η Σειρά Πειραμάτων						
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Aerated CW)	187,6	200	200	30	-	3
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιοτόπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	52,4	100	140	30	-	3
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Unsaturated CW)	51,4	100	140	30	-	3
3^η Σειρά Πειραμάτων						
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιοτόπος	77	180	150	-	250	3

(Unsaturated CW)						
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος -Κορεσμένη Ζώνη (Hybrid CW - Saturated)	79,7	180	150	-	250	3
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	199,7	180	150	-	250	3
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	98,67	180	150	-	250	3
Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Saturated CW)	90,13	180	150	-	250	3

**Αφορούν τελικές συγκεντρώσεις.*

- Για την εκτέλεση των πειραμάτων προσδιορισμού της Ταχύτητας Απομάκρυνσης της Αμμωνίας (Ammonia Uptake Rate-AUR), της Ταχύτητας Αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate-OUR) καθώς και για τον υπολογισμό του COD, στα συστήματα παροχετεύτηκε αέρας με τη βοήθεια αεραντλίας ενώ για την διάχυσή του στους αντιδραστήρες αερόπετρες ενυδρείου.
- Οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης (GFL 3017), ώστε τα συστήματα να βρίσκονται υπό συνεχή ανάδευση. Για τα πειράματα που εκτελέστηκαν εφαρμόστηκε μέση ανάδευση (140 rpm).
- Στο τέλος κάθε πειράματος, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ξηρού βάρους του υλικού που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε δοκιμή, ώστε ο εκάστοτε ρυθμός να αναχθεί ανά γραμμάριο στερεών.



Εικόνα 3.4: Ογκομέτρηση αρχικού δείγματος (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 3.5: Βιοαντιδραστήρες batch συστήματος (Πηγή: Προσωπικό υλικό)



Εικόνα 3.6: Αντιδραστήρες δοκιμών υπό ανάδευση (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

3.3 Πειραματική Διαδικασία

3.3.1 Μέτρηση Ταχύτητας Απομάκρυνσης Αμμωνίας (Ammonia Uptake Rate-AUR)

Η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου πραγματοποιείται μέσω των διεργασιών νιτροποίησης και απονιτροποίησης αξιοποιώντας το μεταβολισμό των νιτροποιητικών και απονιτροποιητικών βακτηρίων αντίστοιχα. Η διεργασία της νιτροποίησης συνιστά την οξείδωση της αμμωνίας πρώτα σε νιτρώδη και ύστερα σε νιτρικά, υπό αερόβιες συνθήκες με το οξυγόνο να λειτουργεί ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων. Η μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρώδη πραγματοποιείται μέσω της δράσης ενός γένους χημειολιθότροφων βακτηρίων, των νιτροζομονάδων (Nitrosomonas: Ammonia oxidizing bacteria - AOB) ενώ η μετατροπή νιτρωδών σε νιτρικά συντελείται από μια δεύτερη ομάδα αυτότροφων μικροοργανισμών, των νιτροβακτηρίων (Nitrobacter: Nitrite oxidizing bacteria – NOB).

Στόχος του εν λόγω πειράματος Batch είναι η μελέτη της δραστηριότητας των αυτοτροφικών βακτηρίων, τα οποία υπό αερόβιες συνθήκες οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο σε νιτρώδη.

Η διαδικασία προσδιορισμού του ρυθμού νιτροποίησης (AUR) που ακολουθείται περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Ανά χρονικά διαστήματα λαμβάνεται δείγμα από τα συστήματα batch (περίπου 10mL), η οποία φυγοκεντρείται και διηθείται μέσω φίλτρων (0,45μm).
- Στο διηθημένο δείγμα γίνεται ανάλυση ως προς τη συγκέντρωση των νιτρικών και των νιτρωδών.
- ο Ρυθμός νιτροποίησης υπολογίζεται από την μεταβολή στην συγκέντρωση του νιτρικού και νιτρώδους αζώτου κατά την διάρκεια του πειράματος.
- Στο τέλος του πειράματος, υπολογίζεται το ξηρό βάρος των δειγμάτων έτσι ώστε η ταχύτητα νιτροποίησης να αναχθεί ανά γραμμάριο στερεών ($mg\ N/gr\ TS - hr$).
- Περιοδικά μετρούνται η θερμοκρασία το pH και το διαλυμένο οξυγόνο (DO) των συστημάτων.

3.3.2 Μέτρηση Ταχύτητας Απονιτροποίησης (Nitrate Uptake Rate-NUR)

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας εργασίας, η απονιτροποίηση αποτελεί μία από τις βασικές βιοχημικές διεργασίες για την βιολογική απομάκρυνση του αζώτου στα λύματα. Η αμμωνία οξειδώνεται υπό αερόβιες συνθήκες σε νιτρικά ιόντα, τα οποία στη συνέχεια μέσω της διεργασίας της απονιτροποίησης ανάγονται σε αέριο άζωτο, το οποίο διαφεύγει στην

ατμόσφαιρα. Η βιολογική διεργασία της αναγωγής των νιτρικών σε μοριακό άζωτο πραγματοποιείται από ετεροτροφικά, χημικοσυνθετικά, οργανοτροφικά και προαιρετικά αερόβια βακτήρια τα οποία χρησιμοποιούν ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά.

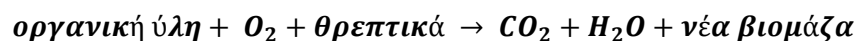
Η διαδικασία προσδιορισμού του ρυθμού απονιτροποίησης (NUR) που ακολουθείται περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Ανά χρονικά διαστήματα λαμβάνεται δείγμα από τους αντιδραστήρες (περίπου 10mL), η οποία φυγοκεντρείται και διηθείται μέσω φίλτρων (0,45μm).
- Στο διηθημένο δείγμα γίνεται ανάλυση ως προς τη συγκέντρωση των νιτρικών και νιτρώδων ιόντων.
- Ο ρυθμός απονιτροποίησης υπολογίζεται από τη μεταβολή του νιτρικού και νιτρώδους αζώτου κατά τη διάρκεια του πειράματος.
- Στο τέλος του πειράματος, υπολογίζεται το ξηρό βάρος των δειγμάτων έτσι ώστε η ταχύτητα νιτροποίησης να αναχθεί ανά γραμμάριο στερεών ($mg\ N/gr\ TS - hr$).
- Περιοδικά μετρούνται η θερμοκρασία και το pH των συστημάτων.

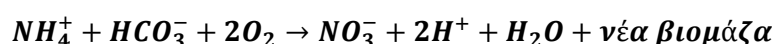
3.3.3 Μέτρηση Ταχύτητας Αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate-OUR)

Η μέθοδος μέτρησης της Ταχύτητας Αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate-OUR) αποσκοπεί στη μέτρηση της ταχύτητας κατανάλωσης οξυγόνου από μικροοργανισμούς για την ικανοποίηση των αναγκών της ενδογενούς αναπνοής, της οξείδωσης της οργανικής ύλης από ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς και την οξείδωση της αμμωνίας από αυτοτροφικά βακτηρίδια. Κατά την επεξεργασία των λυμάτων υπό αερόβιες συνθήκες οι κυριότερες αντιδράσεις που συμβάλλουν στην κατανάλωση οξυγόνου είναι οι ακόλουθες:

Ετεροτροφικά βακτήρια:



Αυτοτροφικά βακτήρια:



Το τεστ αποξυγόνωσης πραγματοποιείται σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες διακοπτόμενων κύκλων λειτουργίας (batch) όπως περιεγράφηκαν αναλυτικά στην παράγραφο 3.2.2. Για τους σκοπούς του πειράματος αποξυγόνωσης, στα συστήματα προστέθηκε ικανή ποσότητα θίουρα για την πλήρη

αναχαίτιση της νιτροποίησης ώστε η κατανάλωση οξυγόνου που παρατηρούμε να προκαλείται αποκλειστικά από ετεροτροφικά βακτηρίδια. Η ταχύτητα αποξυγόνωσης υπολογίζεται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου κατά τη διάρκεια του πειράματος και πιο συγκεκριμένα από την κλίση της καμπύλης που περιγράφει την μείωση του DO.

3.3.4 Μέτρηση pH και θερμοκρασίας

Γενικά σε ένα σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου, οι διεργασίες απομάκρυνσης ρύπων καθορίζονται από διάφορες λειτουργικές συνθήκες που λαμβάνουν χώρα στη λεκάνη του υγροβιότοπου, όπως π.χ. ο τύπος του υποστρώματος, το pH, η θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο κλπ. (Wu et al., 2014a). Για την ορθή λειτουργία των συστημάτων Batch, σε κάθε σειρά πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του pH και της θερμοκρασίας.

Το pH αποτελεί σημαντικό παράγοντα ως προς την αποδοτικότητα ενός συστήματος και πιο συγκεκριμένα ως προς την απομάκρυνση του αζώτου, καθώς καθορίζει τη μορφή με την οποία εμφανίζονται η αμμωνία και τα νιτρώδη. Παράλληλα, οι βιολογικές διεργασίες των μικροοργανισμών εξαρτώνται άμεσα από το εύρος τιμών του μέσου στο οποίο αναπτύσσονται, καθώς αυτό μπορεί να καθορίσει την επιβίωση τους. Ως βέλτιστη τιμή pH θεωρείται μεταξύ 7,5-8,5. Σε όλες τις σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκε ρύθμιση των τιμών του pH ώστε να διατηρηθεί σταθερή η ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης των νιτρωδών και του ελεύθερου νιτρώδους οξέος.

Σε γενικές γραμμές η θερμοκρασία είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθιστούν ένα περιβάλλον φιλόξενο ή όχι για τη διαβίωση των μικροοργανισμών. Επιπλέον, η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στη διεργασία της νιτροποίησης, καθώς επηρεάζει άμεσα τους μέγιστους ρυθμούς ανάπτυξης της βιομάζας. Σε υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει κίνδυνος αναχαίτισης της νιτροποίησης με αποτέλεσμα τη συσσώρευση νιτρωδών. Ως βέλτιστη περιοχή θερμοκρασίας θεωρείται το εύρος 30-40° C. Η ελάχιστη θερμοκρασία για την ανάπτυξη των νιτροσομονάδων (*Nitrosomonas*) και των νιτροβακτηριδίων (*Nitrobacter*) είναι 5 °C και 4° C αντίστοιχα.

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού παραμέτρων

3.4.1 Μέτρηση Νιτρώδους και Νιτρικού αζώτου

Για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης των οξειδωμένων μορφών αζώτου, του νιτρώδους ($NO_2^- - N$) και νιτρικού ($NO_3^- - N$), χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια της εταιρείας HACH.

Νιτρικό Άζωτο

Η συγκεκριμένη μέθοδος ανάλυσης (Κατηγορία Hach: LCK 339) βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με 2,6-διμεθυλφαινόλη προς σχηματισμό 4-νίτρο-2,6-διμεθυλφαινόλη, παρουσία θειικού και φωσφορικού οξέος. Η παραπάνω μέθοδος στηρίζεται στα πρότυπα DIN 38405 D9-2, ISO 23696-1.

Το δείγμα εισάγεται στο φιαλίδιο μαζί με τα αντιδραστήρια. Στη συνέχεια ανακινείται και παραμένει σε κατάσταση ηρεμίας για 15 min ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Έπειτα, το φιαλίδιο καθαρίζεται εξωτερικά και τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός (DR/2800 του οίκου HACH). Το εύρος των συγκεντρώσεων που ανιχνεύει η συγκεκριμένη ανάλυση καλύπτει 0,23-13,50 mg/L $NO_3^- - N$, ενώ η μέτρηση πραγματοποιείται σε μήκος κύματος 345 nm. Το φασματοφωτόμετρο δίνει τη τιμή της συγκέντρωσης σε mg/L. Στην περίπτωση που απαιτείται αραιώση, η τιμή της συγκέντρωσης του οργάνου πολλαπλασιάζεται με την εκάστοτε αραιώση, ώστε να βρεθεί η αρχική συγκέντρωση του δείγματος.

Νιτρώδες Άζωτο

Η συγκεκριμένη μέθοδος (Κατηγορία Hach: φακελάκια σε σκόνη 2107169) βασίζεται στην αντίδραση των νιτρωδών με σουλφαλινικό οξύ προς σχηματισμό ενός διαζωτωμένου σουλφαλινικού άλατος, το οποίο αντιδρώντας με χρωμοτροπικό οξύ παράγει ρόζ χρώμα .

Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθεται 10mL κατάλληλα αραιωμένου δείγματος και το αντιδραστήριο σε μορφή σκόνης. Ο σωλήνας ανακινείται πολύ καλά με τη χρήση εργαστηριακού ανακινητήρα (vortex του οίκου IKA) και στη συνέχεια παραμένει σε κατάσταση ηρεμίας για 20 min. Σε κατάλληλη κυψελίδα προστίθεται ποσότητα δείγματος για φασματοφωτομέτρηση. Η κυψελίδα καθαρίζεται εξωτερικά και τοποθετείται στο όργανο (φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός μοντέλο DR/2800 του οίκου HACH). Η μέτρηση πραγματοποιείται σε μήκος κύματος 507 nm. Το εύρος μέτρησης της μεθόδου είναι 0,020-0,300 mg/L $NO_2^- - N$. Το φασματοφωτόμετρο δίνει τη τιμή της συγκέντρωσης σε mg/L η οποία και πολλαπλασιάζεται με την εκάστοτε αραιώση, ώστε να βρεθεί η αρχική συγκέντρωση του δείγματος.



Εικόνα 3.7: Φασματοφωτόμετρο (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

3.4.2 Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Η εκτέλεση της μεθόδου προσδιορισμού του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο 5220 D “Closed Reflux Colorimetric Method” του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Η μέτρηση του COD χρησιμοποιείται ευρύτατα για την μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται στα αστικά ή βιομηχανικά λύματα. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Η μέτρηση του COD που έχει διάρκεια 2 ώρες, γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H_2SO_4), σε θερμοκρασία $150^{\circ}C$ και παρουσία Ag_2SO_4 που προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO_2 , H_2O , NH_4^{+1} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , και το διχρωμικό ανιόν Cr^{+6} (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr^{+6} (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 πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται Ag_2SO_4 .

Πιο συγκεκριμένα, για τη μέτρηση του COD χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια της εταιρίας HACH (Κατηγορία: LCK314 με εύρος 15-150 mg/L και LCK114 με εύρος 150-1000 mg/L). Το δείγμα εισάγεται στο φιαλίδιο το οποίο σφραγίζεται, ανακινείται πολύ καλά και τοποθετείται σε θερμοαντιδραστήρα (VELP ECO 6), για 2 ώρες στους 150°C. Έπειτα, αφού τα φιαλίδια παραμείνουν για μία ώρα σε ηρεμία, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου, μετράται η συγκέντρωσή τους στο φασματοφωτόμετρο. Η μέτρηση πραγματοποιείται σε μήκος κύματος 448 nm για το εύρος 15-150 mg/L και 605nm για το εύρος 150-1000. Το φασματοφωτόμετρο δίνει τη τιμή της συγκέντρωσης σε mg/L η οποία και πολλαπλασιάζεται με την εκάστοτε αραιώση, ώστε να βρεθεί η αρχική συγκέντρωση του δείγματος.



Εικόνα 3.8: Συσκευή χώνευσης (Πηγή: Προσωπικό υλικό)

3.4.3 Μέτρηση Αμμωνιακού Αζώτου

Για τη μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα αντιδραστήρια της εταιρίας HACH. Η μέθοδος ανάλυσης (Κατηγορία Hach: LCK 304) που εφαρμόζεται είναι του κυανού της ινδοφαινόλης, που στηρίζεται στα πρότυπα ISO 7150-1, DIN 38406 E5-1, UNI 11669:2017, ISO 23695, κατά την οποία τα ιόντα αμμωνίου αντιδρούν σε pH 12,6 με ιόντα υποχλωριώδους και σαλικυλικού παρουσίας καταλύτη νιτροπρωσσικού νατρίου προς σχηματισμό του μπλε της ινδοφαινόλης. Το

δείγμα εισάγεται στο φιαλίδιο, ανακινείται και παραμένει σε κατάσταση ηρεμίας για 15 min ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο καθαρίζεται εξωτερικά και τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο. Η μέτρηση πραγματοποιείται σε μήκος κύματος 694 nm. Το εύρος των συγκεντρώσεων για την συγκεκριμένη μέθοδο καλύπτει 0,015-2,0 mg/L $NH_4^+ - N$. Στην περίπτωση που πραγματοποιείται αραιώση, η τιμή της συγκέντρωσης του οργάνου πολλαπλασιάζεται με την εκάστοτε αραιώση, ώστε να βρεθεί η τελική συγκέντρωση του δείγματος.

3.4.4 Μέτρηση Ξηρού Βάρους Υλικού

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του υλικού από κάθε πιλοτικό σύστημα, ώστε η εκάστοτε ταχύτητα κάθε κύκλου πειράματος (νιτροποίησης, απονιτροποίησης, αποξυγόνωσης) να αναχθεί ανά γραμμάριο στερεών.

Ως ολικά στερεά (TS- Total Solids) ορίζεται το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει ύστερα από ξήρανση του προζυγισμένου δείγματος στους 103-105 °C. Για την μέθοδο προσδιορισμού του ξηρού βάρους χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εργαστηριακές συσκευές:

- Κάψες πορσελάνης
- Ζυγός ακριβείας
- Φούρνος που λειτουργεί στους 103-105 °C
- Αφυγραντήρας



Εικόνα 3.9: Ζυγός ακριβείας (Πηγή: Προσωπικό υλικό)



Εικόνα 3.10: Αφυγραντήρας (Αριστερά) Φούρνος 103-105 °C (Δεξιά) (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Η διαδικασία εκτέλεσης των μετρήσεων περιλάμβανε τα επόμενα στάδια:

- Σε ζυγό ακριβείας, ζυγίζονται οι προξηραμένες κάψες.
- Μετά το πέρας κάθε πειράματος, το δείγμα του πληρωτικού υλικού κάθε πιλοτικού συστήματος υδροβιότοπου που μελετήθηκε, στραγγίζεται και τοποθετείται στην αντίστοιχη κάψα.
- Η κάψα με το δείγμα, τοποθετείται στον φούρνο των 103-105 °C για 24 ώρες, ώστε να εξατμιστεί πλήρως το νερό του δείγματος.
- Στη συνέχεια η κάψα τοποθετείται στον αφυγραντήρα για 10 λεπτά και στη συνέχεια ζυγίζεται στο ζυγό.

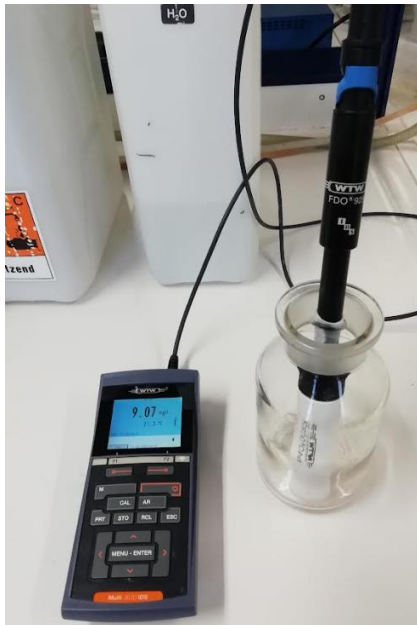
Ο προσδιορισμός των ολικών στερεών γίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$m_{\text{ξηρού υλικού}} = m_{\text{κάψας+υλικού, μετά την ξήρανση}} - m_{\text{κάψας πριν την ξήρανση}}$$

3.4.5 Μέτρηση Διαλυμένου οξυγόνου (DO), pH και θερμοκρασίας

Για τον προσδιορισμό του ρυθμού αποξυγόνωσης OUR χρησιμοποιήθηκε ψηφιακός οπτικός αισθητήρας διαλυμένου οξυγόνου με ενσωματωμένο αισθητήρα θερμοκρασίας (τύπος FDO® 925-P)

συμβατός με το πολυπαραμετρικό όργανο Multi 3630 του οίκου εταιρείας WTW. Αντίστοιχα οι μετρήσεις των τιμών του pH και της θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκαν με την χρήση ηλεκτροδίου με gel ηλεκτρολύτη και ενσωματωμένο αισθητήρα θερμοκρασίας (τύπος sentix 41) συμβατό με το φορητού όργανο 3110 του οίκου WTW.



Εικόνα 3.11: Πολύμετρο Multi 3630 με ηλεκτρόδιο FDO 925P για τη μέτρηση του DO και 3110 με ηλεκτρόδιο sentix 41 του οίκου WTW (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Κεφάλαιο 4

4 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων και Σχολιασμός

4.1 Γενικά

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η διερεύνηση της λειτουργίας και της απόδοσης τεσσάρων (4) πιλοτικών συστημάτων Τεχνητών Υδροβιότοπων για την επεξεργασία αστικών λυμάτων. Τα συστήματα αυτά χωροθετούνται στην ΕΕΛ Άντισσας Λέσβου, και έχουν τεθεί σε λειτουργία από τις 29 Μαρτίου 2021, στο πλαίσιο του Ερευνητικού Προγράμματος HYDROUSA H2020. Το σύστημα τροφοδοσίας των πιλοτικών συστημάτων αποτελείται από μια διβάθμια σηπτική δεξαμενή, η οποία δέχεται προ-επεξεργασμένα λύματα από τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της Άντισσας. Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούν μια καινοτόμα τεχνολογία, καθώς έχουν πληρωθεί με ηλεκτροαγωγίμο υλικό, το οποίο μέσω της δράσης μιας συγκεκριμένης ομάδας μικροοργανισμών (Electroactive Bacteria-EAB) είναι ικανά παράλληλα με την επεξεργασία των λυμάτων που διέρχονται διαμέσου της λεκάνης του υδροβιότοπου, να παράξουν ηλεκτρικό ρεύμα.

Τα συστήματα αυτά εξετάσθηκαν ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση του αζώτου από τα προς επεξεργασία λύματα καθώς και από τις συνθήκες αποξυγόνωσης που επικρατούν σε αυτά τα συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε σε βιοαντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας (Batch), υλικό από τους υδροβιότοπους ως προς τις διεργασίες της νιτροποίησης και απονιτροποίησης, μέσω δοκιμών απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου (AUR-Ammonia Uptake Rate) και απομάκρυνσης νιτρικού αζώτου (NUR-Nitrate Uptake Rate) και επιπλέον εκτιμήθηκε ο ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου μέσω δοκιμών αποξυγόνωσης (OUR- Oxygen Uptake Rate). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. μέσω τριών (3) σειρών πειραμάτων.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από κάθε σειρά batch πειραμάτων, και αξιολογούνται τα στοιχεία αυτά ως προς την συνολική απόδοση των πιλοτικών συστημάτων και σε σχέση με ευρήματα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Επιπλέον συγκρίνονται και με τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από την εφαρμογή των πιλοτικών συστημάτων που λειτουργούν στην ΕΕΛ Άντισσας Λέσβου.

4.2 Πειράματα Νιτροποίησης AUR (Ammonia Uptake Rate)

Όπως περιγράφηκε παραπάνω για την διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος των πιλοτικών τεχνητών υγροβιότοπων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές AUR σε αντιδραστήρες batch. Συγκεκριμένα διενεργήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

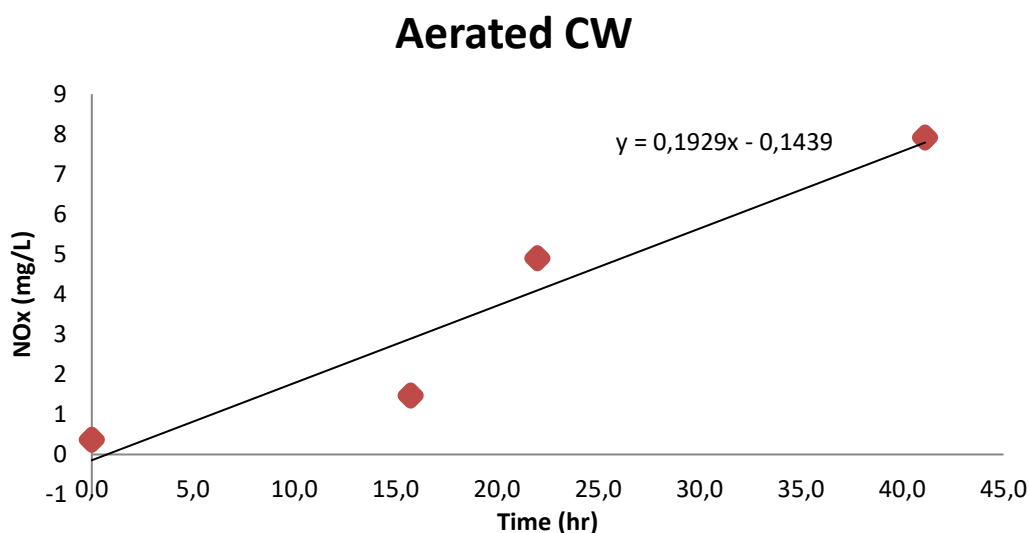
4.2.1 1^η Σειρά Πειραμάτων

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 02 έως 04 Δεκεμβρίου 2021, πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) προσδιορισμού του ρυθμού νιτροποίησης (AUR) για τα εξής πιλοτικά συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων:

- Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)
- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW -Unsaturated)
- Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)

Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated Constructed Wetland)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθενται η μεταβολή της συγκέντρωσης των οξειδωμένων μορφών αζώτου σε συνάρτηση με το χρόνο και αφορά τον βιοαντιδραστήρα batch που αντιστοιχεί στον Αεριζόμενο υγροβιότοπο.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NOx) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (1^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)

Με βάση το σχήμα 4.1, υπολογίστηκε ο ρυθμός νιτροποίησης από την μεταβολή της συγκέντρωσης του νιτρικού και νιτρώδους αζώτου κατά την διάρκεια του πειράματος. Ο ρυθμός νιτροποίησης υπολογίστηκε ανά γραμμάριο στερεών, με βάση το ξηρό βάρος των δειγμάτων και ανά m^3 με βάση τον όγκο του υλικού που προστέθηκε. Για τον αεριζόμενο τεχνητό υγροβιότοπο, το ξηρό βάρος του δείγματος βρέθηκε $TS = 294 \text{ gr}$, ενώ για τον βιοαντιδραστήρα Batch ογκομετρήθηκε ποσότητα 200 mL . Επίσης στον βιοαντιδραστήρα προστέθηκε μάζα αζώτου που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση $21,2 \text{ mg N/L}$, ως αρχική τιμή αναφοράς για την επίτευξη ιδανικών συνθηκών ανάπτυξης των μικροοργανισμών η οποία και χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της αρχικής φόρτισης αζώτου του συστήματος (NLR-Nitrate Loading Rate).

⁽¹⁾ $AUR_{AEW \text{ CW}}$ (mg N /day)	⁽²⁾ $AUR_{AEW \text{ CW}}$ (mg N/kg TS/day)	⁽³⁾ $AUR_{AEW \text{ CW}}$ ($\text{gr N/m}^3/\text{day}$)	⁽⁴⁾ $NLR_{AEW \text{ CW}}$ ($\text{gr N/m}^3/\text{day}$)
0,46	1,57	2,31	10,6

Οι παραπάνω ρυθμοί, τόσο για τον Αεριζόμενο Υγροβιότοπο, όσο και για τα υπόλοιπα πιλοτικά συστήματα υπολογίστηκαν ως εξής:

$$(1) \quad AUR_{AEW \text{ CW}} = a * V_{\text{νερό δικτύου}} = 0,1929 \frac{\text{mgN}}{\text{L} * \text{hr}} * 0,1 \text{ L} * \frac{24 \text{ h}}{\text{day}} = 0,46 \text{ mgN/day}$$

Όπου,

α: κλίση ευθείας από το διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NO_x) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr) (στην προκειμένη περίπτωση Σχήμα 4.1)

$V_{\text{νερό δικτύου}}$: ο όγκος (L) του νερού δικτύου που προστέθηκε σε κάθε βιοαντιδραστήρα batch. Οι όγκοι για τα αντίστοιχα πιλοτικά συστήματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6. (βλ. Κεφάλαιο 3).

$$(2) \quad AUR_{AEW \text{ CW}} = \frac{0,46 \text{ mgN/day}}{TS} = \frac{0,46 \frac{\text{mg N}}{\text{day}}}{294 \text{ gr}} = 1,57 \text{ mg N/kg TS/day}$$

Όπου,

TS: ξηρό βάρος πληρωτικού υλικού. Τα ξηρά βάρη για τα αντίστοιχα πιλοτικά συστήματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6. (βλ. Κεφάλαιο 3).

$$(3) \quad AUR_{AEW \text{ CW}} = \frac{21,2 \text{ mgN/day}}{V_{\text{πληρωτικού υλικού}}} = \frac{0,46 \frac{\text{mg N}}{\text{day}}}{200 \text{ mL}} = 2,31 \text{ gr N/m}^3/\text{day}$$

Όπου,

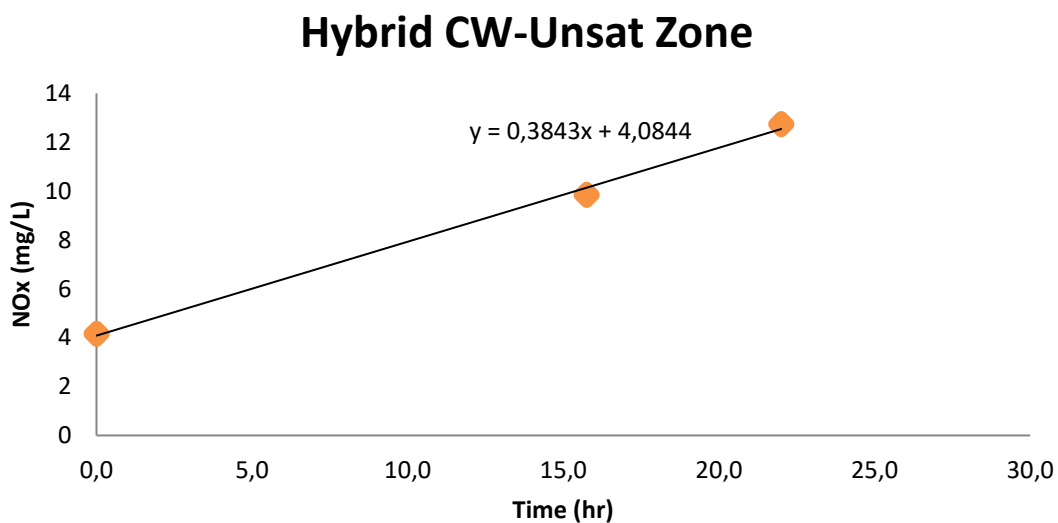
$V_{\text{πληρωτικού υλικού}}$: όγκος πληρωτικού υλικού. Οι όγκοι για τα αντίστοιχα πιλοτικά συστήματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6. (βλ. Κεφάλαιο 3).

$$(4) \quad NLR_{AEW\ CW} = \frac{C_{NH_4-N\ \text{αρχικό}} * V_{\text{νερό δικτύου}}}{V_{\text{πληρωτικού υλικού}}} = \frac{21,2 \frac{mg\ N}{L * day} * 0,1\ L}{200\ mL} = 10,6\ gr\ N/m^3/day$$

Όπου,

$C_{NH_4-N\ \text{αρχικό}}$: αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στους βιοαντιδραστήρες. Οι συγκεντρώσεις για τα αντίστοιχα πιλοτικά συστήματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6. (βλ. Κεφάλαιο 3).

Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated Zone)



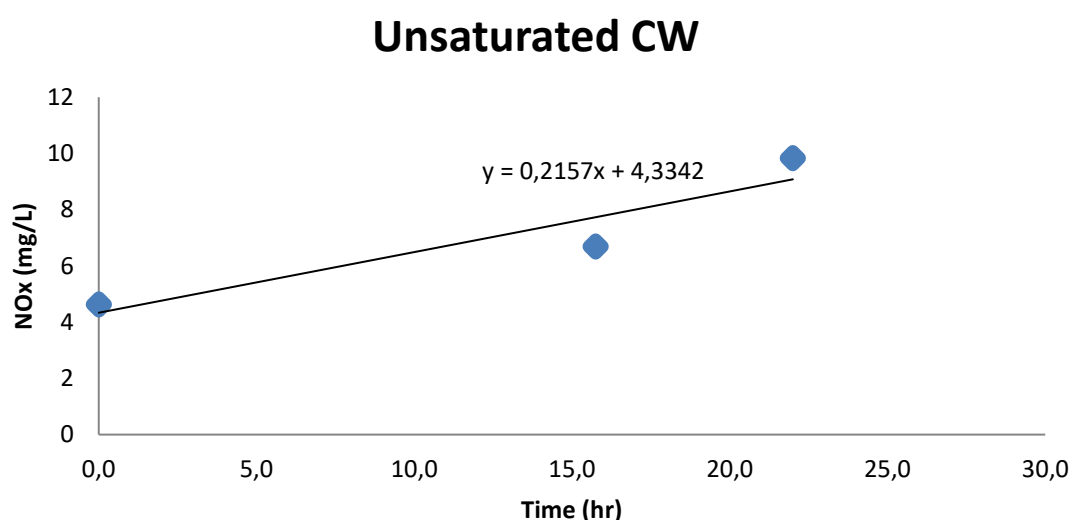
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NOx) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος (1^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)

Στον βιοαντιδραστήρα που αντιστοιχεί στον υβριδικό υγροβιότοπο (ακόρεστη ζώνη) προστέθηκε μάζα αζώτου που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 20,0 mg N/L, ως αρχική τιμή αναφοράς για την επίτευξη ιδανικών συνθηκών ανάπτυξης των μικροοργανισμών η οποία και χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της αρχικής φόρτισης αζώτου του συστήματος (NLR-Nitrate Loading Rate). Ο ρυθμός αρχικής φόρτισης και ο ρυθμός νιτροποίησης για την ακόρεστη ζώνη του υβριδικού υγροβιότοπου,

με βάση το ξηρό βάρος του υλικού και τον όγκο που προστέθηκε, ($TS = 103 \text{ gr}$ και $V_{\text{υλικού}} = 200 \text{ mL}$ αντίστοιχα), υπολογίζεται:

$AUR_{\text{HYBRID CW-UNSAT}}$ (mg N /day)	$AUR_{\text{HYBRID CW-UNSAT}}$ (mg N/kg TS/day)	$AUR_{\text{HYBRID CW-UNSAT}}$ (gr N/m ³ /day)	$NLR_{\text{HYBRID CW-UNSAT}}$ (gr N/m ³ /day)
1,20	11,64	6,00	13,0

Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated Constructed Wetland)



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NO_x) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (1^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)

Ο ρυθμός νιτροποίησης για τον ακόρεστο τεχνητό υγροβιότοπο, με βάση το ξηρό βάρος του υλικού και τον όγκο που προστέθηκε, ($TS = 99 \text{ gr}$ και $V_{\text{υλικού}} = 200 \text{ mL}$ αντίστοιχα) καθώς και η αρχική φόρτιση αζώτου NLR , δεδομένου ότι προστέθηκε αρχική μάζα αζώτου που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση $20,0 \text{ mg N/L}$ υπολογίζεται:

$AUR_{\text{UNSAT CW}}$ (mg N /day)	$AUR_{\text{UNSAT CW}}$ (mg N/kg TS/day)	$AUR_{\text{UNSAT CW}}$ (gr N/m ³ /day)	$NLR_{\text{UNSAT CW}}$ (gr N/m ³ /day)
0,67	6,80	3,36	13,0

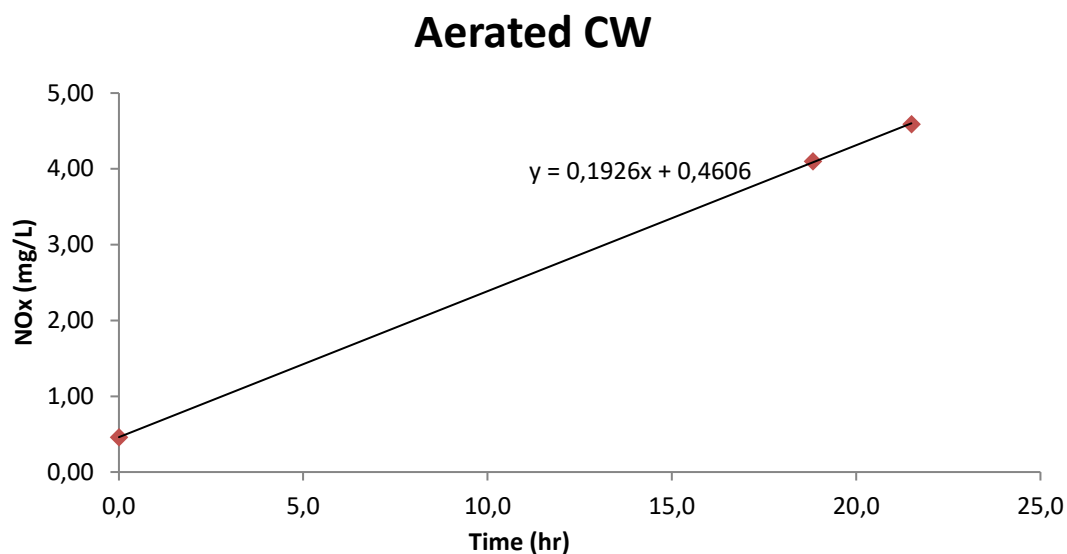
Αναφορικά με τα αποτελέσματα της 1^{ης} σειράς πειραμάτων, παρατηρούμε ότι στο σύνολο των τριών συστημάτων που εξετάστηκαν, η ακόρεστη ζώνη του υβριδικού υγροβιότοπου παρουσιάζει τους υψηλότερους ρυθμούς νιτροποίησης ($AUR_{HYBRID\ CW-UNSAT} = 11,64 \text{ mg N/kg TS/day}$). Στον συγκεκριμένο υγροβιότοπο, επικρατούν ακόρεστες συνθήκες, συνεπώς στα διάκενα που δημιουργούνται ανάμεσα στους πόρους του πληρωτικού υλικού, ο ατμοσφαιρικός αέρας διαχέεται κανονικά με αποτέλεσμα να δημιουργείται αερόβιο περιβάλλον. Μετά τον υβριδικό υγροβιότοπο, υψηλούς ρυθμούς παρουσιάζει ο ακόρεστος υγροβιότοπος ($AUR_{UNSAT\ CW} = 6,80 \text{ mg N/kg TS/day}$) ενώ ο χαμηλότερος ρυθμός εμφανίζεται στον αεριζόμενο τεχνητό υγροβιότοπο ($AUR_{AERATED\ CW} = 1,57 \text{ mg N/kg TS/day}$). Οι χαμηλοί ρυθμοί νιτροποίησης στον αεριζόμενο τεχνητό υγροβιότοπο, συγκριτικά με τους ρυθμούς που παρουσιάζουν τα υπόλοιπα συστήματα, οφείλονται κατά κύριο λόγο στο πληρωτικό υλικό, καθώς το χαλίκι έχει μεγάλο βάρος συγκριτικά με τα υπόλοιπα υλικά πλήρωσης των πιλοτικών και καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να μην διαχέεται ικανοποιητικά το διαλυμένο οξυγόνο. Συγχρόνως, φαίνεται ότι δεν αναπτύσσεται εύκολα η προσκολλημένη βιομάζα λόγω έντονου τεχνητού αερισμού. Για την καλύτερη προσομοίωση του πειράματος στις συνθήκες που επικρατούν και στο πεδίο, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3 (Πειραματικό Μέρος), χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή διάταξη με αεραντλία και φυσητήρες, οι οποίοι τοποθετήθηκαν στον πυθμένα του μπουκαλιού. Ωστόσο, ήταν αρκετά δύσκολο να διατηρηθούν αερόβιες όλες οι ζώνες εντός του συστήματος με αποτέλεσμα, να λαμβάνουμε μειωμένο ρυθμό νιτροποίησης.

4.2.2 2^η Σειρά Πειραμάτων

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 20 έως 21 Ιανουαρίου 2022, πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) προσδιορισμού του ρυθμού νιτροποίησης (AUR) για τα εξής πιλοτικά συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων:

- Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)
- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW -Unsaturated)
- Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)

Στους βιοαντιδραστήρες batch προστέθηκε μάζα αζώτου που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 30 mg/L, ως αρχική τιμή αναφοράς για την επίτευξη ιδανικών συνθηκών ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τα batch πειράματα AUR της 2^{ης} Σειράς Πειραμάτων καθώς και οι αντίστοιχοι ρυθμοί νιτροποίησης.

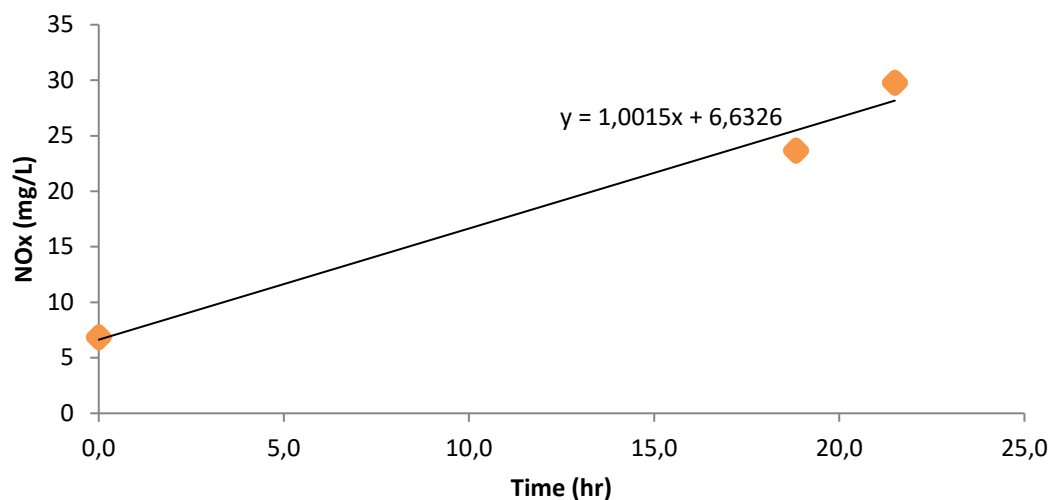


Σχήμα 4.4: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NOx) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (2^η Σειρά Πειραμάτων 20-21/01/2022)

Ο ρυθμός νιτροποίησης και η αρχική φόρτιση αζώτου NLR για τον αεριζόμενο τεχνητό υγροβιότοπο, με βάση το ξηρό βάρος του υλικού, τον όγκο και την μάζα αζώτου που προστέθηκε (**TS = 188 gr**, $V_{\text{υλικού}} = 200 \text{ mL}$ και μάζα αζώτου που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση **30 mg/L**), υπολογίζεται:

AUR_{AEW CW} (mg N /day)	AUR_{AEW CW} (mg N/kg TS/day)	AUR_{AEW CW} (gr N/m³/day)	NLR_{AEW CW} (gr N/m³/day)
0,92	4,93	4,62	30

Hybrid CW- Unsat Zone

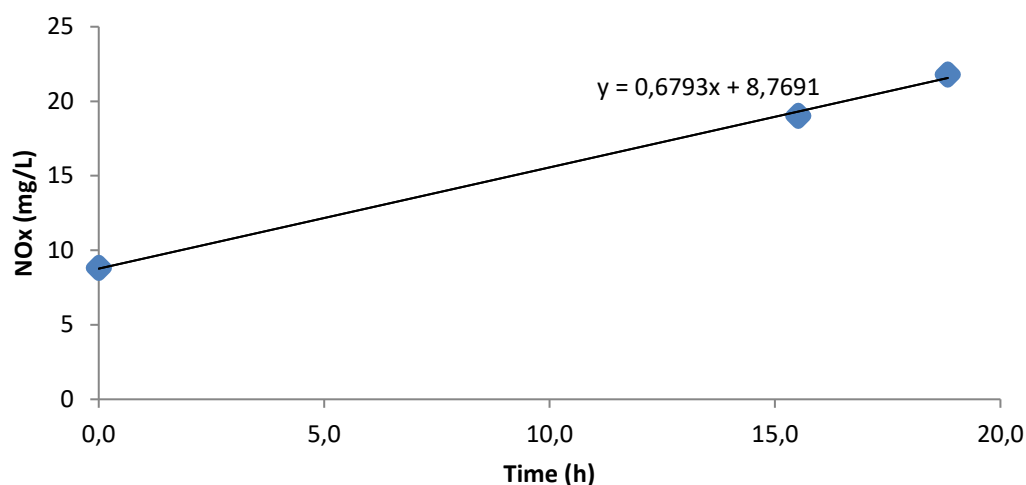


Σχήμα 4.5: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NOx) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος (2^η Σειρά Πειραμάτων 20-21/01/2022)

Ο ρυθμός νιτροποίησης και η αρχική φόρτιση αζώτου NLR για την ακόρεστη ζώνη του υβριδικού υγροβιότοπου, με βάση το ξηρό βάρος του υλικού, τον όγκο και την μάζα αζώτου που προστέθηκε ($TS = 52,4 \text{ gr}$, $V_{\text{υλικού}} = 100 \text{ mL}$ και μάζα αζώτου που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 30 mg/L), υπολογίζεται:

AUR_{HYBRID CW-UNSAT} (mg N /day)	AUR_{HYBRID CW-UNSAT} (mg N/kg TS/day)	AUR_{HYBRID CW-UNSAT} (gr N/m³/day)	NLR_{HYBRID CW-UNSAT} (gr N/m³/day)
3,37	64,28	33,65	42,0

Unsaturated CW



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης οξειδωμένων μορφών αζώτου (NOx) σε συνάρτηση με το χρόνο (hr)-Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (2^η Σειρά Πειραμάτων 20-21/01/2022)

Ο ρυθμός νιτροποίησης και η αρχική φόρτιση αζώτου NLR για τον ακόρεστο τεχνητό υγροβιότοπο, με βάση το ξηρό βάρος του υλικού, τον όγκο και την μάζα αζώτου που προστέθηκε ($TS = 51,4 \text{ gr}$, $V_{\text{υλικού}} = 100 \text{ mL}$ και μάζα αζώτου που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 30 mg/L), υπολογίζεται:

AUR_{UNSAT} (mg N/ day)	AUR_{UNSAT} (mg N/kg TS/day)	AUR_{UNSAT} (gr N/m ³ /day)	NLR_{UNSAT} (gr N/m ³ /day)
2,28	44,42	22,82	42,0

Με βάση τα αποτελέσματα της 2^{ης} Σειράς πειραμάτων, παρατηρούμε ότι οι τεχνητοί υγροβιότοποι, παρουσιάζουν παρόμοιο μοτίβο συγκριτικά με τα αποτελέσματα της 1^{ης} Σειράς Πειραμάτων ως προς τους ρυθμούς νιτροποίησης. Αρχικά, και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, η ακόρεστη ζώνη του υβριδικού υγροβιότοπου παρουσιάζει τον υψηλότερο ρυθμό νιτροποίησης ($AUR_{\text{HYBRID CW-UNSAT}} = 64,28 \text{ mg N/kg TS/day}$), ακολουθεί ο ακόρεστος υγροβιότοπος ($AUR_{\text{UNSAT CW}} = 44,42 \text{ mg N/kg TS/day}$), ενώ ο αεριζόμενος εμφανίζει τους χαμηλότερους ρυθμούς ($AUR_{\text{AERATED CW}} = 4,93 \text{ mg N/kg TS/day}$). Σε σχέση με τα αποτελέσματα της 1^{ης} σειράς ($1,57 \text{ mg N/kg TS/day}$), ο αεριζόμενος υγροβιότοπος παρουσιάζει μια αισθητή αύξηση στον ρυθμό νιτροποίησης σύμφωνα με τα αποτελέσματα της 2^{ης} σειράς πειραμάτων ($4,93 \text{ mg N/kg TS/day}$), οι οποίοι ωστόσο εξακολουθούν να χαρακτηρίζονται χαμηλοί σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα. Θεωρητικά, ένα σύστημα το οποίο χρησιμοποιεί τεχνητό αερισμό,

όπως και το σύστημα που μελετάμε, θα έπρεπε να εμφάνιζε ιδιαίτερα αυξημένους ρυθμούς, καθώς έχει αποδειχθεί ότι οι αεριζόμενοι υδροβιότοποι εμφανίζουν καλύτερη διάχυση του οξυγόνου και επομένως μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου σε σχέση με τους μη αεριζόμενους υδροβιότοπους (Wu et al., 2014). Συγκεκριμένα, με την χρήση της διάταξης αερισμού, το σύστημα δέχεται πρόσθετο αέρα και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου αυξάνεται. Έτσι, οι μικροοργανισμοί που λειτουργούν αερόβια, όπως στην προκειμένη περίπτωση οι νιτροποιητές οι οποίοι οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρικά και νιτρώδη, αποκτούν πλεονέκτημα ως προς τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου που χρησιμοποιούν ως αποδέκτη ηλεκτρονίων για την διεργασία που εκτελούν. Πιθανή αιτία που μπορεί να δικαιολογήσει τους σχετικά χαμηλούς ρυθμούς του ρυθμού νιτροποίησης του αεριζόμενου υδροβιότοπου, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα, αποτελεί το γεγονός ότι στην συγκεκριμένη κατηγορία υδροβιότοπου φαίνεται να μην αναπτύσσεται εύκολα προσκολλημένη βιομάζα, εξαιτίας του έντονου τεχνητού αερισμού.

4.3 Πειράματα Αποξυγόνωσης OUR (Oxygen Uptake Rate)

Όπως περιγράφηκε και στην εισαγωγή του παρόντος Κεφαλαίου, για την διερεύνηση της απόδοσης των πιλοτικών συστημάτων Τεχνητών Υγροβιοτόπων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αποξυγόνωσης (OUR-Oxygen Uptake Rate) σε αντιδραστήρες batch, για την εκτίμηση του ρυθμού απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου. Συγκεκριμένα διενεργήθηκε μία σειρά πειραμάτων, τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

4.3.1 1^η Σειρά Πειραμάτων

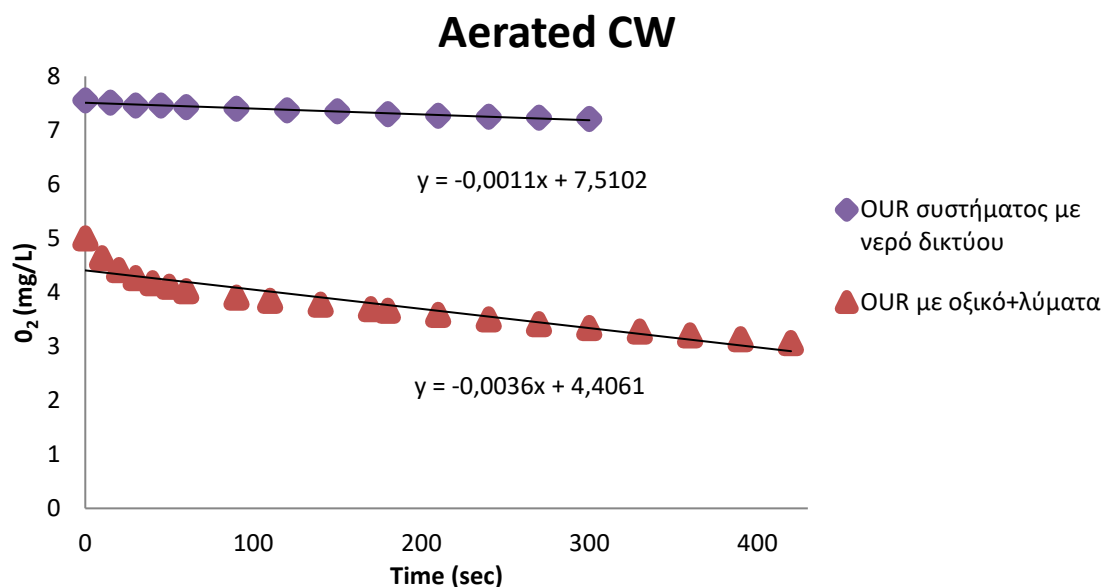
Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 02 έως 04 Δεκεμβρίου 2021, πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) προσδιορισμού του ρυθμού αποξυγόνωσης (OUR) για τα εξής πιλοτικά συστήματα Τεχνητών Υγροβιοτόπων:

- Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Aerated CW)
- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιοτόπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW -Unsaturated Zone)
- Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Unsaturated CW)

Παράλληλα, διεξήχθησαν δοκιμές με την προσθήκη λυμάτων και οξικού οξέος για τη διερεύνηση του ρυθμού αποξυγόνωσης του συστήματος στην παρουσία πραγματικών λυμάτων. Τα λύματα είναι προεπεξεργασμένα λύματα και προέρχονται από την ΕΕΛ της Άντισσας Λέσβου (ίδιο υπόστρωμα με αυτό που επεξεργάζονται τα πιλοτικά συστήματα που μελετάμε στο πεδίο). Το οξικό οξύ προστέθηκε ώστε να διατηρήσουμε επαρκή ποσότητα εύκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος καθόλη τη διάρκεια του πειράματος. Στα συστήματα προστέθηκε θειουρία για την αναχαίτιση της διεργασίας της νιτροποίησης, με σκοπό το διαλυμένο οξυγόνο να είναι διαθέσιμο μόνο για τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, που εκτελούν την αερόβια αποικοδόμηση της οργανικής ύλης.

Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated Constructed Wetland)

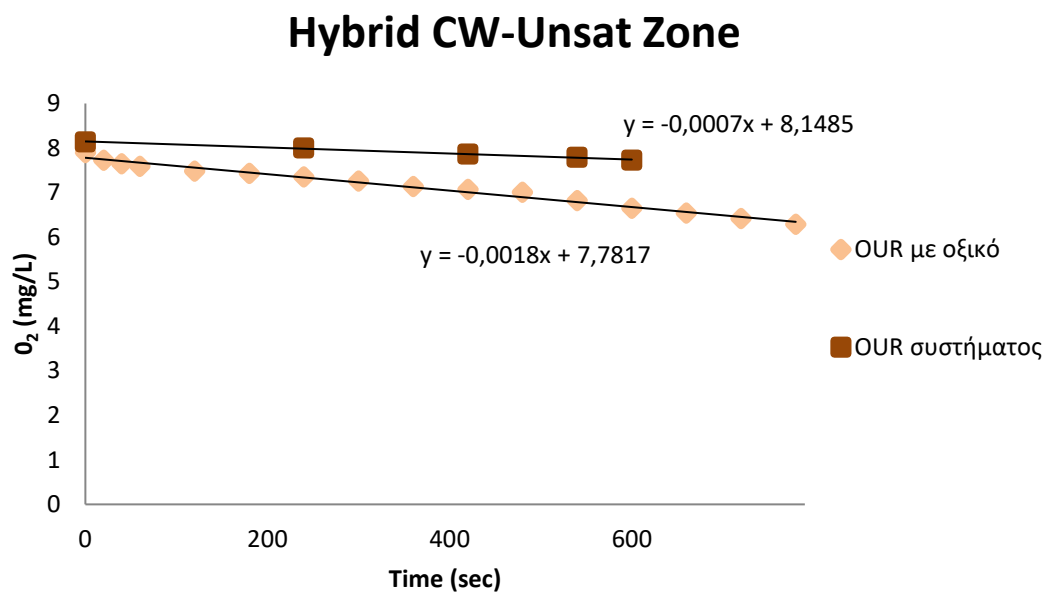
Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθενται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε συνάρτηση με το χρόνο και αφορά τον βιοαντιδραστήρα batch που αντιστοιχεί στον Αεριζόμενο υγροβιότοπο.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε συνάρτηση με το χρόνο (sec)- Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (1^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)

Ο ρυθμός αποξυγόνωσης για τον αεριζόμενο τεχνητό υγροβιότοπο, με βάση το ξηρό βάρος του υλικού και τον όγκο που προστέθηκε, ($TS = 294 \text{ gr}$ και $V_{\text{υλικού}} = 200 \text{ mL}$ αντίστοιχα), είναι:

	$OUR_{\text{AEW CW}}$ (mg DO/h)	$OUR_{\text{AEW CW}}$ (mg DO/kg TS/h)	$OUR_{\text{AEW CW}}$ (mg DO/L/h)
OUR συστήματος με νερό δικτύου	1,29	4,37	6,43
OUR με προσθήκη λυμάτων και οξικού	4,41	15,00	22,05



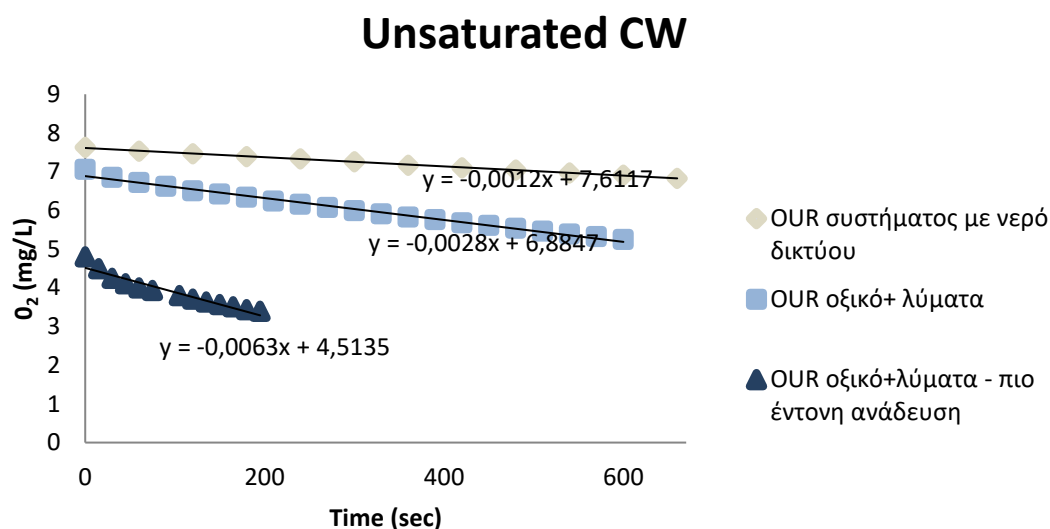
Σχήμα 4.8: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε συνάρτηση με το χρόνο (sec)-Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος (1^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)

Ο ρυθμός αποξυγόνωσης για την ακόρεστη ζώνη του υβριδικού υγροβιότοπου, με βάση το ξηρό βάρος του υλικού και τον όγκο που προστέθηκε, ($TS = 103 \text{ gr}$ και $V_{\text{υλικού}} = 200 \text{ mL}$ αντίστοιχα), είναι:

	OUR_{HYBRID CW-UNSAT} (mg DO/h)	OUR_{HYBRID CW-UNSAT} (mg DO/kg TS/h)	OUR_{HYBRID CW-UNSAT} (mg DO/L/h)
OUR συστήματος με νερό δικτύου	0,89	8,68	4,47
OUR με προσθήκη οξικού	2,36	22,88	11,78

Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated Constructed Wetland)

Στο συγκεκριμένο σύστημα, έγινε δοκιμή του ρυθμού αποξυγόνωσης με πιο έντονη ανάδευση, ώστε να διερευνηθεί ο παράγοντας της ανάδευσης στη καλύτερη διάχυση του διαλυμένου οξυγόνου στον βιοαντιδραστήρα.



Σχήμα 4.9: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε συνάρτηση με το χρόνο (sec)- Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (1^η Σειρά Πειραμάτων 03-04/12/2021)

Ο ρυθμός αποξυγόνωσης για τον ακόρεστο τεχνητό υγροβιότοπο, με βάση το ξηρό βάρος του υλικού και τον όγκο που προστέθηκε, ($TS = 99 \text{ gr}$ και $V_{\text{υλικού}} = 200 \text{ mL}$ αντίστοιχα), είναι:

	OUR UNSATURATED CW (mg DO/h)	OUR UNSATURATED CW (mg DO/kg TS/h)	OUR UNSATURATED CW (mg DO/L/h)
OUR συστήματος με νερό δικτύου	1,32	13,29	6,58
OUR με προσθήκη λυμάτων και οξικού	4,17	42,11	20,85
OUR με προσθήκη λυμάτων και οξικού-εφαρμογή πιο έντονης ανάδευσης	9,53	96,29	47,66

Η ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου προσδιορίζει μια σειρά διεργασιών και αντιστοιχεί στην ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την ικανοποίηση των αναγκών της ενδογενούς αναπνοής, της οξειδωσης της οργανικής ύλης από ετεροτροφικούς οργανισμούς και την οξειδωση της αμμωνίας σε νιτρικά από τα αυτοτροφικά βακτήρια. Επειδή μας ενδιαφέρει και η μέτρηση της αποξυγόνωσης που αντιστοιχεί στο ρυθμό μεταβολισμού των αερόβιων ετεροτροφικών μικροοργανισμών, προσθέσαμε

ικανή ποσότητα θειουρίας ώστε να αναχαιτισθεί η δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων. Επιπλέον, μέρος του πειράματος πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη ανεπεξέργαστων λυμάτων από την ΕΕΛ Άντισσας Λέσβου, ώστε να διερευνηθεί η ανταπόκριση του συστήματος στην παρουσία πραγματικών λυμάτων με σύσταση ίδια με αυτή που επεξεργάζονται τα συστήματα πιλοτικής κλίμακας στο πεδίο. Η προσθήκη οξικού οξέος αποσκοπεί, στη διασφάλιση εύκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος, ώστε να μελετήσουμε πως αντιδρούν τα συστήματα σε παρουσία εύκολα υδρολύσιμης τροφής.

Αναφορικά με τις δοκιμές αποξυγόνωσης OUR που πραγματοποιήθηκαν για την εκτίμηση του ρυθμού απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου στα συστήματα τα οποία περιείχαν νερό δικτύου, τον μεγαλύτερο ρυθμό ανά kg TS, παρουσιάζει ο ακόρεστος τεχνητός υγροβιότοπος (13,29 mg DO/kg TS/h), ακολουθεί η ακόρεστη ζώνη του υβριδικού τεχνητού υγροβιότοπου (8,68 mg DO/kg TS/h) και τελευταίος ο αεριζόμενος τεχνητός υγροβιότοπος (4,37 mg DO/h). Προσθέτοντας ποσότητα λυμάτων και οξικού οξέος, παρατηρούμε μια σημαντική αύξηση στους ρυθμούς όλων των συστημάτων. Η αύξηση της ταχύτητας αποξυγόνωσης οφείλεται κυρίως στη σύσταση των λυμάτων και στην παρουσία οξικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, τα λύματα περιέχουν διάφορες ουσίες, π.χ. οργανική ύλη σε διάλυση ή σε αιωρούμενα σωματίδια, λίπη-έλαια, ανόργανες ουσίες κ.α., που προφανώς θα επηρεάσουν τη συνολική λειτουργία ενός batch συστήματος. Να σημειωθεί ότι δεν τίθεται θέμα τοξικότητας στα λύματα, καθώς αποτελούν αστικά υγρά απόβλητα της περιοχής Άντισσας της Μυτιλήνης. Παράλληλα, η προθήκη οξικού οξέος για τη διασφάλιση εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής στο σύστημα, θα επιφέρει επίσης αύξηση στο εν λόγω σύστημα που μελετάμε, καθώς είναι μια ουσία χαμηλού μοριακού βάρους, και μπορεί να διαπεράσει εύκολα την περικυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών και να καταναλωθεί άμεσα. Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί, για να διατελέσουν την συγκεκριμένη μεταβολική διεργασία, χρειάζονται οξυγόνο ως αποδέκτη ηλεκτρονίων και έτσι καταναλώνουν με γρήγορο ρυθμό το διαλυμένο οξυγόνου που βρίσκεται στο περιβάλλον τους.

Στην περίπτωση του ακόρεστου υγροβιότοπου, δοκιμάστηκε η εφαρμογή εντονότερης ανάδευσης ώστε να προκληθεί μια μικρή αιώρηση της βιομάζας. Η αύξηση των στροφών της τράπεζας ανάδευσης, οδήγησε σε σχεδόν διπλάσια αύξηση του ρυθμού για τον συγκεκριμένο υγροβιότοπο (από 42,11 mg DO/kg TS/h σε 96,29 mg DO/kg TS/h), καθώς με την εντονότερη ανάδευση, δημιουργείται μια σχετική ομοιογένεια σε μεγάλο μέρος του όγκου του βιοαντιδραστήρα και έρχεται σε επαφή μεγαλύτερη μάζα υγρού με το πληρωτικό υλικό. Ωστόσο σε όλα τα συστήματα εφαρμόστηκε μέση ανάδευση ώστε να κρατήσουμε την βιομάζα σε αιώρηση και να υπάρξει ομοιόμορφη διάχυση του οξυγόνου και υπόλοιπων απαραίτητων ουσιών.

4.4 Πειράματα Απονιτροποίησης NUR (Nitrate Uptake Rate)

Εκτός από τις δοκιμές AUR και OUR που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την διερεύνηση της απόδοσης των υπό μελέτη πιλοτικών συστημάτων, έγιναν και δοκιμές NUR (Nitrate Uptake Rate-NUR) με ταυτόχρονη μέτρηση του COD, για την εξέταση του ρυθμού απομάκρυνσης νιτρικών στα συστήματα αυτά. Τα αποτελέσματα του πειράματος NUR παρουσιάζονται στη συνέχεια.

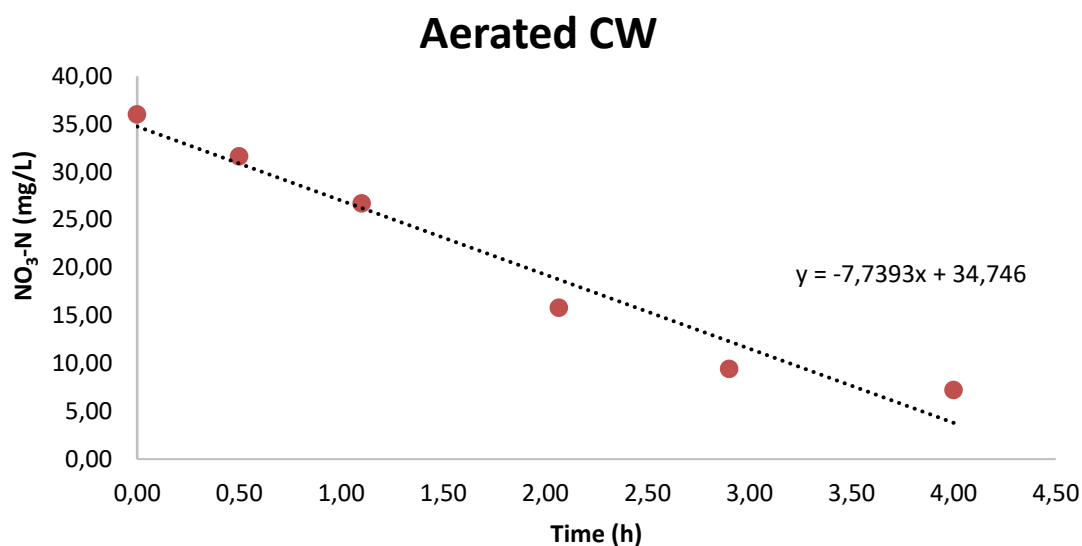
4.4.1 3^η Σειρά Πειραμάτων

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 07 έως 08 Απριλίου 2022, πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) προσδιορισμού του ρυθμού απονιτροποίησης (NUR) για τα εξής πιλοτικά συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων:

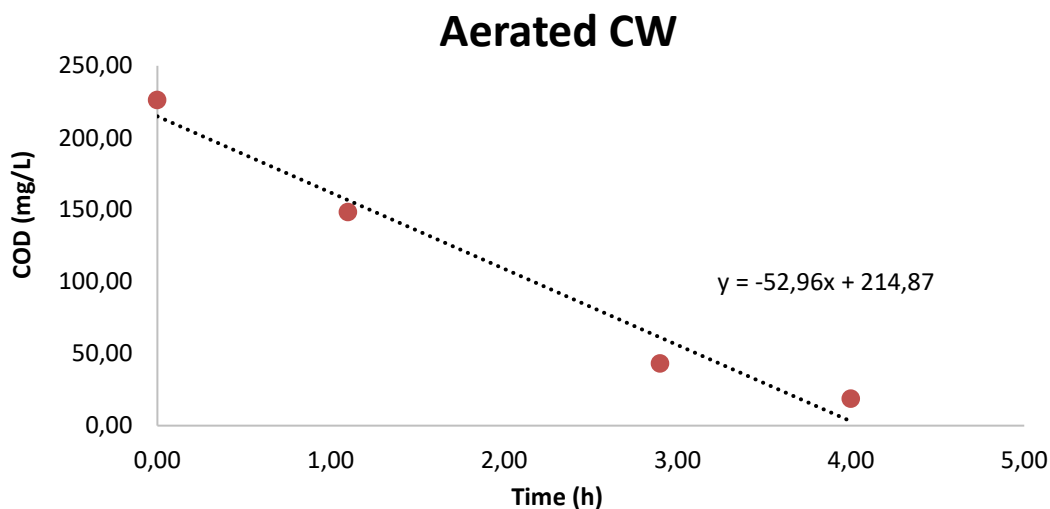
- Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)
- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW -Unsaturated Zone)
- Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)
- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος -Κορεσμένη Ζώνη (Hybrid CW -Saturated Zone)
- Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Saturated CW)

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του COD, καθώς οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για τη διεργασία της απονιτροποίησης, χρησιμοποιούν ως πηγή άνθρακα το διαθέσιμο οργανικό φορτίο. Μελετώντας την κατανάλωση του οργανικού φορτίου και συνεπώς τη μείωση του COD, δημιουργείται μια ολοκληρωμένη εικόνα της αποδοτικότητας της διεργασίας της απονιτροποίησης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων απονιτροποίησης δίνονται στα Σχήματα 4.11 – 4.20.

Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated Constructed Wetland)

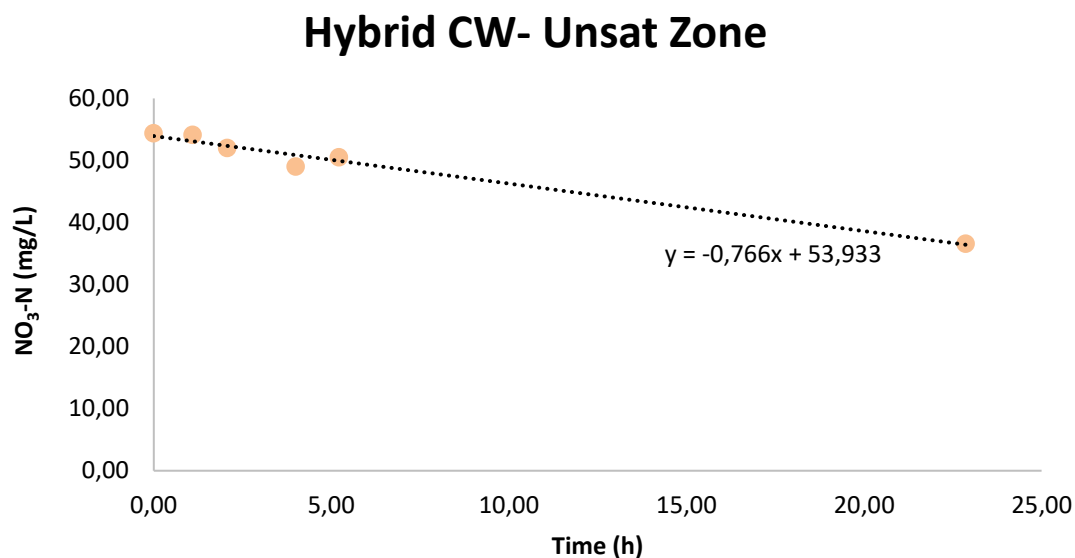


Σχήμα 4.10: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO₃-N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)-Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)

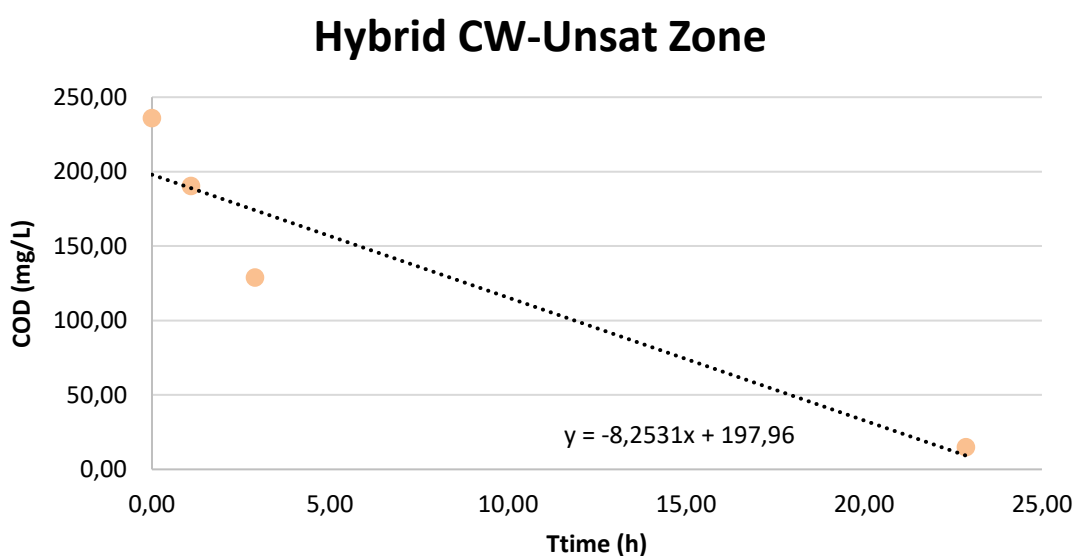


Σχήμα 4.11: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)-Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)

NUR_{AEW CW} (gr N/m³/h)	NUR_{AEW CW} (mg N/kg TS/day)	ΔCOD/ΔNO₃-N
7,74	170	7,20



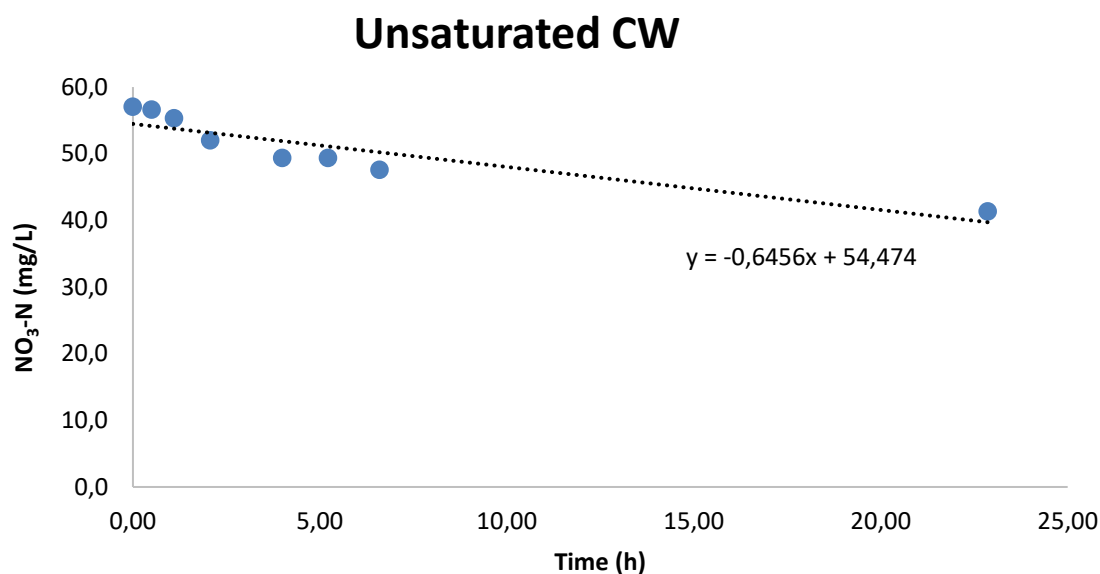
Σχήμα 4.12: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO₃-N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Υβριδικός Τεχνητός Υδροβιότοπος-Ακόρεστη Ζώνη (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)



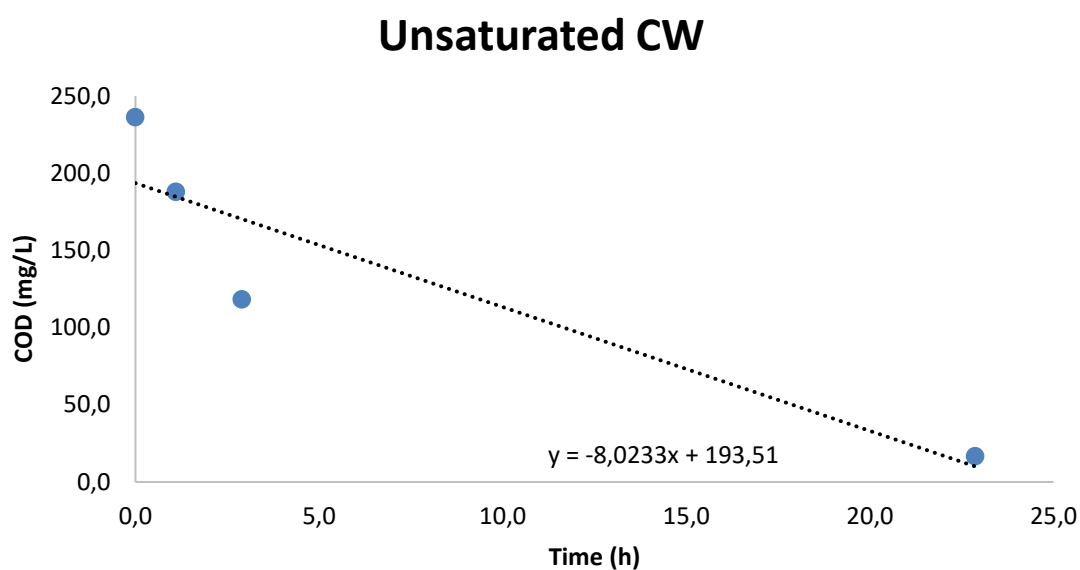
Σχήμα 4.13: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Υβριδικός Τεχνητός Υδροβιότοπος-Ακόρεστη Ζώνη (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)

NUR _{HYBRID CW-UNSAT} (gr N/m ³ /h)	NUR _{HYBRID CW-UNSAT} (mg N/kg TS/day)	ΔCOD/ΔNO ₃ -N
0,77	30	12,42

Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated Constructed Wetland)



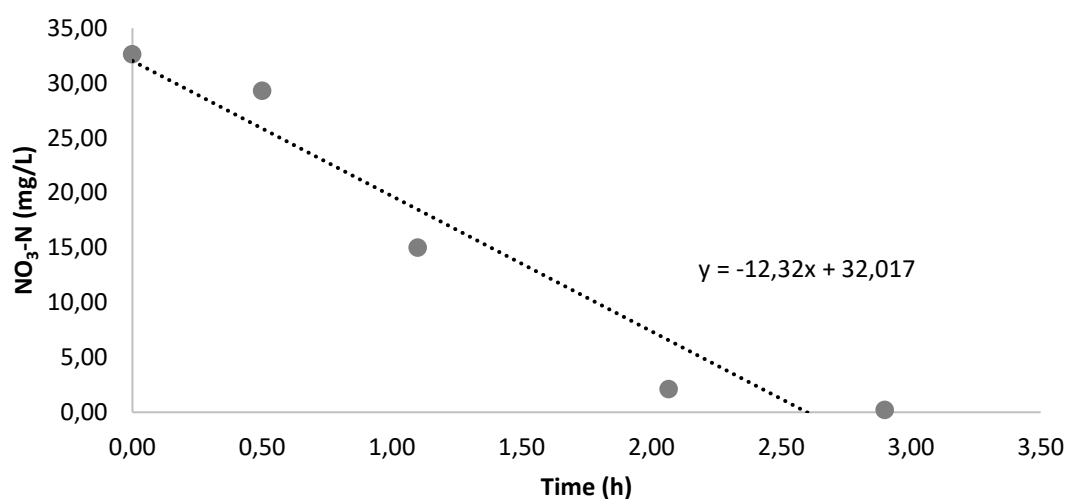
Σχήμα 4.14: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO₃-N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)



Σχήμα 4.15: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)

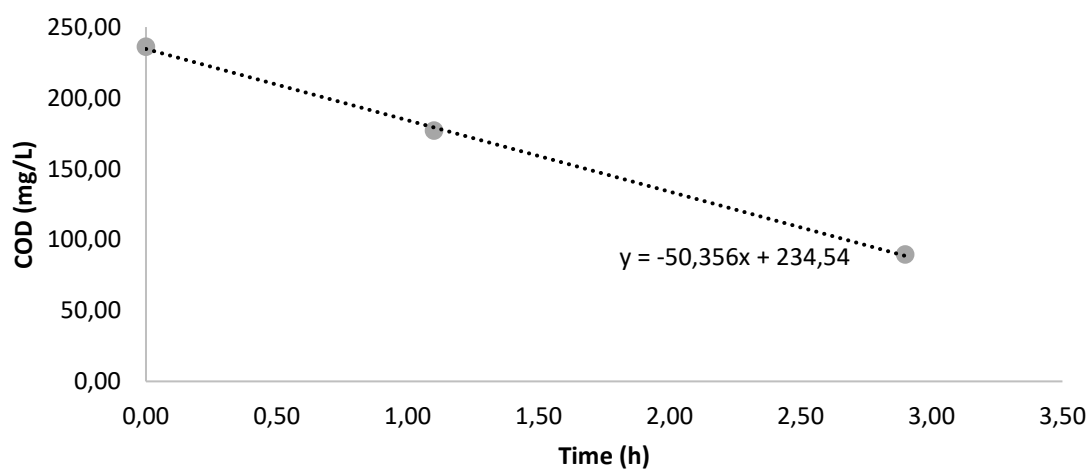
NUR_{UNSAT CW} (gr N/m³/h)	NUR_{UNSAT CW} (mg N/kg TS/day)	ΔCOD/ΔNO₃-N
0,65	40	13,98

Saturated CW



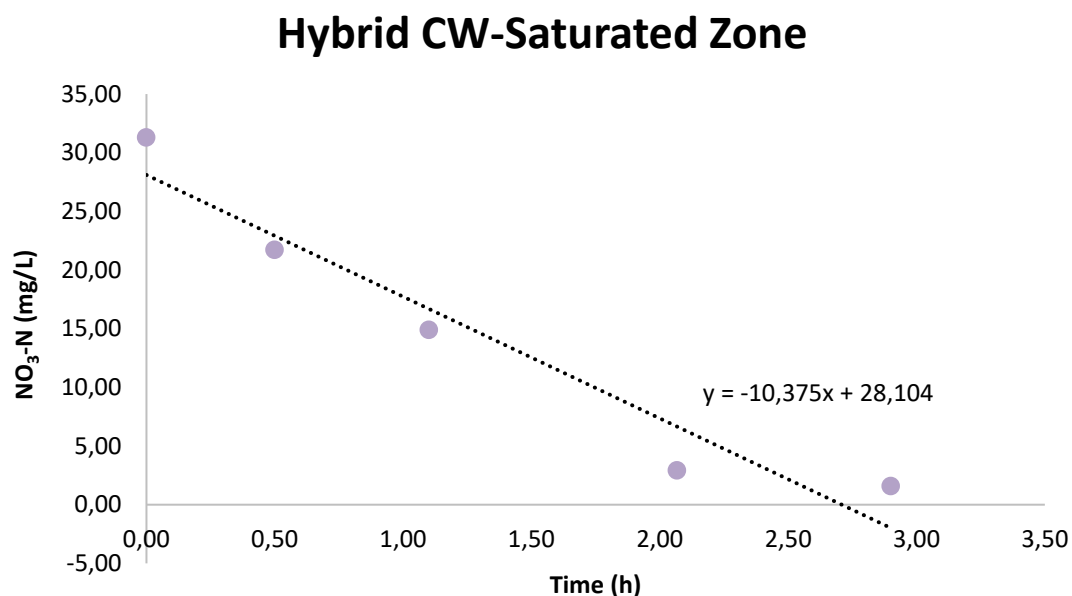
Σχήμα 4.16: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO₃-N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)

Saturated CW

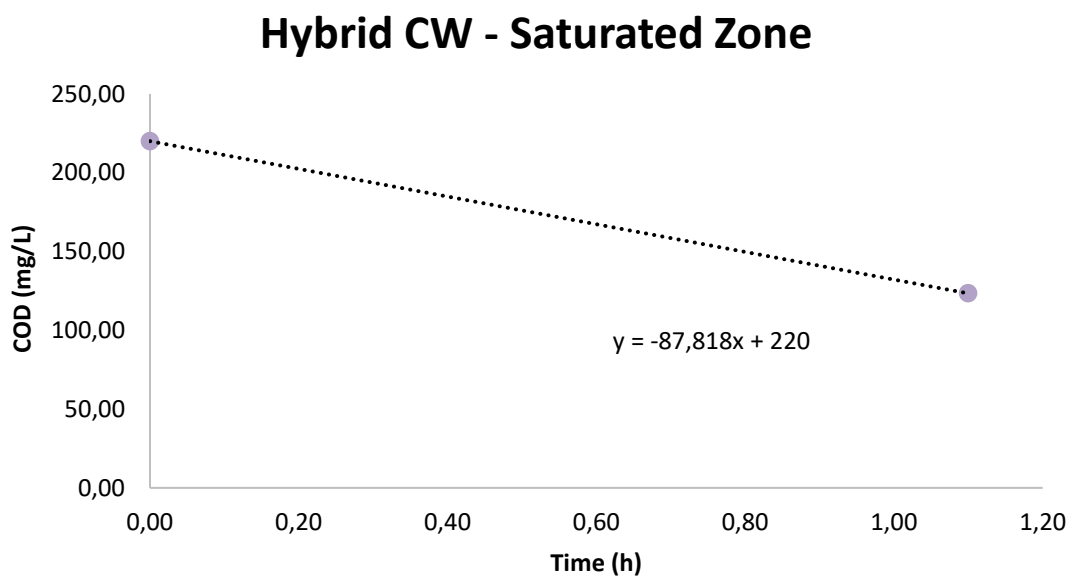


Σχήμα 4.17: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)

NUR_{SATURATED CW} (gr N/m³/h)	NUR_{SATURATED CW} (mg N/kg TS/day)	ΔCOD/ΔNO₃-N
12,32	590	4,52



Σχήμα 4.18: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου (NO₃-N) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος Κορεσμένη Ζώνη (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)



Σχήμα 4.19: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης COD(mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο (h)- Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος Κορεσμένη Ζώνη (3^η Σειρά Πειραμάτων 07-08/04/2022)

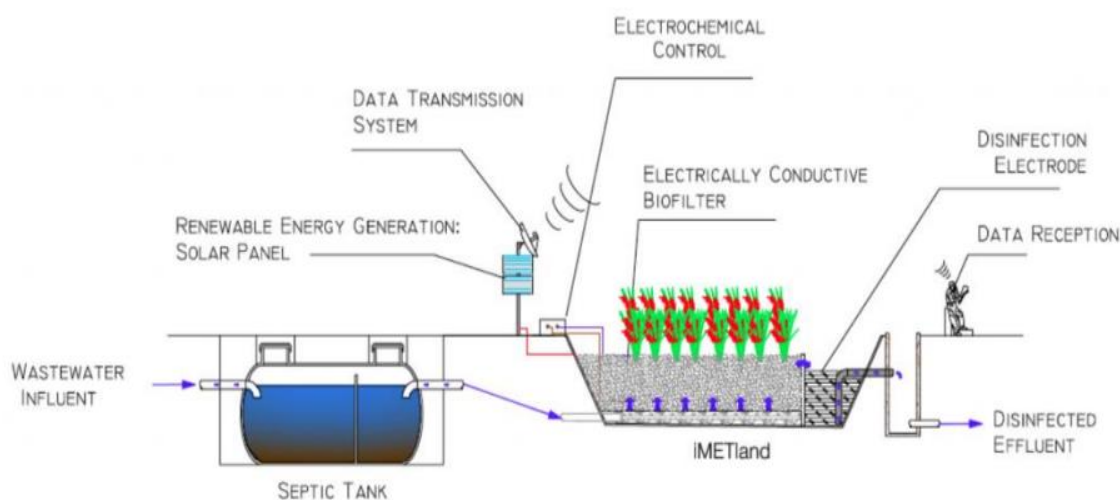
NUR_{HYBRID CW - SAT} (gr N/m³/h)	NUR_{HYBRID CW - SAT} (mg N/kg TS/day)	ΔCOD/ΔNO₃-N
10,38	560	3,25

Σε όλα τα συστήματα, παρατηρήθηκε ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης τόσο των νιτρικών όσο και του διαλυτού COD. Όπως ήταν αναμενόμενο, σε ανοξικό περιβάλλον κατά τη διάρκεια της απονιτροποίησης, τα απονιτροποιητικά βακτήρια διασπούν την οργανική ύλη, χρησιμοποιώντας ως αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά. Τον μέγιστο βαθμό απονιτροποίησης παρουσιάζουν οι βιοαντιδραστήρες που αντιστοιχούν στον κορεσμένο υγροβιότοπο ($NUR_{SATURATED\ CW}=590\text{ mg N/kg TS/day}$) και στην κορεσμένη ζώνη του υβριδικού υγροβιότοπου ($NUR_{HYBRID\ CW-SAT}=560\text{ mg N/kg TS/day}$). Η βιομάζα που είναι προσκολλημένη στο πληρωτικό υλικό που προέρχεται από αυτά τα πιλοτικά συστήματα, λειτουργεί υπό κορεσμένες συνθήκες, όπου τα νιτρικά βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις και συνεπώς τα απονιτροποιητικά βακτήρια αποτελούν το κυρίαρχο είδος μικροοργανισμών. Από την άλλη πλευρά, τους χαμηλότερους ρυθμούς παρατηρούμε στον ακόρεστο τεχνητό υγροβιότοπο ($NUR_{UNSAT-CW}=40\text{ mg N/kg TS/day}$) και στην ακόρεστη ζώνη του υβριδικού τεχνητού υγροβιότοπου ($NUR_{HYBRID-CW-UNSAT}=30\text{ mg N/gr TS/day}$). Στα συγκεκριμένα συστήματα, υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο καθώς επικρατούν αερόβιες συνθήκες, και οι μικροοργανισμοί επιλέγουν τον συγκεκριμένο αποδέκτη ηλεκτρονίων για τις μεταβολικές τους διεργασίες.

4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με μετρήσεις πεδίου

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, η διερεύνηση της λειτουργίας και της απόδοσης των υγροβιότοπων που επιχειρείται στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αφορά τέσσερα (4) πιλοτικά συστήματα Τεχνητών Υγροβιότοπων που χωροθετούνται στην ΕΕΛ της Άντισσας Λέσβου. Τα συστήματα αυτά έχουν τεθεί σε λειτουργία από τις 29 Μαρτίου 2021, στο πλαίσιο του Ερευνητικού Προγράμματος HYDROUSA H2020. Το σύστημα τροφοδοσίας των πιλοτικών συστημάτων αποτελείται από μια διβάθμια σηπτική δεξαμενή, η οποία δέχεται προ-επεξεργασμένα λύματα από τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της Άντισσας. Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούν μια καινοτόμα τεχνολογία, καθώς έχουν πληρωθεί με ηλεκτροαγωγίμο υλικό, το οποίο μέσω της δράσης μιας συγκεκριμένης ομάδας μικροοργανισμών (Electroactive Bacteria-EAB) είναι ικανά παράλληλα με την επεξεργασία των λυμάτων που διέρχονται διαμέσου της λεκάνης του υγροβιότοπου, να παράξουν ηλεκτρικό ρεύμα. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των τεχνικών υγροβιότοπων παρουσιάζονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3 της παρούσης.

Ο όγκος κάθε διαμερίσματος της σηπτικής δεξαμενής είναι ίσος με 1 m^3 και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των λυμάτων εξαρτάται από την παροχή τροφοδοσίας της σηπτικής δεξαμενής, η οποία δεν είναι σταθερή. Η παροχή λειτουργίας της σηπτικής δεξαμενής είναι ίση με αυτή των πιλοτικών. Την πρώτη περίοδο λειτουργίας η σηπτική δεξαμενή καθημερινά δεχόταν έναν όγκο λυμάτων ίσο με $0,4 \text{ m}^3$, καθώς τα πιλοτικά συστήματα τροφοδοτούνταν με $0,1 \text{ m}^3/\text{d}$ -πιλοτικό. Η παροχή τροφοδοσίας των πιλοτικών συστημάτων αυξήθηκε με τον χρόνο, με βασικό στόχο την διερεύνηση της απόδοσης των πιλοτικών υπό υψηλές φορτίσεις.



Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας πιλοτικού συστήματος Electroactive Τεχνητού Υγροβιότοπου στην Άντισσα της Λέσβου (Πηγή: <https://www.hydrousa.org/>)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται βασικά λειτουργικά στοιχεία των πιλοτικών, και πιο συγκεκριμένα η παροχή ανά περίοδο λειτουργίας που εφαρμόστηκε καθώς και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής κάθε πιλοτικού.

Πίνακας 4.1: Υδραυλικός χρόνος παραμονής και παροχή ανά περίοδο λειτουργίας για τους Τεχνητούς Υγροβιότοπους που λειτουργούν στην Άντισσα Μυτιλήνης στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος HYDROUSA H2020

Q (m ³ /day)	HRT (days)			
	AEW	SAT	HYBRID	UNSAT
0,1	2,8	4	4	3,5
0,2	1,4	2	2	1,8
0,3	0,9	1,3	1,3	1,2
0,4	0,7	1	1	0,9

Αναφορικά με τα συστήματα που λειτουργούν στο πεδίο σε πιλοτική κλίμακα, σε τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνται δειγματοληψίες και μετρήσεις των παραμέτρων TSS, VSS, COD, BOD₅, καθώς και αμμωνιακού αζώτου. Στη συνέχεια γίνεται προσπάθεια σύγκρισης των αποτελεσμάτων από τα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (batch) που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, και των αποτελεσμάτων από μετρήσεις που έγιναν στα συστήματα που λειτουργούν στο πεδίο στις αντίστοιχες χρονικές περιόδους. Για την καλύτερη προσομοίωση των συνθηκών και την εξαγωγή συμπερασμάτων μέσα από την σύγκριση αυτών των δύο συστημάτων (πεδίο – εργαστήριο) έγιναν κάποιες παραδοχές, ήτοι:

1. Αρχικά θεωρήθηκε ότι στα συστήματα που λειτουργούν στο πεδίο, η διαθέσιμη αμμωνία χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς για την παραγωγή ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, στο πεδίο γινόντουσαν μετρήσεις της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και στην έξοδο του κάθε υγροβιότοπου. Συνεπώς θεωρήθηκε ότι πραγματοποιείται πλήρης νιτροποίηση και όσα νιτρικά και νιτρώδη παρήχθησαν, τόσο αμμωνία καταναλώθηκε.
2. Επιπλέον προσεγγιστικά, θεωρούμε ότι οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο δεν διαφέρουν από αυτές που επικρατούν στο εργαστήριο.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις που πραγματοποίησε η Υποψήφια Διδάκτωρ Ασημίνα Κούκουρα στους τεχνητούς υγροβιότοπους που λειτουργούν πιλοτικά στο πεδίο. Όπως προαναφέρθηκε, τα αποτελέσματα που χρησιμοποιήθηκαν για την σύγκριση των αποτελεσμάτων λαμβάνονταν στην είσοδο και στην έξοδο κάθε πιλοτικού. Ο υπολογισμός του ρυθμού κατανάλωσης της αμμωνίας υπολογίστηκε ως εξής:

$$\frac{(NH_4^+ - N_{in} - NH_4^+ - N_{out}) * Q}{V_{CW}}$$

Ο όγκος του κάθε πιλοτικού συστήματος παρουσιάζεται στον πίνακα 3.1 (βλ. Κεφάλαιο 3, Παράγραφο 3.1).

Πίνακας 4.2 : Πίνακας αποτελεσμάτων πεδίου και υπολογισμός ρυθμού απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου (Πηγή: Υλικό από Ασημίνα Κούκουρα-Υποψήφια Διδάκτωρ)

Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)							
Ημ/νια Δειγματολη ψίας	NH₄-N_{in} (mg/L)	NH₄-N_{out} (mg/L)	ΔNH₄-N (mg/L)	Q (m³/day)	q_N (g N/day)	V (m³)	q_N (g N/m³/day)
10/12/2021	29,5	7,9	21,6	0,4	8,64	0,8	10,8
14/01/2022	26,2	2,8	23,4	0,4	9,36	0,8	11,7
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)							
10/12/2021	29,5	13,4	16,1	0,4	6,44	0,7	9,2
14/01/2022	26,2	20,3	5,9	0,4	2,36	0,7	3,4
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος – Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW – Unsaturated Zone)							
10/12/2021	29,5	21,1	8,4	0,4	3,36	0,4	8,4
14/01/2022	26,2	16,4	9,8	0,4	3,92	0,4	9,8

Πίνακας 4.3: Σύγκριση ρυθμών νιτροποίησης AUR από αποτελέσματα Πιλοτικής Λειτουργίας (Πεδίο) με Πειράματα Ασυνεχούς Λειτουργίας (Batch) (Εργαστήριο)

Τύπος Τεχνητού Υγροβιότοπου	AUR (gr N/m ³ /day)			
	ΠΕΔΙΟ Πιλοτική Λειτουργία		ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ Πείραμα Ασυνεχούς Λειτουργίας (Batch)	
	1 ^η Σειρά Πειραμάτων	2 ^η Σειρά Πειραμάτων	1 ^η Σειρά Πειραμάτων	2 ^η Σειρά Πειραμάτων
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	10,8	11,7	2,31	4,62
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	9,2	3,4	3,36	22,82
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος – Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW – Unsaturated Zone)	8,4	9,8	6,00	33,65

Πίνακας 4.4: Φορτίσεις Αζώτου NLR στο πεδίο και σε πειράματα batch στις αντίστοιχες χρονικές περιόδους

Είδος Τεχνητού Υγροβιότοπου	NLR (gr N/m ³ /day)	
	1 ^η Σειρά Πειραμάτων	2 ^η Σειρά Πειραμάτων
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	14,75	13,1
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	17	15
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος – Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW – Unsaturated Zone)	14,75	13,1

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων AUR με τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την λειτουργία των πιλοτικών συστημάτων στις αντίστοιχες χρονικές περιόδους, παρατηρούμε παρόμοια αύξηση του ρυθμού νιτροποίησης αναφορικά με τον αεριζόμενο και την ακόρεστη ζώνη του υβριδικού τεχνητού υγροβιότοπου. Ο ακόρεστος υγροβιότοπος παρουσιάζει μια εντελώς διαφορετική εικόνα στο πεδίο σε σχέση με τα batch πειράματα. Συγκεκριμένα, από τη λειτουργία αυτού του είδους υγροβιότοπου στο πεδίο, παρουσιάζεται μια μείωση στο ρυθμό νιτροποίησης με την πάροδο του χρόνου. Για το ίδιο χρονικό διάστημα, ο ακόρεστος υγροβιότοπος μέσω των batch πειραμάτων παρουσιάζει μια αρκετά σημαντική αύξηση στο ρυθμό νιτροποίησης.

Επιπλέον, σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την λειτουργία των πιλοτικών συστημάτων στο πεδίο, φαίνεται πως ο αεριζόμενος υγροβιότοπος εμφανίζει τους μεγαλύτερους ρυθμούς νιτροποίησης (εύρος AUR 10,8-11,7 gr N/m³/day) εν αντιθέσει με τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων, στα οποία ο αεριζόμενος υγροβιότοπος εμφανίζει τους χαμηλότερους ρυθμούς νιτροποίησης για τις αντίστοιχες χρονικές περιόδους (εύρος AUR 2,31-4,62 gr N/m³/day).

Ωστόσο οι διαφορετικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περίπτωση εφαρμογής (batch πειράματα-ελεγχόμενες συνθήκες, πεδίο-μεταβαλλόμενες συνθήκες) επηρεάζουν την συνολική απόδοση των συστημάτων με αποτέλεσμα να μην καθίσταται εύκολη η σύγκρισή τους.

4.6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, και των πειραμάτων που εκτελέστηκαν, έγινε εκτίμηση του τρόπου λειτουργίας και του βαθμού απόδοσης των πιλοτικών συστημάτων που είναι εγκατεστημένα στην περιοχή της Άντισσας Λέσβου, ως προς την απομάκρυνση του αζώτου και του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου. Επιλέχθηκαν βιοαντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) στους οποίους χρησιμοποιήθηκε πληρωτικό υλικό από τους τεχνητούς υγροβιότοπους που λειτουργούν στο πεδίο και έγιναν δοκιμές απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου (AUR-Ammonia Uptake Rate), και απομάκρυνσης νιτρικού αζώτου (NUR-Nitrate Uptake Rate) και επιπλέον εκτιμήθηκε ο ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου μέσω δοκιμών αποξυγόνωσης (OUR – Oxygen Uptake Rate).

Η τεχνολογία που χρησιμοποιούν τα υπό μελέτη συστήματα, και συγκεκριμένα η επιλογή ηλεκτροαγωγίμου υλικού ως υλικό πλήρωσης εμπλουτισμένο με ηλεκτροαγωγίμα βακτήρια (Electroactive Bacteria-EAB) είναι αρκετά πρόσφατη τεχνολογία, και οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί είναι λίγες και αφορούν κυρίως πιλοτικής κλίμακας εφαρμογές και όχι εργαστηριακών batch πειραμάτων.

Στα πειράματα AUR, όπου μελετήθηκε η ταχύτητα κατανάλωσης της αμμωνίας, μέσω της αύξησης της συγκέντρωσης των οξειδωμένων μορφών της (νιτρικά, νιτρώδη) με την πάροδο του χρόνου, τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά. Και στις δύο σειρές πειραμάτων, τα αποτελέσματα ακολούθησαν το ίδιο μοτίβο, με την ακόρεστη ζώνη του υβριδικού συστήματος να παρουσιάζει τους μέγιστους ρυθμούς (εύρος AUR 6,00-33,65 grN/m³/day). Ο αεριζόμενος τεχνητός υγροβιότοπος, παρουσίασε τους χαμηλότερους ρυθμούς νιτροποίησης συγκριτικά με τα υπόλοιπα υπό μελέτη συστήματα (εύρος AUR 2,31-4,62 gr N/kg TS/day). Όπως προαναφέρθηκε, οι χαμηλοί ρυθμοί νιτροποίησης οφείλονται κυρίως στο πληρωτικό υλικό του υγροβιότοπου, καθώς το χαλίκι με το οποίο πληρώνεται ο συγκεκριμένος υγροβιότοπος, καταλαμβάνει ιδιαίτερα μεγάλο όγκο και βάρος, με αποτέλεσμα την μη ικανοποιητική διάχυση του διαλυμένου οξυγόνου σε όλο τον όγκο του βιοαντιδραστήρα. Η μη ομοιόμορφη διάχυση του οξυγόνου, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αναερόβιων ή/και ανοξικών ζωνών, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται σε έναν βαθμό και η διεργασία της απονιτροποίησης. Επιπλέον, φαίνεται πως ο σχηματισμός προσκολλημένης βιομάζας στον αεριζόμενο τεχνητό υγροβιότοπο περιορίζεται, καθώς η εφαρμογή έντονου τεχνητού αερισμού δεν διατηρεί ζώνες ηρεμίας, εμποδίζοντας τη διαδικασία και έτσι λαμβάνουμε χαμηλότερους ρυθμούς σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που βρέθηκαν από κάθε σειρά πειραμάτων για τους ίδιους υγροβιότοπους, παρατηρήθηκε αύξηση στον ρυθμό νιτροποίησης AUR σε σχέση με την διαφορετική φόρτιση NLR που εφαρμόστηκε. Ενδεικτικά ο αεριζόμενος υγροβιότοπος εμφάνισε με φόρτιση $NLR=10,6 \text{ gr N/m}^3/\text{day}$, ρυθμό που αντιστοιχεί σε $AUR=2,31 \text{ gr N/m}^3/\text{day}$ ενώ κατά την δεύτερη σειρά πειραμάτων, όπου εφαρμόστηκε αυξημένη φόρτιση ($NLR=30 \text{ gr N/m}^3/\text{day}$) ο ρυθμός αυξήθηκε και έλαβε τιμή $AUR=4,62 \text{ gr N/m}^3/\text{day}$. Αντίστοιχα, ο ακόρεστος υγροβιότοπος, ο οποίος συγκαταλέγεται στους Bio electrified Wetlands, με φόρτιση $NLR=13,0 \text{ gr N/m}^3/\text{day}$ ο ρυθμός βρέθηκε $AUR=3,36 \text{ gr N/m}^3/\text{day}$ και με αντίστοιχη αύξηση στο ρυθμό φόρτιση ($NLR=42 \text{ gr N/m}^3/\text{day}$) ο ρυθμός AUR αυξήθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό ($AUR=22,82 \text{ gr N/m}^3/\text{day}$). Σημειώνεται ότι και άλλοι παράγοντες (όπως μεγαλύτερη ανάπτυξη βιοφίλμ, αύξηση ενεργότητας, κ.λπ.) μπορεί να συνέβαλαν στην αύξηση αυτή των AUR. Για παράδειγμα αυξημένες ταχύτητες αποξυγόνωσης είχαν επίσης παρατηρηθεί κατά την δεύτερη σειρά πειραμάτων σε σχέση με την πρώτη.

Αναφορικά με τα πειράματα NUR, τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά και τα συστήματα ανταποκρίθηκαν όπως αναμενόταν. Συγκεκριμένα, σε όλους του βιοαντιδραστήρες παρουσιάστηκε παράλληλη μείωση της συγκέντρωσης των νιτρικών με το διαλυτό COD, εφόσον οι απονιτροποιητές για να οξειδώσουν την οργανική ύλη χρησιμοποιούν τα νιτρικά ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Οι μέγιστοι ρυθμοί απονιτροποίησης, βρέθηκαν όπως αναμενόταν στους βιοαντιδραστήρες όπου επικρατούν κορεσμένες συνθήκες και αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών ενώ το διαλυμένο οξυγόνο βρίσκεται σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις και δεν λειτουργεί ανταγωνιστικά ως προς τα νιτρικά (Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος, Κορεσμένη Ζώνη Τεχνητού Υγροβιότοπου). Πιο συγκεκριμένα, ο κορεσμένος υγροβιότοπος, ο οποίος εμφάνισε υψηλούς ρυθμούς ($NUR=560 \text{ mg N/kg TS/day}$) διαθέτει δύο ζώνες, μια κορεσμένη και μια ακόρεστη. Στην ακόρεστη ζώνη, τα διάκενα μεταξύ του πληρωτικού υλικού επιτρέπουν την διέλευση του ατμοσφαιρικού αέρα, με αποτέλεσμα να επικρατούν αερόβιες συνθήκες και τα νιτροποιητικά βακτήρια να οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρικά. Επιπλέον, στο εσωτερικό του σχηματιζόμενου βιοφίλμ ή όπου η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι πολύ χαμηλή, δημιουργούνται ανοξικές συνθήκες με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη απονιτροποίηση των παραγόμενων νιτρικών. Στη συνέχεια, η κορεσμένη ζώνη, διαθέτει κατάλληλες ανοξικές συνθήκες για την απονιτροποίηση με αποτέλεσμα, αυτή η εναλλαγή ζωνών να ενισχύει την συνολική απόδοση του συστήματος.

Χαμηλότεροι ρυθμοί παρουσιάστηκαν στους υγροβιότοπους που επικρατούν αερόβιες συνθήκες, και οι μικροοργανισμοί ως προς ενεργειακή άποψη θα επιλέξουν το οξυγόνο έναντι κάποιου άλλου τελικού αποδέκτη-στην προκειμένη περίπτωση των νιτρικών (Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος, Ακόρεστος Υγροβιότοπος, Ακόρεστη Ζώνη Υβριδικού Τεχνητού Υγροβιότοπου). Ωστόσο, ο αεριζόμενος υγροβιότοπος, στο πεδίο λειτουργεί σε αερόβιες και ανοξικές φάσεις. Πιο

συγκεκριμένα, ο τεχνητός αερισμός στο πιλοτικό σύστημα πραγματοποιείται 4 φορές την ημέρα, με συνολική διάρκεια αερισμού ίση με 6 ώρες/ημέρα. Στόχος είναι η απονιτροποίηση των νιτρικού αζώτου τις ώρες που δεν επιτυγχάνεται αερισμός στο σύστημα. Συνεπώς η απονιτροποιητική ικανότητα του συστήματος αποδίδεται στο γεγονός ότι η προσκολλημένη βιομάζα του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στα batch πειράματα προέρχεται από το αντίστοιχο πιλοτικό αεριζόμενο σύστημα που λειτουργεί υπό αερόβιες/ανοξικές συνθήκες και αποτελείται από νιτροποιητικά αλλά και από απονιτροποιητικά βακτήρια.

Σχετικά με τα πειράματα αποξυγόνωσης OUR που πραγματοποιήθηκαν για την εκτίμηση του ρυθμού απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου στα υπό μελέτη συστήματα, έγιναν δοκιμές με την προσθήκη προεπεξεργασμένων λυμάτων, ώστε να διερευνηθεί η ανταπόκριση του συστήματος στην παρουσία πραγματικών λυμάτων. Σημειώνεται ότι, η σύσταση των λυμάτων ήταν ίδια με αυτή των λυμάτων που δέχεται το σύστημα των πιλοτικών τεχνητών υδροβιότοπων στο πεδίο. Αρχικά, αναφορικά με τον ρυθμό αποξυγόνωσης στα συστήματα που περιείχαν νερό δικτύου, τη μέγιστη τιμή παρουσίασε ο ακόρεστος τεχνητός υδροβιότοπος. Με την προσθήκη λυμάτων και οξικού οξέος, παρουσιάστηκε όπως αναμενόταν αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης του οξυγόνου, καθώς οι μικροοργανισμοί στην παρουσία οργανικής τροφής προερχόμενη από τα λύματα και εύκολης βιοδιασπάσιμης οργανικής τροφής όπως είναι το οξικό οξύ, καταναλώνουν άμεσα το οξυγόνο ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Τέλος, η εφαρμογή πιο έντονης ανάδευσης στον ακόρεστο υδροβιότοπο, προκάλεσε ομοιόμορφη ανάμιξη του δείγματος εντός του βιαντιδραστήρα, με αποτέλεσμα στην αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου.

Παράλληλα με τα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας που εκτελέστηκαν, γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από την εφαρμογή των πιλοτικών συστημάτων που λειτουργούν στην ΕΕΛ Άντισσας Λέσβου σε αντίστοιχες χρονικές περιόδους. Ανεξαρτήτως της εικόνας που παρουσιάζει ο κορεσμένος υδροβιότοπος, η οποία διαφέρει μεταξύ πειραμάτων batch και πιλοτικής εφαρμογής στο πεδίο, τα υπόλοιπα δύο συστήματα (ακόρεστη ζώνη υβριδικού υδροβιότοπου και αεριζόμενος υδροβιότοπος) παρουσιάζουν παρόμοια αυξητική τάση και στις δύο εφαρμογές (batch εργαστηριακά πειράματα και πιλοτική εφαρμογή στο πεδίο).

Στα batch πειράματα που εκτελέστηκαν για τον σκοπό της εργασίας, οι συνθήκες που δημιουργήθηκαν ήταν πλήρως ελεγχόμενες. Εν αντιθέσει, οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο είναι μεταβαλλόμενες και επηρεάζουν με τη σειρά τους την απόδοση και τα αποτελέσματα του συστήματος. Διάφοροι παράγοντες έχουν βρεθεί πως επηρεάζουν την απόδοση της απομάκρυνσης αζώτου από τα συστήματα των τεχνητών υδροβιότοπων, όπως η θερμοκρασία, το pH, το DO, η βλάστηση καθώς και λειτουργικοί παράμετροι όπως ο λόγος C/N, ο τρόπος τροφοδοσίας

την λυμάτων, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, το καθεστώς ροής και ο τύπος του υγροβιότοπου καθώς και το φορτίο των εισερχόμενων λυμάτων (Du et al., 2018). Τα πειράματα batch, που πραγματοποιήθηκαν εντός του εργαστηρίου, λειτούργησαν υπό σταθερή θερμοκρασία δωματίου ($\approx 22^{\circ}\text{C}$), ενώ καθημερινά γινόταν έλεγχος της διακύμανσης του pH. Συνεπώς, με βάση και τα συνολικά αποτελέσματα και από τις τρεις σειρές πειραμάτων, παρατηρούμε ότι η προσκολλημένη στο πληρωτικό υλικό βιομάζα ήταν ικανή για να πραγματοποιηθούν οι διεργασίες που μελετήθηκαν.

Γενικά η απομάκρυνση του αζώτου σε έναν τεχνητό υγροβιότοπο είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, η οποία συνήθως περιλαμβάνει νιτροποίηση-απονιτροποίηση, πρόσληψη από τα φυτά, προσρόφηση αζώτου από το υπόστρωμα και εξάτμιση (Liu et al., 2019; Huang et al., 2017). Τα τελευταία χρόνια έχουν βρεθεί πρόσθετοι μηχανισμοί απομάκρυνσης αζώτου στα συστήματα αυτά, όπως η ταυτόχρονη νιτροποίηση και απονιτροποίηση (SDN) και η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (ANAMMOX) (He et al., 2019; Ma et al., 2016). Ωστόσο η νιτροποίηση-απονιτροποίηση θεωρείται ως ο κύριος τρόπος απομάκρυνσης του αζώτου, συμμετέχοντας σε ποσοστό πάνω από 50% στην συνολική απομάκρυνση του (Liu et al., 2019). Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των τεχνητών υγροβιότοπων αποτελεί η μη αποτελεσματική διατήρηση αερόβιων συνθηκών, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό απόδοσης του συστήματος. Δεδομένης της δομής των τεχνητών υγροβιότοπων, η παροχή του ατμοσφαιρικού αέρα ($5,77-18,45 \text{ g O}_2 \text{ m}^2/\text{day}$) (Gasiunas, 2011) και η απελευθέρωση του οξυγόνου μέσα από τις ρίζες των φυτών ($0,005-12 \text{ g O}_2 / \text{m}^2/\text{day}$) (Nivala et al., 2013) είναι πολύ μικρότερη από την συγκέντρωση του οξυγόνου που απαιτείται και καταναλώνεται στην πραγματικότητα εντός της λεκάνης ($450 \text{ g O}_2 / \text{m}^2/\text{day}$) (Wu et al., 2016). Το έλλειμμα αυτό που δημιουργείται οδηγεί σε αναερόβιες/ανοξικές συνθήκες στο σύστημα. Παράλληλα, το οξυγόνο καταναλώνεται για την αερόβια οξείδωση της οργανικής ύλης έναντι της νιτροποίησης, με αποτέλεσμα λόγω της έλλειψης διαλυμένου οξυγόνου (DO) στον υγροβιότοπο να αναστέλλεται η διεργασία της νιτροποίησης, γεγονός που οδηγεί σε ασθενή απομάκρυνση αζώτου (Fan et al., 2013b). Στην κατεύθυνση αυτή, έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια αρκετές προσπάθειες αύξησης της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου εντός της κλίνης του υγροβιότοπου, για την βελτίωση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης του αζώτου, όπως η προσθήκη τεχνητού αερισμού στο σύστημα.

Διάφορες έρευνες έχουν αποδείξει την συμβολή του τεχνητού αερισμού στην αύξηση της απόδοσης της νιτροποίησης. Ενδεικτικά, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε (Min Tao et al., 2009), βρέθηκε ότι σε αεριζόμενο τεχνητό υγροβιότοπο κάθετης ροής που επεξεργαζόταν αστικά λύματα, το ποσοστό απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου αυξήθηκε κατά 15% τη χειμερινή περίοδο σε σχέση με αντίστοιχα συστήματα, ενώ το καλοκαίρι και το φθινόπωρο η απόδοση της νιτροποίησης βρέθηκε

βελτιωμένη κατά 7,8 % και 9,2 % αντίστοιχα. Ωστόσο σε πολλές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει βρεθεί ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις DO δεν επιφέρουν αυτόματα στο σύστημα και αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης ολικού αζώτου (Lu J. Et al., 2020). Αυτό συμβαίνει διότι, από την μια οι υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου αναστέλλουν τις ανοξικές συνθήκες και άρα τη διεργασία της απονιτροποίησης, ενώ παράλληλα περιορίζεται η διεργασία ANNAMOX βακτηρίων που ευδοκιμούν σε αναερόβιο περιβάλλον. Επιπλέον, η αύξηση του DO,θα οδηγήσει σε μείωση του διαθέσιμου οργανικού υλικού λόγω οξειδωσης του από τα αερόβια ετεροτροφικά βακτήρια, περιορίζοντας και πάλι τη διεργασία της απονιτροποίησης. Για την πλήρη απομάκρυνση του αζώτου σε έναν τεχνητό υγροβιότοπο, θα πρέπει να διατηρούνται εναλλασσόμενα περιβάλλοντα ανοξικά και αερόβια, ώστε να συντελείται παράλληλα η διεργασία της νιτροποίησης και απονιτροποίησης (Jiaxing Lu et al.,2020; Cabred et al., 2019). Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων AUR που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, παρατηρούμε ότι τους υψηλότερους ρυθμούς νιτροποίησης παρουσιάζει η Ακόρεστη Ζώνη του Υβριδικού Τεχνητού Υγροβιότοπου. Η βελτιωμένη εικόνα που παρουσιάζει αυτή η κατηγορία υγροβιότοπων που εξετάστηκε, έχει διαπιστωθεί και από άλλες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί. Εργαστηριακά, έχει βρεθεί ότι ένας υβριδικός τεχνητός υγροβιότοπος μπορεί να απομακρύνει 1,22 g/m²/day ολικό άζωτο (TN) και αμμωνιακό άζωτο με ρυθμό 0,79 g/m²/day (Zapater-Pereyra et al., 2015). Μια ομάδα ερευνητών (Zhang et al., 2020) αξιολόγησε την παροχή οξυγόνου και την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του αζώτου σε έναν μερικώς κορεσμένο Τεχνητό Υγροβιότοπο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, η εναλλαγή των συνθηκών μέσω περιοδικής πλήρωσης του τεχνητού υγροβιότοπου αυξάνει την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (ο ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου μπορεί να φθάσει έως και 336, 44 g O₂/m³/day). Ως εκ τούτου, ο ρυθμός απομάκρυνσης της αμμωνίας βρέθηκε αρκετά πιο υψηλός (συγκεκριμένα 11 φορές μεγαλύτερος από ότι σε κλασικό σύστημα).

Πέρα από τον τύπο των τεχνητών υγροβιότοπων και την σχεδιαστική διάταξη που επιλέχθηκε, ένας ακόμη παράγοντας που ενδέχεται να επηρεάζει την απόδοση των πιλοτικών συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του αζώτου, είναι το υλικό πλήρωσης. Τα συγκεκριμένα συστήματα χρησιμοποιούν μια καινοτόμα τεχνολογία όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας εργασίας, καθώς το υλικό πλήρωσης (πέρα από τον αεριζόμενο τεχνητό υγροβιότοπο) αποτελείται από ηλεκτροαγωγίμο υλικό (electro conductive carbon) το οποίο είναι εμπλουτισμένο με ηλεκτροαγωγίμα βακτήρια (Electroactive bacteria-EAB) τα οποία παράλληλα με την βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης είναι ικανά να παράξουν και ηλεκτρικό ρεύμα. Ωστόσο, οι εργαστηριακές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για τα electroactive συστήματα είναι αρκετά λίγες με αποτέλεσμα να μην έχει δημιουργηθεί ολοκληρωμένη εικόνα ως προς το βαθμό επιρροής των ηλεκτροαγωγίμων βακτηρίων και του υλικού στην απόδοση των μηχανισμών απομάκρυνσης

ρύπων, και στην προκειμένη περίπτωση στην απονιτροποίηση και νιτροποίηση. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή της Ισπανίας, μελετήθηκε η απόδοση των τεχνητών υγροβιότοπων που χρησιμοποίησαν ηλεκτροαγωγίμο υλικό ως πληρωτικό υλικό για την επεξεργασία αστικών λυμάτων (Penacoba-Antona L. et al., 2022). Πιο συγκεκριμένα, η έρευνα βασίστηκε στη λειτουργία δύο τεχνητών υγροβιότοπων, κάθετης ροής - η λεκάνη του πρώτου συστήματος (D1) διέθετε τρία διαφορετικά στρώματα υλικών (σε σειρά εφαρμογής χαλίκι, ηλεκτροαγωγίμο υλικό, χαλίκι), διαφορετικού πάχους, και ήταν μερικώς κορεσμένο. Το στρώμα που διέθετε ηλεκτροαγωγίμο υλικό (coke) ήταν εμπλουτισμένο με βακτήρια του γένους *Geobacter*. Η κλίση του δεύτερου συστήματος (D2) που εξετάστηκε, λειτουργούσε μόνο υπό ακόρεστες (αερόβιες) συνθήκες, και ως προς το σχεδιαστικό κομμάτι διέθετε τα ίδια στρώματα πληρωτικού υλικού, με τη διαφορά ότι είχε σχεδόν διπλάσιο πάχος και όγκο το στρώμα του ηλεκτροαγωγίμου υλικού (ήταν και αυτό εμπλουτισμένο με βακτήρια του γένους *Geobacter*). Και τα δύο συστήματα εξετάστηκαν σε διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης COD. Ως προς τη συνολική απομάκρυνση του αζώτου, το σύστημα D1 πέτυχε σταθερούς ρυθμούς απομάκρυνσης σε μεταβλητό ρυθμό φόρτισης που εφαρμόστηκε (4,53 g TN/ m³/day). Η συνολική απομάκρυνση αζώτου οφείλεται στη λειτουργία και των δύο διαδικασιών νιτροποίησης-απονιτροποίησης, εξαιτίας των εναλλασσόμενων ανοξικών-αερόβιων συνθηκών που είχαν δημιουργηθεί εντός της λεκάνης του υγροβιότοπου. Ωστόσο στο δεύτερο σύστημα (D2), η απομάκρυνση της αμμωνίας μέσω νιτροποίησης ήταν υψηλότερη λόγω των αερόβιων συνθηκών που επικρατούσαν εντός της κλίνης. Ωστόσο, ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρόμοια συμπεριφορά που έδειξαν τα συστήματα ως προς την απομάκρυνση του ολικού αζώτου, υποδηλώνοντας την επίτευξη απονιτροποίησης ακόμη και σε ακόρεστες συνθήκες, κάτω από τις οποίες λειτουργούσε το σύστημα D2. Η διεργασία της απονιτροποίησης θεωρήθηκε ότι πραγματοποιήθηκε εντός του σχηματιζόμενου βιοφίλμ του γένους *Geobacter*, καθώς όπως έχει διαπιστωθεί και σε παλαιότερες έρευνες, μέσω μικροβιακής ανάλυσης είχαν βρεθεί ανοξικές συνθήκες σε βαθύτερο εσωτερικό σημείο του βιοφίλμ (Aguirre-Sierra et al., 2020).

Κεφάλαιο 5

5 Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της απόδοσης και της λειτουργίας των τεσσάρων (4) υβριδικών πιλοτικών συστημάτων τεχνητών υδροβιότοπων που λειτουργούν στην Άντισσα της Λέσβου, στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού Προγράμματος HYDROUSA H2020. Όπως προαναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας εργασίας, στα συγκεκριμένα συστήματα έχει εφαρμοστεί μια καινοτόμα τεχνολογία βιοηλεκτροχημικών διαδικασιών (Microbial Electrochemical Technologies-MET), στις οποίες τα ηλεκτροαγωγίμα βακτήρια (Electroactive Bacteria-EAB) σε συνδυασμό με το ηλεκτροαγωγίμο υλικό πλήρωσης τους, διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο ως προς τη λειτουργία του συστήματος, διότι εκτός από την οξείδωση του οργανικού υποστρώματος των λυμάτων, η μεταβολική τους δραστηριότητα είναι υπεύθυνη για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Οι τρεις από τους τέσσερις συνολικά υπό μελέτη υδροβιότοπους (Ακόρεστος, Κορεσμένος Υβριδικός) έχουν εμπλουτιστεί με βακτήρια του γένους *Geobacter*, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των ηλεκτροαγωγίμων βακτηρίων (EAB), ενώ ο τέταρτος υδροβιότοπος ανήκει στην κατηγορία των αεριζόμενων υδροβιότοπων στους οποίους παρέχεται μέσω τεχνητού συστήματος αερισμού επιπρόσθετος αέρας για την ενίσχυση των αερόβιων διεργασιών που συντελούνται εντός της λεκάνης.

Αρχικά, μέσω ανάλυσης των διαθέσιμων στοιχείων της διεθνούς βιβλιογραφίας επιχειρήθηκε η κατανόηση της αρχής λειτουργίας των δύο αυτών διαφορετικών καινοτόμων συστημάτων, η παράθεση των βασικών παραμέτρων που ευθύνονται για την απόδοσή τους και παράλληλα παρουσιάστηκαν αποτελέσματα από διάφορες εφαρμογές που έχουν πραγματοποιηθεί παγκοσμίως, για την δημιουργία μιας πιο ολοκληρωμένης εικόνας.

Με βάση την βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε για την πρώτη κατηγορία υδροβιότοπων, που αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως Electroactive Wetlands, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Όλες οι διεργασίες που συμβαίνουν σε έναν Electroactive Wetland εξαρτώνται από την παρουσία και την απόδοση μιας συγκεκριμένης κατηγορίας μικροοργανισμών, την ηλεκτροαγωγίμων βακτηρίων (Electroactive Bacteria -EAB). Τα EAB βακτήρια παράγουν μέσω των μεταβολικών τους διεργασιών ηλεκτρόνια και τα μεταφέρουν σε ένα ηλεκτροαγωγίμο υλικό (υλικό πλήρωσης υδροβιότοπων) το οποίο συμπεριφέρεται ως ένας απεριόριστος

αποδέκτης ηλεκτρονίων, μεγιστοποιώντας με αυτόν τον τρόπο την κατανάλωση του υποστρώματος.

- Τα συστήματα Electroactive Wetlands μπορούν να λειτουργήσουν ικανοποιητικά είτε σε κορεσμένες και ανοξικές συνθήκες ή κάτω από υποεπιφανειακή αερόβια λειτουργία.
- Σημαντική παράμετρος λειτουργίας αυτών των συστημάτων, πέρα από την παρουσία των EAB βακτηρίων και του σχηματιζόμενου βιοφίλμ, αποτελεί η ροή των ηλεκτρονίων και οι οξειδωαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν.
- Εάν και η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι αρκετά πρόσφατη, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες εφαρμογές με ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα, υποδηλώνοντας ότι τα συστήματα των Electroactive Wetlands, δεδομένης της παρουσίας των EAB βακτηρίων μπορούν να ενισχύσουν τα ποσοστά απομάκρυνσης, με συνεπακόλουθη μείωση των εκτάσεων που απαιτούνται για την κατασκευή των κλασικών συστημάτων τεχνητών υγροβιότοπων.

Με βάση τα ευρήματα της διεθνούς βιβλιογραφίας για τους Αεριζόμενους Τεχνητούς Υγροβιότοπους εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι αεριζόμενοι τεχνητοί υγροβιότοποι μπορούν να επιτύχουν αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων. Η χρήση συστήματος αερισμού αυξάνει τη συνολική απόδοση ενός τεχνητού υγροβιότοπου, καθώς η παροχή O₂ ρυθμίζει τον μικροβιακό μεταβολισμό (αναφορικά με τους αερόβιους μικροοργανισμούς) και συμβάλει στην αύξηση του ρυθμού βιοαποδόμησης διαφορετικών ειδών ρύπων.
- Ιδιαίτερα αποτελεσματικά συστήματα επεξεργασίας αστικών λυμάτων αλλά και άλλων ειδών υγρών αποβλήτων, όπως στραγγίδια, βιομηχανικά απόβλητα, απόβλητα από κτηνοτροφικές μονάδες κλπ.
- Πλεονεκτεί καθώς η χρήση του συστήματος αερισμού και συγκεκριμένα η ρύθμιση της παροχής αέρα επιτρέπει τον λειτουργικό έλεγχο συνθηκών που επικρατούν εντός της λεκάνης του υγροβιότοπου, ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες αυξάνοντας τη συνολική απόδοση του συστήματος. Επιπλέον με την παροχή αέρα, αυξάνεται η μικροβιακή ανάπτυξη, ενώ συγχρόνως μειώνεται η συσσώρευση των πτητικών αιωρούμενων στερεών και η πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου έμφραξης (clogging) στη λεκάνη του υγροβιότοπου.
- Παρουσιάζει αυξημένα κόστη συντήρησης και κατασκευής. Ωστόσο, η βελτιωμένη αποτελεσματικότητα, η δυνατότητα επεξεργασίας λυμάτων που παρουσιάζουν δυσκολία διαχείρισης, καθώς και η βελτιωμένη ποιότητα της εκροής των επεξεργασμένων λυμάτων,

έρχεται να αντισταθμίσει την αύξηση των λειτουργικών εξόδων που απαιτεί η λειτουργία αυτών των συστημάτων.

- Σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των συστημάτων, αποτελεί η μεγάλη μείωση των εκτάσεων γης που απαιτούνται για την επεξεργασία λυμάτων σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων, ενώ παράλληλα μπορεί να δεχθεί υψηλότερες φορτίσεις.

Στη συνέχεια, στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τα πιλοτικά συστήματα εξετάστηκαν και σε εργαστηριακό επίπεδο ως προς την αποτελεσματικότητα τους στην απομάκρυνση του αζώτου από τα προς επεξεργασία λύματα. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) χρησιμοποιώντας το πληρωτικό υλικό από τα αντίστοιχα πιλοτικά συστήματα και μελετήθηκαν οι διεργασίες νιτροποίησης και απονιτροποίησης μέσω δοκιμών AUR και NUR. Επιπλέον εκτιμήθηκε ο ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου μέσω δοκιμών OUR. Παράλληλα τα αποτελέσματα από τα πειράματα Batch συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από την εφαρμογή των αντίστοιχων Τεχνητών Υγροβιότοπων που λειτουργούν σε πιλοτική κλίμακα στην Άντισσα της Λέσβου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από τις τρεις (3) Σειρές Πειραμάτων Batch που πραγματοποιήθηκαν καθώς και από την σύγκριση αυτών με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του πεδίου, τα βασικότερα συμπεράσματα που συνάγονται είναι:

- Όλα τα συστήματα εμφάνισαν ικανοποιητικούς ρυθμούς νιτροποίησης (AUR), απονιτροποίησης (NUR) και αποξυγόνωσης (OUR), χρησιμοποιώντας το υλικό πλήρωσης των τεχνητών υγροβιότοπων που λειτουργούν σε πιλοτική κλίμακα στην Άντισσα της Λέσβου.
- Αναφορικά με τα αποτελέσματα AUR, συγκρίνοντας τα διαφορετικά συστήματα υγροβιότοπων που εξετάστηκαν, και στις δύο σειρές πειραμάτων η ακόρεστη ζώνη του Υβριδικού τεχνητού υγροβιότοπου, εμφάνισε τους μέγιστους ρυθμούς νιτροποίησης, με ρυθμό AUR να κυμαίνεται μεταξύ 6,0-33,7 gr N/m³/day.
- Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που βρέθηκαν από κάθε σειρά πειραμάτων για τους ίδιους υγροβιότοπους, παρατηρήθηκε αύξηση στον ρυθμό νιτροποίησης AUR σε σχέση με την διαφορετική φόρτιση NLR που εφαρμόστηκε. Η διαφοροποίηση αυτή φαίνεται να είναι πιο έντονη στα Electroactive συστήματα σε σχέση με τον Αεριζόμενο υγροβιότοπο. Ενδεικτικά ο αεριζόμενος υγροβιότοπος εμφάνισε με φόρτιση NLR=10,6 gr N/m³/day, ρυθμό που αντιστοιχεί σε AUR=2,31 gr N/m³/day ενώ κατά την δεύτερη σειρά πειραμάτων, όπου εφαρμόστηκε αυξημένη φόρτιση (NLR=30 gr N/m³/day) ο ρυθμός αυξήθηκε και έλαβε τιμή AUR= 4,62 gr N/m³/day. Αντίστοιχα, ο ακόρεστος υγροβιότοπος, ο οποίος συγκαταλέγεται στους Bio electrified Wetlands, με φόρτιση NLR=13,0 gr N/m³/day ο ρυθμός βρέθηκε

AUR=3,36 gr N/m³/day και με αντίστοιχη αύξηση στο ρυθμό φόρτιση (NLR=42 gr N/m³/day) ο ρυθμός AUR αυξήθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό (AUR=22,82 gr N/m³/day).

- Τους χαμηλότερους ρυθμούς νιτροποίησης σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα, εμφάνισε ο αεριζόμενος υγροβιότοπος, με εύρος AUR 2,31-4,62 gr N/m³/day. Οι σχετικά χαμηλοί ρυθμοί εκτιμάται ότι οφείλονται σε έναν βαθμό στην αδυναμία σχηματισμού προσκολλημένης βιομάζας που παρουσιάζει ο συγκεκριμένος τύπος υγροβιότοπου, εξαιτίας της εφαρμογής τεχνητού αερισμού και στη μη διατήρηση ζωνών ηρεμίας που απαιτούνται για τη δημιουργία βιοφίλμ. Στα batch πειράματα, η φύση του υλικού (μεγάλο βάρος και όγκος) φαίνεται πως επηρέασαν τον βαθμό διάχυσης του διαλυμένου οξυγόνου, δίνοντας μειωμένους ρυθμούς νιτροποίησης σε σχέση με τους υπόλοιπους υγροβιότοπους.
- Οι δοκιμές NUR, έδειξαν ότι τα υπό μελέτη συστήματα μπορούν να απονιτροποιήσουν επιτυχώς. Σε όλα τα συστήματα παρατηρήθηκε ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης των νιτρικών και του διαλυτού COD όπως ήταν αναμενόμενο, εφόσον υπό ανοξικές συνθήκες τα απονιτροποιητικά βακτήρια διασπούν την οργανική ύλη χρησιμοποιώντας ως αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά.
- Αναφορικά με τα συστήματα NUR, υψηλούς ρυθμούς εμφάνισε η κορεσμένη ζώνη του υβριδικού υγροβιότοπου (NUR=560 mg N/kg TS/day), όπως ήταν αναμενόμενο. Στον υβριδικό υγροβιότοπο, πριν την κορεσμένη ζώνη, υπάρχει η ακόρεστη στην οποία επικρατούν αερόβιες συνθήκες, με αποτέλεσμα να συντελείται η διεργασία της νιτροποίησης και να παράγονται νιτρικά, τα οποία και απονιτροποιούνται στη συνέχεια στην ακόρεστη ζώνη. Επιπλέον, στην ίδια ζώνη, στο εσωτερικό σημείο του σχηματιζόμενου βιοφίλμ, δημιουργούνται ανοξικές περιοχές, με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη νιτροποίηση-απονιτροποίηση, γεγονός που αιτιολογεί τους αυξημένους ρυθμούς.
- Συγκρίνοντας την απόδοση του υβριδικού υγροβιότοπου ως προς την συνολική απομάκρυνση αζώτου, παρατηρούμε ότι ο ρυθμός απονιτροποίησης (NUR= 560 mg N/ kg TS /day ή 249 gr N/ m³/day) της κορεσμένης ζώνης είναι πολύ υψηλός σε σχέση με τον ρυθμό νιτροποίησης που εμφανίζει η ακόρεστη ζώνη (AUR= 3,36-22,82 gr N/ m³/day). Στο σημείο αυτό φαίνεται πως σχεδιαστικά ο υγροβιότοπος μπορεί να χρειάζεται μικρότερο ποσοστό του να είναι κορεσμένο. Με αυτό τον τρόπο, αυξάνοντας το βάθος της ακόρεστης ζώνης, θα αυξηθεί και η απόδοση της διεργασίας της νιτροποίησης, με αποτέλεσμα την άμεση αύξηση της απόδοσης όλου του συστήματος.
- Ενδιαφέρον προκαλεί και ο ρυθμός απονιτροποίησης που εμφάνισε ο κορεσμένος υγροβιότοπος (590 mg N/ kg TS/ day) καθώς στο συγκεκριμένο σύστημα, οι συνθήκες είναι αερόβιες και η παρουσία νιτρικών πολύ μικρή. Σε συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης

οξυγόνου τα αερόβια βακτήρια μπορούν εύκολα να απονιτροποιήσουν. Ωστόσο θεωρήθηκε ότι μέρος της απονιτροποιητικής ικανότητας που εμφανίζει το κορεσμένο σύστημα προέρχεται από τις διεργασίες απονιτροποίησης που μπορεί να συντελούνται στο εσωτερικό του σχηματιζόμενου βιοφίλμ (δημιουργία ανοξικών/αναερόβιων συνθηκών).

- Όσον αφορά τον αεριζόμενο υγροβιότοπο, ο ρυθμός NUR βρέθηκε 170 mg N/kg TS/day. Ο ρυθμός αυτός αναμενόταν, καθώς στο πεδίο ο αεριζόμενος υγροβιότοπος λειτουργεί σε φάσεις αερόβιες και ανοξικές καθώς αερίζεται με τεχνητά μέσα 4 φορές/ημέρα (σύνολο 6 ώρες/ημέρα). Συνεπώς η προσκολλημένη βιομάζα του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στα batch πειράματα και προέρχεται από το αντίστοιχο πιλοτικό αεριζόμενο συστήματα που λειτουργούν υπό αερόβιες/ανοξικές συνθήκες, αποτελείται και από νιτροποιητικά και από απονιτροποιητικά βακτήρια.
- Όλα τα συστήματα παρουσιάζουν ικανοποιητικούς ρυθμούς αποξυγόνωσης OUR και ανταποκρίνονται όπως αναμενόταν στην παρουσία πραγματικών λυμάτων με σύσταση ίδια με αυτή που επεξεργάζονται τα συστήματα πιλοτικής κλίμακας στο πεδίο. Με την προσθήκη λυμάτων και οξικού οξέος (εύκολα βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη) η ταχύτητα κατανάλωσης του οξυγόνου αυξήθηκε σε όλα τα συστήματα.
- Η ανάδευση στην περίπτωση του ακόρεστου υγροβιότοπου, επέφερε τον μεγαλύτερο ρυθμό OUR (από 42,11 mg DO/kg TS/h σε 96,29 mg DO/kg TS/h), καθώς δημιουργήθηκε μια σχετική ομοιογένεια σε μεγάλο μέρος του όγκου του βιοαντιδραστήρα και ήρθε σε επαφή μεγαλύτερη μάζα υγρού με το πληρωτικό υλικό.
- Συνολικά, και στα τρία πειράματα μέτρησης ταχύτητας απομάκρυνσης αμμωνίας (AUR), μέτρησης ταχύτητας απονιτροποίησης (NUR) και μέτρησης ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR), οι ρυθμοί που εμφάνισαν οι Bioelectrified τεχνητοί υγροβιότοποι ήταν αρκετά ικανοποιητικοί, γεγονός που υποδηλώνει την ενισχυμένη απόδοση που εμφανίζουν τα καινοτόμα αυτά συστήματα.
- Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων AUR με τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την λειτουργία των πιλοτικών συστημάτων στις αντίστοιχες χρονικές περιόδους, παρατηρούμε παρόμοια αύξηση του ρυθμού νιτροποίησης αναφορικά με τον αεριζόμενο και την ακόρεστη ζώνη του υβριδικού τεχνητού υγροβιότοπου. Ο κορεσμένος υγροβιότοπος παρουσιάζει μια εντελώς διαφορετική εικόνα στο πεδίο σε σχέση με τα batch πειράματα. Ωστόσο οι διαφορετικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περίπτωση εφαρμογής (batch πειράματα-ελεγχόμενες συνθήκες, πεδίο-μεταβαλλόμενες συνθήκες) επηρεάζουν την συνολική απόδοση των συστημάτων με αποτέλεσμα να μην καθίσταται εύκολη η σύγκρισή τους.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και συνυπολογίζοντας και τα αντίστοιχα αποτελέσματα από την ανάλυση των βιβλιογραφικών δεδομένων για τις συγκεκριμένες κατηγορίες τεχνητών υγροβιότοπων, προτείνεται η περαιτέρω μελέτη των συστημάτων αυτών. Πιο συγκεκριμένα προτείνονται τα εξής θέματα περαιτέρω διερεύνησης:

- Εφαρμογή της επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω συστημάτων Electroactive Wetlands, για την διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου.
- Εφαρμογή όμοιων συνθηκών σε πειραματικές διατάξεις στηλών, χρησιμοποιώντας διαφορετικές φορτίσεις και την σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα του πεδίου.
- Διερεύνηση της επιρροής που μπορεί να έχουν οι ιδιότητες του ηλεκτρικά αγώγιμου υλικού που χρησιμοποιείται ως υλικό πλήρωσης στην απόδοση των συστημάτων των Electroactive Wetlands και στους μηχανισμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων.
- Εφαρμογή όμοιων συνθηκών σε παρόμοιες πειραματικές διατάξεις με εφαρμογή διαφορετικών ειδών ηλεκτροαγώγιμου υλικού ως υλικό πλήρωσης για την βελτιστοποίηση των συστημάτων.

Κεφάλαιο 6

6 Βιβλιογραφία

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Ayaz, S., Akca, L., 2001. Treatment of wastewater by constructed wetland in small settlements. *Water Sci. Technol.* 41 (1), 69–72.

Ahn Y, Logan BE. A multi-electrode continuous flow microbial fuel cell with separator electrode assembly design. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2012; 93:2241–2248.

Al-Omari, Abbas & Fayyad, Manar. (2003). Treatment of domestic wastewater by subsurface flow constructed wetlands in Jordan. *Desalination.* 155. 27-39.

Aguirre-Sierra, Arantxa & Esteve-Núñez, Abraham & Baccheti, Tristano & Salas, Juan & Berná, Antonio & Aragón, C.A.. (2016). Microbial Electrochemical Systems outperform fixed-bed biofilters for cleaning-up urban wastewater. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*

Aguirre-Sierra, Integrating Microbial Electrochemical Technologies in Constructed Wetlands, a New Paradigm for Treating Wastewater in Small Communities, PhD Thesis, University of Alcala (Spain), 2017.

Austin, D.; Nivala, J. Energy requirements for nitrification and biological nitrogen removal in engineered wetlands. *Ecol. Eng.* 2009, 35, 184–192.

Borole, A.P.; Reguera, G.; Ringeisen, B.; Wang, Z.-W.; Feng, Y.; Kim, B.H. Electroactive biofilms: Current status and future research needs. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 4813–4834.

Bonanni, P.S.; Bradley, D.F.; Schrott, G.D.; Busalmen, J.P. Limitations for current production in *Geobacter sulfurreducens* biofilms. *ChemSusChem* 2013, 6, 711–720.

Butti, S.K.; Velvizhi, G.; Sulonen, M.L.K.; Haavisto, J.M.; Oguz Koroglu, E.; Yusuf Cetinkaya, A.; Singh, S.; Arya, D.; Annie Modestra, J.; Vamsi Krishna, K.; et al. Microbial electrochemical technologies with the perspective of harnessing bioenergy: Maneuvering towards upscaling. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 53, 462–476.

Butterworth, E.; Dotro, G.; Jones, M.; Richards, A.; Onunkwo, P.; Narroway, Y.; Jefferson, B. Effect of artificial aeration on tertiary nitrification in a full-scale subsurface horizontal flow constructed wetland. *Ecol. Eng.* 2013, 54, 236–244.

Brix, H. (1997). Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? *Water Science and Technology*, 35, 11–17.

Brix, H.; Johansen, N.H. Guidelines for the Establishment of Reed Bed Systems up to 30 PE; Miljøministeriet: Århus, Denmark, 2004.

Cabred, S., Giunta Ramos, V., Busalmen, J. E., Busalmen, J. P., and Bonanni, S. (2019). Reduced depth stacked constructed wetlands for enhanced urban wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 372, 708–714.

Cheng S, Liu H, Logan BE. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environ Sci Technol.* 2006

Commault, A.S.; Lear, G.; Weld, R.J. Maintenance of *Geobacter*-dominated biofilms in microbial fuel cells treating synthetic wastewater. *Bioelectrochemistry* 2015, 106, 150–158.

Corbella C, Garfí M, Puigagut J. Vertical redox profiles in treatment wetlands 586 as function of hydraulic regime and macrophytes presence: Surveying the optimal 587 scenario for microbial fuel cell implementation. *Sci Total Environ.* 2014; 470–471:754–758.

Cooper, P.F.; Findlater, B. C.; 1990, *Constructed Wetlands in Water Pollution Control*, Proceedings of the International Conference on the Use of Constructed Wetlands in Water Pollution Control, Held in Cambridge, UK, 24–28

Cooper, P.F.; Job, G.D.; Green, M.B.; Shutes, R.B.E, 1996, *Reed Beds and Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*; WRC Publications: Medmenham, UK, 1996

Desloover, J.; Arends, J.B.A.; Hennebel, T.; Rabaey, K. Operational and technical considerations for microbial electrosynthesis. *Biochem. Soc. Trans.* 2012, 40, 1233–1238.

Doherty L, Zhao Y, Zhao X, Hu Y, Hao X, Xu L, Liu R. A review of a recently emerged technology: Constructed wetland – Microbial fuel cells. *Water Res.* 2015; 85:38–45.

DWA. Standard DWA-A 262E: Principles for Dimensioning, Construction And Operation of Wastewater Treatment Plants with Planted And Unplanted Filters for Treatment of Domestic And Municipal Wastewater; German Association for Water, Wastewater and Waste (DWA): Hennef, Germany, 2017.

Erdem, B.; Du, teanu, N.; Ghangrekar, M.; Dumas, C.; Scott, K. Application of electro-active biofilms. *Biofouling* 2010, 26, 57–71.

Fan, J., Zhang, B., Zhang, J., Huu, H.N., Guo, W., Liu, F., Guo, Y., Wu, H., 2013b. Intermittent aeration strategy to enhance organics and nitrogen removal in subsurface flow constructed wetlands. *Bioresour. Technol.* 141, 117–122

Fan Y, Han SK, Liu H. Improved performance of CEA microbial fuel cell with increased reactor size. *Energy Environ Sci.* 2012; 5:8273–8280.

Fang Z, Song H, Cang N, Li X. Performance of microbial fuel cell coupled constructed wetland system for decolorization of azo dye and bioelectricity generation. *Bioresour Technol.* 2013; 144:165–171.

Franks, A.E.; Glaven, R.H.; Lovley, D.R. Real-time spatial gene expression analysis within current-producing biofilms. *ChemSusChem* 2012, 5, 1092–1098.

Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z. and Keller, J., Sequential anode–cathode configuration improves cathodic oxygen reduction and effluent quality of microbial fuel cells, *Water Research*, 42(6–7), pp. 1387–1396, 2008.

Freeman, A.I.; Widdowson, S.; Murphy, C.; Cooper, D.J. Economic assessment of aerated constructed treatment wetlands using whole life costing. *Water Sci. Technol.* 2019, 80, 75–85.

Foladori P, Ruaben J, Ortigara ARC (2013) Recirculation or artificial aeration in vertical flow constructed wetlands: a comparative study for treating high load wastewater. *Bioresour Technol* 149:398–405

Gasiunas, V., 2011. Oxygen transfer rate and bod removal efficiency OF constructed wetlands with dependence ON construction. In: Cygas, D., Froehner, K.D. (Eds.), pp. 549–554

Gikas, G.D., Tsihrintzis, V.A. 2012. A small-size vertical flow constructed wetland for on-site treatment of household wastewater. *Ecological Engineering* 44, 337–343.

Gorby, Y.A.; Yanina, S.; McLean, J.S.; Rosso, K.M.; Moyles, D.; Dohnalkova, A.; Beveridge, T.J.; Chang, I.S.; Kim, B.H.; Kim, K.S.; et al. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2006

Hammer, D.A. (Ed.), 1989, *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment, Municipal, Industrial and Agricultural*, Lewis Publishers, Chelsea, MI; p. 416–69

Headley, T.; Nivala, J.; Kassa, K.; Olsson, L.; Wallace, S.; Brix, H.; van Afferden, M.; Müller, R. *Escherichia coli* removal and internal dynamics in subsurface flow ecotechnologies: Effects of design and plants. *Ecol. Eng.* 2013, 61, 564–574.

He, Q., Chen, L., Zhang, S., Chen, R., Wang, H., 2019. Hydrodynamic shear force shaped the microbial community and function in the aerobic granular sequencing batch reactors for low carbon to nitrogen (C/N) municipal wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 271, 48–58

Higgins, J.P. The use of engineered wetlands to treat recalcitrant wastewaters. In *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Cold Climates*; Mander, Ü., Jenssen, P., Eds.; WIT Press: Southampton, UK, 2003; pp. 137–160.

Huang, M., Wang, Z., Qi, R., 2017. Enhancement of the complete autotrophic nitrogen removal over nitrite process in a modified single-stage subsurface vertical flow constructed wetland: effect of saturated zone depth. *Bioresour. Technol.* 233, 191–199.

Ilyas, H.; Masih, I. The effects of different aeration strategies on the performance of constructed wetlands for phosphorus removal. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, 25, 5318–5335.

Kadlec, R.H. 1995. Overview: Surface Flow Constructed Wetlands. *Water Science and Technology*, 32, 1-12

Kadlec, R. H., & Knight, R. L. (1996). *Treatment wetlands*. In Lewis Publishers. Boca Raton: Florida.

Kadlec R.H., Wallace S.D. 2009. *Treatment Wetlands* (2nd ed.), CRC Press, Boca Raton, FL

Kaetzl K., M. Lübken, T. Gehring, M. Wichern. Efficient low-cost anaerobic treatment of wastewater using biochar and woodchip filters. *Water*, 10 (2018), p. 818

Kato, S. Biotechnological aspects of microbial extracellular electron transfer. *Microbes Environ.* 2015, 30, 133–139

Kracke, F.; Vassilev, I.; Krömer, J.O. Microbial electron transport and energy conservation—The foundation for optimizing bioelectrochemical systems. *Front. Microbiol.* 2015

- Kotloski, N.J.; Gralnick, J.A. Flavin electron shuttles dominate extracellular electron transfer by *Shewanella oneidensis*. *MBio* 2013, 4, 10–13.
- Labella, A.; Caniani, D.; Hughes-Riley, T.; Morris, R.H.; Newton, M.I.; Hawes, P.; Puigagut, J.; Garcia, J.; Uggetti, E. Assessing the economic suitability of aeration and the influence of bed heating on constructed wetlands treatment efficiency and life-span. *Ecol. Eng.* 2015, 83, 184–190.
- Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, Schröder U, Keller J, Freguia S, Aelterman P, Verstraete W, Rabaey K. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environ Sci Technol.* 2006; 40:5181–5192.
- Logan BE. Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2010; 85:1665–1671.
- Lovley, D.R. Bug juice: Harvesting electricity with microorganisms. *Nat. Rev. Microbiol.* 2006, 4, 497–508.
- Liu, F.; Rotaru, A.-E.; Shrestha, P.M.; Malvankar, N.S.; Nevin, K.P.; Lovley, D.R. Promoting direct interspecies electron transfer with activated carbon. *Energy Environ. Sci.* 2012
- Liu, F., Fan, J., Du, J., Shi, X., Zhang, J., Shen, Y., 2019. Intensified nitrogen transformation in intermittently aerated constructed wetlands: removal pathways and microbial response mechanism. *Sci. Total Environ.* 650 (2), 2880–2887
- Liu H, Cheng S, Huang L, Logan B. Scale-up of membrane-free single chamber microbial fuel cells. *J Power Sources.* 2008; 179:274–279.
- Liu S, Song H, Li X, Yang F. Power generation enhancement by utilizing plant photosynthate in microbial fuel cell coupled constructed wetland system. *Int J Photoenergy.* 2013
- Liu, S., Song, H., Wei, S., Yang, F. and Li, X., Bio-cathode materials evaluation and configuration optimization for power output of vertical subsurface flow constructed wetland—Microbial fuel cell systems, *Bioresource Technology*, 166, pp. 575–583, 2014.
- Liu L, Zhao X, Zhao N, Shen Z, Wang M, Guo Y, Xu Y (2013) Effect of aeration modes and influent COD/N ratios on the nitrogen removal performance of vertical flow constructed wetland. *Ecol Eng* 57:10– 16
- Lu, J., Guo, Z., Kang, Y., Fan, J., & Zhang, J. (2020). Recent advances in the enhanced nitrogen removal by oxygen-increasing technology in constructed wetlands. *Ecotoxicology and environmental safety*, 205, 111330.
- Ma, B., Wang, S., Cao, S., Miao, Y., Jia, F., Du, R., Peng, Y., 2016. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: recent advances. *Bioresour. Technol.* 200, 981–990.
- Mao, L.; Verwoerd, W.S. Selection of organisms for systems biology study of microbial electricity generation: A review. *Int. J. Energy Environ. Eng.* 2013
- Masi, F.; Fiore, S.; Martinuzzi, N.; Wallace, S.D.; Van Oirschot, D.; Salazzari, P.; Meers, E.; Bresciani, R. Upflow anaerobic sludge blanket and aerated constructed wetlands for swine wastewater treatment: A pilot study. *Water Sci. Technol.* 2017, 76, 68–78.
- Masi, F.; Fiore, S.; Bresciani, R.; Martinuzzi, N.; Wallace, S.; Van Oirschot, D.; Macor, F.; Rossini, T.; Fornaroli, R.; Mezzanotte, V. Lessons learnt from a pilot study on residual dye removal by an aerated treatment wetland. *Sci. Total Environ.* 2019, 648, 144–152

Murphy, C.; Wallace, S.; Cooper, D. Treatment performance of two aerated saturated vertical flow constructed wetlands treating settled sewage. In Proceedings of the 13th IWA Specialist Group Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Perth, Australia, 25–29 November 2012; Mathew, K., Dallas, S., Eds.; Murdoch University, AWA and IWA: Perth, Australia

Nevin, K.; Richter, H.; Covalla, S.F.; Johnson, J.P.; Woodard, T.L.; Orloff, A.L.; Jia, H.; Zhang, M.; Lovley, D.R. Power output and columbic efficiencies from biofilms of *Geobacter sulfurreducens* comparable to mixed community microbial fuel cells. *Environ. Microbiol.* 2008, 10, 2505–2514.

Nivala, J.; Hoos, M.; Cross, C.; Wallace, S.; Parkin, G. Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland. *Sci. Total Environ.* 2007, 380, 19–27.

Nivala, J.; Wallace, S. Treatment of Landfill Leachate in Aerated Subsurface Flow Wetlands: Two Case Studies. In *Water and Nutrient Management in Natural and Constructed Wetlands*; Springer Science and Business Media LLC: Dordrecht, The Netherlands, 2010; pp. 121–131.

Nivala, J., Wallace, S., Headley, T., Kassa, K., Brix, H., van Afferden, M., Mueller, R., 2013. Oxygen transfer and consumption in subsurface flow treatment wetlands. *Ecol. Eng.* 61 (B), 544–554.

Nivala, J.; Murphy, C.; Troesch, S.; Wallace, S.; Esser, D. Intensified and modified wetland designs. *Sustain. Sanit. Pract. J.* 2014, 18, 15–20.

Nivala, J.; Boog, J.; Headley, T.; Aubron, T.; Wallace, S.; Brix, H.; Mothes, S.; van Afferden, M.; Müller, R.A. Side-by-side comparison of 15 pilot-scale conventional and intensified subsurface flow wetlands for treatment of domestic wastewater. *Sci. Total Environ.* 2019, 658, 1500–1513.

Nivala, Jaime & Murphy, Clodagh & Freeman, Andrew. (2020). Recent Advances in the Application, Design, and Operations & Maintenance of Aerated Treatment Wetlands

Qian K., A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke. Recent advances in utilization of biochar *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 42 (2015), pp. 1055-1064

Ong, S.-A.; Uchiyama, K.; Inadama, D.; Ishida, Y.; Yamagiwa, K. Treatment of azo dye Acid Orange 7 containing wastewater using up-flow constructed wetland with and without supplementary aeration. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 9049–9057.

Patil, S.A.; Hägerhäll, C.; Gorton, L. Electron transfer mechanisms between microorganisms and electrodes in bioelectrochemical systems. *Bioanal. Rev.* 2012, 4, 159–192.

Peñacoba-Antona, L., Ramirez-Vargas, C. A., Wardman, C., Carmona-Martinez, A. A., Esteve-Núñez, A., Paredes, D., Brix, H., & Arias, C. A. (2022). Microbial Electrochemically Assisted Treatment Wetlands: Current Flow Density as a Performance Indicator in Real-Scale Systems in Mediterranean and Northern European Locations. *Frontiers in microbiology*, 13, 843135.

Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnol.* 2005; 23:291–298.

Ramírez-Vargas, Carlos A., Amanda Prado, Carlos A. Arias, Pedro N. Carvalho, Abraham Esteve-Núñez, and Hans Brix. 2018. "Microbial Electrochemical Technologies for Wastewater Treatment: Principles and Evolution from Microbial Fuel Cells to Bio electrochemical-Based Constructed Wetlands" *Water* 10, no. 9: 1128

- Reed, S.C., Crites, R.W., Middlebrooks, E.J., 1995. *Natural Systems for Waste Management and Treatment*. McGraw-Hill, New York
- Reguera, G.; McCarthy, K.D.; Mehta, T.; Nicoll, J.S.; Tuominen, M.T.; Lovley, D.R. Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature* 2005, 435, 1098–1101
- C. Saz, C. Ture, O.C. Turker, A. Yakar, Effect of vegetation type on treatment performance and bioelectric production of constructed wetland modules combined with microbial fuel cell (CW-MFC) treating synthetic wastewater, *Environ Sci PollutRes Int* 25 (2018) 8777–8792
- Samsó, Roger. (2014). *Numerical Modelling of Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*.
- Schröder, U. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 2619–2629.
- Stefanakakis, A., Akratos, C. S., & Tsihrintzis, V. A. (2014). *Vertical Flow Constructed Wetlands: Eco-engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment*.
- Summers, Z.M.; Fogarty, H.E.; Leang, C.; Franks, A.E.; Malvankar, N.S.; Lovley, D.R. Direct exchange of electrons within aggregates of an evolved syntrophic coculture of anaerobic bacteria. *Science* 2010, 330, 1413–1415
- O.R. Stein, P.B. Hook. (2005). Temperature, plants, and oxygen: how does season affect constructed wetland performance?, *J. Environ. Sci. Health, Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 40, pp. 1331-1342
- Tanner, C.C., Kadlec, R.H., Gibbs, M.M., Sukias, J.P.S.M., Long, N., 2002, Nitrogen processing gradients in subsurface-flow treatment wetlands—influence of wastewater characteristics. *Ecol. Eng.* 18, 499–520.
- Tao M, He F, Xu D, Li M, Wu Z (2010) How artificial aeration improved sewage treatment of an integrated vertical-flow constructed wetland. *Pol J Environ Stud* 19(1):183–191
- Uggetti E, Hughes-Riley T, Morris RH, Newton MI, Trabi CL, Hawes P, Puigagut J, Garcí J (2016) Intermittent aeration to improve wastewater treatment efficiency in pilot-scale constructed wetland. *Sci Total Environ* 559:212–217
- Villasenor J, Capilla P, Rodrigo MA, Canizares P, Fernandez FJ. Operation of a horizontal subsurface flow constructed wetland-microbial fuel cell treating wastewater under different organic loading rates. *Water Res.* 2013; 47:6731–6738.
- Vymazal, J. Czech Republic. In *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*; Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P.F., Green, M.B., Haberl, R., Eds.; Backhuys Publishers: Leiden, The Netherlands, 1998; pp. 95–121.
- Vymazal, J., Greenway, M., Tonderski, K., Brix, H., Mander, U. 2006. *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*. In: Verhoeven, J.T.A., Beltman, B., Bobbink, R., Whigham, D.F.
- Vymazal J., Removal of nutrients in various types of constructed wetlands, *Sci. Total Environ.* 2007, 380, 48–65
- Vymazal J., 2009. The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecol. Eng.*, 35(1), 1-17.

- Vymazal, L. Kröpfelová. 2009. Removal of organics in constructed wetlands with horizontal subsurface flow: a review of the field experience. *Sci. Total Environ.*, pp. 3911-3922
- Vymazal, J. (2010) Constructed Wetlands for Wastewater Treatment, *Water*, 2, 530-549.
- Vymazal, J. 2011. Plants used in constructed wetlands with horizontal subsurface flow: a review. *Hydrobiologia*, 674(1), 133-156.
- Voordeckers, J.W.; Kim, B.C.; Izallalen, M.; Lovley, D.R. Role of geobacter sulfurreducens outer surface c-type cytochromes in reduction of soil humic acid and anthraquinone-2, 6-disulfonate. *Appl. Environ. Microbiol.* 2010, 76, 2371–2375.
- Wallace, S.D. System for Removing Pollutants from Water. U.S. Patent 6,200,469 B1, 13 March 2001.
- Wallace, S.; Kadlec, R.H. BTEX degradation in a cold-climate wetland system. *Water Sci. Technol.* 2005, 51, 165–171.
- Wallace, S.D.; Nivala, J. Thermal Response of a Horizontal Subsurface Flow Wetland in A Cold Temperate Climate. International Water Association's Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control No. 29. February 2005, pp. 23–30
- Wallace, S.D.; Nivala, J.A.; Meyers, T. Statistical analysis of treatment performance in aerated and non-aerated subsurface-flow constructed wetlands. In *Wastewater Treatment, Plant Dynamics, and Management in Constructed and Natural Wetlands*; Vymazal, J., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2008; pp. 171–180.
- J. Wang, X. Song, Y. Wang, J. Bai, H. Bai, D. Yan, Y. Cao, Y. Li, Z. Yu, G. Dong, Bioelectricity generation, contaminant removal and bacterial community distribution as affected by substrate material size and aquatic macrophyte in constructed wetland-microbial fuel cell, *Bioresour Technol* 245 (2017a) 372–378
- J. Wang, X. Song, Y. Wang, J. Bai, M. Li, G. Dong, F. Lin, Y. Lv, D. Yan, Bioenergy generation and rhizodegradation as affected by microbial community distribution in a coupled constructed wetland-microbial fuel cell system associated with three macrophytes, *Sci Total Environ* 607–608 (2017b) 53–62
- World Health Organization. Guidelines for the Safe Reuse of Wastewater, Excreta and Greywater. Volume II: Wastewater Use in Agriculture; WHO: Geneva, Switzerland, 2006.
- Wu, S., Kusch, P., Brix, H., Vymazal, J., Dong, R. 2014. Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: a nitrogen and organic matter targeted review. *Water Res.*, 57, 40-55.
- Wu, H., Fan, J., Zhang, J., Ngo, H.H., Guo, W., Hu, Z., Lv, J., 2016. Optimization of organics and nitrogen removal in intermittently aerated vertical flow constructed wetlands: effects of aeration time and aeration rate. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 113 (SI), 139–145
- Yadav, A.K., Dash, P., Mohanty, A., Abbassi, R. and Mishra, B.K., Performance assessment of innovative constructed wetland-microbial fuel cell for electricity production and dye removal, *Ecological Engineering*, 47, pp. 126–131, 2012

Yadav, Asheesh & Srivastava, Pratiksha & Kumar, Naresh & Abbassi, Rouzbeh & Mishra, Barada. (2018). Constructed Wetland-Microbial Fuel Cell: An Emerging Integrated Technology for Potential Industrial Wastewater Treatment and Bio-Electricity Generation.

Yang, L., Chang, H., Huang, M.L., 2001, Nutrient removal in gravel- and soil-based wetland microcosms with and without vegetation. *Ecol. Eng.* 18 (1), 91

Yang, S.; Du, F.; Liu, H. Characterization of mixed-culture biofilms established in microbial fuel cells. *Biomass Bioenergy* 2012, 46, 531–537.

Yaqian Zhao, Bin Ji, Ranbin Liu, Baiming Ren, Ting Wei, Constructed treatment wetland: Glance of development and future perspectives, *Water Cycle*, Volume 1, 2020, Pages 104-112

Zhang, D.Q., Jinadasa, K.B.S.N., Gersberg, R.M., Liu, Y., Jern Ng, W (2014) Application of constructed wetlands for wastewater treatment in developing countries: A review of recent developments (2000-2013), *Journal of Environmental Management* 141, 116-131.

Zhang L, Zhang L, Liu Y, Shen Y, Liu H, Xiong Y (2010) Effect of limited artificial aeration on constructed wetland treatment of domestic wastewater. *Desalination* 250:915–920

Zhang, Y.C.; Jiang, Z.H.; Liu, Y. Application of electrochemically active bacteria as anodic biocatalyst in microbial fuel cells. *Chin. J. Anal. Chem.* 2015, 43, 155–163.

Zhou, Y., Xu, D., Xiao, E., Xu, D., Xu, P., Zhang, X., Zhou, Q., He, F., Wu, Z. 2018. Relationship between electrogenic performance and physiological change of four wetland plants in constructed wetland-microbial fuel cells during non-growing seasons. *Int. J. Environ. Sci.*, 70, 54-62.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Ανδρεαδάκης Α., 2015, «Επεξεργασία και Διαχείριση Λυμάτων και Ιλύος», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Βαρκάς Αργύριος, 2007, «Κατασκευή και λειτουργία συστημάτων τεχνητών υγροβιότοπων κατακόρυφης ροής πιλοτικής κλίμακας για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αιγαίου

Καραμούζης Δ., 2003, «Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας Λυμάτων (Τεύχος 1: Τεχνητοί Υγρότοποι)», Εκδόσεις Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Παράρτημα I

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι- ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοτήτων πληρωτικού υλικού (μάζα, όγκος), όγκος νερού δικτύου και τελικών συγκεντρώσεων αζώτου, COD και φωσφόρου batch πειραμάτων.

Είδος Τεχνητού Υγροβιοτόπου	Μάζα πληρωτικού υλικού (gr)	Όγκος πληρωτικού υλικού (mL)	Όγκος νερού δικτύου (mL)	Συγκεντρώσεις αζώτου * (mg/L)	Συγκεντρώσεις COD* (mg/L)	Συγκεντρώσεις Φωσφόρου* (mg/L)
1^η Σειρά Πειραμάτων						
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Aerated CW)	294	200	100	Δεν προστέθηκε άζωτο	-	1
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιοτόπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	103	200	130	20	-	1
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Unsaturated CW)	99	200	130	20	-	1
2^η Σειρά Πειραμάτων						
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Aerated CW)	187,6	200	200	30	-	3
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιοτόπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	52,4	100	140	30	-	3
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιοτόπος (Unsaturated CW)	51,4	100	140	30	-	3
3^η Σειρά Πειραμάτων						
Ακόρεστος Τεχνητός	77	180	150	-	250	3

Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)						
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος -Κορεσμένη Ζώνη (Hybrid CW - Saturated)	79,7	180	150	-	250	3
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	199,7	180	150	-	250	3
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	98,67	180	150	-	250	3
Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Saturated CW)	90,13	180	150	-	250	3

Πειράματα Νιτροποίησης AUR (Ammonia Uptake Rate)

1^η Σειρά Πειραμάτων

Τεχνητός Υγροβιότοπος	AUR (mg N/day)	AUR (mg N/kg TS /day)	AUR (gr N/m ³ /day)
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	0,46	1,57	2,31
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος -Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW - Unsaturated)	1,20	11,64	6,00
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	0,67	6,80	3,36

2η Σειρά Πειραμάτων

Τεχνητός Υγροβιότοπος	AUR (mg N/day)	AUR (mg N/kg TS /day)	AUR (gr N/m ³ /day)
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	0,92	4,93	4,62
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW -Unsaturated)	3,37	64,28	33,65
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	2,28	44,42	22,82

Πείραμα Αποξυγόνωσης OUR (Oxygen Uptake Rate)

1^η Σειρά Πειραμάτων

Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος	OUR _{AEW CW} (mg DO/h)	OUR _{AEW CW} (mg DO/kg TS/h)	OUR _{AEW CW} (mg DO/L/h)
OUR συστήματος με νερό δικτύου	1,29	4,37	6,43
OUR με προσθήκη λυμάτων και οξικού	4,41	15,00	22,05
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος- Ακόρεστη Ζώνη	OUR _{HYBRID CW-UNSAT} (mg DO/h)	OUR _{HYBRID CW-UNSAT} (mg DO/kg TS/h)	OUR _{HYBRID CW-UNSAT} (mg DO/L/h)
OUR συστήματος με νερό δικτύου	0,89	8,68	4,47
OUR με προσθήκη οξικού οξέος	2,36	22,88	11,78
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος	OUR _{UNSATURATED CW} (mg DO/h)	OUR _{UNSATURATED CW} (mg DO/kg TS/h)	OUR _{UNSATURATED CW} (mg DO/L/h)
OUR συστήματος με νερό δικτύου	1,32	13,29	6,58
OUR με προσθήκη λυμάτων και οξικού	4,17	42,11	20,85
OUR με προσθήκη λυμάτων και οξικού και εφαρμογή μεγαλύτερης έντασης ανάδευση	9,53	96,29	47,66

Υπολογισμός Αρχικής Φόρτισης Αζώτου (NLR-Nitrate Loading Rate)

	NH ₄ -N (mg/L/day)*	V (L)	V _{γλικού} (mL)	NLR (gr N/m ³ /day)
1^η Σειρά Πειραμάτων				
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	21,2	0,1	200	10,6
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	20,0	0,13	200	13,0
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος – Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW – Unsaturated Zone)	20,0	0,13	200	13,0
2^η Σειρά Πειραμάτων				
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	30,0	0,2	200	30,0
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	30,0	0,14	100	42,0
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος – Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW – Unsaturated Zone)	30,0	0,14	100	42,0

Πείραμα Απονιτροποίησης NUR (Nitrate Uptake Rate)

3^η Σειρά Πειραμάτων

	NUR (gr N/m ³ /h)	NUR (mg N/kg TS/day)	ΔCOD/ΔNO ₃ -N
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος	7,74	170	7,20
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος- Ακόρεστη Ζώνη	0,77	30	12,42
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος	0,65	40	13,98
Κορεσμένος Τεχνητός Υγροβιότοπος	12,32	590	4,52

Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος - Κορεσμένη Ζώνη	10,38	560	3,25
--	-------	-----	------

Σύγκριση αποτελεσμάτων Batch πειραμάτων με αντίστοιχα αποτελέσματα από την πιλοτική εφαρμογή στο πεδίο

Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)							
Ημ/νια Δειγματολη ψίας	NH ₄ -N _{in} (mg/L)	NH ₄ -N _{out} (mg/L)	ΔNH ₄ -N (mg/L)	Q (m ³ /day)	q _N (g N/day)	V (m ³)	q _N (g N/m ³ /day)
10/12/2021	29,5	7,9	21,6	0,4	8,64	0,8	10,8
14/01/2022	26,2	2,8	23,4	0,4	9,36	0,8	11,7
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsatrated CW)							
10/12/2021	29,5	13,4	16,1	0,4	6,44	0,7	9,2
14/01/2022	26,2	20,3	5,9	0,4	2,36	0,7	3,4
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος – Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW – Unsatrated Zone)							
10/12/2021	29,5	21,1	8,4	0,4	3,36	0,4	8,4
14/01/2022	26,2	16,4	9,8	0,4	3,92	0,4	9,8

Αρχικές φορτίξεις αζώτου NLR (Nitrate Loading Rate) πειραμάτων batch και πιλοτικής λειτουργίας στο πεδίο

	AUR (gr N/m ³ /day)			
Τύπος Τεχνητού Υγροβιότοπου	ΠΕΔΙΟ Πιλοτική Λειτουργία		ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ Πείραμα Ασυνεχούς Λειτουργίας (Batch)	
	1 ^η Σειρά Πειραμάτων	2 ^η Σειρά Πειραμάτων	1 ^η Σειρά Πειραμάτων	2 ^η Σειρά Πειραμάτων
Αεριζόμενος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Aerated CW)	10,8	11,7	2,31	4,62
Ακόρεστος Τεχνητός Υγροβιότοπος (Unsaturated CW)	9,2	3,4	3,36	22,82
Υβριδικός Τεχνητός Υγροβιότοπος – Ακόρεστη Ζώνη (Hybrid CW – Unsaturated Zone)	8,4	9,8	6,00	33,65