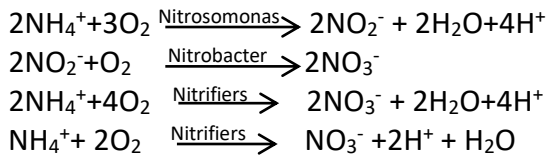


# Πειραματικός προσδιορισμός του ρυθμού νιτροποίησης και απονιτροποίησης Καθηγητής Παράσχος Μελίδης

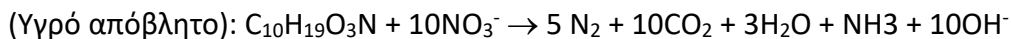
## Θεωρία

Η διεργασία ενεργού ιλύος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση κολλοειδών και σωματιδιακών οργανικών ουσιών, για τη βιολογική νιτροποίηση και απονιτροποίηση και για τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου. Όσον αφορά την απομάκρυνση του αζώτου, αυτή μπορεί να συμπεριληφθεί σε μια μονάδα επεξεργασίας ενεργού ιλύος, με τη διεργασία της προαπονιτροποίησης και της ταυτόχρονης νιτροποίησης/ απονιτροποίησης να είναι οι πιο γνωστές. Η διαδικασία βιολογικής μετατροπής της αμμωνίας σε μοριακό άζωτο λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο, αζωτούχες οργανικές ενώσεις μετατρέπονται κατ' αρχήν υδρολυτικά σε οργανικά οξέα και  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ . Κάτω από οξικές συνθήκες το  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  υπόκειται σε μικροβιολογική οξειδωση προς νιτρώδες ( $\text{NO}_2^-$ ) και νιτρικό ( $\text{NO}_3^-$ ) μέσω μικροοργανισμών του είδους sp *Nitrosomonas* και *Nitrobacter* sp. σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στο δεύτερο στάδιο, απαιτούνται ανοξικές συνθήκες, δηλαδή περιορισμό του οξυγόνου, και τα σχηματισμένα προϊόντα οξείδωσης μετατρέπονται παρουσία ενός κατάλληλου ηλεκτρονιακού δότη σε  $\text{N}_2$  όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις. Η στοιχειομετρία της απονιτροποίησης για διάφορες πηγές άνθρακα είναι η ακόλουθη:



## Εφαρμογές του ρυθμού νιτροποίησης ( $q_N$ )

Μπορούμε να ορίσουμε ως ρυθμό νιτροποίησης την ταχύτητα με την οποία το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται από το διαλυμένο οξυγόνο στην αερόβια ζώνη του βιολογικού αντιδραστήρα.

Ο ρυθμός νιτροποίησης είναι η πιο σημαντική παράμετρος κατά την νιτροποίηση, δεδομένου ότι, ανάλογα με το μέγεθος του, η αφαίρεση αμμωνίας θα διαρκέσει αρκετό χρόνο ή θα λάβει χώρα μόνο μια μερική νιτροποίηση με υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας στην εκροή ή ακόμη και με την παρουσία νιτρωδών.

Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό νιτροποίησης είναι: pH, θερμοκρασία, MCRT, DO, ανασταλτικές ενώσεις.

Το γεγονός είναι ότι ο χειριστής της εγκατάστασης τις περισσότερες φορές δεν έχει ιδέα για την πραγματικό μέγεθος του ρυθμού νιτροποίησης και πώς οι πραγματικές συνθήκες της διαδικασίας που επηρεάζουν αυτό το ρυθμό νιτροποίησης. Για το λόγο αυτό, δεν είναι παράξενο ότι του επιφυλάσσονται ορισμένες δυσάρεστες εκπλήξεις όταν πλέον αντιλαμβάνεται ότι η απόδοση της διεργασίας νιτροποίησης είναι κακή και δεν ξέρει ακριβώς γιατί.

Ο ρυθμός νιτροποίησης βρίσκει εφαρμογή στον σχεδιασμό μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με στόχο την απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα και αζώτου.

Χρησιμοποιείτε για τον υπολογισμό:

$$1. \text{ Του χρόνου νιτροποίησης } \tau_N = \frac{\ln\left(\frac{N_F}{N_E}\right) + X_L}{q_N \cdot X_{V,a}}$$

$X_L = X_{V,a} \cdot \tau =$  ελάχιστος χρόνος παραμονής ή ηλικία ιλύος για την ανάπτυξη των νιτροποιητών

2. Του όγκου της δεξαμενής νιτροποίησης  $V_N = Q_F \cdot \tau_N$ .

3. Γνωρίζοντας το  $Y_N$  (συντελεστής απόδοσης βιομάζας,  $g_N/g_{N,oxidized}$ ) και το  $\Delta X_N$  (παραγωγή βιομάζας νιτροποιητών,  $\Delta X_N = Y_N \cdot (N_F - N_E) \cdot Q_F - 0.12 \Delta X_V$ ) μπορούμε να υπολογίσουμε το μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης νιτροποιητών  $= \mu_{m,N} = Y_{N,max} \cdot r_N / \Delta X_N$  [1/d]

4. Την ηλικία ιλύος  $= SRT = 1/\mu$

### Κινητικός χαρακτηρισμός της νιτροποίησης

Η ανάπτυξη των αυτότροφων μικροοργανισμών που επιτελούν τη διεργασία της νιτροποίησης εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου, ανόργανου άνθρακα, αμμωνιακού υποστρώματος, το λόγο BOD<sub>5</sub>/TKN, τη θερμοκρασία και το pH (Tchobanoglous et al., 2003). Η νιτροποίηση σε συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ακολουθεί κινητική Michaelis-Menten. Η κρίσιμη παράμετρος, ωστόσο, που καθορίζει την τιμή που λαμβάνει ο ρυθμός νιτροποίησης είναι η συγκέντρωση των αυτότροφων μικροοργανισμών. Έτσι, μία τυπική διατύπωση του κινητικού μοντέλου για την οξείδωση NH<sub>3</sub> και HNO<sub>2</sub> περιγράφεται από τις αντίστοιχες εξισώσεις (Αϊβαζίδης, 2000):

$$\mu = \mu_{max,AO} \frac{S_{NH_3}}{(K_{m,NH_3,AO} + S_{NH_3})} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{m,O_2,AO} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{CO_2}}{K_{m,CO_2,AO} + S_{CO_2}} - m_{AO} Y_{(X/\Delta N)max,AO}$$

$$\mu = \mu_{max,NO} \frac{S_{HNO_2}}{K_{m,HNO_2,AO} + S_{HNO_2}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{m,O_2,AO} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{CO_2}}{K_{m,CO_2,AO} + S_{CO_2}} - m_{AO} Y_{(X/\Delta N)max,NO}$$

Οι τιμές των παραμέτρων  $\mu_{max}$  και  $K_m$  υπολογίζονται από ανεξάρτητα πειράματα μεταβάλλοντας μόνο μία παράμετρο και διατηρώντας τις άλλες σταθερές. Περιοριστικό υπόστρωμα είναι συνήθως το ενεργειακό υπόστρωμα (NH<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>), οπότε και οι σχέσεις απλοποιούνται. Επίσης, δε λαμβάνεται υπόψη η αναστολή λόγω περίσσειας υποστρώματος ή προϊόντος ( $K_i$ ), επειδή οι τιμές της σταθεράς  $K_i$  είναι πολύ μεγάλες. Οι βιοκινητικές παράμετροι μπορούν να προσδιοριστούν από την εξίσωση Pirt και παραλαβή της  $Y_{(X/\Delta S),max}$  με μη γραμμική βελτιστοποίηση.

Εναλλακτικά, είναι δυνατό να προσδιοριστούν γραφικά απεικονίζοντας τη σταθερά ανάπτυξης  $\mu$  ως προς την κατανάλωση υποστρώματος  $q_s$ . Σύμφωνα με την παρακάτω σχέση η κλίση της ευθείας θα είναι ίση με  $m Y_{(X/\Delta S),max}$  και η ευθεία θα τέμνει τον άξονα γγ' στο σημείο  $(0, m Y_{(X/\Delta S),max})$ .

$$\mu = Y_{(X/\Delta S),max} \cdot q_s - Y_{(X/\Delta S),max} \cdot m$$

Με γνωστή την τιμή της εκλεκτικότητας  $Y_{(X/\Delta S),max}$  υπολογίζονται οι βιοκινητικές σταθερές ανάπτυξης και ημικορεσμού με μη γραμμική βελτιστοποίηση από την σχέση:

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S_s}{K_m + S_s} - Y_{(X/\Delta S),max} \cdot m$$

Χαρακτηριστικές τιμές βιοκινητικών παραμέτρων που αφορούν τη διεργασία της νιτροποίησης σε καθαρές καλλιέργειες συνοψίζονται στον πίνακα 1 (Αϊβαζίδης, 2000; Tchobanoglous et al., 2003).

**Πίνακας 1.** Τυπικές τιμές βιοκινητικών παραμέτρων νιτροποίησης από καθαρές καλλιέργειες στους 20-30°C

	<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrobacter</i>	Τυπικές τιμές ενεργού ιλύος
<b>Αυτότροφοι</b>	Υποχρεωτικά	Προαιρετικά	Νιτροποιητές
<b>Χρόνος διπλασιασμού, <math>t_d</math>, [d]</b>			
<i>Ελάχιστος</i>	0,4 – 2,5	0,5 – 2,5	
<i>Πρακτικά εφαρμόσιμος</i>	3 – 10	5 – 10	
$\mu_{max}$ [ $d^{-1}$ ]	0,3 – 2	0,2 – 3	0,75
$Y_{(X/\Delta N),max}$ [ $g_X/g_{\Delta N}$ ]	0,29	0,08	0,12
$k_d = m \cdot Y_{(X/\Delta N),max}$ [ $d^{-1}$ ]	0,03 – 0,06	0,03 – 0,06	0,08
$q_{N,max}$ [ $g_{\Delta N}/(g_X d)$ ]	1	2	
<b>Σταθερά ημικορεσμού, <math>K_N</math> [mg/l]</b>			
<i>Ενεργειακό υπόστρωμα</i>			
<i>(<math>NH_3</math>, <math>HNO_2</math>, <math>NH_4^+</math>-N αντίστοιχα)</i>	0,05 – 5,6	0,06 – 8,4	0,74
$O_2$	0,4 – 1	0,8 – 1,5	0,5
$CO_2$	1,32	1,1	

Ο ειδικός ρυθμός νιτροποίησης ορίζεται ακολούθως:

$$q_N = (1/X_{v,vss}) \cdot d[TKN_{oxidized}]/dt = (1/X_{v,vss}) \cdot [TKN_F - TKN_E]/\tau_N = NPR$$

$[TKN_{oxidized}]$  = συγκέντρωση αζωτούχου φορτίου (TKN) που οξειδώνεται

$[TKN_F]$  = συγκέντρωση αζωτούχου φορτίου (TKN) στην είσοδο της οξικής φάσης

$[TKN_E]$  = συγκέντρωση αζωτούχου φορτίου (TKN) στην έξοδο της οξικής φάσης

$X_{v,vss}$  = συγκέντρωση πτητικών στερεών στην δεξαμενή αερισμού

$\tau_N$  = απαιτούμενος χρόνος νιτροποίησης

Ενδεικτικές τιμές του μέγιστου ειδικού ρυθμού νιτροποίησης και της σταθεράς ημικορεσμού βλέπουμε στους πίνακες 2 και 3, όταν η αμμωνία είναι το περιοριστικό υπόστρωμα, από τη διεθνή βιβλιογραφία για συστήματα συνεχούς ροής (χημειοστάτης), διαλείποντος έργου (batch feed), αλλά και με εναλλακτικές μεθόδους προσδιορισμού της κινητικής νιτροποίησης.

Ο μέγιστος ρυθμός νιτροποίησης υπολογίζεται για την ενεργό ιλύ κάτω από μη περιοριστικές προϋποθέσεις: αρχική συγκέντρωση  $[NH_4-N]$  πάνω από 15mg/L, DO πάνω

από 4 mgO<sub>2</sub>/L. Το pH ελέγχεται μέσα σε ένα εύρος 7-8. Στο ανάμικτό υγρό μετράται η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων συνεχώς για 1 ώρα. Η κλίση της καμπύλης δημιουργίας και συσσώρευσης των νιτρικών ιόντων (ρυθμός παραγωγής νιτρικών, NPR) δίνει το μέγιστο ποσοστό νιτροποίησης.

**Πίνακας 2.** Ενδεικτικές τιμές του μέγιστου ειδικού ρυθμού νιτροποίησης  $q_{N,max}$  και της σταθεράς ημικορεσμού  $K_{m,AO}$  σε συστήματα συνεχούς ροής (Βαϊοπούλου, 2006)

$q_{N,max}$ [g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N <sub>r</sub> / (g <sub>VSS</sub> d)]	$K_{m,AO}$ [mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/ L]	Σύστημα επεξεργασίας <sup>1</sup> Υπόστρωμα (πηγή N)	Βιβλιογραφική πηγή
1,9		bench scale NDAS συνθετικό (NH <sub>4</sub> Cl)	Argaman & Brenner, 1986
0,0245 – 0,566	0,44 – 0,76	full scale Bioteniphos λύμα	Carstensen <i>et al.</i> , 1995
1,15	5,14	NDAS συνθετικό (NH <sub>4</sub> Cl)	Dincer & Kargi, 2000
0,0425 – 0,0521	0,84 – 1,02	SBR NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> , ουρία	Yu <i>et al.</i> , 2000
0,0065		full scale SBR μεθανόλη	Louzeiro <i>et al.</i> , 2002

<sup>1</sup>NDAS= Nitrification – Denitrification Activated Sludge, SBR= Sequencing Batch Reactor

**Πίνακας 3.** Ενδεικτικές τιμές του μέγιστου ειδικού ρυθμού νιτροποίησης  $q_{N,max}$  και της σταθεράς ημικορεσμού  $K_{m,AO}$  σε συστήματα διαλείποντος έργου (Βαϊοπούλου, 2006)

$q_{N,max}$ [g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N <sub>r</sub> / (g <sub>VSS</sub> d)]	$K_{m,AO}$ [mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/ L]	Σύστημα επεξεργασίας <sup>1</sup> Υπόστρωμα (πηγή N)	Βιβλιογραφική πηγή
1,37 – 1,42 <sup>2</sup>	0,1 – 0,4	Bioteniphos λύμα, 7°C	Harremoes & Sinkjaer, 1995
0,035 – 0,063		full scale τύπου Phoredox αμμωνία	Pala & Bolukbas, 2005
	0,14	NDAS συνθετικό, 15°C	Manser <i>et al.</i> , 2005
1,97 <sup>2</sup>	0,8 <sup>2</sup>	NDAS Συνθετικό	Huang <i>et al.</i> , 2006

<sup>1</sup>NDEBPR= Nitrification Denitrification Enhanced Biological Phosphorus Removal

<sup>2</sup>Οι τιμές αναφέρονται στην αυτότροφη βιομάζα

### Προσδιορισμός ποσοστού αυτότροφης βιομάζας

Ο προσδιορισμός του ποσοστού των αυτότροφων βακτηρίων στην ενεργό ιλύ είναι απαραίτητος για την εξαγωγή του ειδικού ρυθμού νιτροποίησης, ενώ των ετερότροφων για τους ρυθμούς της απονιτροποίησης και της κατανάλωσης ανθρακούχου υποστρώματος:

$$\Delta X_N = Y_{N,max} [N_F - N_e] Q_F - 0,12 \Delta X_v$$

Οι νιτροποιητικοί μικροοργανισμοί, λόγω του αυτότροφου χαρακτήρα τους έχουν μικρούς ρυθμούς ανάπτυξης με αποτέλεσμα το ποσοστό του πληθυσμού τους σε ένα σύστημα επεξεργασίας με ταυτόχρονη οξείδωση ανθρακούχων συστατικών και ανάπτυξη ετερότροφων βακτηρίων να είναι εξαιρετικά περιορισμένο. Το ποσοστιαίο μερίδιο των

νιτροποιητικών μικροοργανισμών σε μια μεικτή καλλιέργεια μαζί με τους ετερότροφους ( $\Delta X_v$ ) είναι:

$$F_N = \Delta X_N / (\Delta X_v + \Delta X_N)$$

Είναι ιδιαίτερα χαμηλό και αποτελεί περίπου το 5% της συνολικής βιομάζας, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό των ετερότροφων βακτηρίων κυμαίνεται στο 95% (Αϊβαζίδης 2000). Ο ακριβής προσδιορισμός της σύστασης της ενεργού ύλης σε αυτότροφους είναι ουσιαστικός για τον ακριβή προσδιορισμό του ειδικού ρυθμού κατανάλωσης υποστρώματος.

Το ποσοστό των αυτότροφων μικροοργανισμών μπορεί να προσδιορισθεί έμμεσα, με χρήση του λόγου  $BOD_5 / TKN$  στο εισερχόμενο υγρό απόβλητο και της μεταξύ τους συσχέτισης που αναπτύχθηκε από τους Tchobanoglous et al., (2003), όπως φαίνεται στον πίνακα 4.

**Πίνακας 4.** Σχέση μεταξύ του ποσοστού νιτροποιητικών βακτηρίων και του λόγου  $BOD_5 / TKN$  (Βαϊοπούλου, 2006)

Λόγος $BOD_5 / TKN$	Κλάσμα νιτροποιητών	Λόγος $BOD_5 / TKN$	Κλάσμα νιτροποιητών
0,5	0,35	5	0,054
1	0,21	6	0,043
2	0,12	7	0,037
3	0,083	8	0,033
4	0,064	9	0,029

### Όρια

Οι τιμές του μέγιστου ρυθμού νιτροποίησης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία σε  $10^\circ C$  είναι σε ένα πολύ ευρύ φάσμα: **1,0 - 4,5 mgNnit/gMLVSS.h** (Burica et al., 1996; McCartney et Oleszkiewicz, 1990; Oleszkiewicz et Berquist, 1988; Palis et Irvine, 1985). Οι διαφορές μπορεί να εξηγηθούν από διάφορες συνθήκες λειτουργίας (Al-Sa'ed, 1988; Thiem et Alkhatib, 1988), το ποσοστό φόρτισης και τα χαρακτηριστικά της εκροής (αναλογίες  $COD / TKN$  ή  $COD / TSS$ ).

### Εφαρμογές του ρυθμού απονιτροποίησης ( $q_{DN}$ )

Ο ρυθμός απονιτροποίησης βρίσκει εφαρμογή στον σχεδιασμό μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με στόχο την απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα και αζώτου. Χρησιμοποιείτε για τον υπολογισμό:

$$1. \text{ Του απαιτούμενου χρόνου απονιτροποίησης } \tau_{DN} = \frac{S_{NO_3-N,F} * U}{q_{DN} * X_{V,a}}$$

$$\text{Ποσοστιαία απομάκρυνση νιτρικών} = U = 1 - \frac{S_{NO_3-N,e}}{S_{NO_3-N,F}} = \frac{R+1}{R}$$

$$2. \text{ Του όγκου της δεξαμενής απονιτροποίησης } V_{DN} = (1+R)Q_F * \tau_{DN}.$$

Δύο σημαντικές παράμετροι που αφορούν την απόδοση αφαίρεσης αζώτου από κάποιο σύστημα ενεργοποιημένης λάσπης είναι 1) η δυνατότητα της νιτροποίησης, ορίζεται ως η

συγκέντρωση TKN στα εισρέοντα που είναι διαθέσιμη για νιτροποίηση, 2) είναι η ικανότητα της νιτροποίησης, ορίζεται ως η συγκέντρωση εισερχόμενου TKN που μπορεί αποτελεσματικά να οξειδωθεί στο σύστημα ενεργού ιλύος.

### Κινητικός χαρακτηρισμός της απονιτροποίησης

Η κινητική έκφραση, που, εν γένει, περιγράφει την απονιτροποίηση διατυπώνεται με μία σχέση τύπου Monod (Αϊβαζίδης, 2000):

$$q_{DN} = q_{DN,max} \frac{S_{NO_x-N}}{(K_{m,DN} + S_{NO_x-N})} \cdot \frac{S_C}{K_{m,C} + S_C}$$

όπου:  $q_{DN}$ : ειδικός ρυθμός απονιτροποίησης [ $g_{NO_x-Nr} / (g_{VSSd})$ ]

$q_{DN,max}$ : μέγιστος ειδικός ρυθμός απονιτροποίησης [ $g_{NO_x-Nr} / (g_{VSSd})$ ]

$S_{NO_x-N}$ : συγκέντρωση  $NO_x^- - N$  ( $NO_2^- - N + NO_3^- - N$ ) στο μικτό υγρό [mg/L]

$K_{DN}$ : σταθερά ημικορεσμού αναφορικά με το  $NO_x^- - N$  [mg/L]

$S_C$ : συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στο μικτό υγρό [mg/L]

$K_{m,C}$ : σταθερά ημικορεσμού ως προς το ανθρακούχο υπόστρωμα [mg/L]

Η απονιτροποίηση σε ένα σύστημα επεξεργασίας πραγματοποιείται από ένα ευρύ πλαίσιο ειδών βακτηρίων, γνωστό με τον αθροιστικό όρο **OHOs** (Ordinary Heterotrophic Organisms), μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται και τα βακτήρια του φωσφόρου **PAOs** (Phosphate Accumulating Organisms). Η σχέση τύπου Monod θα μπορούσε να περιγράψει ικανοποιητικά το ρυθμό απονιτροποίησης μίας καθαρής βακτηριακής καλλιέργειας. Αντίθετα, σε μία μικτή καλλιέργεια, όπως αυτή που συναντάται στην ενεργό ιλύ ενός συστήματος επεξεργασίας, όπου πολλά και διαφορετικά είδη βακτηρίων ανταγωνίζονται για την κατανάλωση υποστρώματος, η παραπάνω σχέση δε μπορεί να περιγράψει ακριβώς τα κινητικά δεδομένα της απονιτροποίησης δεδομένου ότι οι συνθήκες ανάπτυξης είναι εντελώς διαφορετικές. Πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν ότι σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός απονιτροποίησης ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης ως προς τη συγκέντρωση των νιτρικών, μια που η τιμή της σταθεράς ημικορεσμού με νιτρικό άζωτο για απονιτροποιητικούς μικροοργανισμούς έχει προσδιοριστεί σε  $K_N < 1$  mg N/L.

Ο **ειδικός ρυθμός απονιτροποίησης** εξαρτάται πρωτίστως από τη συγκέντρωση των απονιτροποιητικών οργανισμών, τις συνθήκες ανάπτυξης τους και κατά συνέπεια, από το σύστημα επεξεργασίας.

$$q_{DN} = (1/X_{v,vss}) * d[NO_3-N_R]/dt = (1/X_{v,vss}) * [NO_3-N_F - NO_3-N_E]/\tau_{DN}$$

$[NO_3-N_R]$  = συγκέντρωση νιτρικού αζώτου που ανάγεται

$[NO_3-N_F]$  = συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στην είσοδο της ανοξικής φάσης

$[NO_3-N_E]$  = συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στην έξοδο της ανοξικής φάσης

$X_{v,vss}$  = συγκέντρωση πτητικών στερεών στην δεξαμενή αερισμού

$\tau_{DN}$  = απαιτούμενος χρόνος απονιτροποίησης

Η κατανάλωση νιτρικών και οργανικού υποστρώματος αποδίδεται στους κοινούς ετερότροφους OHOs (Ordinary Heterotrophic Organisms). Για την περιγραφή της κινητικής

τους πραγματοποιούνται πειράματα σε κλειστές καλλιέργειες (batch), τα οποία είναι γνωστά στη βιβλιογραφία με τον όρο “NUR batch tests” (Nitrogen Uptake Rate). Οι απαιτούμενες προστιθέμενες σχετικές συγκεντρώσεις COD/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, ώστε να επιτευχθεί πλήρης απονιτροποίηση κυμαίνονται από 4–15g COD/gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N. Οι ελάχιστες τιμές που αναφέρονται για το σκοπό αυτό είναι 3,5–4g COD/gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N. Τιμές ειδικών ρυθμών απονιτροποίησης από βιβλιογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.

Τα αποτελέσματα πειραμάτων NUR δείχνουν ότι η κατανάλωση NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης αναφορικά με τη συγκέντρωση NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N. Παρατηρούνται τρεις διαφορετικοί ρυθμοί απονιτροποίησης, που αντιστοιχούν στις τρεις κλίσεις του διαγράμματος κατανάλωσης νιτρικών με το χρόνο. Ο πρώτος είναι ένας ταχύς ειδικός ρυθμός, q<sub>RBCOD</sub>, κατά τον οποίο το υπόστρωμα που καταναλώνεται από τους απονιτροποιητικούς μικροοργανισμούς συνίσταται στο εύκολα βιοαποικοδομήσιμο (Readily Biodegradable COD, RBCOD). Όταν το RBCOD εξαντλείται, παραλαμβάνεται ένας πιο αργός ειδικός ρυθμός απονιτροποίησης q<sub>SBCOD</sub>, που προκύπτει από την υδρόλυση και οξείδωση δύσκολα βιοαποικοδομήσιμου COD (Slowly Biodegradable COD, SBCOD).

Μετά την ολική κατανάλωση του COD η καλλιέργεια περνά σε φάση ενδογενούς αναπνοής και η εναπομένουσα ποσότητα NO<sub>3</sub><sup>-</sup> απονιτροποιείται με το υπόστρωμα που προκύπτει από την κυτταρική λύση. Ο ειδικός ρυθμός που παρατηρείται σε αυτήν τη φάση (ενδογενής ρυθμός, q<sub>end</sub>) είναι ο βραδύτερος, διότι πλέον η απονιτροποίηση περιορίζεται από τη διαθεσιμότητα του υποστρώματος, καθώς αυτό προέρχεται αποκλειστικά από την κυτταρική απόπτωση. Το SBCOD είναι αυτό που καθορίζει την κινητική της απονιτροποίησης, καθώς ο δεύτερος ειδικός ρυθμός είναι αυτός που επικρατεί κατά τη μεγαλύτερη διάρκεια του πειράματος στην οποία απονιτροποιείται και η μεγαλύτερη ποσότητα NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

**Πίνακας 5. Ειδικοί ρυθμοί απονιτροποίησης με βάση το οργανικό υπόστρωμα (Βαϊοπούλου, 2006)**

RBCOD ή HAC		Αστικό λύμα		Ενδογενές υπόστρωμα	
q <sub>DN</sub> gN / (gVSSd)	Βιβλιογραφική Πηγή	q <sub>DN</sub> gN / (gVSSd)	Βιβλιογραφική πηγή	q <sub>DN</sub> gN / (gVSSd)	Βιβλιογραφική πηγή
0,17	Argaman & Brenner, 1986	0,036-0,401	Henze, 1986	0,005-0,012	Henze, 1991
0,05-0,24	Henze & Harremoes, 1990	0,06-0,144	Henze, 1989	0,005-0,012	STOWA, 1992
0,17-0,48	Henze, 1991	0,0144-0,072	Henze & Harremoes, 1990	0,07	Carucci <i>et al.</i> , 1996
0,05-0,096	STOWA, 1992	0,024-0,12	Henze, 1991	0,0024-0,02	Kujawa <i>et al.</i> , 1997
0,24-0,48	Henze <i>et al.</i> , 1994	0,186-0,418	Ros, 1995	0,005-0,014	Kujawa & Klapwijk, 1999
0,025	Carucci <i>et al.</i> , 1996	0,0144-0,024	Kujawa & Klapwijk, 1999		
0,024-0,072	Kujawa & Klapwijk, 1999				
0,23	Dincer & Kargi, 2000				

0,0111	Elefsiniotis <i>et al.</i> , 2004	
1,03	Huang <i>et al.</i> , 2006	

## Υλικά και μέθοδοι

Το πείραμα διεξάγεται σε αντιδραστήρα που λειτουργεί με την μέθοδο της περιοδικής τροφοδοσίας και αερισμού. Η περιοδική χρονική εναλλαγή της φάσης αερισμού με μια φάση χωρίς αερισμό (ανοξική) προσφέρει τις κατάλληλες συνθήκες για την νιτροποίηση και απονιτροποίηση αντίστοιχα. Η τροφοδοσία του λύματος (οργανικό και αζωτούχο φορτίο) στην αρχή της ανοξικής φάσης μεμιάς δημιουργεί τις βέλτιστες συνθήκες για την πλήρη αναγωγή του σχηματιζόμενου κατά την ανοξική φάση  $\text{NO}_3\text{-N}$ .

Για το πείραμα θα εφαρμοσθεί η απεριόριστη παροχή οξυγόνου ( $\text{O}_2 > 5 \text{ mg/L}$  και τροφοδοτηθεί αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου ( $\text{NH}_4\text{-N}$  ίση με  $10 \text{ mg/L}$  για την επίτευξη κινητικής μηδενικής τάξης .

Η συγκέντρωση της αμμωνίας και των νιτρικών καταγράφεται συνεχώς με την βοήθεια επιλεκτικών αισθητήρων ιόντων (on-line). Χρησιμοποιείται το σύστημα της WTW IQ2020XT με τους μετρητές ιόντων ISE VARiON® Plus 700 IQ NitraLyt® Plus (νιτρικά) και AmmoLyt® Plus (αμμωνικά).

Ο ρυθμός νιτροποίησης υπολογίζεται από την κλίση της συγκέντρωσης των νιτρικών που αυξάνει και της απονιτροποίησης από την κλίση της καμπύλης που περιγράφει την μείωση της συγκέντρωσης των νιτρικών στον αντιδραστήρα.

### Περιγραφή του πειράματος

Στην αρχή της αερόβιας φάσης προστίθενται  $1,62 \text{ g NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{MB}=50,5$ ) για να επιτευχθεί μια τελική συγκέντρωση  $10 \text{ mg/L NH}_4\text{-N}$  στον αντιδραστήρα  $45$  λίτρων.

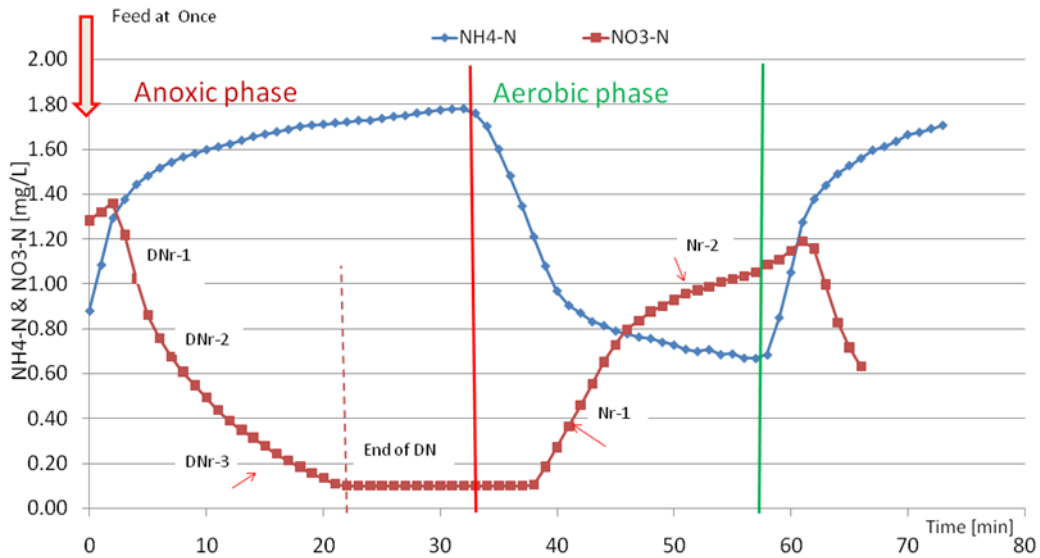
### Φάση αερισμού - Νιτροποίηση

Κατά την φάση του αερισμού οι νιτροποιητές (*nitrosomonas* και *nitrobacter*) θα οξειδώσουν την αμμωνία προς νιτρικά. Η οξυγόνωση θα διαρκέσει  $30\text{-}40$  λεπτά. Οι αυτόματοι αναλυτές αμμωνίας και νιτρικών θα καταγράφουν την μείωση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου και την αύξηση των νιτρικών αντίστοιχα (διάγραμμα 1).

### Φάση παύσης αερισμού – απονιτροποίηση

Με την παύση του αερισμού προσθέτουμε πηγή άνθρακα με εύκολα βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο μεμιάς. Για την επίτευξη πλήρους απονιτροποίησης προστίθεται πηγή άνθρακα  $10 \text{ g COD/gNO}_3\text{-N}$  (διπλάσια ποσότητα από την ελάχιστη). Συγκεκριμένα προσθέτουμε  $5 \text{ g}$  οξικού νατρίου. Η ανοξική φάση θα διαρκέσει όσο χρονικό διάστημα απαιτηθεί για την μείωση των νιτρικών. Καταγραφή της μείωσης της συγκέντρωσης των νιτρικών γίνεται με τον αισθητήρα νιτρικών.

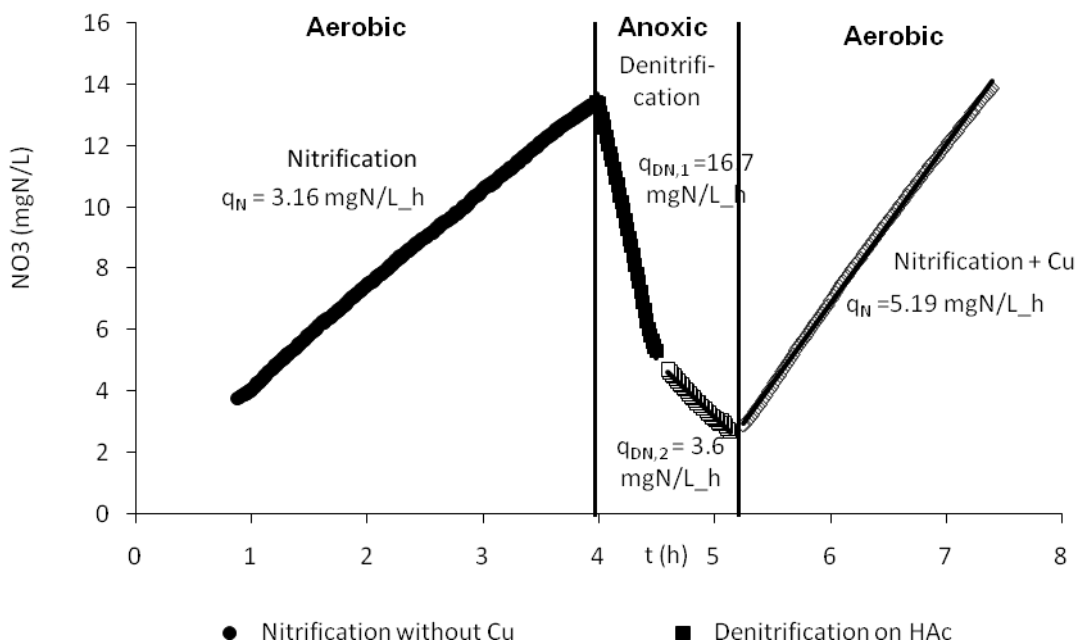




**Διάγραμμα 1.** Καταγραφή online της κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου και παραχθέντων νιτρικών.

### Αποτελέσματα - Υπολογισμοί

Από τις κλίσεις των γραφημάτων κατά την νιτροποίηση και την απονιτροποίηση υπολογίζονται οι ρυθμοί νιτροποίησης και απονιτροποίησης (διάγραμμα 2). Με την βοήθεια της συγκέντρωσης των MLVSS θα υπολογισθούν οι ειδικοί ρυθμοί νιτροποίησης και απονιτροποίησης και θα συγκριθούν με την βιβλιογραφία (πίνακες 2,3 και 5).



**Διάγραμμα 2.** Παράδειγμα νιτροποίησης (με και χωρίς Cu) και απονιτροποίησης και υπολογισμού του ρυθμού από την κλίση των καμπυλών

## Βιβλιογραφία

1. Αϊβαζίδης Α. 2000, Τεχνολογία και Διαχείριση υγρών αποβλήτων II, ΔΠΘ
2. Βαϊοπούλου Ε. 2006, Διδακτορική διατριβή, ΔΠΘ
3. Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D., 2003. Wastewater engineering: treatment and reuse, Metcalf & Eddy

## Άσκηση

Από το excel δεδομένων να υπολογίσετε τους ρυθμούς νιτροποίησης (ένας) ( $N_r$ ) και απονιτροποίησης (τρεις) για τους τρεις συνεχόμενους κύκλους, να σχηματίσετε τους μέσους όρους και να τους συγκρίνετε με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Επίσης να υπολογίσετε τους τρεις ρυθμούς της απονιτροποίησης. Κατά την απονιτροποίηση οι τρεις ρυθμοί προκύπτουν 1) από το εύκολα βιοαποικοδομήσιμο COD (rbCOD)  $D_{Nr-1}$ , 2) από το υδρολυόμενο βιοαποικοδομήσιμο COD, (hbCOD)  $D_{Nr-2}$ , και 3) από το COD που προέρχεται από το ενδογενές υπόστρωμα (endoCOD)  $D_{Nr-3}$ .

Το υγρό απόβλητο στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι αστικής φύσης και τα MLVSS στον αντιδραστήρα ήταν 2.6 g/L.