

## Το άζωτο κατά τη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και ο ρόλος της βιοενίσχυσης

Του Γιώργου Ευθήμερου, Δρ. Χημ. Μηχανικού του Παν. Πατρών

### Εισαγωγή

Η παρουσία ενώσεων του αζώτου στα υγρά απόβλητα σε συσχέτιση με τα αυστηρότερα όρια διάθεσης για το άζωτο, τα τελευταία χρόνια έχουν καταστήσει αναγκαία την εφαρμογή μεθόδων που αποσκοπούν στην αφαίρεση του αζώτου.

Μια τυπική ανάλυση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων περιέχει περίπου 30 mg/l οργανικών ενώσεων του αζώτου και 50 mg/l ελεύθερη αμμωνία. Αντίστοιχα, στα βιομηχανικά απόβλητα και ιδιαίτερα της βιομηχανίας τροφίμων, σφαγείων και κτηνοτροφικών εγκαταστάσεων, η συγκέντρωση των αζωτούχων ενώσεων είναι συχνά πολλαπλάσια της αντίστοιχης των αστικών λυμάτων.

Η βιομάζα σε ένα σύστημα βιολογικής επεξεργασίας χρησιμοποιεί το άζωτο σε ποσοστό περιεκτικότητας περίπου 12% ως δομικό στοιχείο για την ανάπτυξη νέων κυττάρων, δηλαδή για κάθε κιλό παραγόμενης βιομάζας αναλίσκονται 120 γρ. αζώτου. Το άζωτο αυτό αξιοποιείται από τα βακτηρίδια κυρίως υπό τη μορφή αμμωνίας η οποία προκύπτει από τη βιοχημική διάσπαση των αζωτούχων ενώσεων που περιέχονται στα λύματα.

Η απομάκρυνση του αζώτου σε μια Ε.Ε.Λ. γίνεται με τη μέθοδο της νιτριοποίησης – απονιτριοποίησης, η οποία χωρίζεται σε δύο διακριτά στάδια:

Στο πρώτο στάδιο που ονομάζεται νιτριοποίηση (nitrification) οξειδώνεται η ελεύθερη αμμωνία (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) σε νιτρικά ιόντα (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ενώ στο δεύτερο που ονομάζεται απονιτριοποίηση (denitrification), τα νιτρικά ιόντα ανάγονται σε αέριο άζωτο (N<sub>2</sub>) που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

### Νιτριοποίηση

Σε αντίθεση με τα αερόβια, ετερότροφα βακτηρίδια που αποτελούν το γενικό πληθυσμό στη βιομάζα μιας Ε.Ε.Λ., τα βακτηρίδια που είναι ικανά να οξειδώσουν την αμμωνία σε νιτρικά ιόντα ανήκουν στη κατηγορία των *αεροβίων αυτοτρόφων μικροοργανισμών*. Οι μικροοργανισμοί αυτοί χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο μέσα στο ανάμικτο υγρό της δεξαμενής αερισμού και χρησιμοποιούν την ενέργεια που παράγεται από τη βιοχημική αυτή οξείδωση ώστε να υποστηρίζονται οι μεταβολικές λειτουργίες (καταβολισμός).

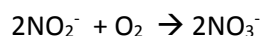
Σε ό,τι αφορά τον πολλαπλασιασμό τους (αναβολισμό), αξιοποιούν ως πηγή άνθρακα ανόργανες διαλυμένες ουσίες όπως διοξείδιο του άνθρακος, όξινα ανθρακικά, ανθρακικά ιόντα κ.λ.π.

Τα βακτήρια που εμπλέκονται στη διαδικασία αυτή είναι:

- το είδος *nitrosomonas* μετατρέπει την αμμωνία σε νιτρώδη ιόντα (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) σύμφωνα με την αντίδραση



- και το είδος *nitrobacter* μετατρέπει τα νιτρώδη ιόντα σε νιτρικά σύμφωνα με την αντίδραση



Η ταχύτητα με την οποία ολοκληρώνεται η πρώτη αντίδραση είναι πολύ μικρότερη από της δεύτερης και κατά συνέπεια η ανάπτυξη του είδους *nitrosomonas* είναι ο περιοριστικός παράγοντας για την οξείδωση της αμμωνίας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι από τη στοιχειομετρία των παραπάνω αντιδράσεων προκύπτει παραγωγή κατιόντων υδρογόνου και κατά συνέπεια μείωση του pH, ενώ η κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου είναι ιδιαίτερα υψηλή, καθώς για την οξείδωση 1 μέρους αμμωνίας απαιτούνται 2 μέρη διαλυμένου οξυγόνου ή κατά βάρος, απαιτούνται 4,57 γραμμάρια διαλυμένου οξυγόνου για κάθε γραμμάριο αμμωνιακού αζώτου NH<sub>4</sub>-N.

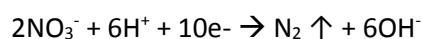
Για την εξασφάλιση πηγών άνθρακα ανόργανης προέλευσης σημαντικό ρόλο παίζει η συνολική αλκαλικότητα των αποβλήτων (περιεκτικότητα σε όξινα ανθρακικά και ανθρακικά ιόντα). Απόβλητα με πολύ χαμηλή αλκαλικότητα δεν είναι σε θέση να υποστηρίξουν την ικανοποιητική ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηριδίων.

Σημαντικός παράγοντας εκτός της αλκαλικότητας και της επάρκειας οξυγόνου, είναι επίσης η ηλικία της βιολογικής ιλύος. Έχει παρατηρηθεί ότι ο πληθυσμός των βακτηριδίων που έχουν ως πηγή άνθρακος τις οργανικές ουσίες πολλαπλασιάζεται πολύ ταχύτερα από ό,τι τα νιτροποιητικά βακτηρίδια. Κατά συνέπεια εάν ο ρυθμός απομάκρυνσης της περίσσειας της βιομάζας είναι υψηλός (ηλικία βιολογικής λάσπης < 5 ημερών) δεν υπάρχει επαρκής χρόνος για την ικανοποιητική ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηριδίων. Θα πρέπει να διατηρείται εντός του βιοαντιδραστήρα βιομάζα ηλικίας >15 ημερών κατά προτίμηση. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται μέσω της συνεχούς ανακυκλοφορίας της βιομάζας από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης προς τον βιοαντιδραστήρα (η οποία είναι της τάξης του 100-200% της παροχής) και της ανακυκλοφορίας ανάμικτου υγρού από τη δεξαμενή αερισμού (πλούσιου σε νιτρικά) προς τη δεξαμενή απονιτροποίησης η οποία είναι της τάξης του 300-500% της παροχής.

### **Απονιτροποίηση**

Η οριστική αφαίρεση του αζώτου επιτυγχάνεται με την αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε αέριο άζωτο το οποίο στη συνέχεια εκλύεται στη ατμόσφαιρα.

Τα βακτηρίδια που αναλαμβάνουν το έργο της απονιτροποίησης ανήκουν στη κατηγορία των *δυσνητικών ετερότροφων μικροοργανισμών*. Ο όρος δυσνητικός υποδηλώνει ότι οι μικροοργανισμοί αυτοί έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν είτε σε αερόβιο (παρουσία διαλυμένου οξυγόνου), είτε σε αναερόβιο-ανοξικό περιβάλλον (απουσία διαλυμένου οξυγόνου – διαλυμένο οξυγόνο ≤ 0,1 mg/l). Στη δεύτερη περίπτωση οι μικρο-οργανισμοί χρησιμοποιούν το οξυγόνο που αποδεσμεύουν από τα νιτρικά ιόντα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Από την παραπάνω αντίδραση διαπιστώνεται ότι κατά την απονιτροποίηση παρατηρείται αύξηση του pH (παραγωγή αλκαλικότητας OH<sup>-</sup>) και εξοικονόμηση οξυγόνου το οποίο είναι ήδη δεσμευμένο στα νιτρικά ιόντα του προηγούμενου σταδίου. Η εξοικονόμηση ανέρχεται σε 2,86 γραμμάρια διαλυμένου οξυγόνου ανά γραμμάριο αμμωνιακού αζώτου που απονιτροποιείται, καθιστώντας το συνολικό ισοζύγιο της νιτροποίησης-απονιτροποίησης σε μόλις 1,71 γραμμάρια οξυγόνου ανά γραμμάριο αμμωνιακού αζώτου.

Για τους παραπάνω λόγους η απονιτροποίηση πραγματοποιείται σε ειδικό ανοξικό βιοαντιδραστήρα εντός του οποίου θα πρέπει να ισχύουν οι ακόλουθες συνθήκες:

- πολύ χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου ( $DO \leq 0,1 \text{ mg/l}$ )
- υψηλή συγκέντρωση νιτρικών ιόντων
- ικανοποιητική συγκέντρωση οργανικών ουσιών ως υπόστρωμα (τροφή) των βακτηριδίων
- βιομάζα στην οποία συμπεριλαμβάνονται δυνητικά ετερότροφα βακτηρίδια

Για την ικανοποίηση των συνθηκών αυτών, υπάρχουν δύο βασικές σχεδιαστικές προσεγγίσεις:

1. Ο ανοξικός βιοαντιδραστήρας τοποθετείται πριν από τον αερόβιο στην αρχή της μονάδας καθαρισμού (προ-απονιτροποίηση). Στην περίπτωση αυτή η πηγή άνθρακα εξασφαλίζεται από τα εισερχόμενα λύματα και η επάρκεια νιτρικών και βιομάζας επιτυγχάνεται με την ανακυκλοφορία από τον αερόβιο βιοαντιδραστήρα και τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης αντίστοιχα.

Πλεονέκτημα της προσέγγισης αυτής είναι η επίτευξη υψηλού ρυθμού απονιτροποίησης λόγω της ιδιαίτερα γρήγορης ανάπτυξης των απονιτροποιητικών βακτηριδίων σε περιβάλλον με άφθονο υπόστρωμα. **Η όλη διαδικασία διαρκεί 30 έως 60 λεπτά γεγονός που συνεπάγεται την κατασκευή ανοξικού βιοαντιδραστήρα μικρών διαστάσεων.**

2. Ο ανοξικός βιοαντιδραστήρας τοποθετείται μετά την αερόβια επεξεργασία. Στην περίπτωση αυτή μετά το πέρας της νιτροποίησης, τα πλούσια σε νιτρικά ιόντα επεξεργασμένα απόβλητα οδηγούνται σε ανοξικό βιοαντιδραστήρα στον οποίο αναπτύσσεται η κατάλληλη βιομάζα που ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιεί οργανικές ουσίες που προστίθενται ειδικά για το σκοπό αυτό (μεθανόλη, οξικό οξύ κ.α.).

Πλεονέκτημα της προσέγγισης αυτής είναι ότι επιτυγχάνονται μεγαλύτερα ποσοστά αφαίρεσης αζώτου αλλά απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος επαφής των αποβλήτων με τη βιομάζα με μικρότερο ρυθμό απονιτροποίησης, άρα ο όγκος του ανοξικού βιοαντιδραστήρα πρέπει να κατασκευαστεί μεγαλύτερος από την πρώτη προσέγγιση.

### **Ο ρόλος της βιοενίσχυσης**

Τα νιτροποιητικά βακτηρίδια που συντελούν τις διεργασίες που αναφέρθηκαν νωρίτερα, αποτελούν μια ειδική ομάδα η οποία δεν ανήκει στον γενικό βακτηριδιακό πληθυσμό ενός βιοαντιδραστήρα που έχει ως κύριο έργο την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης.

Στη βιολογική ιλύ υπάρχουν εκατοντάδες είδη βακτηρίων που αποικοδομούν τις ανθρακούχες ενώσεις. Η ποικιλομορφία των βακτηριδίων που αποικοδομούν το BOD κάνει τη διαδικασία της απομάκρυνσης του φορτίου που οφείλεται στις ανθρακούχες ενώσεις πιο ανθεκτική στις αιφνίδιες φορτίσεις της εγκατάστασης. Αλλά με δύο μόνο είδη βακτηριδίων η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση είναι ευαίσθητες στις αιφνίδιες φορτίσεις, γεγονός που κάνει τις διαδικασίες αυτές πιο δύσκολες στο να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις.

Τα νιτροβακτήρια για να αναπτυχθούν απαιτούν ένα περιβάλλον με χαμηλή περιεκτικότητα σε διαλυτό οργανικό φορτίο. Το φυσικό περιβάλλον ανάπτυξης των νιτροβακτηρίων είναι η αερόβια ζώνη στα πρώτα στρώματα του εδάφους, κατά συνέπεια η ανάπτυξή τους σε περιβάλλοντα με υψηλό BOD, όπως τα ανθρώπινα απόβλητα, είναι δύσκολη. Μολονότι χιλιάδες άλλα είδη βακτηρίων ευδοκίμουν στα ανθρώπινα υγρά απόβλητα, τα νιτροβακτήρια δεν αναπτύσσονται. Δεδομένου λοιπόν ότι τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα δεν περιέχουν νιτροβακτήρια, η νιτροποίηση δεν μπορεί να αρχίσει αρκετά

γρήγορα ούτε και να επαναρχίσει μετά από κάποια αιφνίδια υψηλή φόρτιση ή απώλεια μεγάλης ποσότητας βιομάζας.

Όπως αναφέρθηκε ήδη, τα νιτροποιητικά βακτήρια έχουν πολύ αργό ρυθμό ανάπτυξης με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να συντηρηθεί ένας υγιής πληθυσμός νιτροποιητικών βακτηρίων που να επαρκεί για την αποτελεσματική αντιμετώπιση του αζώτου.

Για τους παραπάνω λόγους, η τυπική συγκέντρωση νιτροβακτηριδίων στο αστικό λύμα, είναι της τάξης των 10 μονάδων ανά ml λύματος. Τα προϊόντα βιο-ενίσχυσης σε υγρή μορφή που υπάρχουν στην αγορά (όπως π.χ. τα LLMO N-1 των Αμερικάνικων οίκων GES/TLC) περιέχουν έτοιμους μικρο-οργανισμούς σε συγκεντρώσεις  $2,5 \times 10^7$  μονάδες ανά ml διαλύματος.

Για παράδειγμα, σε μια Ε.Ε.Λ. που επεξεργάζεται  $1.000 \text{ m}^3/\text{d}$ , εισέρχονται  $1 \times 10^{10}$  (10 δισεκατομμύρια) νιτροβακτήρια. Προσθέτοντας μια ποσότητα από τον παράγοντα βιοενίσχυσης, ίση με 12 λίτρα, προστίθενται  $12 \times 10^3 \text{ ml} * 2,5 \times 10^7 \text{ μονάδες/ml} = 30 \times 10^{10}$  βακτήρια, δηλαδή ποσότητα νιτροβακτηριδίων 30πλάσια της ημερήσιας ή η μηνιαία ποσότητα εισερχόμενων βακτηριδίων. Έτσι, με την προσθήκη 12 λίτρων υλικού βιοενίσχυσης σε μια ημέρα, η Ε.Ε.Λ. δεν χρειάζεται να περιμένει ένα μήνα για να μπορέσει να διαχειριστεί αποτελεσματικά το άζωτο, γλυτώνοντας σε χρόνο, ενέργεια (ανακυκλοφορίες, διαχείριση βιολογικής ιλύος, κλπ.), αλλά και αποφεύγοντας προβλήματα στην λειτουργία της Ε.Ε.Λ. που σχετίζονται με μεγάλες ηλικίες λάσπης (επίπλευση στερεών, σπάσιμο μεγάλων κροκκίδων, μαύρισμα της λάσπης κλπ.).

Άλλα φαινόμενα που παρατηρούνται κατά καιρούς σε Ε.Ε.Λ. είναι η εμφάνιση νιτρικών ιόντων ( $\text{NO}_2^-$ ) ή αμμωνίας στην έξοδο της μονάδας. Αυτά οφείλονται σε διαταραχές της ποσότητας των νιτροβακτηριδίων λόγω κάποιου σοκ της μονάδας, ή λόγω της αποχέτευσης περίσσειας ιλύος. Τέτοια φαινόμενα απαλείφονται μετά από αρκετό χρονικό διάστημα και αφού αποκατασταθεί η επαρκής ποσότητα νιτροβακτηριδίων.

Κατά συνέπεια, η χρήση των έτοιμων καλλιεργειών που προσφέρουν τα προϊόντα βιοενίσχυσης, διασφαλίζει τον επαρκή πολλαπλασιασμό τους που οδηγεί στην ποσοτική νιτροποίηση της αμμωνίας ανεξαρτήτως των συνθηκών ανακυκλοφορίας. Προσφέρουν επίσης μια άμεση λύση σε προβλήματα απόδοσης νιτροποίησης-απονιτροποίησης, όταν η επαναφορά της απόδοσης πρέπει να γίνει άμεσα.

Κλείνοντας, αξίζει να σημειωθεί ότι οι εφαρμογές βιοενίσχυσης σε Ε.Ε.Λ. δεν εξαντλούνται στη μείωση της περίσσειας βιολογικής ιλύος που αναφέρθηκε σε προηγούμενο άρθρο ή στην άμεση ενίσχυση της νιτροποίησης του παρόντος. Οι εφαρμογές είναι πολλές ακόμη και θα παρουσιαστούν σε επόμενες δημοσιεύσεις.