

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑΤΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ

ΚΑΙ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΤΗΣΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ ΑΖΩΤΟΥΧΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (N_2O ΚΑΙ NO_x)
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΗ
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ (SBR)»**

Επιβλέπων Καθηγητής:

Ν. Μιχαλόπουλος, Αν Καθηγητής

Τριμελής Επιτροπή:

Ν. Μιχαλόπουλος, Αν Καθηγητής

Γ. Λυμπεράτος, Καθηγητής

Ε. Στεφάνου, Καθηγητής

ΛΑΖΑΡΟΣ Γ. ΠΕΡΑΚΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2001

Στον Γιώργο και στον Ιάσονα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, στα πλαίσια του προγράμματος για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος»

Θα ήθελα θερμά να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή Ν. Μιχαλόπουλο επιβλέπων καθηγητή στην εκπόνηση αυτής της εργασίας και μέλος της επιτροπής αξιολόγησης, τον Καθηγητή Γ. Λυμπεράτο για την διάθεση του εξοπλισμού για την διεξαγωγή των πειραμάτων στην Πάτρα και μέλος της επιτροπής αξιολόγησης και επίσης τον Καθηγητή Ε. Στεφάνου μέλος της επιτροπής αξιολόγησης.

Ευχαριστώ τον Δρ. Μ. Κορνάρο για την βοήθειά του στην διεξαγωγή των πειραμάτων και την Ν. Μαραζιώτη για τις αναλύσεις χαρακτηρισμού των κύκλων λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Ευχαριστώ επίσης όλους τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές στην Πάτρα και στο Ηράκλειο, που βοήθησαν σε αυτή την εργασία.

Τέλος ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την σύζυγό μου Μαρία για την συμπαράσταση.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα οξείδια του αζώτου, N_2O , NO και NO_2 έχουν σημαντική επίδραση στην τροποσφαιρική και στην στρατοσφαιρική χημεία. Στην παρούσα εργασία γίνεται υπολογισμός της παραγωγής αυτών των αερίων από αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία στον οποίο γίνεται επεξεργασία συνθετικού λύματος. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μεγαλύτερο μέρος του N_2O παράγεται κατά την διάρκεια της φάσης αερισμού, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του NO παράγεται κατά την διάρκεια της ανοξικής φάσης. Παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις NO στον ελεύθερο χώρο του αντιδραστήρα μεγαλύτερες από 450 ppb στην αρχή της ανοξικής φάσης. Η παραγωγή του N_2O βρέθηκε να είναι 136 gr ανά ισοδύναμο κάτοικο ανά έτος και του NO 15,3 gr ανά ισοδύναμο κάτοικο ανά έτος. Το 0,39% του εισερχόμενου αζώτου μετατράπηκε σε N_2O , ενώ το 0,07% μετατράπηκε σε NO .

ABSTRACT

Nitrogen oxides N_2O , NO and NO_2 have an important influence to the tropospheric and stratospheric chemistry. In the present study the production of these gases during the treatment of synthetic wastewater using a Sequencing Batch Reactor, is determined. A major emission of N_2O took place at the aerobic phase whereas a major emission of NO took place at the anoxic phase. NO concentrations in the reactor's headspace exceeded 450 ppb at the beginning of the anoxic phase. The production of N_2O from the reactor was 136 gr per person per year and the production of NO was 15,3 gr per person per year. The 0,39% of the influent nitrogen was emitted as N_2O and the 0,07% was emitted as NO .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
Περιεχόμενα	1
Σκοπός της Εργασίας	3
Κεφάλαιο 1	
Εισαγωγή	4
1-1 Διαδικασίες επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων	4
Προεπεξεργασία	4
Πρωτοβάθμια επεξεργασία	5
Δευτεροβάθμια επεξεργασία	5
Τριτοβάθμια επεξεργασία	5
Απολύμανση	5
Επεξεργασία ιλύος	5
1-2 Βιολογική Απομάκρυνση αζώτου	6
Το άζωτο στα αστικά λύματα	6
Συνέπειες της παρουσίας αζώτου στα αστικά λύματα	6
Βιολογική απομάκρυνση αζώτου	8
Νιτροποίηση	8
Απονιτροποίηση	9
1-3 Συστήματα απομάκρυνσης αζώτου	12
Συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου	12
Αντιδραστήρας SBR	12
Πλεονεκτήματα του αντιδραστήρα SBR	13
Λειτουργία του αντιδραστήρα SBR	14
1-4 Υποξείδιο του αζώτου: Πηγές, κατανάλωση, σημασία για το περιβάλλον	18
Το υποξείδιο του αζώτου	18
Πηγές N ₂ O	18
Κατανάλωση N ₂ O	21
Ατμοσφαιρική κατανομή N ₂ O	21
Τάσεις στην συγκέντρωση του N ₂ O	21
Επίδραση του N ₂ O στο φαινόμενο θερμοκηπίου	22
Επίδραση του N ₂ O στην καταστροφή του όζοντος	24
1-5 Μονοξείδιο του αζώτου: Πηγές, κατανάλωση σημασία για το περιβάλλον	26

Κεφάλαιο 2 : Αντιδραστήρας, όργανα και μέθοδοι ανάλυσης

Εισαγωγή	29
2-1 Περιγραφή του αντιδραστήρα και του τρόπου λειτουργίας	29
Αντιδραστήρας	29
Τροφοδοσία	30
Χαρακτηριστικά κύκλου λειτουργίας αντιδραστήρα	30
2-2 Αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του N ₂ O	33
Αναλυτική μέθοδος	33
Σύστημα εισαγωγής δείγματος	33
Ταυτοποίηση των κορυφών του χρωματογραφήματος	34
Έλεγχος επαναληψιμότητας αναλυτικής μεθόδου	34
Μεθοδολογία κατασκευής καμπύλης αναφοράς N ₂ O	38
2-3 Αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού των NO _x (NO και NO ₂)	40
2-4 Άλλες αναλυτικές μέθοδοι	41

Κεφάλαιο 3 : Παραγωγή N₂O και NO στην επεξεργασία αποβλήτων

Βιβλιογραφικές αναφορές	44
Η παρούσα εργασία	45

Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα πειραμάτων

Εισαγωγή	46
4-1 Μεθοδολογία υπολογισμού παραγόμενων ποσοτήτων οξειδίων του αζώτου	47
4-2 Κύκλοι πειραμάτων 1 και 2	49
4-3 Κύκλος πειραμάτων 3, 4 και 5	51
4-3-1 Κύκλος πειραμάτων 3	51
4-4-2 Κύκλοι πειραμάτων 4 και 5	54
4-4 Κύκλοι πειραμάτων 6 και 7	57
4-5 Συμπεράσματα	71

Βιβλιογραφία	75
---------------------	-----------

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα οξειδία του αζώτου (N_2O , NO και NO_2), έχουν ιδιαίτερη σημασία για το περιβάλλον, καθώς είτε αποτελούν αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο θερμοκηπίου (N_2O), το οποίο προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας, είτε συμμετέχουν στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (N_2O) που αποτρέπει την βλαβερή υπεριώδη ακτινοβολία να φτάσει στη γή, είτε ακόμα συμμετέχουν στις φωτοχημικές αντιδράσεις (NO και NO_2) στην τροπόσφαιρα με αποτέλεσμα την παραγωγή όζοντος.

Η τριτοβάθμια βιολογική επεξεργασία αστικών λυμάτων, έχει σαν στόχο την απομάκρυνση του αζώτου με την διαδικασία της Νιτροποίησης – Απονιτροποίησης.

Η βιολογική επεξεργασία αστικών λυμάτων με Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου είναι μια μέθοδος που αποκτά όλο και περισσότερο ενδιαφέρον λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν:

- Η ανάπτυξη τεχνικής για την μέτρηση της συγκέντρωσης του N_2O
- Η επιβεβαίωση της παραγωγής N_2O και NO_x από Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου που επεξεργάζεται συνθετικό λύμα.
- Ο υπολογισμός της παραγωγής N_2O και NO_x στην διάρκεια ενός τυπικού κύκλου λειτουργίας του αντιδραστήρα.
- Η απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τους μηχανισμούς που οδηγούν στην παραγωγή αυτών των αερίων.

Στο Κεφάλαιο 1 της παρούσας εργασίας γίνεται μια εκτενέστερη περιγραφή της απομάκρυνσης του αζώτου κατά την βιολογική επεξεργασία των αστικών λυμάτων, καθώς επίσης μια περιγραφή του ρόλου των αερίων οξειδίων του αζώτου στο περιβάλλον.

Στο Κεφάλαιο 2 περιγράφεται ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα και η ανάπτυξη αναλυτικής μεθόδου για το N_2O σε δείγμα αέριου. Περιγράφονται επίσης οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τα NO_x και για τον χαρακτηρισμό του λύματος.

Τέλος στο Κεφάλαιο 3, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε επτά κύκλους λειτουργίας του αντιδραστήρα, καθώς επίσης και τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν από την μελέτη τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βιολογική επεξεργασία των αστικών λυμάτων έχει σαν στόχο την μείωση των αιωρούμενων στερεών, την μείωση του οργανικού φορτίου και την απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών του αποβλήτου πριν την διάθεσή του στον αποδέκτη.

Η απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών, αζώτου και φωσφόρου, είναι σημαντική, γιατί η παρουσία τους στα υδατικά συστήματα προκαλεί φαινόμενα ευτροφισμού και μείωση του διαλυμένου οξυγόνου.

Ένα από τα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου από τα αστικά λύματα, είναι αυτό που χρησιμοποιεί αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (Sequencing Batch Reactor, SBR). Αυτό το σύστημα, έχει χαμηλότερο κόστος εγκατάστασης δεδομένου ότι σε αυτό, όλες οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα στην ίδια δεξαμενή χρονικά, ενώ στα συμβατικά συστήματα οι διάφορες διαδικασίες λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές δεξαμενές.

Κατά την διάρκεια της διαδικασίας απομάκρυνσης του αζώτου, παράγονται σαν ενδιάμεσα προϊόντα το υποξείδιο του αζώτου N_2O και το μονοξείδιο του αζώτου NO . Το N_2O συμμετέχει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς επίσης και στην καταστροφή του στρώματος του όζοντος στην στρατόσφαιρα. Το NO συμμετέχει στις φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην τροπόσφαιρα, επηρεάζοντας το ισοζύγιο του όζοντος και την οξειδωτική της ικανότητα.

1-1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η επεξεργασία των αστικών λυμάτων γίνεται με ένα συνδυασμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Αυτές οι διαδικασίες περιλαμβάνουν διάφορα στάδια όπως την προεπεξεργασία, την πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία, την απολύμανση και την επεξεργασία της ιλύος.

Προεπεξεργασία

Στόχος της προεπεξεργασίας των αστικών λυμάτων είναι η προστασία των επόμενων διεργασιών και περιλαμβάνει φυσικές διεργασίες (Εσοχαρισμός, Άλεση/ πολτοποίηση, Εξάμμωση, Λιποσυλλογή, Εξισορρόπηση της παροχής).

Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Στόχος της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των στερεών. Οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι: η Πρωτοβάθμια καθίζηση , η Επίπλευση και η Χημική κατακρήμνιση.

Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Σκοπός της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου με βιολογικές διαδικασίες. Αυτές οι διεργασίες διακρίνονται σε : Αυτές που λαμβάνουν χώρα σε εναιώρημα (ενεργός ιλύς, λίμνες) και στις Ετερογενείς (βιολογικά φίλτρα και βιοδίσκοι).

Τριτοβάθμια επεξεργασία

Στόχος αυτής της διεργασίας είναι η απομάκρυνση των ρυπαντών που διαφεύγουν από τις προηγούμενες διεργασίες, όπως αιωρούμενα στερεά (διύλιση, μικροδιήθηση, επίπλευση, χημική κατακρήμνιση), οργανικά (προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, παρατεταμένη βιολογική οξείδωση) και θρεπτικά συστατικά όπως ο φωσφόρος (βιολογική αφομοίωση, βιολογική/χημική κατακρήμνιση, χημική κατακρήμνιση, ενεργός άνθρακας, άρδευση) και το άζωτο (βιολογική νιτροποίηση-απονιτροποίηση, αφαίρεση αμμωνίας με αερισμό, οξείδωση αμμωνίας με χλώριο, αφαίρεση αμμωνίας με ιοντο-ανταλλαγή, βιολογική αφομοίωση, άρδευση). Ειδικότερα κατά την διάρκεια της απομάκρυνσης του αζώτου με την βιολογική διεργασία της νιτροποίησης και απονιτροποίησης, παράγονται σαν ενδιάμεσα προϊόντα αέριες αζωτούχες ενώσεις (N_2O και NO_x), που αποτελούν το αντικείμενο αυτής της εργασίας.

Απολύμανση

Στόχος της απολύμανσης είναι η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών. Διακρίνεται στις παρακάτω κατηγορίες : Χημική απολύμανση : με χρήση χλωρίου, όζοντος , βρωμίου και Φυσική απολύμανση με ακτινοβολία UV ή θερμότητα.

Επεξεργασία ιλύος

Η διεργασία αυτή έχει σαν στόχο την ελάττωση του όγκου της λάσπης με απομάκρυνση νερού και την αποδόμηση των οργανικών που προκαλούν δυσοσμία.

1 -2 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΖΩΤΟΥ

Το άζωτο στα αστικά λύματα

Το άζωτο στα αστικά λύματα βρίσκεται ως οργανικό άζωτο, δεσμευμένο σε οργανικές ενώσεις, αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_3\text{-N}$), και σε μικρό ποσοστό σε νιτρώδες ($\text{NO}_2\text{-N}$) και νιτρικό ($\text{NO}_3\text{-N}$) άζωτο.

Στα "φρέσκα" λύματα περίπου 40 % του αζώτου είναι σε οργανική μορφή ενώ το υπόλοιπο 60% είναι σε μορφή αμμωνιακού αζώτου. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, που παρουσιάζει την τυπική σύσταση των αστικών αποβλήτων, τυπικές συγκεντρώσεις για το ολικό άζωτο (οργανικό και αμμωνιακό) είναι 20-85 mg/L και για το αμμωνιακό άζωτο 12-50 mg αζώτου/L.

Το οργανικό άζωτο μπορεί να είναι σωματιδιακής μορφής, το οποίο αφαιρείται με την πρωτοβάθμια καθίζηση, ή διαλυτό, κυρίως ουρία και αμινοξέα. Οι ενώσεις του οργανικού αζώτου μετατρέπονται σε αμμωνιακό από μικροοργανισμούς :

Αμμωνικοποίηση : Οργανικό άζωτο \rightarrow NH_3 (βιολογική αποδόμηση)

Το αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται στα λύματα είτε σε ελεύθερη μορφή ($\text{NH}_3\text{-N}$), είτε σε μορφή ιόντων αμμωνίου ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), σε αναλογία που εξαρτάται από το pH και την θερμοκρασία. Στα αστικά λύματα συνήθως το pH είναι 6.0 – 7.0 και το αμμωνιακό άζωτο παρουσιάζεται συνήθως με την μορφή ιόντων αμμωνίου :

Υδρόλυση : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Συνέπειες της παρουσίας του αζώτου στα αστικά λύματα

Η διάθεση αποβλήτων που περιέχουν άζωτο και φωσφόρο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα ευτροφισμού στους αποδέκτες και να ενθαρρύνει την ανάπτυξη φυκιών και υδροβίων φυτών σε ρητά υδάτινα ρεύματα. Εκτός του ότι αυτό προκαλεί αισθητικά προβλήματα, η παρουσία φυκιών και υδρόβιων φυτών μπορεί να επιδράσει στην χρήση των υδατικών πόρων, ειδικά όταν αυτοί χρησιμοποιούνται για παροχή νερού, ιχθυοκαλλιέργειες ή αναψυχή. Μεγάλες ποσότητες αζώτου σε επεξεργασμένα απόβλητα μπορεί να έχουν και άλλες συνέπειες, όπως μείωση του οξυγόνου στον αποδέκτη, τοξικότητα στην

Συστατικά	Μονάδες	Συγκέντρωση		
		Αδύναμο	Μέσο	Ισχυρό
Στερεά ολικά (ΟΣ)	mg / L	350	720	1200
Διαλυμένα, ολικά (ΟΔΣ)	mg / L	250	500	850
Μόνιμα	mg / L	145	300	525
Πτητικά	mg / L	105	200	325
Αιωρούμενα (ΑΣ)	mg / L	100	220	350
Μόνιμα	mg / L	20	55	75
Πτητικά	mg / L	80	165	275
Καθιζάνοντα στερεά	mL / L	5	10	20
ΒΑΟ ₅ , 20 °C	mg / L	110	220	400
Συνολικός Οργανικός	mg / L	80	160	290
Άνθρακας				
Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	mg / L	250	500	1000
Άζωτο (ολικό ως N)	mg / L	20	40	85
Οργανικό	mg / L	8	15	35
Ελεύθερη αμμωνία	mg / L	12	25	50
Νιτρώδη	mg / L	0	0	0
Νιτρικά	mg / L	0	0	0
Φώσφορος (ολικός ως P)	mg / L	4	8	15
Οργανικός	mg / L	1	3	5
Ανόργανος	mg / L	3	5	10
Χλωροϊόντα ^a	mg / L	30	50	100
Θειικά ^a	mg / L	20	30	50
Αλκαλικότητα (ως CaCO ₃)	mg / L	50	100	200
Λίπη	mg / L	50	100	150
Πτητικές οργανικές ενώσεις	μg / L	<100	100-400	>400

^a Τιμές που πρέπει να αυξηθούν με την ποσότητα που περιέχεται στο νερό οικιακής παροχής

Πίνακας 1: Τυπική σύσταση μη επεξεργασμένου αστικού λύματος [2]

υδατική ζωή, επίδραση στην ικανότητα απολύμανσης του χλωρίου και επίδραση στην καταλληλότητα του νερού για επαναχρησιμοποίηση.

Βιολογική απομάκρυνση αζώτου

Η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου είναι συχνά η πιο κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας γιατί αυτή η μέθοδος παρουσιάζει : (1) υψηλή απόδοση απομάκρυνσης, (2) μεγάλη σταθερότητα και αξιοπιστία, (3) σχετικά εύκολο έλεγχο της διαδικασίας, (4) μικρές απαιτήσεις σε έκταση για την εγκατάσταση και (5) μέτριο κόστος.

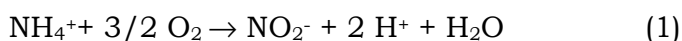
Το άζωτο μπορεί να παρουσιαστεί σε πολλές μορφές στα απόβλητα και υπόκειται σε μετατροπές κατά την επεξεργασία τους (Σχήμα 1).

Με αυτό τον τρόπο το αμμωνιακό άζωτο μετατρέπεται σε προϊόντα που εύκολα μπορούν να απομακρυνθούν από τα απόβλητα. Οι δύο βασικοί μηχανισμοί για την απομάκρυνση του αζώτου είναι η αφομοίωση και η νιτροποίηση-απονιτροποίηση.

Το άζωτο είναι θρεπτική ουσία και έτσι τα μικρόβια που είναι παρόντα στην διαδικασία αφομοιώνουν το αμμωνιακό άζωτο και το ενσωματώνουν στην κυτταρική μάζα. Ένα μέρος αυτού του αμμωνιακού αζώτου θα επιστρέψει στο απόβλητο με τον θάνατο και την λύση των κυττάρων. Στην νιτροποίηση-απονιτροποίηση, η απομάκρυνση του αζώτου λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, την νιτροποίηση, η αμμωνία μετατρέπεται σε νιτρικά. Σε αυτό το σημείο το άζωτο έχει αλλάξει μορφή, αλλά παραμένει στο απόβλητο. Στο δεύτερο στάδιο, την απονιτροποίηση, τα νιτρικά μετατρέπονται σε αέρια προϊόντα, κυρίως άζωτο, που εύκολα απομακρύνονται.

Νιτροποίηση

Δύο είδη βακτηρίων είναι υπεύθυνα για την νιτροποίηση, *Nitrosomonas* και *Nitrobacter*. Τα δύο αυτά είδη είναι αυτότροφοι οργανισμοί, δηλαδή χρησιμοποιούν το CO₂ σαν πηγή άνθρακα. Το *Nitrosomonas* οξειδώνει την αμμωνία σε ένα ενδιάμεσο προϊόν τα νιτρώδη τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε νιτρικά από το *Nitrobacter*.

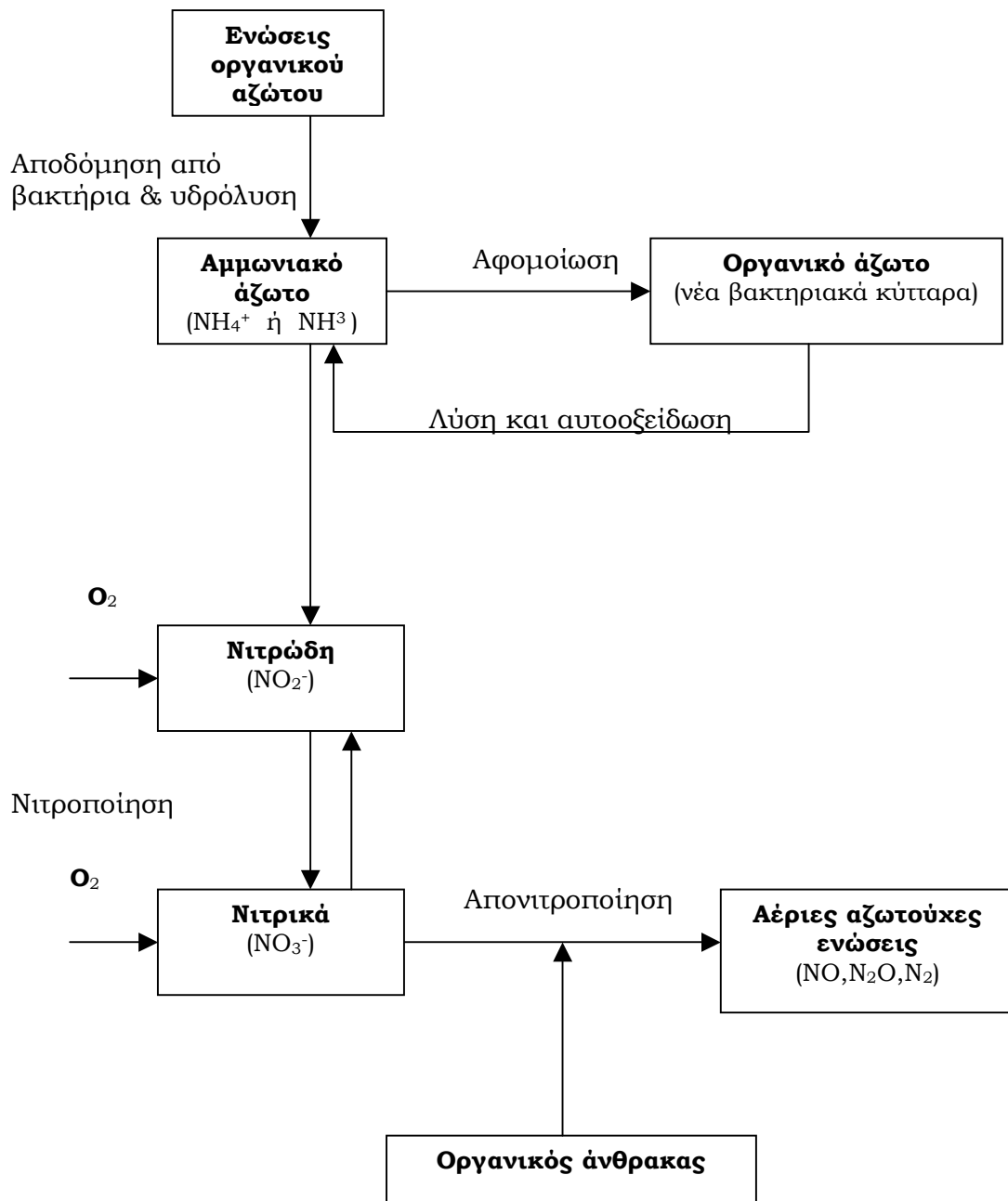


Τα νιτροποιητικά βακτήρια είναι ευαίσθητοι οργανισμοί και επηρεάζονται εξαιρετικά από μια μεγάλη ποικιλία από ανασταλτικούς παράγοντες. Μια μεγάλη ποικιλία από οργανικούς και ανόργανους παράγοντες μπορούν να παρεμποδίσουν την ανάπτυξη και την δράση αυτών των οργανισμών. Υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας και νιτροδών μπορεί να είναι παρεμποδιστικές. Η επίδραση του pH είναι επίσης σημαντική. Ένα βέλτιστο εύρος υπάρχει μεταξύ pH 7,5 και 8,6, αλλά συστήματα που έχουν ενκλιματισθεί σε χαμηλότερα pH νιτροποιούν με επιτυχία. Η θερμοκρασία επίσης επιδρά σε εξαιρετικά μεγάλο βαθμό στην ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηρίων. Όμως η ποσοτική περιγραφή αυτής της δράσης είναι δύσκολη. Συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου μεγαλύτερες από 1 mg/L είναι απαραίτητες για την νιτροποίηση. Αν το DO πέσει κάτω από αυτή την τιμή, το οξυγόνο γίνεται ο περιοριστικός θρεπτικός παράγοντας και η νιτροποίηση γίνεται με αργότερους ρυθμούς ή σταματά. Οι δύο τύποι βακτηρίων απαντώνται φυσικά στη δραστική λάσπη, όταν η ηλικία της λάσπης είναι αρκετά μεγάλη, γιατί χαρακτηρίζονται από βραδεία κινητική.

Απονιτροποίηση

Το προϊόν της νιτροποίησης δεν μπορεί να διατεθεί στους αποδέκτες, λόγω της περιεκτικότητάς τους σε νιτρικά, τα οποία προκαλούν την νόσο μεθαιμοσφαιρινεμία.

Η απομάκρυνση του αζώτου στη μορφή νιτρικών με μετατροπή σε αέριο άζωτο μπορεί να γίνει βιολογικά κάτω από ανοξικές συνθήκες (απουσία οξυγόνου). Αυτή η διαδικασία λέγεται *απονιτροποίηση*. Παλαιότερα η ονομασία της διαδικασίας ήταν *αναερόβια απονιτροποίηση*. Όμως, οι βασικές βιολογικές διαδικασίες δεν είναι αναερόβιες αλλά ουσιαστικά μια μετατροπή των αερόβιων. Έτσι χρησιμοποιείται ο όρος ανοξική αντί για αναερόβια. Πολλά από τα φυσικά απαντώμενα στην δραστική λάσπη βακτήρια, είναι προαιρετικά αερόβια, δηλαδή μπορούν να χρησιμοποιήσουν είτε οξυγόνο, είτε νιτρικά, σαν τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων κατά την αναπνοή τους. Εξασφαλίζοντας λοιπόν ανοξικές συνθήκες τα βακτήρια αυτά ανάγουν τα νιτρικά. Δύο είδη ενζυμικών συστημάτων συμμετέχουν στην αναγωγή του νιτρικού αζώτου : *αφομοιωτική* και *μη αφομοιωτική*. Στην αφομοιωτική διαδικασία αναγωγής των νιτρικών, το $\text{NO}_3^- - \text{N}$ μετατρέπεται σε αμμωνιακό άζωτο για χρήση από τα κύτταρα στη



Σχήμα 1 : Μετατροπές του αζώτου σε διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας [2]

βιοσύνθεση και λαμβάνει χώρα όταν το $\text{NO}_3^- \text{-N}$, είναι η μοναδική μορφή διαθέσιμου αζώτου. Στην μη αφομοιωτική διαδικασία αναγωγής των νιτρικών, αέριο άζωτο παράγεται από το $\text{NO}_3^- \text{-N}$, με αποτέλεσμα την απονιτροποίηση των αποβλήτων. Για να μπορεί να γίνει η απονιτροποίηση, δεδομένου ότι τα απονιτροποιητικά βακτήρια είναι ετεροτροφικά (δηλαδή χρησιμοποιούν οργανικές ενώσεις σαν πηγή άνθρακα), το απόβλητο πρέπει να περιέχει επαρκής ποσότητες άνθρακα (οργανική ύλη), για να αποτελέσει την πηγή ενέργειας στην μετατροπή των νιτρικών σε αέριο άζωτο από τα βακτήρια. Η ανάγκη για άνθρακα μπορεί να καλυφθεί από εσωτερικές πηγές, όπως απόβλητο και κυτταρικό υλικό, ή από το εξωτερικό (μεθανόλη). Η προσθήκη πηγής άνθρακα από το εξωτερικό, όπως είναι φυσικό αυξάνει το κόστος της επεξεργασίας. Η μετατροπή του νιτρικού αζώτου σε εύκολα απομακρυνόμενη μορφή λαμβάνει χώρα με διάφορα είδη βακτηρίων, όπως *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* και *Spirillum*.

Αυτά τα βακτήρια είναι ετεροτροφικά ικανά για μη αφομοιωτική αναγωγή των νιτρικών, μια διαδικασία με δύο στάδια α) την μετατροπή των νιτρικών σε νιτρώδη και β) την παραγωγή οξειδίου του αζώτου, υποοξειδίου του αζώτου και αερίου αζώτου. Οι αντιδράσεις αναγωγής των νιτρικών είναι :



Οι τελευταίες τρεις ενώσεις είναι σε αέρια κατάσταση και μπορούν να περάσουν στην ατμόσφαιρα. Από αυτή την σειρά των αντιδράσεων προκύπτει το υποοξείδιο του αζώτου (N_2O), το οξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO_2) η παραγωγή των οποίων, όταν οι διαδικασίες διεξάγονται σε Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (SBR), αποτελεί το αντικείμενο αυτής της εργασίας.

Στα συστήματα απονιτροποίησης, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι κρίσιμος παράγοντας. Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου θα σταματήσει το ενζυμικό σύστημα που χρειάζεται η απονιτροποίηση. Στην διάρκεια της μετατροπής των νιτρικών σε άζωτο παράγεται αλκαλικότητα, με αποτέλεσμα την αύξηση του pH. Το βέλτιστο pH βρίσκεται μεταξύ 7 και 8, με διαφορετικά βέλτιστα για διαφορετικούς βακτηριδιακούς πληθυσμούς. Η θερμοκρασία επηρεάζει τους ρυθμούς απομάκρυνσης νιτρικών και μικροβιακής ανάπτυξης.

1-3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΖΩΤΟΥ

Συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου

Από το σύνολο των διαθέσιμων μεθόδων απομάκρυνσης του αζώτου από τα υγρά απόβλητα, η χρήση των βιολογικών μεθόδων είναι ιδιαίτερα ελκυστική λόγω του χαμηλού κόστους λειτουργίας, της υψηλής απόδοσης που επιτυγχάνουν και της μη προσθήκης χημικών τα οποία επιβαρύνουν αφενός την περαιτέρω επεξεργασία του υγρού ρεύματος και αφετέρου την παραγόμενη λάσπη στις δεξαμενές καθίζησης.

Τα συστήματα απομάκρυνσης αζώτου περιλαμβάνουν τόσο συστήματα ανάπτυξης σε αιώρηση, όσο και συστήματα προσκολλημένης βιομάζας (ετερογενή συστήματα). Τα ετερογενή συστήματα περιλαμβάνουν αντιδραστήρες στερεάς και ρευστοποιημένης κλίνης και περιστρεφόμενους βιοδίσκους. Οι αντιδραστήρες αυτού του τύπου καταλαμβάνουν πολύ λίγο χώρο και μπορούν να επιτύχουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης αζώτου. Η λειτουργία τους όμως παρουσιάζει δυσκολίες στη ρύθμιση, λόγω μεταβολής του πορώδους του πληρωτικού υλικού πάνω στο οποίο γίνεται η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Αυξημένος αριθμός ανεξάρτητων μονάδων και κατά συνέπεια αυξημένο πάγιο κόστος κατασκευής, απαιτείται σε περιπτώσεις συνδυασμένης νιτροποίησης - απονιτροποίησης. Τα συνδυασμένα αυτά συστήματα έχουν επίσης αυξημένο λειτουργικό κόστος λόγω της προσθήκης εξωτερικής πηγής άνθρακα για την διεργασία της απονιτροποίησης.

Τα τελευταία χρόνια, οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες για την βιολογική απομάκρυνση του αζώτου από τα υγρά απόβλητα, βασίζονται στην διεργασία της δραστικής λάσπης. Η τάση αυτή είναι το αποτέλεσμα της προσπάθειας των σχεδιαστών για καλύτερο έλεγχο της πηγής οργανικού άνθρακα που απαιτείται στην διαδικασία της απονιτροποίησης, για προφανείς λόγους μείωσης του κόστους.

Η διεργασία δραστικής λάσπης μπορεί να γίνει με διάφορες διατάξεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει αποκτήσει τα τελευταία χρόνια μια διάταξη νιτροποίησης/ απονιτροποίησης τύπου διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (SBR).

Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία.

Αντίθετα με τα συστήματα δραστικής λάσπης που είδαμε παραπάνω, όπου

η εναλλαγή αερόβιων / ανοξικών συνθηκών που απαιτούνται γίνεται χωρικά, δηλαδή σε διαφορετικούς αντιδραστήρες, στην διάταξη του SBR, η εναλλαγή αυτή γίνεται χρονικά, μέσα στον ίδιο αντιδραστήρα.

Η λειτουργία των SBR είναι περιοδική, με κύκλο λειτουργίας που μπορεί να ποικίλει από τρεις έως 24 ώρες. Κάθε κύκλος λειτουργίας περιλαμβάνει την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με τα προς επεξεργασία λύματα σε ανοξικές συνθήκες, δύο ή περισσότερα εναλλασσόμενα αερόβια / ανοξικά στάδια, καθίζηση, εκροή του επεξεργασμένου υγρού και φάση αδρανείας.

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του SBR, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες διατάξεις, είναι ότι δεν απαιτείται ξεχωριστή δεξαμενή καθίζησης ούτε ανακυκλοφορία λάσπης

Επιπλέον, επειδή όλες οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα δεν απαιτείται ανακυκλοφορία ανάμικτου υγρού.

Κατά συνέπεια η διάταξη του SBR, είναι οικονομικότερη τόσο από πλευράς παγίου κόστους (δεν απαιτούνται ξεχωριστή δεξαμενή καθίζησης, αντλίες ανακυκλοφορίας κλπ) όσο και λειτουργικού (ενεργειακού) κόστους. Τέλος, λόγω των μικρών απαιτήσεων σε χώρο, ο SBR μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε μικρές μονάδες επεξεργασίας, όπως είναι αυτές σε δήμους και κοινότητες και σε μονάδες επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων.

Πλεονεκτήματα του αντιδραστήρα SBR

Οι αντιδραστήρες SBR παρουσιάζουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα :

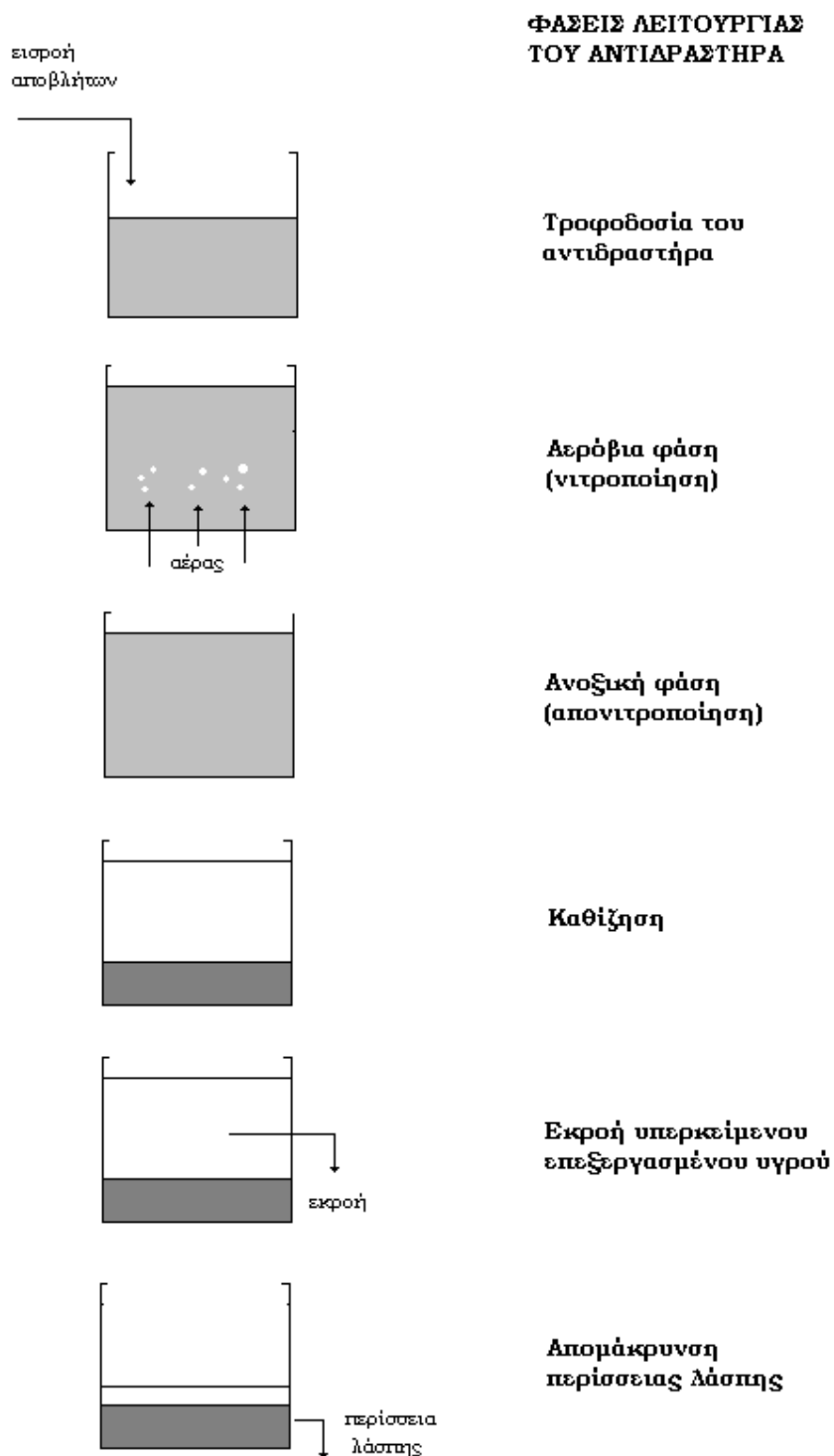
- Έχουν εγγενή ικανότητα εξισορρόπησης της ροής, ιδανική για τις μεγάλες ημερήσιες διακυμάνσεις παροχής και οργανικού φορτίου, η οποία δεν επιτυγχάνεται στα συστήματα συνεχούς ροής.
- Τα αιωρούμενα συστατικά του ανάμικτου υγρού δεν μπορούν να ξεπλυθούν εξαιτίας της υδραυλικής υπερφόρτωσης, γιατί μπορούν να κρατηθούν μέσα στον αντιδραστήρα για όσο διάστημα μπορεί να κριθεί απαραίτητο.
- Δεν απαιτείται ανακυκλοφορία της λάσπης γιατί η βιομάζα διατηρείται μέσα στον αντιδραστήρα.
- Δεν απαιτείται ξεχωριστή δεξαμενή καθίζησης γιατί ο διαχωρισμός της λάσπης λαμβάνει χώρα στην ίδια δεξαμενή. Επιπλέον η καθίζηση πραγματοποιείται κάτω από συνθήκες πλήρους ηρεμίας, αφού ο αντιδραστήρας δεν τροφοδοτείται με απόβλητο, ούτε ανακυκλοφορείται λάσπη κατά την φάση της καθίζησης.

- Η ανάπτυξη των νηματοειδών βακτηρίων μπορεί εύκολα να ελεγχθεί, εφαρμόζοντας ανοξική πλήρωση του αντιδραστήρα με ταυτόχρονη απουσία ανάδευσης.
- Η ποιότητα εκροής είναι ικανοποιητική, ενώ υπάρχει η δυνατότητα το απόβλητο να διατηρηθεί στον αντιδραστήρα έως ότου η επεξεργασία να οδηγήσει στην επιθυμητή ποιότητα απορροής.
- Έχει επισημανθεί [19], ότι το περιεχόμενο RNA των μικροοργανισμών σε ένα SBR είναι τρεις με τέσσερις φορές μεγαλύτερο από αυτό που θα αναμενόταν από τα συμβατικά συστήματα συνεχούς ροής. Εξαιτίας του ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών εξαρτάται από το περιεχόμενο RNA στα κύτταρα, η βιομάζα είναι ικανή να επεξεργασθεί μια μεγαλύτερη ποσότητα υποστρώματος, με μεγαλύτερο ρυθμό από αυτό που θα ήταν αναμενόμενος σε συμβατικά συστήματα συνεχούς ροής.
- Με την χρήση των συστημάτων SBR επιτυγχάνεται εξοικονόμηση σε χώρο, εξοπλισμό, κεφάλαιο, κόστος λειτουργίας και συντήρησης, με περισσότερη ευελιξία στην λειτουργία και στον έλεγχο.

Λειτουργία του συστήματος SBR

Τα βασικά λειτουργικά βήματα εικονίζονται στο Σχήμα 2 [2]. Τα βήματα της διαδικασίας που είναι *Πλήρωση*, *Αντίδραση*, *Καθίζηση*, *Απορροή* και *Αδράνεια*, ολοκληρώνονται σε μία και μοναδική δεξαμενή. Τα λύματα στον SBR επεξεργάζονται με τα ίδια βήματα που απαντώνται σε μια συμβατική μονάδα. Η λειτουργία του SBR λοιπόν περιλαμβάνει πέντε διακριτές περιόδους που συνθέτουν ένα κύκλο λειτουργίας. Στη συνέχεια περιγράφονται τα λειτουργικά βήματα του αντιδραστήρα.

Πλήρωση. Στην αρχή του κύκλου λειτουργίας ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται συνεχόμενα με απόβλητο για ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα ή μέχρι το υγρό να φτάσει σε ένα ορισμένο ύψος ενώ αρχικά βρίσκεται στην χαμηλότερη στάθμη του. Ανάλογα με την επιλεγμένη μέθοδο λειτουργίας του οι αεριστήρες θέτονται σε λειτουργία (αερόβιες συνθήκες) είτε παρέχεται μόνο ανάμιξη του υγρού (ανοξικές / αναερόβιες συνθήκες). Όταν η πλήρωση του αντιδραστήρα γίνεται με ανοξικές συνθήκες αντιμετωπίζεται ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που παρουσιάζουν οι μονάδες συνεχούς ροής, αυτό της διόγκωσης λάσπης (bulking sludge).



Σχήμα 2: Διάγραμμα των φάσεων λειτουργίας ενός αντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας (SBR) για βιολογική απομάκρυνση αζώτου από υγρά απόβλητα

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στον υπερπληθυσμό των νηματοειδών βακτηρίων σε σχέση με τα κροκκιδοποιητικά βακτήρια. Κάτω από συνθήκες διόγκωσης μειώνεται αισθητά η ταχύτητα καθίζησης και η πύκνωση της λάσπης (που μειράται μέσω του δείκτη όγκου ιλύος), με αποτέλεσμα να έχουμε υποβαθμισμένη ποιότητα επεξεργασμένου υγρού στην απορροή. Οι περισσότεροι νηματοειδείς μικροοργανισμοί είναι αυστηρά αερόβιοι, γεγονός που εκμεταλλευόμαστε προκειμένου να περιορίσουμε την ανάπτυξή τους, εφαρμόζοντας ανοξικές συνθήκες κατά την πλήρωση του SBR.

Προκειμένου να περιορίσουμε την ανάπτυξη των νηματοειδών βακτηρίων, μπορούμε κατά την φάση πλήρωσης, να εκμεταλλευτούμε και ένα άλλο χαρακτηριστικό τους, το ότι έχουν υψηλότερο λόγο επιφάνειας προς μάζα από τους κροκκιδοποιητικούς οργανισμούς. Αυτό συνεπάγεται ότι οι νηματοειδείς επικρατούν των κροκκιδοποιητικών σε συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης υποστρώματος.

Μπορούμε λοιπόν υιοθετώντας μικρούς χρόνους πλήρωσης του SBR να αυξήσουμε απότομα την συγκέντρωση του υποστρώματος μετατοπίζοντας το πλεονέκτημα ανάπτυξης στους κροκκιδοποιητικούς οργανισμούς.

Αντίδραση. Μόλις ολοκληρωθεί η φάση Πλήρωσης ακολουθεί η φάση Αντίδρασης κατά την οποία πραγματοποιούνται οι αναγκαίες αντιδράσεις για την επεξεργασία του αποβλήτου. Ανάλογα με τον σκοπό που θέλουμε να επιτύχουμε, όπως απομάκρυνση οργανικών, αζώτου, φωσφόρου ή συνδυασμού τους, εφαρμόζουμε κατά περίπτωση αερόβιες, ανοξικές, αναερόβιες ή εναλλακτικές συνθήκες. Για την οξείδωση του οργανικού υλικού μόνο, παρέχεται αερισμός καθόλη την φάση της αντίδρασης. Νιτροποίηση μπορεί να επιτευχθεί με διατήρηση αερόβιων συνθηκών, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις ίσως μάλιστα απαιτηθεί αερισμός και κατά την φάση της Πλήρωσης. Η απονιτροποίηση επιτυγχάνεται αυξάνοντας την φάση Καθίζησης ή έχοντας μόνο ανάδευση για κάποιο χρονικό διάστημα στην φάση Αντίδρασης. Απομάκρυνση φωσφόρου μπορεί να επιτευχθεί επιλέγοντας μια στρατηγική λειτουργίας που ελαχιστοποιεί το διαλυμένο οξυγόνο και τις οξειδωμένες μορφές κατά την φάση της Πλήρωσης (δημιουργώντας έτσι αναερόβιες συνθήκες) και παρέχοντας αερισμό κατά την φάση της Αντίδρασης. Λίγο πριν το τέλος της φάσης Αντίδρασης είναι δυνατή, εφόσον αυτό επιθυμείται, η απομάκρυνση ενός ποσοστού βιομάζας έτσι ώστε η συγκέντρωσή της να

διατηρείται στα επιθυμητά επίπεδα.

Καθίζηση. Μόλις ολοκληρωθεί η φάση Αντίδρασης το σύστημα περνά στην φάση Καθίζησης. Ο αντιδραστήρας σε αυτή την φάση λειτουργεί σαν διαχωριστής χωρίς εσωτερική κίνηση ή εισροή ρευστού. Παράλληλα περιορίζεται το φαινόμενο της μη αποτελεσματικής καθίζησης που παρατηρείται αρκετά συχνά στα συστήματα συνεχούς ροής και οφείλεται στην ταυτόχρονη εισροή και εκροή υγρού από τον αντιδραστήρα.

Απορροή. Σε αυτή την φάση η βαλβίδα απορροής ανοίγει και ο μηχανισμός άντλησης υγρού απομακρύνει το υπερκείμενο διαυγασμένο υγρό. Η επιλογή ενός ελάχιστου βάθους στον αντιδραστήρα μετά την φάση αυτή είναι σημαντική γιατί μια λανθασμένη εκτίμηση του μπορεί να οδηγήσει σε απομάκρυνση λάσπης με την απορροή.

Αδράνεια. Μόλις το υγρό κατά την φάση της απορροής φτάσει στο χαμηλότερο επίπεδο του κλείνει η βαλβίδα απορροής. Ο αντιδραστήρας είναι τότε «αδρανής» ώσπου τροφοδοτείται ξανά το δοχείο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται.

1-4 ΤΟ ΥΠΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ :

ΠΗΓΕΣ, ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ, ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το υποξείδιο του αζώτου

Το υποξείδιο του αζώτου είναι ένα σημαντικό, με μεγάλο χρόνο ζωής, αέριο θερμοκηπίου που κυρίως εκπέμπεται από βιολογικές πηγές στα εδάφη και στο νερό και οι οποίες δεν είναι ακόμα καλά εξακριβωμένες. Ο Πίνακας 2[18] παρουσιάζει τις πηγές και την κατανάλωση του N_2O . Απομακρύνεται κυρίως στην στρατόσφαιρα με φωτόλυση και αντίδραση με διεγερμένα άτομα οξυγόνου ($O(^1D)$). Έχει αναφερθεί μια μικρή κατανάλωση στο έδαφος. Η καταστροφή στην στρατόσφαιρα αποδίδει NO , προσφέροντας την κύρια πηγή NO_x στην στρατόσφαιρα και έτσι, εν μέρει, ρυθμίζοντας το στρατοσφαιρικό όζον και επηρεάζοντας το ισοζύγιο των NO_x στην άνω τροπόσφαιρα.

Πηγές Υποξειδίου του αζώτου

Η παραγωγή του N_2O χαρακτηρίζεται από την παρουσία πολλών μικρότερων πηγών παραγωγής εκτός από την μεγαλύτερη πηγή που είναι το έδαφος. Αυτές οι άλλες πηγές περιλαμβάνουν την καύση της βιομάζας, την αποψίλωση, τα απόβλητα ζώων, τις βιομηχανικές πηγές, τις διαδικασίες καύσης, κινητές πηγές (μεταφορές) και τα απόβλητα [1].

Τα εδάφη των τροπικών δασών είναι πιθανά η μοναδική πιο σημαντική πηγή υποξειδίου του αζώτου στην ατμόσφαιρα. Νέα δεδομένα στις αλλαγές χρήσης της γης και εντατικοποίηση της καλλιέργειας προσδιορίζουν σημαντικές ανερχόμενες πηγές N_2O . Η ροή του N_2O εξαρτάται από την ηλικία της καλλιέργειας, με τις νέες καλλιέργειες (< 10 έτη) να εκπέμπουν 3-10 φορές περισσότερο N_2O από τα τροπικά δάση, ενώ οι παλαιότερες εκπέμπουν λιγότερο N_2O από τα τροπικά δάση. Όμως περισσότερη έρευνα χρειάζεται πριν να βγουν συμπεράσματα σχετικά με την σχετική σημασία των τροπικών συστημάτων καλλιέργειας σαν ανερχόμενες πηγές N_2O . Η συνολική εκπομπή N_2O από τροπικά εδάφη (δάση, σαβάνας) υπολογίζεται σε 4 Tg (N) / έτος (εύρος 2,7 - 5,7). Το μέγεθος της εκπομπής από εντατικά λιπαινόμενα τροπικά εδάφη δεν έχει υπολογισθεί. Καμία προσπάθεια δεν έχει γίνει για τον διαχωρισμό της πηγής από τροπικά εδάφη σε φυσικές και ανθρωπογενείς

		Εύρος	Πιθανό
Ατμοσφαιρική αύξηση		3,1-4,7	3,9(*)
Κατανάλωση			
	Στρατόσφαιρα	9-16	12,3
	εδάφη	?	
Συνολική κατανάλωση		9-16	12,3
Ατμοσφαιρική αύξηση	+	Συνολική κατανάλωση	13-20
			16,2
Αναγνωρισμένες πηγές			
Φυσικές			
	Ωκεανοί	1-5	3
	Τροπικά εδάφη		
	δάση	2,2-3,7	3
	έρημοι	0,5-2,0	1
	Εδάφη εύκρατων περιοχών		
	δάση	0,1-2,0	1
	λιβάδια	0,5	1
Συνολικές αναγνωρισμένες	φυσικές πηγές	6-12	9
Ανθρωπογενείς			
	Καλλιεργούμενα εδάφη	1,8-5,3	3,5
	Καύσεις βιομάζας	0,2-1,0	0,5
	Βιομηχανικές πηγές	0,7-1,8	1,3
	Απόβλητα ζώων	0,2-0,5	0,4
Συνολικές αναγνωρισμένες	ανθρωπογενείς πηγές	3,7-7,7	5,7
Συνολικές αναγνωρισμένες		10-17	14,7
πηγές			

*Η παρατηρούμενη ατμοσφαιρική αύξηση συνεπάγεται ότι οι παραγωγή είναι μεγαλύτερη από την κατανάλωση κατά 3,9 Tg (N) / έτος.

Πίνακας 2: Εκτίμηση πηγών και καταναλώσεων N₂O τυπικές για την τελευταία δεκαετία (Tg (N) / έτος). [18]

συνιστώσες. Πιο αξιόπιστοι υπολογισμοί απαιτούν καλύτερα μοντέλα για τις εκπομπές από εδάφη και καλύτερες βάσεις δεδομένων με τις ιδιότητες των εδαφών και των οικοσυστημάτων.

Υπάρχουν ενδείξεις που δείχνουν ότι οι καλλιεργούμενες εκτάσεις εκπέμπουν μικρές ποσότητες N_2O και έχει εκτιμηθεί μια συνολική παραγωγή από τα λιβάδια 1,4 Tg (N) / έτος. Στον Πίνακα αναφέρεται μια τιμή 1,0 Tg (N) / έτος.

Οι ωκεανοί είναι μια σημαντική πηγή N_2O . Οι ροές N_2O από τον Ινδικό και τον Ειρηνικό Ωκεανό δείχνουν ότι οι ωκεανοί μπορεί να είναι μεγαλύτερες πηγές από ότι παλαιότερα είχε υπολογισθεί. (1,4 - 2,6 Tg (N) / έτος; IPCC 1992). Η προ-βιομηχανική παραγωγή ήταν περίπου 9 Tg (N)/yr, από την οποία περίπου 3 Tg(N) / έτος προερχόταν από τους ωκεανούς.

Νέες έρευνες προτείνουν ότι οι εκπομπές N_2O από καλλιεργημένα εδάφη λιπαινόμενα με αζωτούχα λιπάσματα είναι σημαντικές (3,5 (εύρος 1,8-5,3) Tg (N) / έτος).

Το N_2O επίσης εκπέμπεται από ένα μεγάλο αριθμό μικρότερων πηγών, οι περισσότερες από τις οποίες είναι δύσκολο να εκτιμηθούν. Αυτές συμπεριλαμβάνουν τα εδάφη από άλλα φυσικά οικοσυστήματα, την καύση της βιομάζας, την απαέρωση των υπόγειων υδάτων που χρησιμοποιήθηκαν για άρδευση και βιομηχανικές διαδικασίες. Υπάρχουν πολύ λίγες μελέτες για αυτές τις πηγές, ειδικά στους τροπικούς και η αβεβαιότητα για τους υπολογισμούς των εκπομπών μεγάλη. Αυτές οι πηγές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 και βασίζονται στην IPCC 1992. Έχουν προστεθεί η παραγωγή από την κτηνοτροφία (0,2-0,5 Tg (N) / έτος) και από τα οχήματα που διαθέτουν καταλυτικούς μετατροπείς (0,1-0,6 Tg (N) / έτος). Το τελευταίο παρουσιάζεται στον πίνακα στις βιομηχανικές πηγές μαζί με την παραγωγή αδιπικού οξέως. Η καύση της βιομάζας (0,2-1,0 Tg (N) / έτος) μπορεί να έχει υποεκτιμηθεί γιατί η παραγωγή από τροπικά εδάφη οφειλόμενη σε ανθρώπινες δραστηριότητες δεν έχει διαχωριστεί από την φυσική παραγωγή. Η παραγωγή από φυσικές πηγές έχει εκτιμηθεί σε 9 Tg (N) / έτος (εύρος 6-12). Αυτές οι εκτιμήσεις των φυσικών εκπομπών είναι στο κατώτερο σημείο αυτών που απαιτούνται για να διατηρήσουν τις προβιομηχανικές εκπομπές των 275 ppbv, περίπου 11+-3 Tg(N)/ έτος [18].

Σε ότι αφορά την παραγωγή N_2O από τα υγρά απόβλητα αυτή υπολογίζεται [1] σε 1,5 Tg / έτος, με ένα εύρος 0,3-3 Tg / έτος.

Κατανάλωση του υποξειδίου του αζώτου

Η μεγαλύτερη κατανάλωση του N_2O οφείλεται στην φωτοδιάσπαση από το ηλιακό φως (σε μήκη κύματος 180-230 nm) στην στρατόσφαιρα. Μια δευτερεύουσα διαδικασία κατανάλωσης, περίπου 10%, λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης με το $O(1D)$. Οι καλύτερες εκτιμήσεις για τον χρόνο ζωής του N_2O προέρχονται από τα 2D στρατοσφαιρικά μοντέλα χημικής μεταφοράς. Η υπάρχουσα καλύτερη εκτίμηση για την στρατοσφαιρική κατανάλωση είναι 120 ± 30 έτη. Σε παρόμοια εκτίμηση καταλήγουν και 3D μοντέλα. Υπάρχουν ενδείξεις ότι υπάρχει μια μικρή κατανάλωση από ορισμένα εδάφη, αλλά δεν υπάρχουν στοιχεία για να γίνει μια λογική συνολική εκτίμηση αυτής της κατανάλωσης. Οι συνέπειες μια σημαντικής θαλάσσιας καταστροφής υποξειδίου του αζώτου έχει αγνοηθεί στον παραπάνω χρόνο ζωής.

Το μέγεθος των καταναλώσεων παρουσιάζεται επίσης στον Πίνακα 2. Καμία εκτίμηση δεν έχει γίνει για την κατανάλωση στο έδαφος. Το άθροισμα της στρατοσφαιρικής κατανάλωσης και της ατμοσφαιρικής αύξησης είναι περίπου 16 Tg (N) / έτος (εύρος 12-20). Αν και δεν φαίνεται από το εύρος της αβεβαιότητας, αυτό είναι πιθανώς καλύτερα γνωστό από την συνολική παραγωγή N_2O (περίπου 15 Tg (N) / έτος (εύρος 10-17)).

Βασισμένοι σε αυτές τις εκτιμήσεις οι προσδιορισμένες πηγές είναι μεγαλύτερες από την κατανάλωση κατά 15 %, αλλά σίγουρα οι αβεβαιότητες είναι τέτοιες που μάλλον δεν υπάρχουν κάποιες κύριες μη προσδιορισμένες πηγές [18]

Ατμοσφαιρική κατανομή

Εξ αιτίας του μεγάλου χρόνου ζωής του, το N_2O , παρουσιάζει μόνο μικρές χρονικές και τοπικές μεταβολές στην ελεύθερη τροπόσφαιρα. Το 1998 η συγκέντρωση του N_2O ήταν 314 ppb [20].

Τάσεις στην συγκέντρωση του N_2O

Η ανάλυση στα διαθέσιμα ολικά στοιχεία για το N_2O , δείχνει καθαρά μια συνεχή αύξηση στην συγκέντρωσή του από την προ-βιομηχανική εποχή. Ο ρυθμός αύξησης κατά την δεκαετία του 1980 είναι μικρός, περίπου 0,25 % ανά έτος και υπάρχει δυσκολία στον υπολογισμό της συνολικής συγκέντρωσης με αυτή την ακρίβεια. Για παράδειγμα η δεκαετής τάση υπολογίστηκε σε $0,7 \pm 1,0$ ppbv/ έτος, ενώ από άλλους σε $0,5 \pm 1,0$ ppbv/ έτος. Σε μια άλλη

ανάλυση, η συνολική μέση συγκέντρωση στις αρχές του 1976 ήταν 299 ppbv και είχε αυξηθεί σε 310 ppbv στις αρχές του 1993. Κατά τη διάρκεια των ετών 1976÷82 ο ρυθμός αύξησης ήταν περίπου 0,55 ppbv/yr, αυξήθηκε σε ένα μέγιστο 0,8 ppbv/yr και έπεσε σε 0,6 ppbv/yr το 1993[18].

Η μέση συγκέντρωση στο βόρειο ημισφαίριο είναι 0,75±1,0 ppb υψηλότερη από αυτή του νότιου ημισφαιρίου.[4]

Οι συγκεντρώσεις και οι τάσεις του N₂O κατά την διάρκεια των τελευταίων ετών παρουσιάζονται στα Σχήματα 3 και 4 [1].

Στο Σχήμα 4, που αναφέρεται στη μεταβολή της συγκέντρωσης κατά την διάρκεια του τελευταίου αιώνα, είναι σαφής η μεγάλη αύξηση που παρουσιάστηκε μετά την βιομηχανοποίηση. Η αύξηση στην συγκέντρωση του N₂O άρχισε πιο πρόσφατα σε σχέση με αυτή του μεθανίου. Μια ένδειξη ότι ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης είναι επίσης αυξητικός, δίνεται από το διάγραμμα στο Σχήμα 6 , που βασίζεται σε λεπτομερείς μετρήσεις δεκαπέντε περίπου ετών .Το συμπέρασμα από αυτά τα διαγράμματα είναι ότι το N₂O θα γίνει ακόμα περισσότερο σημαντικό στην παγκόσμια αλλαγή κλίματος από ότι δείχνουν οι σημερινές εκτιμήσεις.

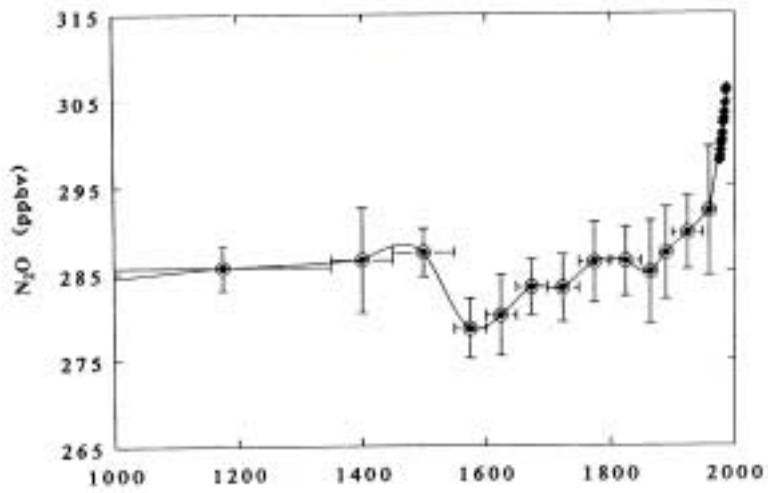
Οι συνεχιζόμενες αυξήσεις στο N₂O μπορεί να προέλθουν από την αυξανόμενη χρήση των αζωτούχων λιπασμάτων. Για παράδειγμα τα αζωτούχα λιπάσματα χρησιμοποιούνται σήμερα στην καλλιέργεια ρυζιού, όπου παραδοσιακά η λίπανση γινόταν με οργανικά λιπάσματα. Αυτό θα προκαλέσει μια μετάβαση από τις εκπομπές μεθανίου στις εκπομπές N₂O, το οποίο έχοντας μεγαλύτερο χρόνο ζωής, είναι ένα πιο ισχυρό αέριο θερμοκηπίου [1].

Το 1992 ο ρυθμός αύξησης ήταν περίπου ο μισός από της προηγούμενης δεκαετίας. Αυτό ήταν ίσως το αποτέλεσμα της παγκόσμιας ψύξης που παρατηρήθηκε με την εκπομπή αερολυμάτων από το ηφαίστειο Pinatubo το 1991, που προκάλεσε μικρότερη παραγωγή N₂O από τα εδάφη και τους ωκεανούς. Ο ρυθμός αύξησης άρχισε να αυξάνει ξανά προς το τέλος του 1994 [4].

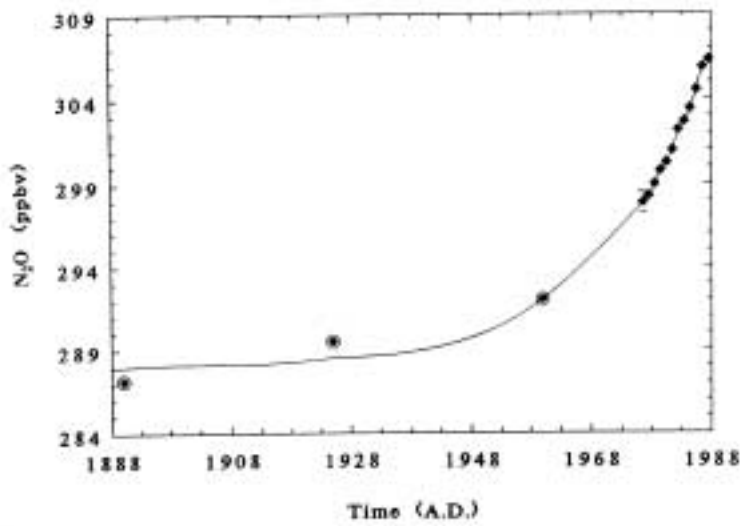
Επίδραση του N₂O στο φαινόμενο θερμοκηπίου

Στους Πίνακες 3 και 4 [18], υπάρχει μια σύγκριση των χαρακτηριστικών των πιο σημαντικών αερίων θερμοκηπίου.

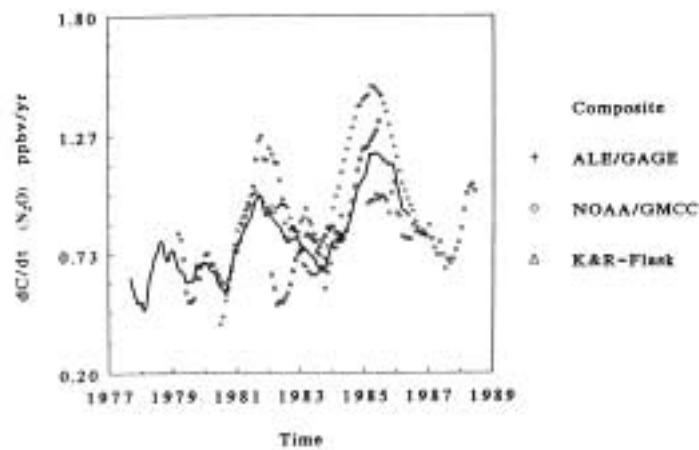
Αν και η συγκέντρωση του N₂O στην ατμόσφαιρα (315 ppb σήμερα) είναι πάνω από χίλιες φορές μικρότερη από αυτήν του CO₂ (356ppm), το N₂O



Σχήμα 3: Συγκεντρώσεις του N_2O κατά τα τελευταία 1000 χρόνια [1]



Σχήμα 4 : Συγκεντρώσεις του N_2O κατά τα τελευταία 100 χρόνια [1]



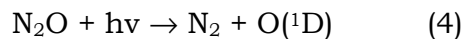
Σχήμα 5 : Τάσεις για το N_2O τα τελευταία 15 χρόνια [1]

θεωρείται σαν ένα από τα κύρια αέρια θερμοκηπίου, εξ αιτίας του μεγάλου χρόνου ζωής του στην ατμόσφαιρα (120 χρόνια) και του γεγονότος ότι επιδρά πολύ πιο αποτελεσματικά

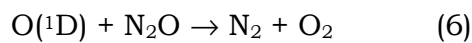
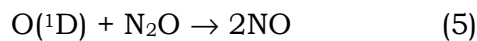
από το CO₂ στο φαινόμενο θερμοκηπίου. Ο Πίνακας 5 που παρουσιάζει την σχετική ισχύ (ως προς το CO₂) διαφόρων αερίων στην δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου, δείχνει ότι το N₂O είναι πάνω από 200 φορές ισχυρότερο από το CO₂.

Επίδραση του N₂O στην καταστροφή του όζοντος

Το N₂O στην τροπόσφαιρα είναι αδρανές, αλλά στην στρατόσφαιρα με την παρουσία ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος ($\lambda=180-230$ nm) καταστρέφεται από την φωτόλυση σε ποσοστό 95% [1, 5]:



και σε μικρότερο ποσοστό από την αντίδραση με διεγερμένα άτομα οξυγόνου:



Η πρώτη από αυτές τις αντιδράσεις είναι πηγή παραγωγής NO το οποίο συνεισφέρει στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος.

	CO₂	CH₄	N₂O	CFC-12	HCFC-22	CF₄
Προβιομηχανική συγκέντρωση	280 ppmv	700 ppbv	275 ppbv	0	0	0
Συγκέντρωση το 1992	355 ppmv	1.714 ppbv	311 ppbv	503 pptv	105 pptv	70 pptv
Πρόσφατος ρυθμός αλλαγής συγκέντρωσης ανά έτος (δεκαετία 1980)	1,5 ppmv/yr 0,4 %/yr	13 ppbv/yr 0,8%/ yr	0,75 ppbv/ yr 0,25%/ yr	18-20 pptv/ yr 4 %/ yr	7-8 pptv/ yr 7 %/ yr	1,1-1,3 pptv/ yr 2 %/ yr
Ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής	(50-200)	(12-17)	120	102	13,3	50.000

Πίνακας 3: Βασικά στοιχεία για τα κύρια αέρια θερμοκηπίου

Είδος	Ολικό Δυναμικό Θέρμανσης (Global Warming Potential) (Χρονικός Ορίζοντας)		
	20 έτη	100 έτη	500 έτη
CH₄	62	24,5	7,5
N₂O	290	320	180
CFC-12	7.900	8.500	4.200
HCFC-22	4.300	1.700	520
CF₄	4.100	6.300	9.800

Πίνακας 4: Ολικά Δυναμικά Θέρμανσης σε σχέση με το απόλυτο δυναμικό για το CO₂ [18].

Αέριο	ΔF ανά μονάδα μάζας σχετικά με το CO₂	ΔF ανά μόριο σχετικά CO₂
CO₂	1	1
CH₄	58	21
N₂O	206	206
CFC-11	3.970	12.400
CFC-12	5,750	15.800

Πίνακας 5:

Ενεργειακό ισοζύγιο ανά μονάδα μάζας και ανά μόριο αύξησης στην ατμόσφαιρα σχετικά με το CO₂. [18].

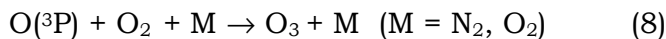
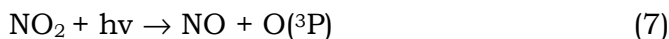
1-5 ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΚΑΙ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ:

ΠΗΓΕΣ, ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ, ΣΗΜΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Σε αντίθεση με το N_2O που όπως είδαμε επιδρά στην χημεία της τροπόσφαιρας και συμμετέχει ενεργά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, το μονοξείδιο του αζώτου NO και το διοξείδιο του αζώτου NO_2 επιδρούν στην τροποσφαιρική χημεία.

Το NO παράγεται από τα εδάφη και τις πυρκαγιές καθώς επίσης και από τις διαδικασίες καύσης, όπως καύσεις αυτοκινήτων και καύσεις στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Η εκτιμώμενη ετήσια παραγωγή από βιογενείς ή φυσικές πηγές για τις ΗΠΑ είναι 1 εκατομμύριο τόνοι ενώ η συνολική παραγωγή ετησίως ανέρχεται στους 10 εκ. τόνους ($NO-N$ και NO_2-N). Οι αντίστοιχες ποσότητες για τις ανθρωπογενείς πηγές είναι ≈ 6 εκ. τόνοι / έτος και ≈ 40 εκ. τόνοι / έτος.

Σε περιοχές μακριά από τις ανθρωπογενείς εκπομπές οι ακόλουθες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα:



Το παραγόμενο O_3 ταχύτατα αντιδρά με το NO :



με αποτέλεσμα οι τρεις αντιδράσεις να έρχονται σε ισορροπία χωρίς να υπάρχει καθαρή παραγωγή όζοντος.

Το αποτέλεσμα όμως των φωτοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην τροπόσφαιρα είναι τελείως διαφορετικό όταν υπάρχουν και Οργανικές Πτητικές Ενώσεις (VOCs) στην ατμόσφαιρα.

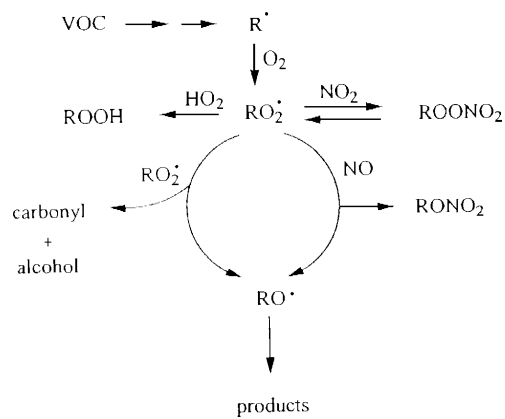
Η παρουσία αυτών των ενώσεων, των οποίων ένα γενικό σχήμα αντίδρασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6 [9] (συμπεριλαμβανομένων του CH_4 και $NMOCs$ βιογενούς προέλευσης στην καθαρή τροπόσφαιρα και ανθρωπογενούς / βιογενούς προέλευσης στις αστικές περιοχές), οδηγεί στον σχηματισμό ενδιάμεσων ριζών RO_2 και HO_2 .

Αυτές οι ρίζες, επεμβαίνουν στην παραπάνω σειρά αντιδράσεων, αντιδρούν με το NO και παράγουν NO₂:

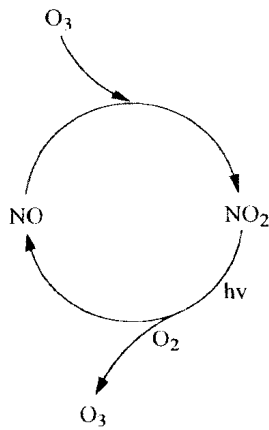


Το NO₂ στη συνέχεια με φωτόλυση σχηματίζει όζον. Αυτή η διαδικασία σε αντίθεση με την προηγούμενη οδηγεί σε καθαρή παραγωγή όζοντος. Στα Σχήματα 7 και 8 παρουσιάζονται σχηματικά οι διαδικασίες στις οποίες συμμετέχει η μετατροπή NO → NO₂ χωρίς και με παρουσία Οργανικών Πτητικών Ενώσεων.

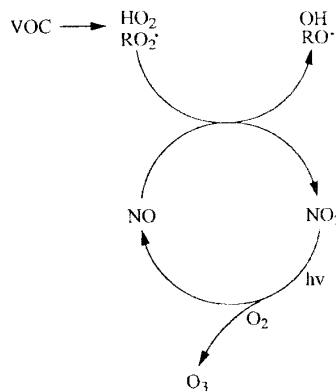
Η μελέτη της παραγωγής αυτών των αερίων έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί σύμφωνα με τα παραπάνω, η ταυτόχρονη παρουσία τους σε ένα χώρο μαζί με Οργανικές Πτητικές Ενώσεις (που εκλύονται στον χώρο πάνω από τις δεξαμενές επεξεργασίας λυμάτων), μπορεί να οδηγήσει τοπικά σε υψηλές τιμές όζοντος.



Εικόνα 6: Σχήμα αντιδράσεων Οργανικών Πτητικών Ενώσεων στην ατμόσφαιρα [9]



Εικόνα 7: Μετατροπή NO→NO₂ χωρίς παρουσία Οργανικών πτητικών ενώσεων [9]



Εικόνα 8: Μετατροπή NO→NO₂ παρουσία Οργανικών πτητικών ενώσεων [9]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 :

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ, ΟΡΓΑΝΩΝ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στόχος του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας είναι ο υπολογισμός των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου, N₂O (με χρήση αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ECD) και των NO / NO₂ (με την μέθοδο της χημειοφωταύγειας), κατά την διάρκεια της τριτοβάθμιας επεξεργασίας συνθετικού λύματος με εργαστηριακό αντιδραστήρα τύπου SBR.

2-1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ

Αντιδραστήρας

Ο πειραματικός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου είχε λειτουργικό όγκο 2 λίτρων. Το σχήμα του ήταν κυλινδρικό με διάμετρο 9.0 cm και ύψος 44.5 cm. Η απορροή ήταν τοποθετημένη σε ένα ύψος του αντιδραστήρα που αντιστοιχεί σε όγκο 0.66 L. Μερικά εκατοστά πιο κάτω υπήρχε η έξοδος για την δειγματοληψία ανάμικτου υγρού. Επίσης λίγο πιο πάνω από την ανώτερη στάθμη λύματος υπήρχε η έξοδος υπερχειλίσης. Εκτός από τον αντιδραστήρα το πειραματικό σύστημα περιείχε και τα εξής βοηθητικά συστήματα:

Σύστημα τροφοδοσίας

Το διάλυμα τροφοδοσίας, που περιέχεται σε μια γυάλινη αποστειρωμένη φιάλη, με την βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας (SECO C10) οδηγείται στον αντιδραστήρα, αφού πρώτα αποστειρωθεί για αποφυγή μολύνσεων.

Σύστημα αποστείρωσης UV

Αποτελείται από μια λυχνία υδραργύρου, η οποία εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία (254 nm) και από έναν σωλήνα χαλαζία μέσα από τον οποίο περνά το διάλυμα τροφοδοσίας.

Σύστημα αερισμού

Αποτελείται από μία αντλία αερισμού και από έναν διαχυτήρα βυθισμένο μέσα στον αντιδραστήρα για την παραγωγή μικρών φυσαλίδων.

Ρυθμιστής θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία του ανάμικτου υγρού στον αντιδραστήρα διατηρήθηκε στους 25 °C μέσω ενός θερμοστοιχείου (σύστημα θέρμανσης) και μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας ο οποίος χρησιμοποιούσε σαν μέσο ψύξης νερό από το δίκτυο ύδρευσης (Σύστημα ψύξης).

Σύστημα ανάδευσης

Αποτελείται από έναν μαγνητικό αναδευτήρα τοποθετημένο στην βάση του αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται σχηματικά ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου.

Τροφοδοσία

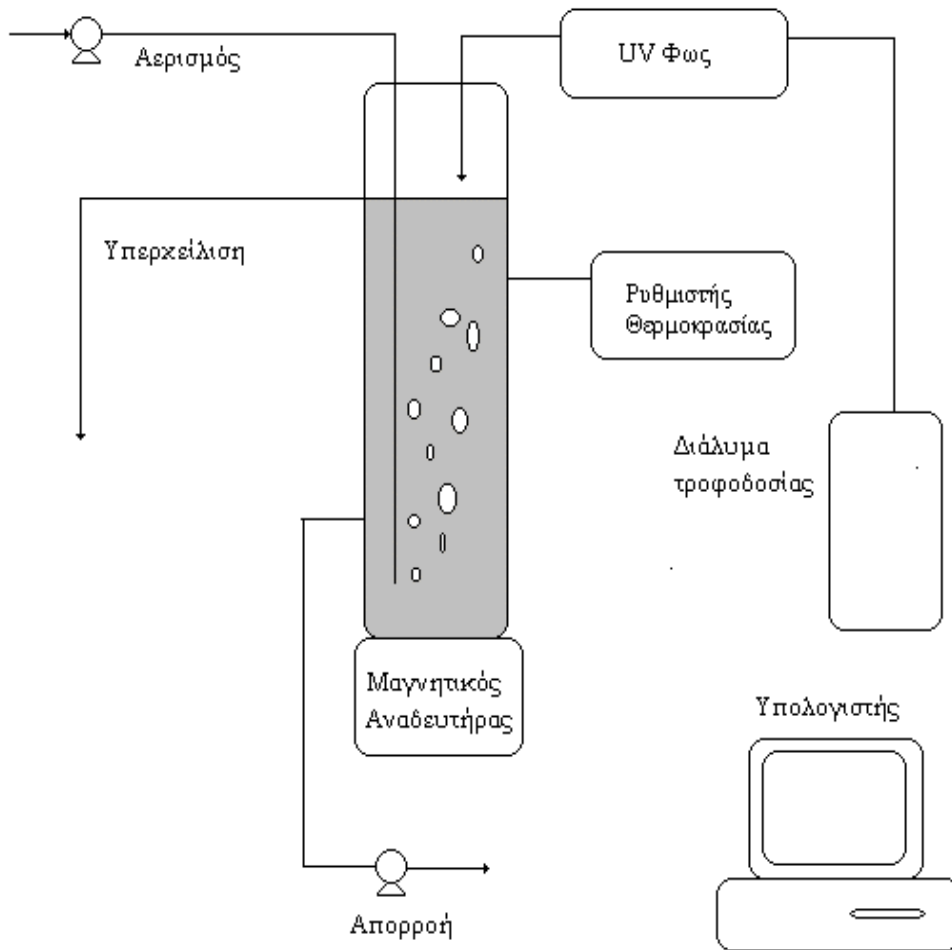
Η σύσταση της τροφοδοσίας επιλέχθηκε έτσι ώστε να περιέχει πηγή άνθρακα για τους αυτότροφους οργανισμούς (που σαν πηγή άνθρακα χρησιμοποιούν το CO₂) το NaHCO₃ και πηγή άνθρακα για τους ετερότροφους οργανισμούς (που σαν πηγή άνθρακα χρησιμοποιούν οργανικές ενώσεις) τα CH₃COONa·3H₂O και C₆H₁₂O₆

Σε ότι αφορά τα θρεπτικά συστατικά το (NH₄)₂SO₄ χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή αζώτου ενώ τα K₂HPO₄ και KH₂PO₄ ως πηγή φωσφόρου και ως ρυθμιστικό για την ρύθμιση του μεταξύ 7,0 και 7,5.

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα έγινε με τα διαλύματα που περιγράφονται στον Πίνακα 6 και θα αναφέρονται στο εξής ως Διαλύματα Τροφοδοσίας 1 και 2 αντίστοιχα. Όλα τα επιμέρους διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων τροφοδοσίας υπέστησαν αποστείρωση. Τα ικνοστοιχεία που αναφέρονται σε αυτούς τους Πίνακες περιγράφονται στον Πίνακα 7.

Χαρακτηριστικά κύκλου λειτουργίας αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας σε όλη την περίοδο διεξαγωγής των πειραμάτων λειτούργησε με ένα κύκλο συνολικής διάρκειας 12 ωρών. Οι επί μέρους διάρκειες των διαφόρων φάσεων λειτουργίας περιγράφονται στον Πίνακα 8.



Σχήμα 9: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (SBR)

A/A	Όγκος	Ουσία	Συγκέντρωση Διαλύματος 1	Συγκέντρωση Διαλύματος 2
1	1 L	CH ₃ COONa·3H ₂ O	5,313 gr/l	10,626 gr/l
2	1 L	C ₆ H ₁₂ O ₆	2,360 gr/l	4,720 gr/l
3	1 L	(NH ₄) ₂ SO ₄	2,829 gr/l	5,66 gr/l
		MgSO ₄ ·7H ₂ O	2,00 gr/l	2,00 gr/l
		CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,26 gr/l	0,26 gr/l
		NaHCO ₃	7,00 gr/l	7,00 gr/l
		Ιχνοστοιχεία	0,5 gr /l	0,5 gr /l
4	1 L	K ₂ HPO ₄	50,0 gr/l	50,0 gr/l
		KH ₂ PO ₄	30,0 gr/l	30,0 gr/l
5	6 L	H ₂ O		
COD		mgr/l	500	1000
NH ₃		mgr/l	60	120

Πίνακας 6: Διαλύματα τροφοδοσίας

Ιχνοστοιχείο	Συγκέντρωση (gr/l)
CuSO ₄ 5H ₂ O	0,786
Fe SO ₄ 7H ₂ O	5
NaMoO ₄ 2H ₂ O	12,609
NiCl ₂ 6 H ₂ O	4,05
ZnSO ₄ 7 H ₂ O	4,398
CaCl ₂ 6 H ₂ O	2,453
KI	0,75
H ₃ BO ₃	3,0
MnCl ₂ 4 H ₂ O	5,0
EDTA	5,0

Πίνακας 7: Διάλυμα Ιχνοστοιχείων τροφοδοσίας

Φάση	Διάρκεια (λεπτά)
Πλήρωση	30
Αντίδραση (Φάση αερισμού)	300
Αντίδραση (Ανοξική φάση)	300
Καθίζηση	60
Απορροή	20
Αδράνεια	10

Πίνακας 8: Διάρκεια φάσεων λειτουργίας αντιδραστήρα

2-2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ N₂O

Αναλυτική μέθοδος

Μέθοδοι ανάλυσης για τον προσδιορισμό του N₂O με αέρια χρωματογραφία με χρήση ανιχνευτή ECD σε αέριο δείγμα παρουσιάζονται σε πολλές εργασίες. [10, 11, 12]

Οι χημικές αναλύσεις, στην παρούσα εργασία, για τον προσδιορισμό της εκπομπής υποξειδίου του αζώτου κατά την διάρκεια της νιτροποίησης - απονιτροποίησης συνθετικού αποβλήτου με αντιδραστήρα διαλείποντος έργου έγιναν με αέριο χρωματογράφο Hewlett-Packard 5890 με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά :

Σύστημα εισαγωγής:	Βαλβίδα έξι δρόμων με παγίδα
Φέρον αέριο:	Ήλιο (He), 99,999 %
Ροή φέροντος αερίου:	7 ml / min
Θερμοκρασία συστήματος εισαγωγής:	Ατμοσφαιρική
Στήλη αέρια χρωματογραφίας:	Hewlett-Packard HP-1 capillary column, Id 0,53mm, 25m length
Θερμοκρασία φούρνου:	30 °C
Ανιχνευτής:	Electron Capture Detector
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	300 °C
Make-up gas:	Άζωτο (N ₂), 99,999 %

Σύστημα εισαγωγής δείγματος

Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος στον χρωματογράφο παρουσιάζεται στο Σχήμα 10. Μια τυπική βαλβίδα έξι δρόμων επιτρέπει σε πρώτο στάδιο (ΠΛΗΡΩΣΗ) την πλήρωση της παγίδας με πρότυπο αέριο κατά την διαδικασία της βαθμονόμησης, ή με αέριο (ατμοσφαιρικό αέρα ή αργόν) που προέρχεται από τον αντιδραστήρα για τον υπολογισμό της περιεκτικότητάς του σε N₂O. Σε δεύτερο στάδιο (ΕΙΣΑΓΩΓΗ) το ρεύμα του φέροντος αερίου περνώντας μέσα από την παγίδα εισάγει το περιεχόμενο σε αυτήν αέριο στον αέριο χρωματογράφο.

Εναλλακτικά στην θέση 3 της βαλβίδας μπορούσε να τοποθετηθεί ένα septum με τον ανάλογο φορέα, έτσι ώστε η πλήρωση της παγίδας κατά το στάδιο (ΠΛΗΡΩΣΗ) να γίνει με την χρήση μιας αεροστεγούς σύριγγας.

Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η γενικότερη συνδεσμολογία. Στην αερόβια

φάση ο αέρας που χρησιμοποιείται για τον αερισμό οδηγείται στην παγίδα ενώ στην ανοξική, αέριο αργόν διοχετεύεται πάνω από την ελεύθερη επιφάνεια του λύματος και στη συνέχεια οδηγείται στην παγίδα. Η βαθμονόμηση γινόταν αλλάζοντας θέση στην βαλβίδα 1 και επιλέγοντας μέσω της βαλβίδας 2 το αέριο βαθμονόμησης το οποίο ήταν είτε πρότυπο αέριο γνωστής συγκέντρωσης σε N_2O είτε ατμοσφαιρικός αέρας του οποίου η συγκέντρωση σε N_2O είναι γνωστή και σταθερή (315 ppb).

Στα πειράματα όπου υπήρξε και ταυτόχρονη μέτρηση της συγκέντρωσης του αερίου σε NO , η παραπάνω συνδεσμολογία τροποποιήθηκε όπως φαίνεται στο Σχήμα 12. Σε αυτή την περίπτωση το ρεύμα αερίου μέσω της βαλβίδας επιλογής μπορούσε εναλλακτικά να οδηγηθεί στον αέριο χρωματογράφο ή στον αναλυτή κημειοφωταύγειας.

Ταυτοποίηση των κορυφών του χρωματογραφήματος

Η εισαγωγή προτύπου αερίου στον αέριο χρωματογράφο έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία μίας κορυφής σε χρόνο κατακράτησης 2'20" στις προαναφερόμενες συνθήκες λειτουργίας. Τυπικά χρωματογραφήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 13.

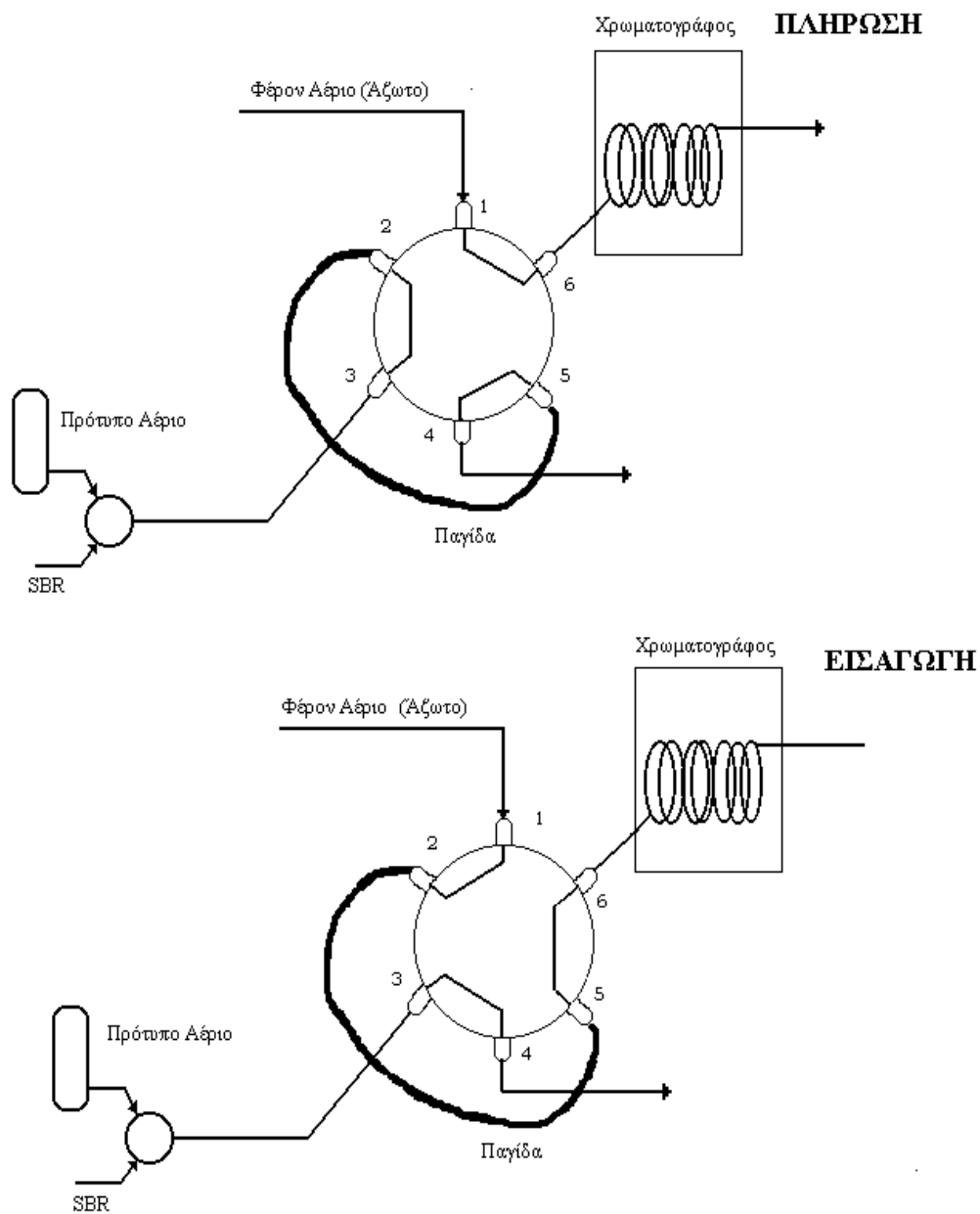
Η εισαγωγή αέρα στον αέριο χρωματογράφο έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία δύο κορυφών με χρόνους κατακράτησης 1'17" και 2'20" στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Η δεύτερη από αυτές της κορυφές, σύμφωνα με τον χρόνο κατακράτησης της, οφείλεται στο N_2O . Τυπικά χρωματογραφήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 14. Η επιλογή των συνθηκών ανάλυσης και κυρίως της ροής του φέροντος αερίου και της θερμοκρασίας της στήλης είναι η βέλτιστη για τον καλό διαχωρισμό των δύο κορυφών.

Τέλος στο Σχήμα 15 παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα ανάλυσης αερίου που προέρχεται από τον αντιδραστήρα.

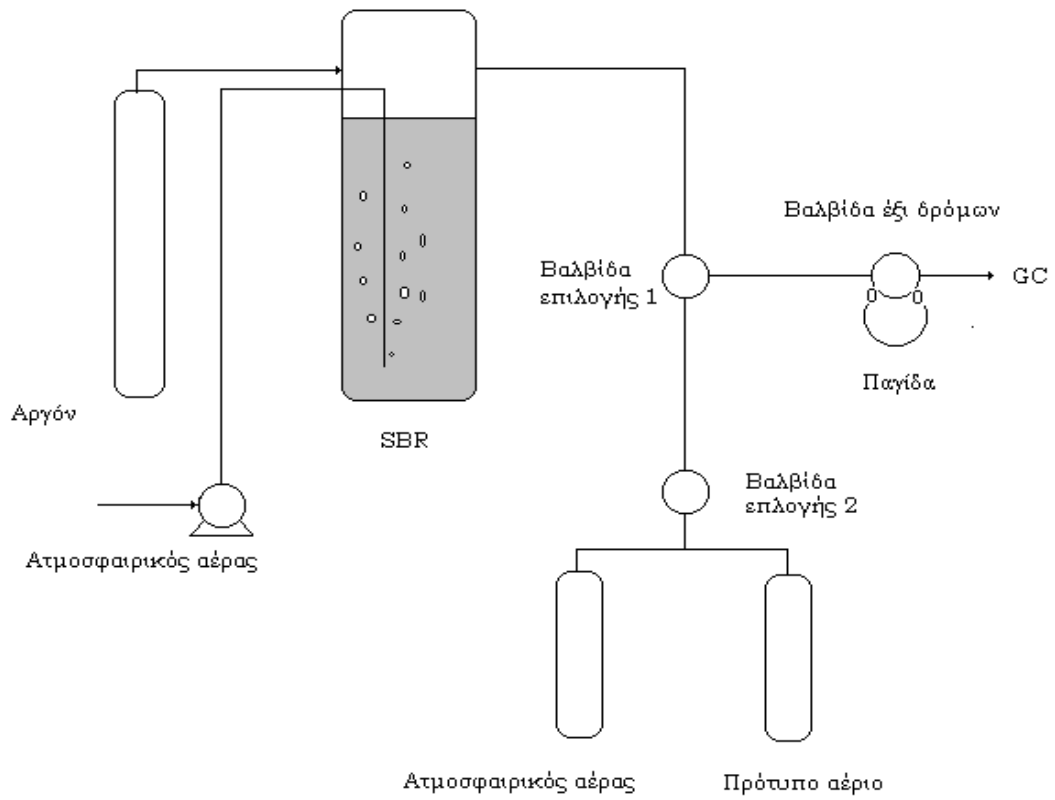
Έλεγχος επαναληψιμότητας αναλυτικής μεθόδου

Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αερίου σε N_2O έγιναν διαδοχικές αναλύσεις προτύπου δείγματος.

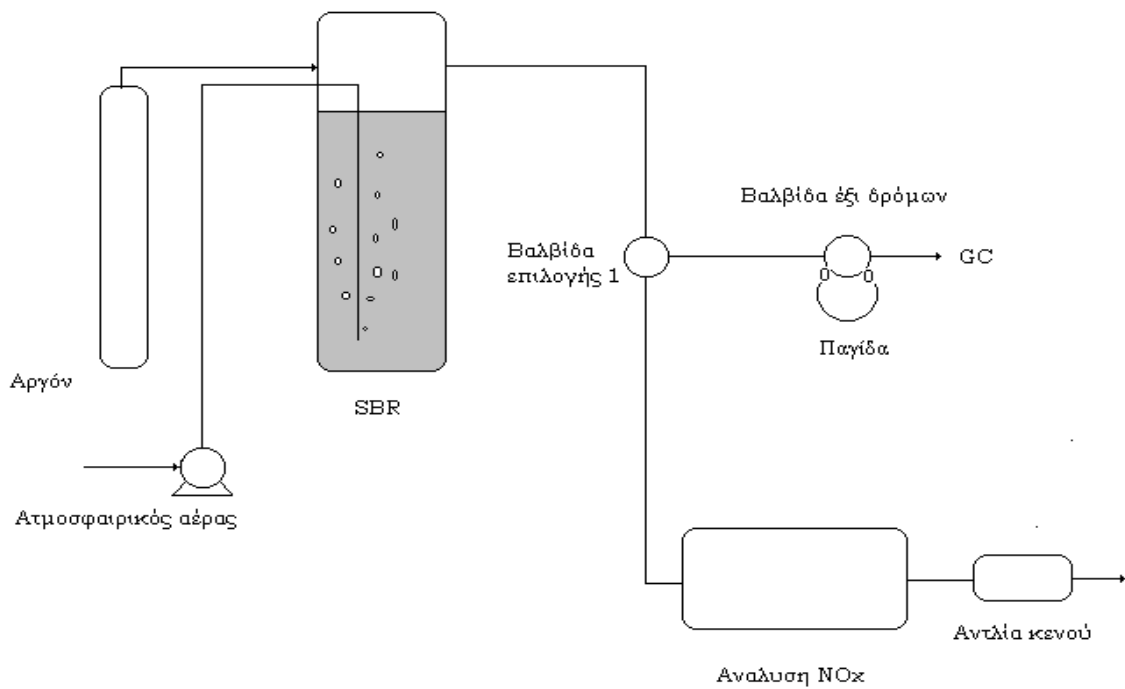
Τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 9 ενώ στον Πίνακα 10 παρουσιάζεται η στατιστική ανάλυση αυτών των στοιχείων.



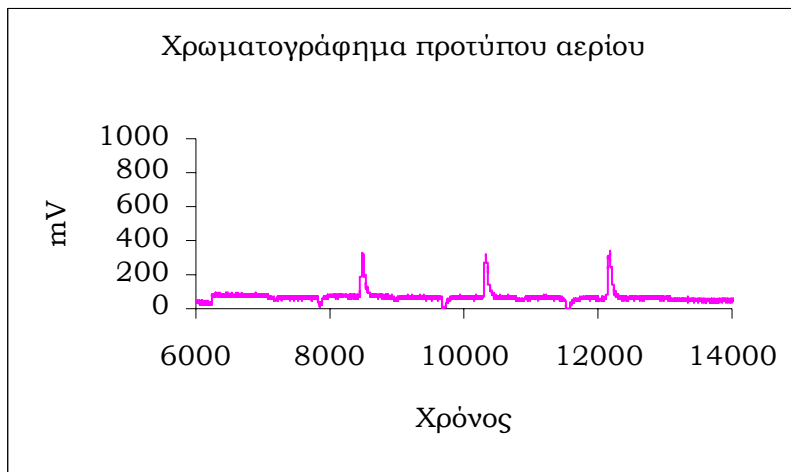
Σχήμα 10: Σύστημα εισαγωγής του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο



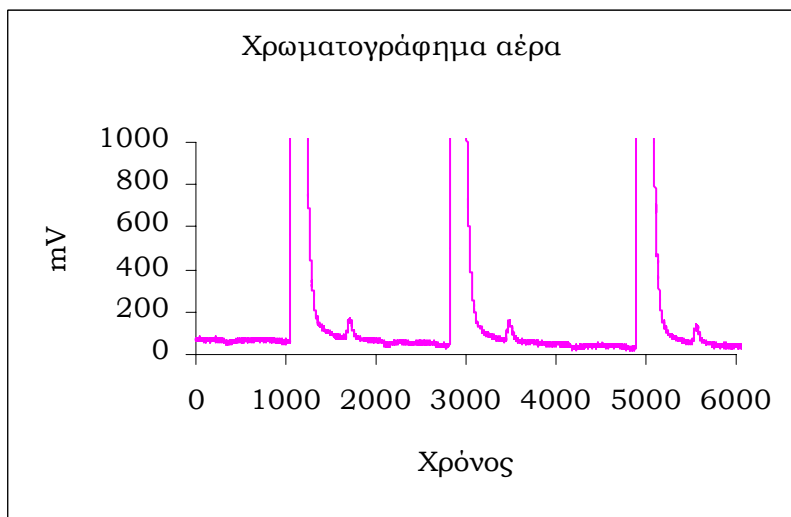
Σχήμα 11: Συνδεσμολογία συστήματος ανάλυσης



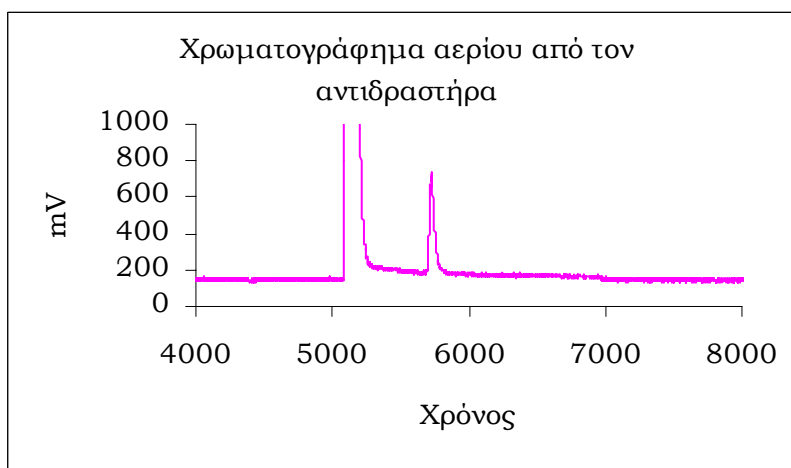
Σχήμα 12 : Συνδεσμολογία ταυτόχρονης μέτρησης N_2O και NO_x



Σχήμα 13 : Τυπικά χρωματογραφήματα προτύπου αερίου



Σχήμα 14 : Τυπικά χρωματογραφήματα αέρα



Σχήμα 15 : Τυπικό χρωματογράφημα αερίου από τον αντιδραστήρα

A/A ανάλυσης	Επιφάνεια κορυφής
1	975,7
2	984,6
3	943,6
4	916,7
5	947,2
6	909,1
7	910,9
8	901,7
9	902,6

Πίνακας 9: Έλεγχος επαναληψιμότητας αναλυτικής μεθόδου N₂O

Μέσος όρος	932,47
Τυπικό σφάλμα	10,55
Διάμεσος	916,7
Μέση απόκλιση τετραγώνου	31,7
Διακύμανση	1002,64
Εύρος	82,85
Ελάχιστο	901,75
Μέγιστο	984,6
Πλήθος	9

Πίνακας 10: Στατιστική ανάλυση δεδομένων ελέγχου επαναληψιμότητας αναλυτικής μεθόδου N₂O

Μεθοδολογία κατασκευής καμπύλης αναφοράς N₂O

Για την ποσοτική ανάλυση σε N₂O (MB=44) σε αέρια δείγματα, χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο μία φιάλη αερίου με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά :

Supelco: Όγκος 24 l, Πίεση 240psig (17,331 atm), Συγκέντρωση 1 ppm

Επίσης χρησιμοποιήθηκε μία φιάλη αερίου με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά :

Supelco: Όγκος 48 L, Πίεση 300 psig (21,414 atm), Συγκέντρωση 1 ppm

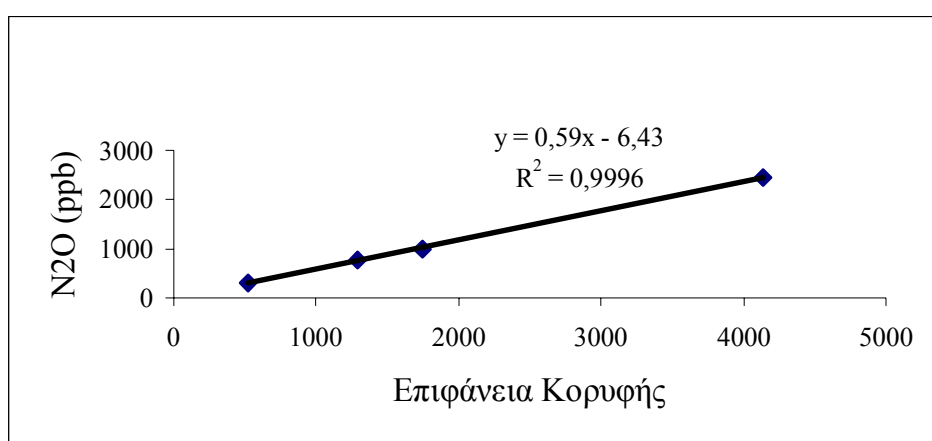
Η καμπύλη αναφοράς κατασκευαζόταν πριν από κάθε κύκλο μετρήσεων στον αντιδραστήρα, με διαδοχικές εισαγωγές στον αέριο χρωματογράφο των ακόλουθων προτύπων:

- αέρα (N₂O 315 ppb, μήκος παγίδας 25 cm),
- αέρα (N₂O 315 ppb, μήκος παγίδας 61,5 cm)
- προτύπου αερίου (N₂O 1 1ppm, μήκος παγίδας 25 cm) και
- προτύπου αερίου (N₂O 1 1ppm, μήκος παγίδας 61,5 cm).

Για κάθε ένα από τα παραπάνω γινόταν δύο μετρήσεις για τον ταυτόχρονο έλεγχο της επαναληψιμότητας.

Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται η κατασκευή μιας τυπικής καμπύλης αναφοράς. Είναι φανερή η γραμμική σχέση, τουλάχιστον στο διάστημα των παραπάνω συγκεντρώσεων μεταξύ της συγκέντρωσης N₂O και της επιφάνειας της κορυφής του χρωματογραφήματος.

Συγκέντρωση N ₂ O	Μέσος όρος επιφάνειας κορυφής
315	525
775	1293
1000	1742
2460	4137

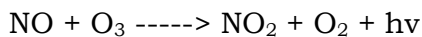


Σχήμα 16: Κατασκευή καμπύλης αναφοράς υποξειδίου του αζώτου

2-3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ NO_x

Ο αναλυτής βασίζεται στην αρχή ότι το NO και το O₃ αντιδρούν για να παράγουν χαρακτηριστική φωταύγεια με ένταση γραμμικώς ανάλογη της συγκέντρωσης του NO. Όταν ηλεκτρονικά διεγερμένα μόρια του NO₂ υποβαθμίζονται σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις λαμβάνει χώρα εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Η χαρακτηριστική αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Το NO₂ πρέπει πρώτα να μετατραπεί σε NO πριν μετρηθεί με την αντίδραση χημειοφωταύγειας. Αυτή η μετατροπή γίνεται από ένα μετατροπέα μολυβδαινίου που θερμαίνεται στους 325 °C.

Το δείγμα του ατμοσφαιρικού αέρα εισάγεται στον αναλυτή και ρέει από ένα φίλτρο σωματιδίων και από μία σωληνοειδή βαλβίδα.

Η βαλβίδα αυτή καθορίζει αν το δείγμα αέρα θα περάσει από τον μετατροπέα NO₂ - NO (NO_x mode) ή αν θα τον παρακάμψει (NO mode).

Στην συνέχεια το δείγμα ρέει από μία δεύτερη βαλβίδα και ένα αισθητήρα ροής στη σωληνοειδή βαλβίδα του προαντιδραστήρα.

Αυτή η βαλβίδα οδηγεί το δείγμα ή στον θάλαμο αντίδρασης, όπου αναμιγνύεται με το O₃ για να δώσει μία τιμή NO, ή στον προαντιδραστήρα, όπου αντιδρά με το O₃ για να δώσει μια δυναμική τιμή μηδέν στον αναλυτή.

Ο προαντιδραστήρας έχει διαστασιολογηθεί έτσι ώστε περισσότερο από το 99% ενός δείγματος με 200 ppb NO να αντιδρά πριν την είσοδο στον θάλαμο αντίδρασης.

Ξηρός αέρας μπαίνει στον αναλυτή από ένα αισθητήρα ροής και στη συνέχεια από ένα αθόρυβο οζονοποιητή, ο οποίος παράγει την απαιτούμενη συγκέντρωση όζοντος για την αντίδραση χημειοφωταύγειας. Το O₃ αντιδρά με το NO στο δείγμα του ατμοσφαιρικού αέρα για να παράγει ηλεκτρονικά διεγερμένα μόρια NO₂. Ένας φωτοπολλαπλασιαστικός σωλήνας (PMT) σε ένα θερμοηλεκτρικό ψυκτήρα ανιχνεύει την φωταύγεια του NO₂. Στο Σχήμα 17α) παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα του αναλυτή χημειοφωταύγειας.

Σύστημα βαθμονόμησης

Το σύστημα βαθμονόμησης αποτελείται από δύο συσκευές. Η πρώτη συσκευή (zero air supply) αντλεί ατμοσφαιρικό αέρα και αφαιρεί από αυτόν ότι θα μπορούσε να επιδράσει στις αναλύσεις που ακολουθούν με την χρήση ειδικών φίλτρων.

Η δεύτερη συσκευή (gas calibrator) τροφοδοτεί τους αναλυτές ή με καθαρό αέρα ή με μίγματα γνωστής συγκέντρωσης έτσι ώστε να είναι δυνατή η βαθμονόμηση τους, και περιέχει τα ακόλουθα συστήματα :

Σύστημα ακριβείας ανάμιξης αερίων : Επιτρέπει με την χρήση ροόμετρων ακριβείας την παρασκευή μιγμάτων καθαρού αέρα-αερίου γνωστής συγκέντρωσης που τροφοδοτούνται στους αναλυτές για την βαθμονόμηση τους. Υπάρχουν τρεις ανεξάρτητες εισοδοί αερίων.

Σύστημα παραγωγής όζοντος : Το όζον παράγεται με έκθεση του αέρα σε ακτινοβολία μήκους κύματος 185 nm. Το επίπεδο όζοντος μπορεί να μεταβληθεί είτε με μεταβολή της παροχής καθαρού αέρα, είτε με μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας.

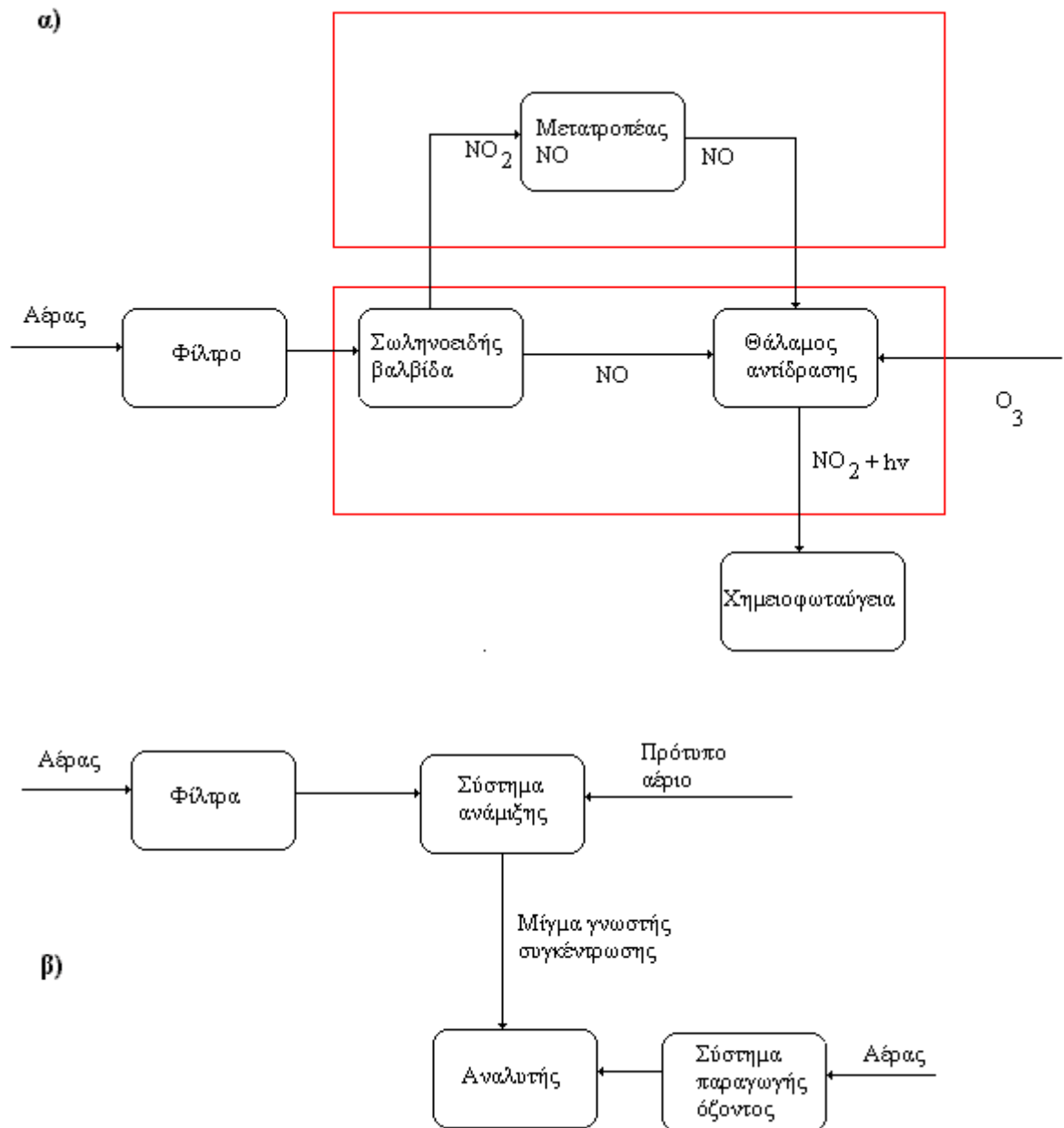
Τιτλοδότηση αερίου φάσεως (GPT) : Αναμιγνύει μια ροή NO γνωστής συγκέντρωσης NO με όζον και μειρείται η απώλεια όζοντος με τη χρήση του αναλυτή χημειοφωταύγειας

Στο Σχήμα 17β) παρουσιάζεται το σύστημα βαθμονόμησης.

2-4 ΑΛΛΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Εκτός από τις αναλύσεις στην αέρια φάση για τα N₂O, NO και NO₂ έγιναν επίσης και οι ακόλουθες αναλύσεις στην υγρή φάση:

- Ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ), με ξήρανση στους 105 °C.
Τα ΟΑΣ αποτελούν το κλάσμα των ολικών στερεών τα οποία συγκρατούνται σε φίλτρο (Glassfiber filter 47mm, 0,7μm) (Μέθοδος 2540D, Standard Methods, 1995).
- Πτητικά αιωρούμενα στερεά (ΠΑΣ), με πύρωση του παραπάνω φίλτρου στους 550 °C
(Μέθοδος 2540E, Standard Methods, 1995).



Σχήμα 17: Αναλυτής χημειοφωταύγειας

α) Σχηματικό διάγραμμα αναλυτή β) Σύστημα βαθμονόμησης

- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο διαλυτό (ΧΑΟ_D), με φασματοφωτομετρική μέθοδο μετά από επίδραση ισχυρού οξειδωτικού μέσου $K_2Cr_2O_7$ (Μέθοδος 5220D, Standard Methods, 1995).
- Αμμωνία, με την φασματοφωτομετρική μέθοδο της φαινόλης (Μέθοδος 4500-NH₃D, Standard Methods, 1995).
- Νιτρώδη με φασματοφωτομετρική μέθοδο (Μέθοδος 4500-NO₂-, Standard Methods, 1995).
- Νιτρικά με ιοντική χρωματογραφία (DIONEX 300)
- Το pH με ηλεκτρομετρική μέθοδο
- Διαλυμένο οξυγόνο με οξυγονόμετρο DO-meter 8543

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

ΠΑΡΑΓΩΓΗ N₂O ΚΑΙ ΝΟ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Βιβλιογραφικές αναφορές

Στην εργασία (Yuzuru Kimochi et al, 1998), τα αποτελέσματα μιας ανοξικής περιόδου στην εκπομπή N₂O και στη απομάκρυνση του αζώτου ερευνήθηκαν σε μια πραγματική μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Όταν το σύστημα λειτουργούσε με διακοπτόμενο αερισμό (intermittent aeration) το περισσότερο N₂O εκλυόταν στην διάρκεια της περιόδου αερισμού. Η εκπομπή N₂O από την διαδικασία υπολογίστηκε να είναι 0,43-1,89 g (ισοδύναμο κάτοικο)⁻¹ (έτος)⁻¹. Διατηρώντας συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου πάνω από 0,5 mg/L κατά την διάρκεια του αερισμού, παρατηρήθηκε πλήρης μετατροπή του εισερχόμενου NH₄-N σε NO₃-N και μια ανοξική περίοδος 60 λεπτών ήταν αρκετή για την πλήρη απονιτροποίηση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ένας βέλτιστος συνδυασμός των αερόβιων και ανοξικών συνθηκών και ο κατάλληλος έλεγχος είναι πολύ σημαντικά για την βελτίωση της απομάκρυνσης του αζώτου και τον έλεγχο των εκπομπών σε N₂O.

Οι (Gejlsberg et al, 1998) εκπόνησαν μια σειρά πειραμάτων με δειγματοληψίες σε ένα σταθμό επεξεργασίας που λειτουργούσε με την μέθοδο της ενεργού ιλύος. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι το περισσότερο N₂O που παράγεται στην ανοξική φάση μετατρέπεται σε N₂. Μικρότεροι χρόνοι παραμονής στην λάσπη είχαν σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη παραγωγή N₂O. Μεγαλύτερη εκπομπή N₂O έλαβε χώρα κάτω από αερόβιες συνθήκες πιθανά λόγω της παρεμποδιστικής δράσης του οξυγόνου στην αναγωγή του N₂O. Πρότειναν ένα συνδυασμό μεταξύ της οξείδωσης του NH₄⁺ και αναγωγής του NO₃⁻ (απονιτροποίηση νιτροποιητών) δεδομένου ότι η οξείδωση των αμμωνιακών και υψηλές συγκεντρώσεις νιτροδών αύξησε την παραγωγή N₂O. Αυξημένη θερμοκρασία, NH₄⁺ και διαλυμένο οξυγόνο υποβοήθησαν επίσης την παραγωγή N₂O.

Στην εργασία των (Yuji Okayasu et al, 1997) οι διαδικασίες με ανακυκλοφορία ανάμικτου υγρού (MLC) και με αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (SBR) προσομοιώθηκαν σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες. Με χρήση λύματος υψηλής συγκέντρωσης αμμωνιακών έγινε μελέτη των εκπομπών N₂O. Η εκπομπή N₂O από τον αντιδραστήρα SBR βρέθηκε να είναι μέχρι και το 40% του απομακρυνόμενου αζώτου.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι η μεγαλύτερη εκπομπή N_2O λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της φάσης αερισμού όταν το διαλυμένο οξυγόνο ήταν χαμηλό.

Στις παραπάνω εργασίες δεν έγιναν προσδιορισμοί της εκπομπής NO . Επίσης μόνο η τελευταία από αυτές αναφέρεται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με SBR.

Η μοναδική εργασία στην οποία γίνεται ταυτόχρονος προσδιορισμός N_2O και NO και αναφέρεται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία είναι αυτή των Schulthess et al (1995). Τα πειράματα έγιναν με συνεχή παροχή αδρανούς αερίου μέσα από τη μάζα του ανάμικτου υγρού και μόνο για την ανοξική περίοδο με στόχο την απόκτηση πληροφοριών για την παραγωγή των πιητικών ενδιάμεσων προϊόντων της απονιτροποίησης. Η ανοξική απονιτροποίηση με τα νιτρικά σαν πρώτο αποδέκτη ηλεκτρονίων δεν έδωσε καθαρή παραγωγή των δύο αερίων, ενώ η αύξηση της $K_{L,i}$ αύξησε την παραγωγή τους. Παρατηρήθηκε μεγάλη παραγωγή NO όταν έγινε αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών και αυτό αποδόθηκε σε παρεμποδιστική δράση των νιτρικών στην NO ριδουκτάση.

Η παρούσα εργασία

Στην παρούσα εργασία θα γίνει ταυτόχρονος προσδιορισμός των αερίων ενδιάμεσων προϊόντων N_2O , NO_2 και NO , καθώς επίσης και υπολογισμός της παραγωγής τους από εργαστηριακό αντιδραστήρα τύπου SBR, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, στην διάρκεια και των δύο φάσεων αντίδρασης (φάση αερισμού και ανοξική φάση). Η παραγωγή των αερίων στην ανοξική φάση θα υπολογιστεί με χρήση αδρανούς αερίου, το οποίο δεν περνάει μέσα από την μάζα του ανάμικτου υγρού αλλά από την ελεύθερη επιφάνεια του αντιδραστήρα, προσομοιάζοντας έτσι τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του. Αφού εκτιμηθούν οι παράγοντες που επιδρούν στην παραγωγή των αερίων, θα γίνει μια εκτίμηση της επίδρασης αυτής της παραγωγής στο περιβάλλον και θα υπολογιστούν τα ποσοστά μετατροπής του εισερχόμενου αζώτου σε αυτά τα αέρια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Εισαγωγή

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των κύκλων πειραμάτων που έγιναν στον αντιδραστήρα. Οι κύκλοι 1 και 2 έγιναν τον Φεβρουάριο, οι 3, 4 και 5 τον Ιούλιο και οι 6 και 7 τον Αύγουστο 2001.

	Δειγματοληψία Αερόβιας φάσης	Δειγματοληψία Ανοξικής φάσης	Διάλυμα Τροφοδοσίας (Πίνακες 6,7)	Σχόλια
ΚΥΚΛΟΣ 1	Ρεύμα αέρα (982 ml/min)	Head space αντιδραστήρα	1	
ΚΥΚΛΟΣ 2	Ρεύμα αέρα (982 ml/min)	Head space αντιδραστήρα	1	
ΚΥΚΛΟΣ 3	Head space αντιδραστήρα	Head space αντιδραστήρα	2	<ul style="list-style-type: none">• Πλήρης χαρακτηρισμός• Ανακυκλοφορία σε εξωτερικό δοχείο για το ηλεκτρόδιο
ΚΥΚΛΟΣ 4	Ρεύμα αέρα (982 ml/min)	Head space αντιδραστήρα	2	<ul style="list-style-type: none">• Πλήρης χαρακτηρισμός• Αφαίρεση μισής λάσπης
ΚΥΚΛΟΣ 5	Ρεύμα αέρα (982 ml/min)	Ρεύμα αργού (355 ml/min)	2	<ul style="list-style-type: none">• Πλήρης χαρακτηρισμός με εξαίρεση το DO• Επαναπροσθήκη της λάσπης
ΚΥΚΛΟΣ 6	Ρεύμα αέρα (982 ml/min)	Ρεύμα αργού (982 ml/min)	2	<ul style="list-style-type: none">• Πλήρης χαρακτηρισμός• Μέτρηση NO/NO₂
ΚΥΚΛΟΣ 7	Ρεύμα αέρα (982 ml/min)	Ρεύμα αργού (982 ml/min)	2	<ul style="list-style-type: none">• Πλήρης χαρακτηρισμός• Μέτρηση NO/NO₂• Ο προηγούμενος κύκλος δεν έγινε κανονικά λόγω βλάβης στην τροφοδοσία

Πίνακας 11 : Χαρακτηριστικά κύκλων πειραμάτων

4-1 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Για τον υπολογισμό της εκπεμπόμενης από τον αντιδραστήρα ποσότητας N_2O και NO στη φάση αερισμού, έγιναν μετρήσεις συγκέντρωσης στο ρεύμα του αέρα που προερχόταν από τον αντιδραστήρα. Η ροή του αέρα ήταν για όλους τους κύκλους πειραμάτων 982 ml/min.

Στην ανοξική φάση ρεύμα αδρανούς αερίου (αργόν) περνούσε πάνω από την ελεύθερη επιφάνεια του αντιδραστήρα. Η διέλευση του αδρανούς αερίου δίνει την δυνατότητα εύκολου υπολογισμού της παραγόμενης ποσότητας των N_2O και NO_x σε αυτή την φάση όπως θα δούμε παρακάτω.

Επίσης, το γεγονός ότι η διέλευση του αερίου γίνεται από την επιφάνεια του αντιδραστήρα (και όχι μέσα από την μάζα του λύματος) προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Η ροή του αργού για τον Κύκλο 5 ρυθμίστηκε να είναι 355 ml/min. Για τους Κύκλους 6 και 7 η ροή του αργού ρυθμίστηκε να είναι ακριβώς η ίδια με αυτήν του αέρα. Αυτό γιατί α) η βέλτιστη παροχή για την καλή λειτουργία του ανιχνευτή NO/NO_2 είναι περίπου ένα λίτρο το λεπτό και β) γιατί με μια τέτοια ροή, η συγκέντρωση των αερίων παρέμενε σε χαμηλά επίπεδα, όπως θα δούμε αργότερα, επιτρέποντας σωστότερες μετρήσεις.

Ο υπολογισμός της εκπεμπόμενης ποσότητας N_2O και NO έγινε ως εξής:

- Μετρήθηκε με ακρίβεια η ροή των δύο αερίων (αέρα και αργού) που εισαγόταν στον αντιδραστήρα στις δύο φάσεις αερισμού και ανοξικής.
- Με βάση την καμπύλη αναφοράς έγινε ο υπολογισμός της συγκέντρωσης σε ppb.
- Οι συγκεντρώσεις σε ppb μετατράπηκαν σε $\mu\text{g/L}$ ως εξής:

Σε συνθήκες $p=1 \text{ atm}$ και $T=298 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{1}{0,08206 \times 298} = 0,0409 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \text{ αερίου}$$

Έτσι αέριο συγκέντρωσης 1ppm περιέχει : $0,0409 \cdot 10^{-6} = 4,09 \cdot 10^{-8}$ moles/L

Αν (MB) είναι το μοριακό βάρος της ένωσης (44 για το N_2O και 30 για το NO) τότε αέριο συγκέντρωσης 1 ppm περιέχει :

$4,09 \cdot 10^{-8} \cdot (MB) \text{ g/ L αερίου} = 4,09 \cdot 10^{-2} \cdot (MB) \text{ μg/ L αερίου δηλαδή:}$

Αέριο συγκέντρωσης 1ppm N₂O περιέχει 1,7996 μg/ L N₂O

Αέριο συγκέντρωσης 1ppm NO περιέχει 1,2270 μg/ L N₂O

Έτσι λοιπόν:

Για το N₂O $c = 1,7996 \cdot (c_{ppb}/1000) \text{ μg/ L}$

Για το NO $c = 1,2270 \cdot (c_{ppb}/1000) \text{ μg/ L}$

όπου:

c : η συγκέντρωση του αερίου σε μg/l

c_{ppb} : η συγκέντρωση του αερίου σε ppb

Να σημειωθεί ότι για το N₂O στην φάση αερισμού αφαιρέθηκε η συγκέντρωση (0,566874 μg/ L) σε N₂O του εισερχόμενου αέρα.

- Η παραγόμενη ποσότητα N₂O ή NO υπολογίστηκε με βάση την παρακάτω σχέση:

$$Q = \Sigma [(c_{n+1} + c_n)/2] \cdot (t_{n+1} - t_n) \cdot F / [(V_{n+1} + V_n)/2]$$

όπου:

- Q είναι η συνολική παραγωγή N₂O ή NO (μg N₂O ή NO / L λύματος)
- O πρώτος παράγοντας είναι ο μέσος όρος δύο διαδοχικών τιμών της συγκέντρωσης του αερίου στην αέρια φάση (μg / L)
- O δεύτερος παράγοντας είναι ο χρόνος ανάμεσα σε δύο μετρήσεις (min)
- F είναι η ροή αερίου (αέρας, αργόν] (L / min)
- O τέταρτος παράγοντας είναι ο μέσος όρος του όγκου του λύματος μέσα στο παραπάνω χρονικό διάστημα. Δεδομένου ότι κατά την διάρκεια του κύκλου έγινε πλήρης αναλυτικός χαρακτηρισμός του, αυτός ο όρος χρησιμοποιήθηκε για να ληφθεί υπ' όψη η μείωση του όγκου του προς επεξεργασία λύματος εξ' αιτίας των δειγματοληψιών.

4-2 ΚΥΚΛΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ 1 ΚΑΙ 2

Περιγραφή

Αυτοί οι πρώτοι κύκλοι πειραμάτων, είχαν σαν στόχο την επιβεβαίωση της παραγωγής N_2O από τον αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας επεξεργαζόταν το διάλυμα τροφοδοσίας 1 (Πίνακες 6 και 7) και η δειγματοληψία στη φάση αερισμού έγινε από το προερχόμενο από τον αντιδραστήρα ρεύμα αέρα. Στην φάση αυτή οι συγκεντρώσεις N_2O δεν ξεπέρασαν τα 650 ppb και για τους δύο κύκλους. Στην ανοξική φάση όπου η δειγματοληψία έγινε με σύριγγα από τον ελεύθερο χώρο του αντιδραστήρα παρουσιάστηκαν συγκεντρώσεις μέχρι 4000 ppb περίπου. Υπενθυμίζουμε ότι η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του N_2O είναι 315 ppb.

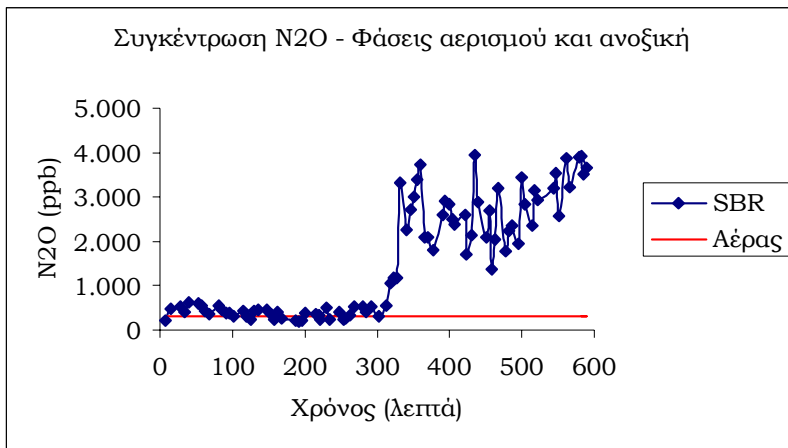
Στα Σχήματα 18-20 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης N_2O σε σχέση με τον χρόνο για έναν από τους δύο κύκλους λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Ο τρόπος δειγματοληψίας επέτρεψε τον υπολογισμό της παραγωγής μόνο για την φάση αερισμού και αυτή βρέθηκε να είναι 23 μg .

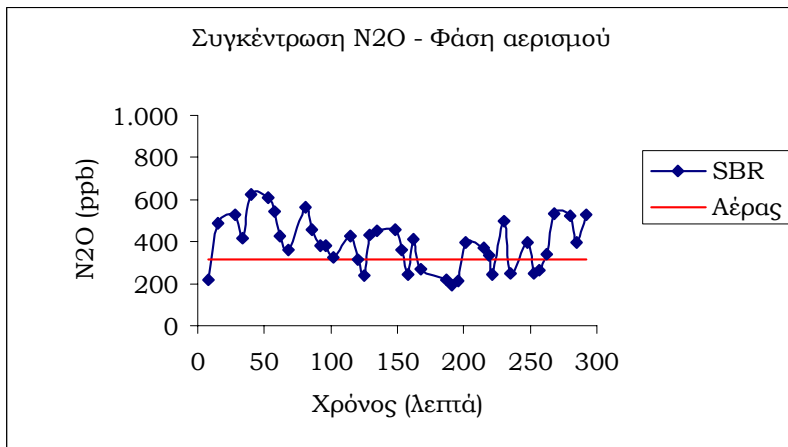
Συμπεράσματα

Δεδομένου ότι σε αυτούς τους κύκλους, δεν έγινε πλήρης χαρακτηρισμός, δεν υπάρχουν σημαντικά συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν. Μπορεί να επιβεβαιωθεί μερικά η παραγωγή N_2O στην αερόβια φάση καθώς οι τιμές της συγκέντρωσης είναι γενικά μεγαλύτερες από αυτή του εισερχόμενου αέρα ενώ στην ανοξική φάση παρατηρείται συσσώρευση N_2O στον ελεύθερο χώρο του αντιδραστήρα.

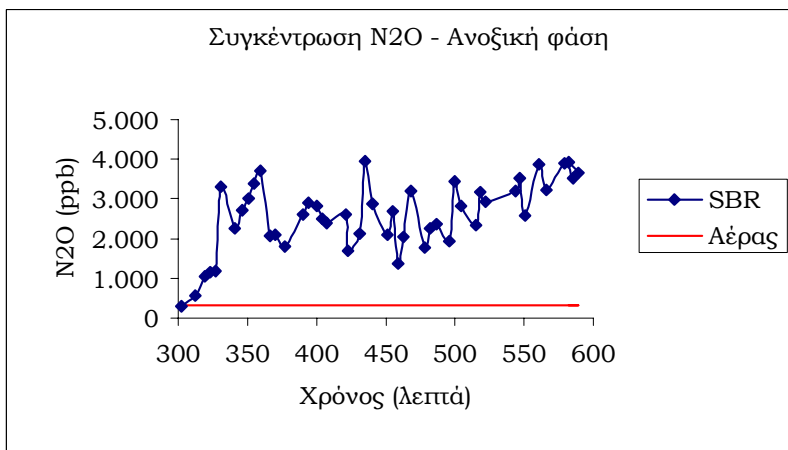
Το φαινόμενο παρουσίας απονιτροποιητικής δραστηριότητας στην φάση αερισμού έχει παρατηρηθεί και αποδοθεί σε μια διαδικασία ταυτόχρονης νιτροποίησης – απονιτροποίησης (TNA). Υπάρχουν διάφορες ερμηνείες για το φαινόμενο αυτό, που ουσιαστικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες [16]. Η πρώτη κατηγορία ερμηνειών δίνει μια φυσική εξήγηση του φαινομένου και υποστηρίζει ότι η TNA λαμβάνει χώρα σαν συνέπεια των διαφορετικών συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου μέσα στην μάζα των κροκίδων, λόγω περιορισμών στη διάχυση. Έτσι νιτροποιητικοί οργανισμοί υπάρχουν σε περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου ενώ απονιτροποιητικοί οργανισμοί είναι ενεργοί σε περιοχές στο εσωτερικό των



Σχήμα 18: Κύκλος 1. Συγκέντρωση N₂O στην αέρια φάση



Σχήμα 19: Κύκλος 1. Συγκέντρωση N₂O στην αέρια φάση, Φάση αερισμού



Σχήμα 20: Κύκλος 1. Συγκέντρωση N₂O στην αέρια φάση, Ανοξική φάση

κροκίδων, όπου η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι χαμηλή. Η δεύτερη κατηγορία δίνει βιολογικές εξηγήσεις στο φαινόμενο και είναι σε αντίθεση με την κλασική ερμηνεία των φαινομένων της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης. Έχει αναφερθεί η ύπαρξη αερόβιων απονιτροποιητών καθώς και ετερότροφων νιτροποιητών [16]. Σε άλλη εργασία [15], προτείνεται ότι ο συνδυασμός μεταξύ της οξείδωσης των NH_4^+ και της αναγωγής του NO_2^- (απονιτροποίηση νιτροποιητικών οργανισμών) είναι υπεύθυνος για το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής N_2O κάτω από αερόβιες συνθήκες, γιατί η οξείδωση του NH_4^+ και οι υψηλές συγκεντρώσεις του NO_2^- αύξησαν την παραγωγή του N_2O .

4-3 ΚΥΚΛΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ 3, 4 ΚΑΙ 5

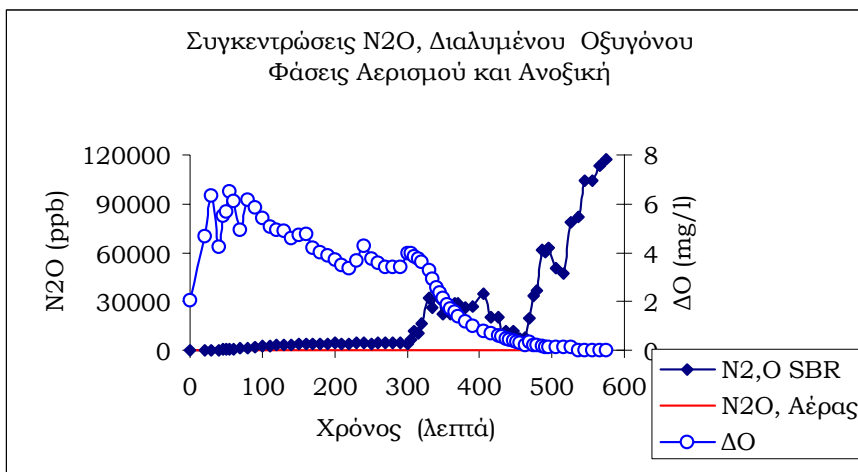
4-3-1 ΚΥΚΛΟΣ 3

Περιγραφή

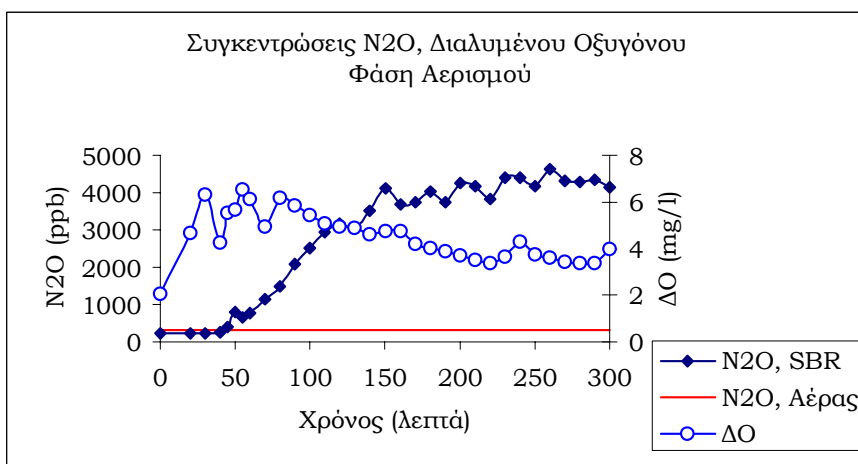
Αυτός ο κύκλος πειραμάτων ήταν ο πρώτος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα τροφοδοσίας 2 (Πίνακες 6, 7), το οποίο ήταν πιο ισχυρό από το διάλυμα 1. Το ίδιο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε και σε όλους τους επόμενους κύκλους. Επίσης σε αυτόν τον κύκλο έγινε και χαρακτηρισμός του λύματος.

Στη διάρκεια του κύκλου, ένα πειραματικό ηλεκτρόδιο για την μέτρηση της συγκέντρωσης σε νιτρικά είχε τοποθετηθεί σε ένα εξωτερικό δοχείο. Με την χρήση μιας αντλίας συνεχούς λειτουργίας, λύμα προερχόμενο από τον αντιδραστήρα τροφοδοτούσε το υπό ανάδευση δοχείο και στη συνέχεια επέστρεφε στον αντιδραστήρα. Αυτή η διαδικασία, ουσιαστικά διατήρησε αερόβιες συνθήκες τουλάχιστον μέχρι τη μέση της «ανοξικής» φάσης. Σε αυτή τη φάση παρουσιάζονται εξαιρετικά αυξημένες τιμές N_2O στο ελεύθερο χώρο του αντιδραστήρα που πλησίασαν τα 120 ppm (Σχήμα 23). Η παραγωγή του N_2O δεν υπολογίστηκε γιατί η δειγματοληψία και στις δύο φάσεις έγινε από τον ελεύθερο χώρο του αντιδραστήρα.

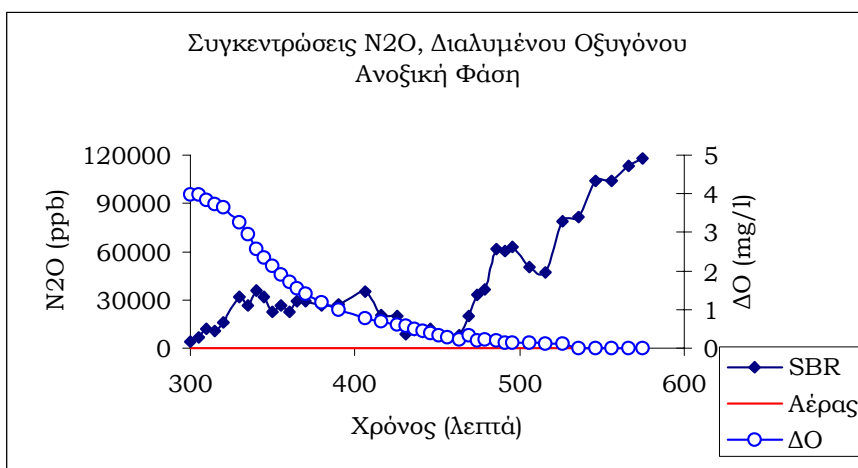
Σε ότι αφορά το άζωτο μπορούμε να παρατηρήσουμε την εξαφάνιση των αμμωνιακών 100 περίπου λεπτά μετά την έναρξη του κύκλου. Τα νιτρώδη και τα νιτρικά ακολουθούν μια παράλληλη αυξητική πορεία μέχρι τα 410 περίπου λεπτά για να μειωθούν στη συνέχεια (Σχήμα 24). Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται επίσης η μεταβολή της συγκέντρωσης του N_2O .



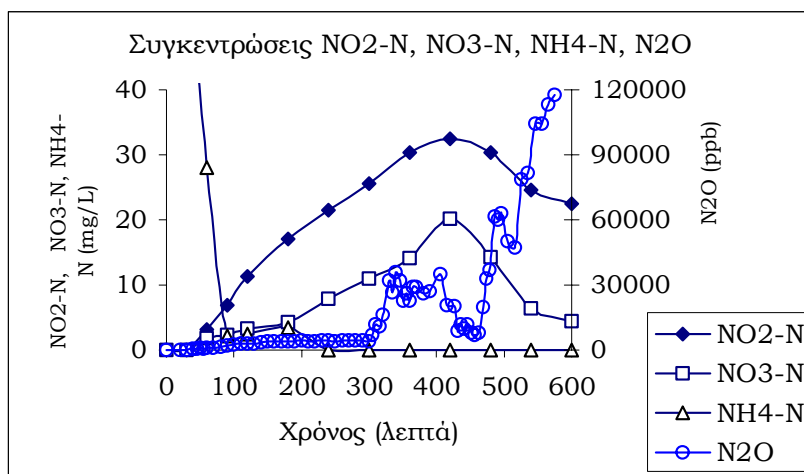
Σχήμα 21: Κύκλος 3. Συγκέντρωση N₂O, Διαλυμένο Οξυγόνο.



Σχήμα 22: Κύκλος 3. Συγκέντρωση N₂O, Διαλυμένο Οξυγόνο. Φάση αερισμού



Σχήμα 23: Κύκλος 3. Συγκέντρωση N₂O Διαλυμένο Οξυγόνο. Ανοξική φάση



Σχήμα 24: Κύκλος 3. NO₂-N, NO₃-N, NH₄-N, N₂O

Συμπεράσματα

Ο διαφορετικός τρόπος δειγματοληψίας στην φάση αερισμού σε σχέση με τους προηγούμενους δύο κύκλους δεν επιτρέπει την σύγκριση ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση που έχει το πέρασμα σε ένα ισχυρότερο διάλυμα τροφοδοσίας στην παραγωγή του υποξειδίου. Οι πολύ μεγάλες τιμές (όπως θα δούμε παρακάτω συγκρίνοντας με τους επόμενους κύκλους) υποξειδίου στην «ανοξική» φάση θα μπορούσαν να αποδοθούν στο ότι η παρουσία οξυγόνου δεν επιτρέπει τον τελικό σχηματισμό N₂ από το παραγόμενο υποξείδιο, με αποτέλεσμα την αυξημένη έκλυση υποξειδίου. Το φαινόμενο όπως θα δούμε παρακάτω μπορεί να αποδοθεί στην παρεμποδιστική δράση του οξυγόνου στην N₂O ριδουκτάση.

Στο Σχήμα 24 παρατηρούμε ότι όταν οι συγκεντρώσεις των NO₂⁻ και NO₃⁻ φτάνουν στις μέγιστες τιμές τους, 420 περίπου λεπτά μετά την έναρξη του κύκλου, η συγκέντρωση του N₂O παρουσιάζει μια μείωση. Στο Σχήμα 23 παρατηρούμε επίσης ότι η συγκέντρωση του οξυγόνου πλησιάζει το μηδέν.

Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην μείωση της επίδρασης του οξυγόνου στην παρεμποδιστική δράση της N₂O ριδουκτάσης που έχει σαν αποτέλεσμα την μετατροπή του παραγόμενου υποξειδίου σε αέριο άζωτο. Λίγο αργότερα, όταν οι συγκεντρώσεις των NO₂⁻ και NO₃⁻ φτάσουν σε χαμηλότερα επίπεδα, η συγκέντρωση του N₂O παρουσιάζει ξανά έντονα αυξητική πορεία. Εξ' αιτίας του αερισμού στο ποτήρι ανακυκλοφορίας στο τέλος της ανοξικής διαδικασίας υπήρξε παρουσία οξυγόνου και κατά συνέπεια τοπικά παρουσιάστηκαν συνθήκες παρόμοιες με αυτές στην φάση αερισμού. Όπως θα δούμε παρακάτω στον κύκλο 6, η παραγωγή του N₂O στη φάση αερισμού είναι πολύ μεγαλύτερη

σε σχέση με αυτήν της ανοξικής φάσης.

Έτσι λοιπόν συμπερασματικά, ο συνδυασμός των διαδικασιών παραγωγής στην αερόβια φάση (στο ποτήρι), με τις αντίστοιχες στην ανοξική οδήγησε σε μεγάλη παραγωγή N_2O . Παράγοντες όπως η αυξημένη απαέρωση του λύματος όταν επέστρεφε στον αντιδραστήρα μετά την ανακυκλοφορία και η μεγαλύτερη επίδραση του οξυγόνου στο ποτήρι της ανακυκλοφορίας εξ' αιτίας της μείωσης του μεγέθους των κροκίδων από την αντλία ανακυκλοφορίας μπορούν επίσης να έχουν συνεισφέρει στην παρουσία τόσο μεγάλων συγκεντρώσεων N_2O σε αυτό τον κύκλο.

4-3-2 ΚΥΚΛΟΙ 4 ΚΑΙ 5

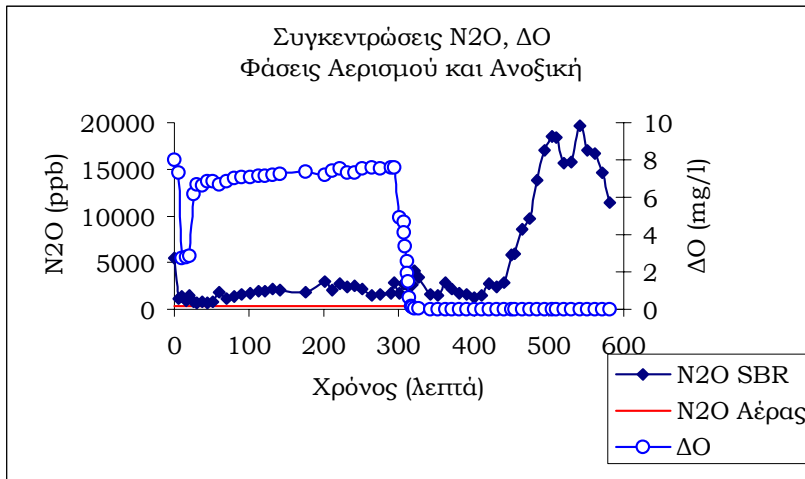
Περιγραφή

Στη διάρκεια αυτών των κύκλων αφαιρέθηκε το εξωτερικό δοχείο για το ηλεκτρόδιο των νιτρικών. Η δειγματοληψία στην ανοξική φάση στον Κύκλο 4 έγινε όπως στον Κύκλο 3 και οι συγκεντρώσεις σε N_2O σε αντίθεση με τον προηγούμενο κύκλο δεν ήταν μεγαλύτερες από 20 ppm (Σχήμα 25). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου σε αυτή την περίπτωση μηδενίστηκε λίγα λεπτά μόνο μετά την έναρξη της ανοξικής φάσης και αυτό σε συνδυασμό με τις μειωμένες τιμές της συγκέντρωσης N_2O , επιβεβαιώνει το συμπέρασμα του κύκλου 3, ότι δηλαδή υπάρχει παρεμποδιστική επίδραση του οξυγόνου στην N_2O ριδουκτίαση που δεν επιτρέπει την μετατροπή του σχηματιζόμενου N_2O σε N_2 .

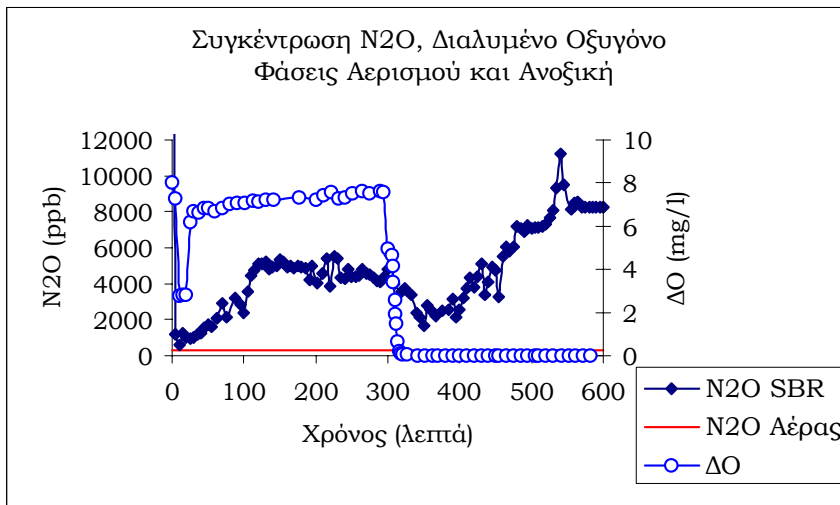
Η μεταβολή της συγκέντρωσης N_2O για τον Κύκλο 5 παρουσιάζεται στο Σχήμα 26. Σε αυτό τον Κύκλο για πρώτη φορά η δειγματοληψία στην ανοξική φάση έγινε με ένα ρεύμα αργού ροής 355 ml/min που περνούσε πάνω από την επιφάνεια του αντιδραστήρα έτσι ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός της παραγωγής και σε αυτήν τη φάση.

Στο Σχήμα 27 παρουσιάζονται οι μεταβολές N_2O στους δύο κύκλους για την φάση αερισμού. Η δειγματοληψία γινόταν από το ρεύμα αέρα που προερχόταν από τον αντιδραστήρα και βρέθηκαν συγκεντρώσεις N_2O μεγαλύτερες από αυτήν του εισερχόμενου αέρα, επιβεβαιώνοντας έτσι την παραγωγή του από τον αντιδραστήρα

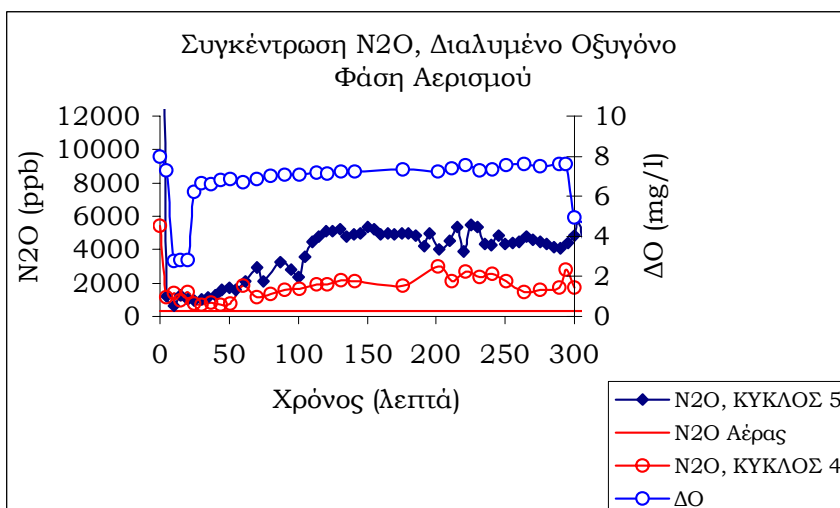
Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στην αρχή της φάσης αερισμού όταν το οξυγόνο έχει μεγάλη συγκέντρωση, η συγκέντρωση N_2O είναι πολύ μεγάλη και



Σχήμα 25: Κύκλος 4. Συγκεντρώσεις N_2O , διαλυμένου οξυγόνου



Σχήμα 26: Κύκλος 5. Συγκεντρώσεις N_2O , διαλυμένου οξυγόνου



Σχήμα 27: Κύκλοι 4,5. Συγκεντρώσεις N_2O , διαλυμένου οξυγόνου, Φάση αερισμού

για τους δύο κύκλους. Την ελάττωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου ακολουθεί και η συγκέντρωση N_2O . Σε είκοσι λεπτά από την έναρξη του αερισμού, όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου φτάνει απότομα σε υψηλότερα επίπεδα, η συγκέντρωση του N_2O αρχίζει να αυξάνεται. Το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί από την επίδραση του οξυγόνου στην N_2O ριδουκτάση. Υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου παρεμποδίζουν την μετατροπή του παραγόμενου N_2O σε N_2 , αυξάνοντας έτσι την εκπομπή του από τον αντιδραστήρα.

Στο σχήμα 27 παρατηρούμε επίσης ότι ο Κύκλος 5 παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τον κύκλο 4. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από την επαναπροσθήκη της λάσπης που είχε αφαιρεθεί πριν την έναρξη του κύκλου 4. Επίσης, ο κύκλος 4 ήταν ο μεθεπόμενος κύκλος λειτουργίας από τον κύκλο 3 και ο κύκλος 5, ο μεθεπόμενος από τον κύκλο 4. Έτσι λοιπόν αυτές οι διαφορές μπορούν να αποδοθούν στο ότι ο αντιδραστήρας δεν είχε φτάσει σε μόνιμη κατάσταση μετά τον κύκλο 3. Στο Σχήμα 25 μπορούμε να παρατηρήσουμε μια 'αδράνεια' στην αύξηση της συγκέντρωσης του N_2O στην αρχή της ανοξικής φάσης και για 100 λεπτά περίπου. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται και στον Κύκλο 3 με την διαφορά όμως ότι τώρα η άνοδος της συγκέντρωσης λαμβάνει χώρα νωρίτερα. Αυτό επίσης θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι ο κύκλος 4, είναι μόλις ο μεθεπόμενος από τον κύκλο 3 και έτσι το σύστημα δεν είχε απόλυτα εξισορροπήσει. Στον κύκλο 5 δεν παρατηρείται αυτό το φαινόμενο.

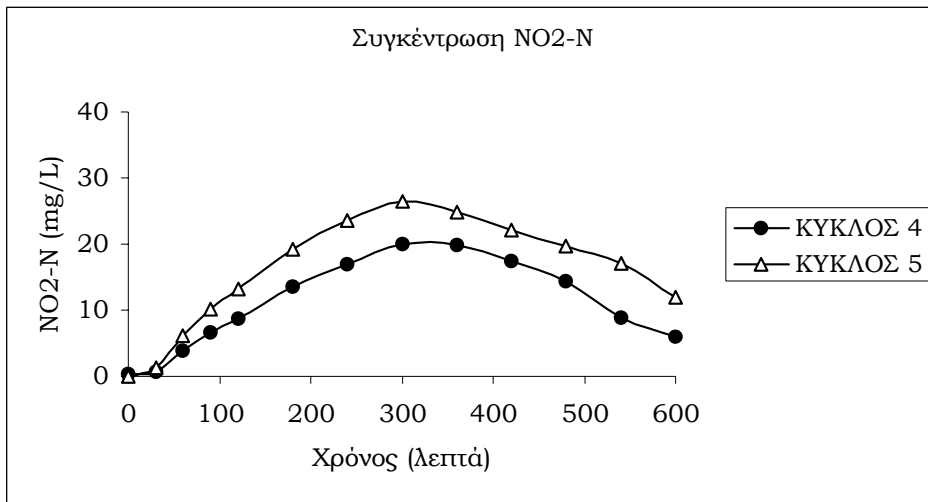
Σε ότι αφορά τον χαρακτηρισμό του λύματος, στα Σχήματα 28, 29 και 30 μπορούμε τώρα να παρατηρήσουμε ότι ο κύκλος 5 παρουσίασε μεγαλύτερες τιμές σε νιτρώδη νιτρικά και αμμωνιακά. Ιδιαίτερα μπορούμε να παρατηρήσουμε στο Σχήμα 30 το γεγονός ότι ενώ στον κύκλο 4 τα αμμωνιακά εξαφανίζονται σε λιγότερο από 100 λεπτά, στον κύκλο 5 παρουσιάζονται και μέχρι το τέλος της ανοξικής φάσης.

Στα σχήματα 31 και 32 τα οποία αναφέρονται στον κύκλο 5 μπορούμε να δούμε τις μεταβολές των Ολικών και Πηκτικών Αιωρούμενων Στερεών, του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου και του pH.

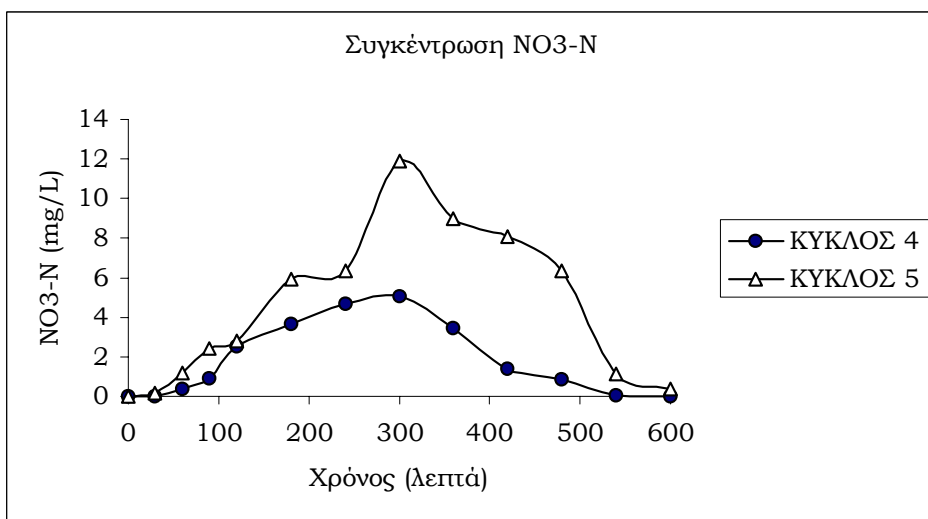
Η παραγωγή N_2O από τον αντιδραστήρα για τους δύο κύκλους ήταν:

Κύκλος 4: Φάση αερισμού: 405 μg Ανοξική φάση : -

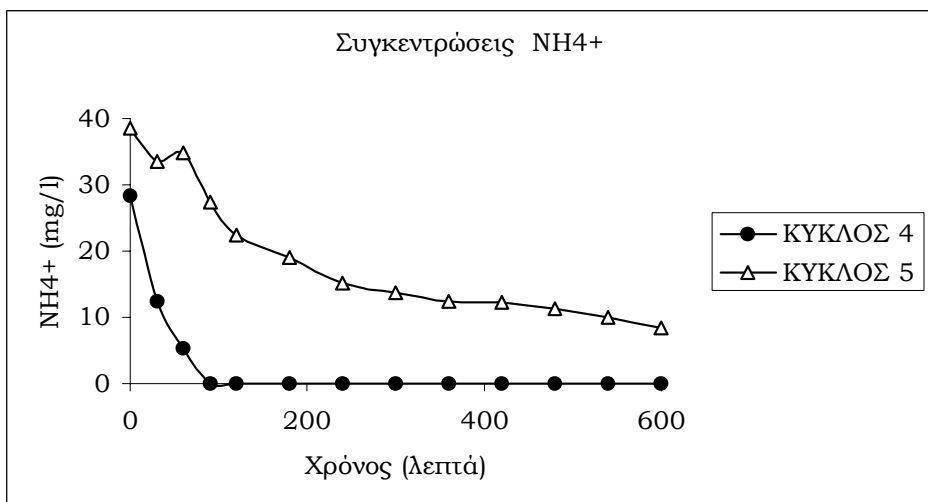
Κύκλος 5: Φάση αερισμού: 1100 μg Ανοξική φάση: 516 μg



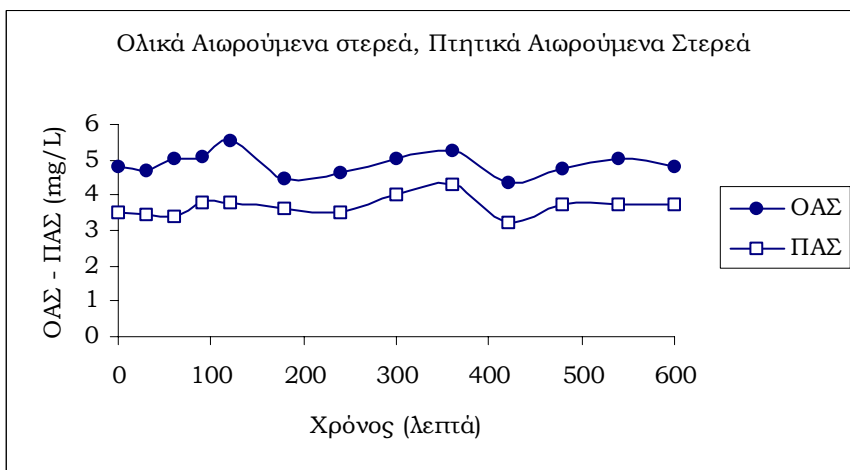
Σχήμα 28: Κύκλοι 4,5. Συγκεντρώσεις NO₂-N



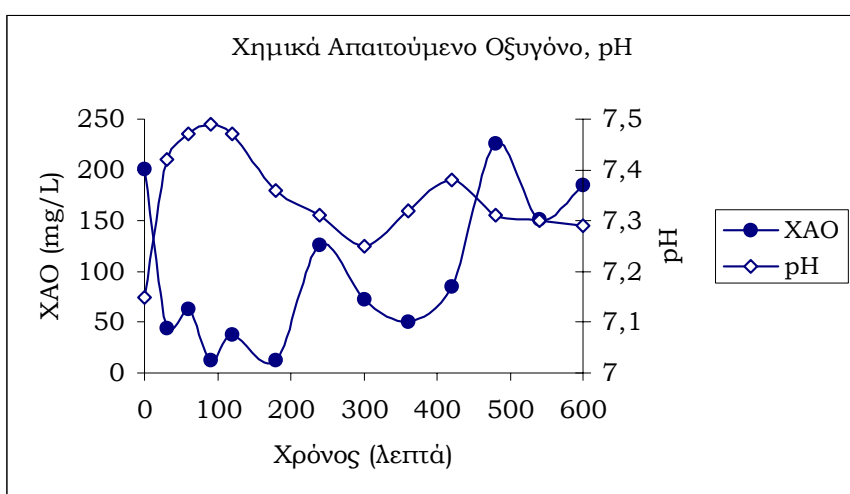
Σχήμα 29: Κύκλοι 4,5. Συγκεντρώσεις NO₃-N



Σχήμα 30: Κύκλοι 4,5. Συγκεντρώσεις NH₄-N



Σχήμα 31: Κύκλος 5. Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά



Σχήμα 32: Κύκλος 5. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο , pH

Συμπεράσματα

- Επιβεβαιώνεται η παραγωγή N_2O από τον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου
- Το οξυγόνο επιδρά στην παραγωγή του N_2O στην φάση αερισμού. Αύξηση στην συγκέντρωση οξυγόνου οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή N_2O .
- Η αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών και των νιτρικών στο ανάμικτο υγρό οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή N_2O
- Η παραγωγή N_2O στην φάση αερισμού είναι μεγαλύτερη από την παραγωγή στην ανοξική φάση

4-4 ΚΥΚΛΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ 6 ΚΑΙ 7

Περιγραφή

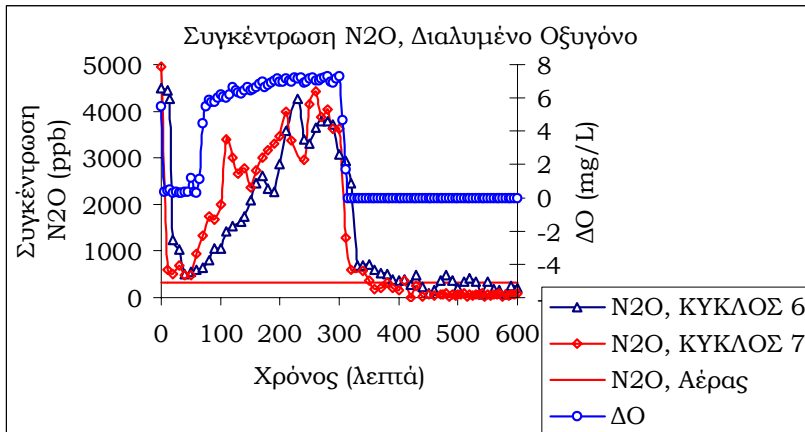
Δεδομένου ότι σε αυτούς τους κύκλους έγιναν ταυτόχρονες μετρήσεις NO και NO₂ θα γίνει εκτενέστερη περιγραφή των αποτελεσμάτων των αναλύσεων. Επίσης το γεγονός ότι όταν έγινε ο κύκλος 6 ο αντιδραστήρας είχε παραμείνει σε κανονική λειτουργία για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς παρεμβάσεις, μας επιτρέπει να θεωρήσουμε αυτό τον κύκλο σαν τυπικό για να εξαγάγουμε συμπεράσματα σχετικά με την παραγωγή των δύο αερίων.

Ο Κύκλος 7 των πειραμάτων χαρακτηρίζεται από το ότι είναι ο μεθεπόμενος κύκλος λειτουργίας του αντιδραστήρα μετά τον Κύκλο 6. Στη διάρκεια του ενδιάμεσου κύκλου μια βλάβη στην αντλία είχε σαν αποτέλεσμα να μην τροφοδοτηθεί ο αντιδραστήρας. Η λάσπη που παρέμεινε στον αντιδραστήρα υπέστη κανονικά όλες τις φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα. Αυτό όπως θα δούμε επηρέασε σημαντικά τις παραγωγές των αερίων.

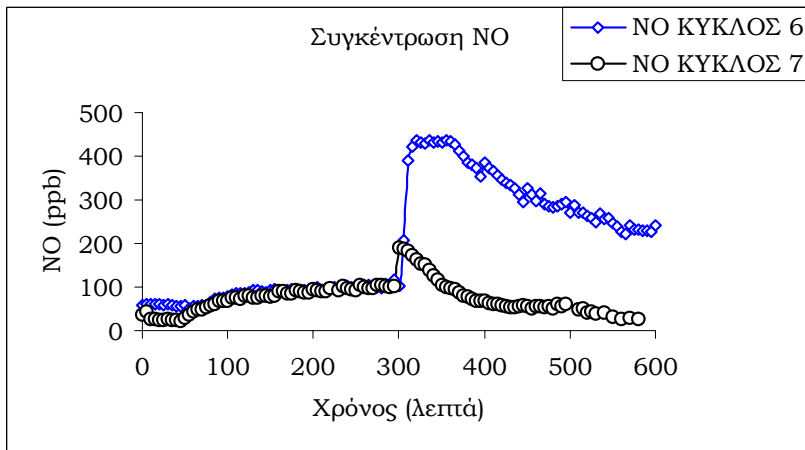
Στο διάγραμμα του Σχήματος 33 είναι φανερό η παραγωγή N₂O δεδομένου ότι στην φάση αερισμού οι συγκεντρώσεις στο αέριο ρεύμα είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτήν του αέρα. Είναι επίσης φανερό ότι η παραγωγή είναι πολύ μεγαλύτερη στην φάση αερισμού. Το συμπέρασμα αυτό είναι εύκολο να εξαχθεί και από το διάγραμμα, δεδομένου ότι σε αυτούς τους κύκλους πειραμάτων η ροή του αέρα στην αερόβια φάση είναι η ίδια με αυτή του αδρανούς αερίου στην ανοξική φάση.

Στην αρχή της φάσης αερισμού παρατηρείται αυξημένη ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου η οποία απότομα πέφτει σε χαμηλά επίπεδα. Το ίδιο διάστημα παρατηρείται αυξημένη παραγωγή N₂O, η οποία γρήγορα μειώνεται με την μείωση του διαλυμένου οξυγόνου. Μια ώρα περίπου μετά την έναρξη του αερισμού, όταν ήδη το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Σχήμα 40) έχει φτάσει σε χαμηλά επίπεδα και το διαλυμένο οξυγόνο απότομα ανέρχεται στα 6 mg/l, παρατηρούμε αύξηση της συγκέντρωσης N₂O που διατηρείται σε όλο το υπόλοιπο διάστημα της φάσης αερισμού. Είναι λοιπόν φανερό η εξάρτηση της παραγόμενης ποσότητας N₂O από την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου.

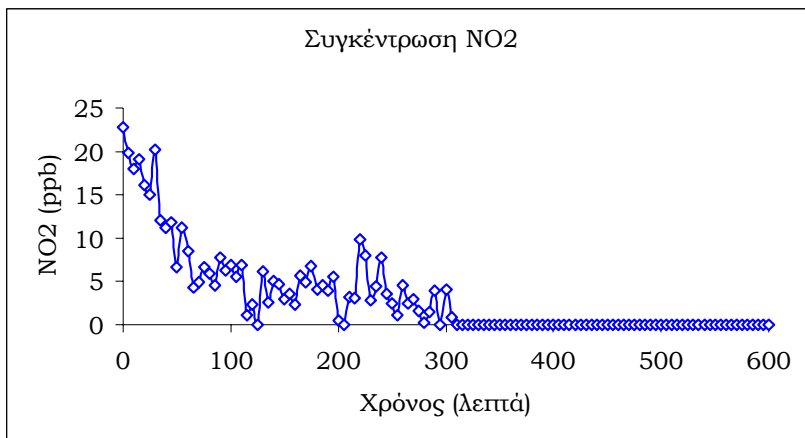
Στο ίδιο Σχήμα παρατηρούμε τις ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές N₂O στην φάση αερισμού στον κύκλο 7 σε σχέση με τον κύκλο 6. Ο αερισμός της



Σχήμα 33: Κύκλοι 6 και 7. Συγκέντρωση N₂O, Διαλυμένο οξυγόνο



Σχήμα 34: Κύκλοι 6 και 7. Συγκέντρωση NO



Σχήμα 35: Κύκλος 6. Συγκέντρωση NO₂

λάσσης στον ενδιάμεσο κύκλο φαίνεται να υποβοηθήσει αυτήν την αύξηση καθώς κανένας άλλος παράγοντας δεν άλλαξε ανάμεσα στους δύο κύκλους.

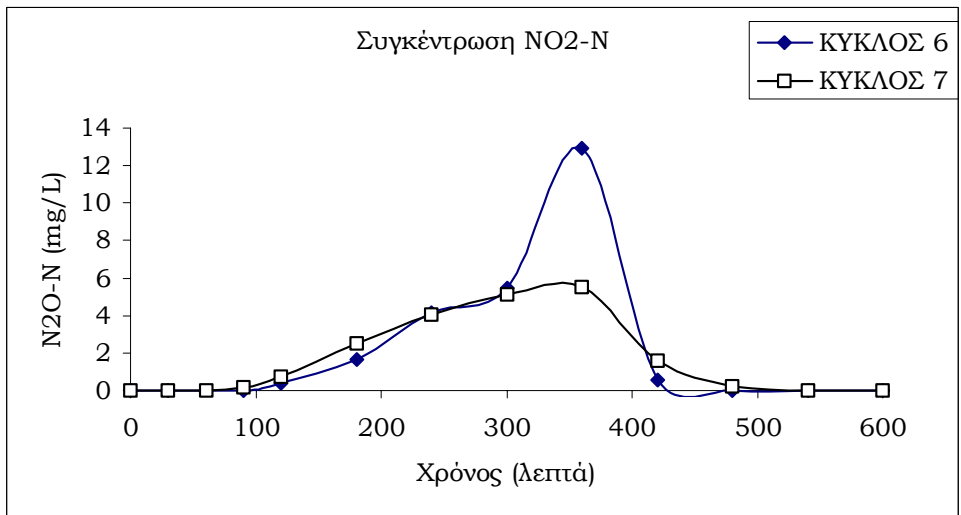
Στην ανοξική φάση όπου το αέριο περνά από την επιφάνεια του λύματος στον αντιδραστήρα, έτσι ώστε να μετρηθεί η εκλυόμενη από το λύμα ποσότητα, παρατηρούμε μείωση της συγκέντρωσης N_2O (και κατά συνέπεια της παραγωγής), από τα 5 περίπου ppm στο 1 ppm μισή ώρα περίπου μετά την έναρξη αυτής της φάσης (για τον κύκλο 6). Επίσης στην αρχή αυτής της φάσης εξ αιτίας της διακοπής του αερισμού παρατηρείται απότομη μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου, το οποίο μηδενίζεται σε δέκα περίπου λεπτά. Στην συνέχεια η συγκέντρωση του N_2O παρουσιάζει κάποιες διακυμάνσεις παραμένοντας όμως σε χαμηλά επίπεδα. Στον κύκλο 7, όπου είναι, όπως θα δούμε παρακάτω, μειωμένη η βιολογική δραστηριότητα, η συγκέντρωση N_2O της ανοξικής φάσης μηδενίζεται 100 λεπτά μετά την έναρξη της φάσης.

Συμπεριφορά ανάλογη με το N_2O , σε ότι αφορά την μεταβολή του οξυγόνου στην φάση αερισμού, παρουσιάζει και το NO (Σχήμα 34) με τιμές περίπου 60 ppb στο χρονικό διάστημα που το διαλυμένο οξυγόνο παραμένει χαμηλό, για να αυξηθεί στα επίπεδα των 100 ppb μέχρι το τέλος της φάσης αερισμού. Εδώ η επίδραση του οξυγόνου είναι σαφώς μικρότερη σε σχέση με το N_2O .

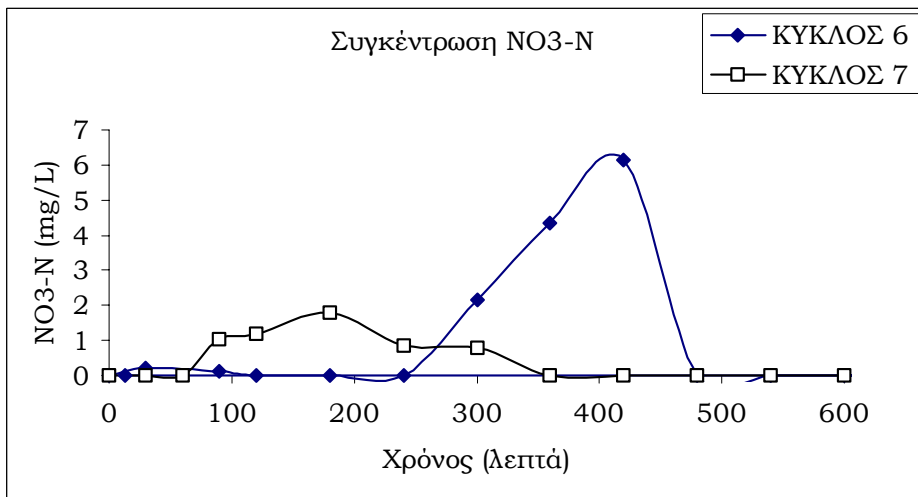
Σε αντίθεση με το N_2O , το NO παρουσιάζει μια απότομη αύξηση της συγκέντρωσης στην αρχή της ανοξικής φάσης, φτάνοντας κοντά στα 450 ppb ή $552 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Σχήμα 46). Αυτό είναι ένα σημαντικό αποτέλεσμα δεδομένου ότι τοπικά, πάνω από την επιφάνεια του αντιδραστήρα παρουσιάζονται τιμές στην συγκέντρωση του NO μεγαλύτερες από τα όρια λήψης εκτάκτων μέτρων για τα NO_x . Είναι χαρακτηριστικό ότι το όριο για την λήψη εκτάκτων για τα NO_x είναι τα $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [20]. Να σημειωθεί επίσης η διαφορά στην παραγωγή του NO ανάμεσα στους δύο κύκλους, με τον κύκλο 6 να παράγει πολύ μεγαλύτερη ποσότητα NO .

Φαίνεται λοιπόν ότι σε ότι αφορά την παραγωγή των δύο αερίων αυτός ο ενδιάμεσος κύκλος ανάμεσα στους κύκλους 6 και 7 επηρέασε περισσότερο την ανοξική φάση παρά την φάση αερισμού.

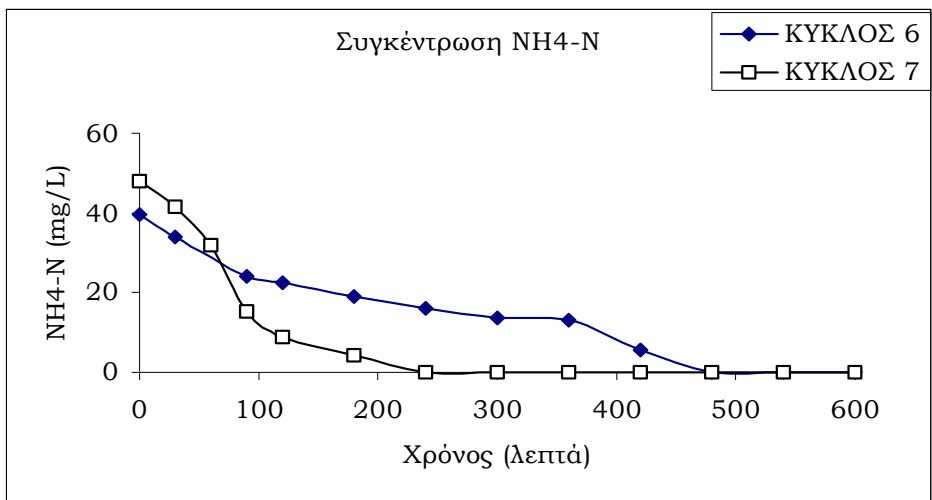
Το διοξείδιο του αζώτου παρουσίασε στην αρχή της αερόβιας φάσης συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτής του εισερχόμενου αέρα, σύντομα όμως έπεσε σε φυσιολογικές τιμές. Οι συγκεντρώσεις αυτού του αερίου στην αερία φάση δεν μεταβλήθηκαν από τον κύκλο 6 στον 7.



Σχήμα 36: Κύκλοι 6 και 7. Συγκεντρώσεις NH₄-N.



Σχήμα 37: Κύκλοι 6 και 7. Συγκεντρώσεις NO₂-N.



Σχήμα 38: Κύκλοι 6 και 7. Συγκεντρώσεις NO₃-N.

Στο Σχήμα 35 παρουσιάζονται οι μεταβολές του για τον κύκλο 6.

Για την εξήγηση των διαφορών ανάμεσα στους δύο κύκλους στην παραγωγή N_2O και NO μπορούμε να αναφερθούμε στα σχήματα 36, 37 και 38.

Στο Σχήμα 36 μπορούμε να δούμε ότι τα αμμωνιακά στον κύκλο 7 καταναλώθηκαν πολύ πιο γρήγορα σε σχέση με τον κύκλο 6. Να θυμίσουμε ότι αυτό το φαινόμενο παρουσιάστηκε και στους κύκλους 3, 4 και 5.

Οι πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις των νιτρωδών (Σχήμα 37) και νιτρικών (Σχήμα 38) δικαιολογούν την πολύ μικρότερη παραγωγή N_2O και NO στην ανοξική φάση. Είναι χαρακτηριστική η μεγάλη διαφορά στις συγκεντρώσεις των νιτρωδών ανάμεσα στους δύο κύκλους από τα 300 στα 400 λεπτά, στο ίδιο δηλαδή χρονικό διάστημα που παρατηρείται η μεγάλη διαφορά στην παραγωγή του NO .

Σε ότι αφορά τις αναλύσεις στο ανάμικτο υγρό, στο Σχήμα 39 για τον κύκλο 6 μπορούμε να δούμε την μεταβολή των συγκεντρώσεων των Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών.

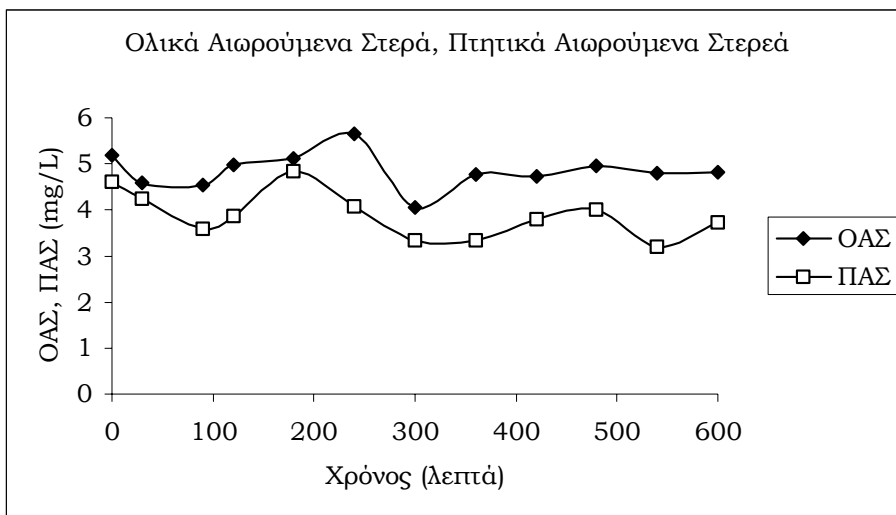
Στο Σχήμα 40 παρουσιάζεται η μεταβολή του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου και του pH.

Το οξικό και η γλυκόζη που αποτελούν την πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών είχαν καταναλωθεί 100 περίπου λεπτά μετά την έναρξη του κύκλου (Σχήμα 41).

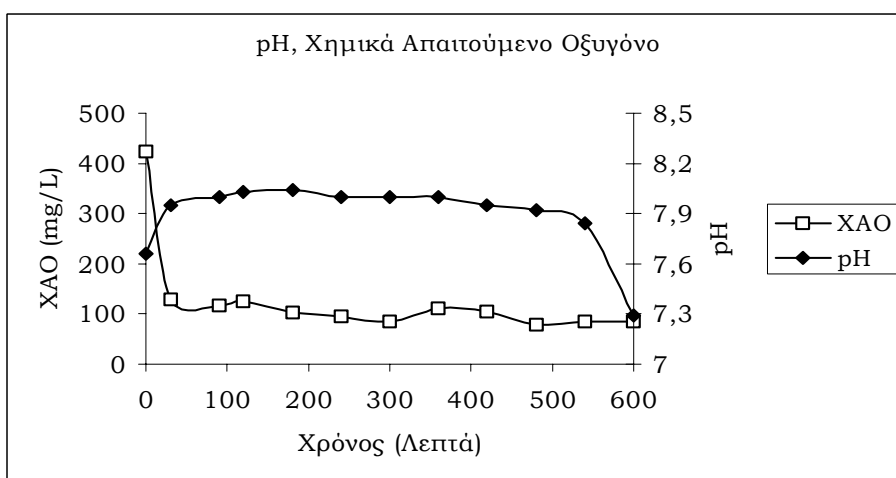
Με σκοπό την καλύτερη εξήγηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση και οδηγούν στη παραγωγή των δύο αερίων N_2O και NO , έγινε ένας προσεγγιστικός υπολογισμός των συγκεντρώσεων τους μέσα στο ανάμικτο υγρό για τον κύκλο 6, ο οποίος όπως ήδη έχουμε αναφέρει θεωρείται σαν τυπικός της λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Η υπόθεση στην οποία στηρίχθηκε αυτός ο υπολογισμός ήταν ότι στην φάση αερισμού ανάμεσα στις φυσαλίδες του αέρα που περνούσαν μέσα από την μάζα του υγρού και στο υγρό υπήρχε κατάσταση ισορροπίας. Η ίδια υπόθεση έγινε και για την ανοξική φάση όπου θεωρήθηκε ότι υπήρχε ισορροπία ανάμεσα στην υγρή και την αέρια φάση. Αυτή η υπόθεση επιτρέπει την χρήση του νόμου του Henry για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των δύο αερίων στην υγρή φάση. Ο συντελεστής Henry για το N_2O είναι $2,4 \cdot 10^{-2} M atm^{-1}$ ενώ για το NO είναι $1,9 \cdot 10^{-3} M atm^{-1}$ [13].

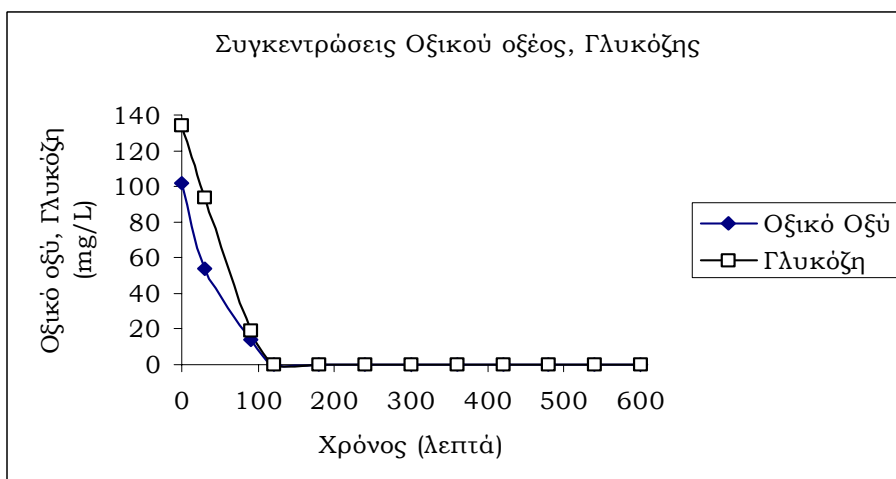
Δεδομένου ότι αυτά τα δύο αέρια είναι πολύ διασδιάλυτα στο νερό, όπως



Σχήμα 39: Κύκλος 6. Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά



Σχήμα 40: Κύκλος 6. Χημικά απαιτούμενο Οξυγόνο, pH



Σχήμα 41: Κύκλος 6. Οξικό οξύ, Γλυκόζη

αποδεικνύουν οι χαμηλοί τους συντελεστές Henry, αυτή η υπόθεση δεν πρέπει να απέχει πολύ από την πραγματικότητα (κυρίως για την φάση αερισμού) και έδωσε τιμές για την συγκέντρωση του N_2O στην υγρή φάση, κοντά στις τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία.[14].

Τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών παρουσιάζονται στα διαγράμματα των Σχημάτων 42 και 43.

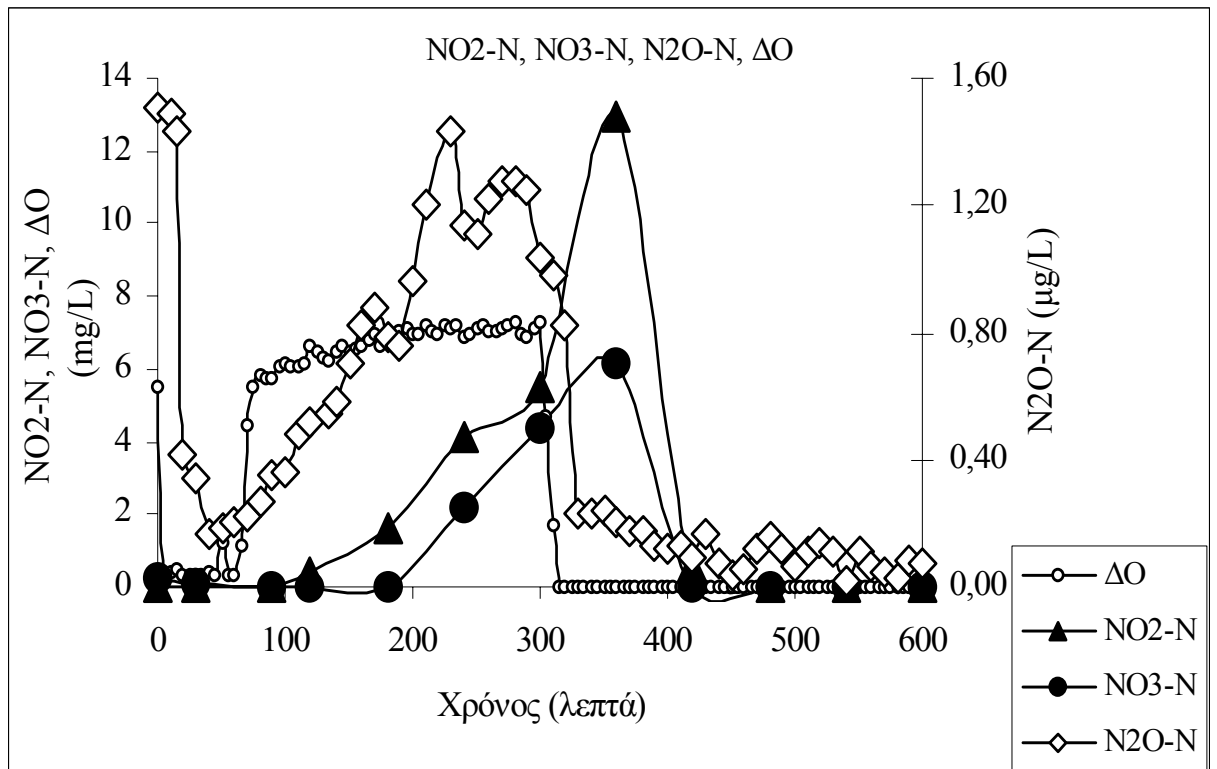
Η συγκέντρωση του N_2O στην υγρή φάση (Σχήμα 42) ακολουθεί την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Είναι λοιπόν φανερό, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επίδραση στην N_2O ριδοκτάση με αποτέλεσμα την αδυναμία μετατροπής του παραγόμενου N_2O σε N_2 . Η παύση του αερισμού έχει σαν άμεσο αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης του N_2O , γιατί τώρα η N_2O ριδοκτάση μπορεί να δράσει και να το μετατρέψει σε άζωτο.

Στο Σχήμα 43 παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του NO μέσα στο διάλυμα έχει πολύ χαμηλές τιμές λόγω της πολύ μικρής διαλυτότητάς του στο νερό. Στην φάση αερισμού ή άμεση μετατροπή του σε N_2O και η μικρή του διαλυτότητα δεν επιτρέπει τιμές μεγαλύτερες από $3 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{g/L}$. Μια ώρα μετά την έναρξη της ανοξικής φάσης η συγκέντρωση φτάνει στα 10^{-2} $\mu\text{g/L}$. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι η απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του NO στην έναρξη της ανοξικής φάσης ακολουθεί ουσιαστικά την απότομη αύξηση των νιτρικών. Να παρατηρήσουμε επίσης ότι οι μέγιστες τιμές συγκέντρωσης NO παρουσιάζονται από την έναρξη της ανοξικής φάσης και για 100 περίπου λεπτά, στο διάστημα δηλαδή που τα νιτρικά και τα νιτρικά λαμβάνουν τις μέγιστες τιμές τους.

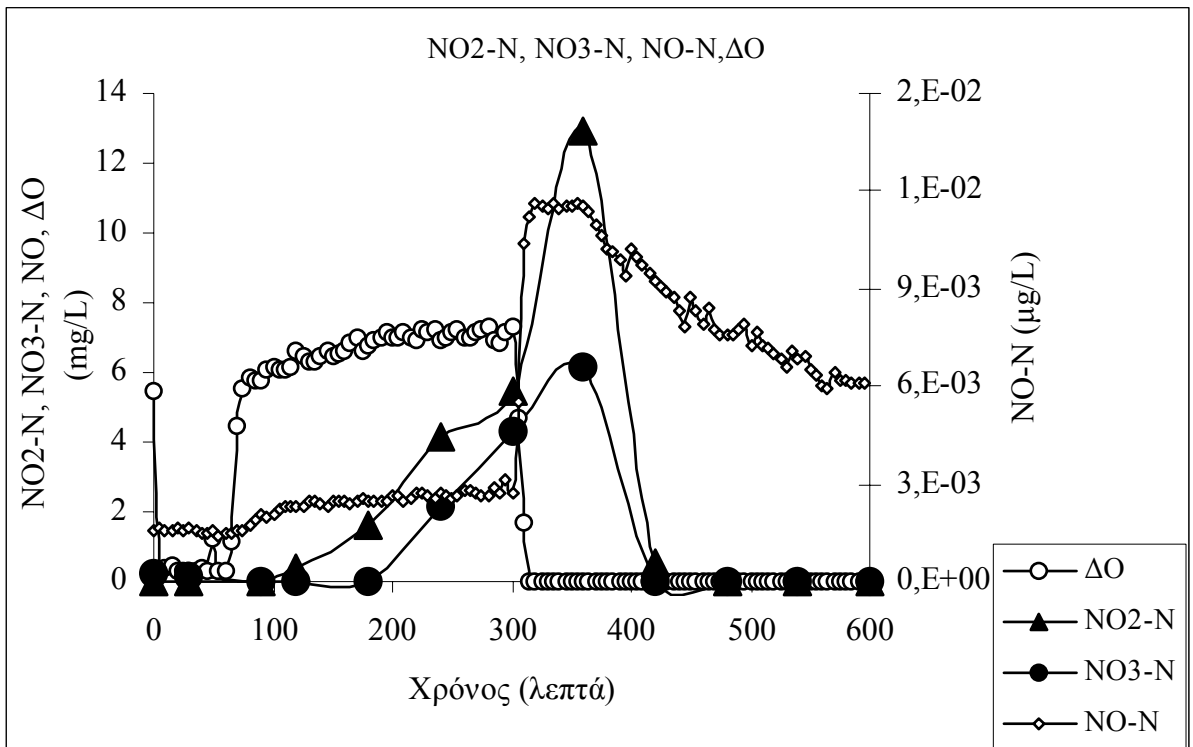
Ενδιαφέροντα συμπεράσματα επίσης, μπορούν να εξαχθούν από τα Σχήματα 44 έως και 47, όπου φέρεται η μεταβολή των ρυθμών παραγωγής / κατανάλωσης των ειδών που συμμετέχουν στη διαδικασία της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης μέσα στο ανάμικτο υγρό.

Στο σχήμα 44 παρατηρούμε αρχικά μεγάλο ρυθμό κατανάλωσης των αμμωνιακών χωρίς να παρατηρείται αύξηση του ρυθμού παραγωγής των νιτρικών.

Επίσης τα νιτρικά (Σχήμα 46) και το NO παρουσιάζουν μηδενικούς, ή πολύ χαμηλούς ρυθμούς παραγωγής. Στο Σχήμα 47 φαίνεται ότι τα νιτρικά, νιτρικά και οξείδιο του αζώτου παράγονται αλλά γρήγορα καταναλώνονται για να παράγουν υποξείδιο. Στα 100 λεπτά ο ρυθμός κατανάλωσης των αμμωνιακών μειώνεται (Σχήμα 44) και τα νιτρικά



Σχήμα 42: Κύκλος 6. NO₂-N, NO₃-N, N₂O-N, Διαλυμένο οξυγόνο



Σχήμα 43: Κύκλος 6. NO₂-N, NO₃-N, NO-N, Διαλυμένο οξυγόνο

δείχνουν να παράγονται ενώ μειώνεται και ο ρυθμός παραγωγής του υποξειδίου. Στα 180 λεπτά τα νιτρικά (Σχήμα 45) αρχίζουν να παράγονται με μεγαλύτερους ρυθμούς.

Η διακοπή του αερισμού αυξάνει τον ρυθμό παραγωγής νιτρικών (Σχήμα 44), δεν επηρεάζει τον ρυθμό παραγωγής των νιτρικών (Σχήμα 45) και αυξάνει τον ρυθμό παραγωγής του NO. Αντίθετα (Σχήμα 46) ο ρυθμός παραγωγής του υποξειδίου μειώνεται.

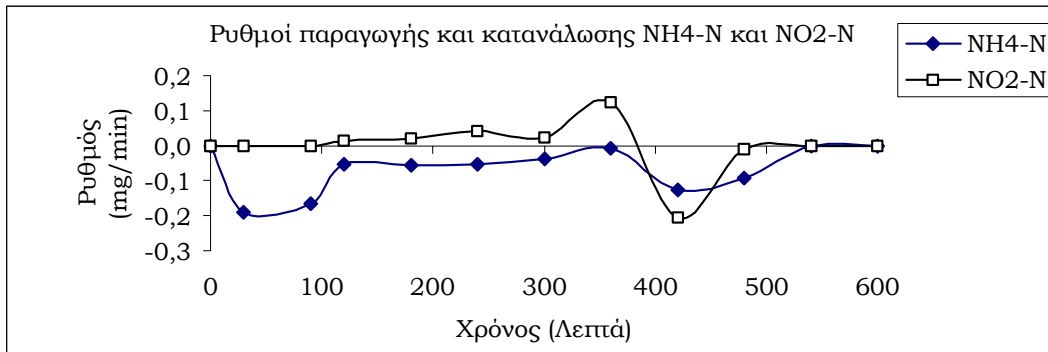
Μια ώρα μετά την έναρξη της ανοξικής φάσης ο ρυθμός παραγωγής των νιτρικών βρίσκεται στο μέγιστο σημείο του (Σχήμα 44) και αυτά ουσιαστικά καταναλώνονται σε μεγάλο μέρος για την παραγωγή NO (Σχήμα 46). Το υποξείδιο παρουσιάζει μείωση του ρυθμού παραγωγής του γιατί καταναλώνεται στην τελική αντίδραση σχηματισμού αερίου αζώτου. Αμέσως μετά παρατηρείται μείωση του ρυθμού παραγωγής των νιτρικών και των νιτρικών (Σχήμα 45), του οξειδίου και του υποξειδίου του αζώτου (Σχήμα 47) μέχρι τα 420 περίπου λεπτά. Στα 480 λεπτά από την έναρξη του κύκλου οι ρυθμοί παραγωγής όλων των ουσιών έχουν μηδενιστεί, με εξαίρεση τα αμμωνιακά που μηδενίζονται στα 540 λεπτά.

Με βάση τους υπολογισμούς της παραγωγής των δύο αερίων N₂O και NO και την αρχική ποσότητα αμμωνιακών του διαλύματος τροφοδοσίας μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό μετατροπής του εισερχόμενου αζώτου. Τα αποτελέσματα αυτού του υπολογισμού, επίσης για τον κύκλο 6, παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.

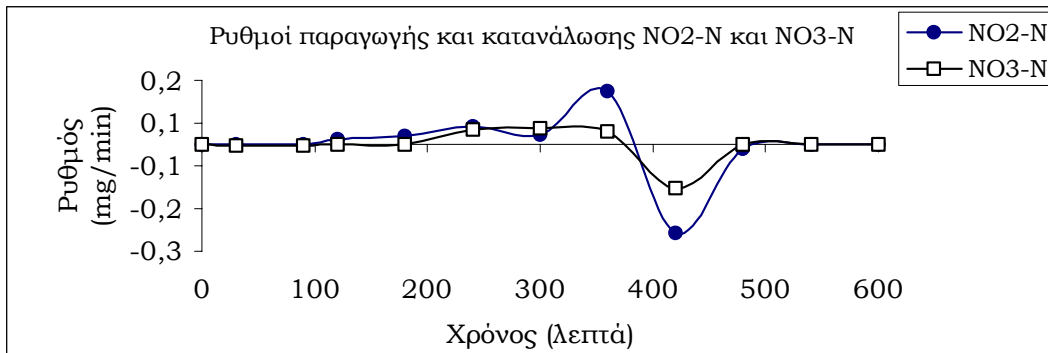
Κατανάλωση NH₄⁺-N (mg N)	Παραγωγή N₂O-N (mg N)	% Μετατροπή NH₄⁺- N₂O	Παραγωγή NO-N (mg N)	% Μετατροπή NH₄⁺- NO
120	0,464	0,39	0,038	0,07
39,7	0,464	1,17	0,038	0,20

Πίνακας 12: Μετατροπή αμμωνιακών σε N₂O και NO

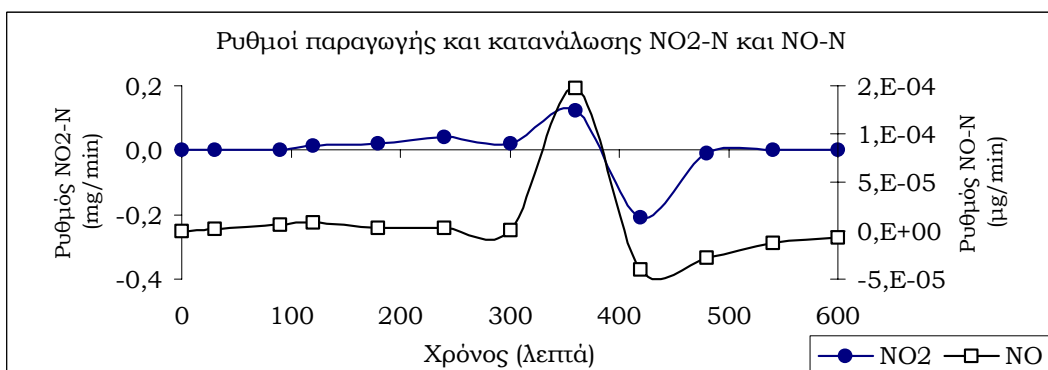
Οι υπολογισμοί έχουν γίνει είτε θεωρώντας ως αρχική τιμή για τα αμμωνιακά την συγκέντρωσή τους στην τροφοδοσία, 120 μg/l, είτε την συγκέντρωσή τους στην αρχή της φάσης αερισμού, 39,7 μg/l.



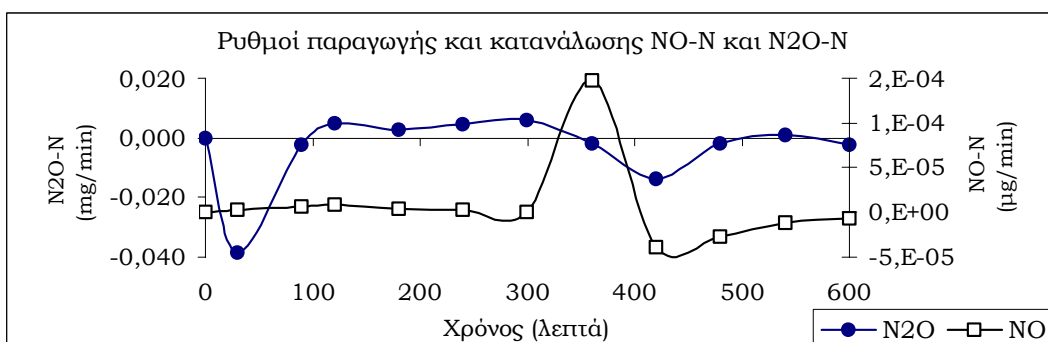
Σχήμα 44: Κύκλος 6. Ρυθμός παραγωγής / κατανάλωσης $\text{NH}_4\text{-N}$ και $\text{NO}_2\text{-N}$



Σχήμα 45: Κύκλος 6. Ρυθμός παραγωγής / κατανάλωσης $\text{NO}_2\text{-N}$ και $\text{NO}_3\text{-N}$



Σχήμα 46: Κύκλος 6. Ρυθμός παραγωγής / κατανάλωσης $\text{NO}_2\text{-N}$ και NO-N



Σχήμα 47: Κύκλος 6. Ρυθμός παραγωγής / κατανάλωσης NO-N και $\text{N}_2\text{O-N}$

Να σημειωθεί ότι ένα μεγάλο μέρος των αμμωνιακών καταναλώνεται στη διάρκεια της πλήρωσης του αντιδραστήρα κατά την οποία δεν έγιναν μετρήσεις N₂O και NO. Ένα μέρος από τα νιτρικά καταναλώνεται στην ανάπτυξη της βιομάζας.

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζεται η παραγωγή των δύο αερίων στις δύο φάσεις αερισμού και ανοξική, για τους κύκλους 6 και 7.

	N ₂ O			NO		
	Φάση Αερισμού	Ανοξική φάση	Σύνολο	Φάση Αερισμού	Ανοξική φάση	Σύνολο
Κύκλος 6	568	162	730	16	65	81
Κύκλος 7	652	79	731	14	13	27

Πίνακας 13: Παραγωγή N₂O και NO (μg)

Τα αποτελέσματα των κύκλων πειραμάτων 6 και 7, αλλά και των υπόλοιπων κύκλων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, συμφωνούν με τις βιβλιογραφικές αναφορές [2,3,15] σε ότι αφορά την χημεία της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης και επιβεβαιώνουν την παραγωγή των ενδιάμεσων αερίων αζωτούχων ενώσεων της απονιτροποίησης και στις δύο φάσεις αντίδρασης του αντιδραστήρα, αερισμού και ανοξικής.

4-5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων και θεωρώντας τον κύκλο 6 σαν ένα τυπικό κύκλο λειτουργίας μπορούμε να εξάγουμε τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Υπάρχει παραγωγή N_2O και NO κάτω από αερόβιες συνθήκες.

Το φαινόμενο αυτό όπως έχει ήδη αναφερθεί, μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία ανοξικών συνθηκών στο εσωτερικό των κροκίδων ή / και σε ένα φαινόμενο απονιτροποίησης νιτροποιητών.

2. Η παραγωγή N_2O είναι μεγαλύτερη στην φάση αερισμού και μικρότερη στην ανοξική φάση.

Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από άλλες εργασίες [8,14,15]. Το 76,9 % του N_2O παράγεται στην φάση αερισμού ενώ το 23,1 % στην ανοξική φάση. Το γεγονός ότι παράγεται N_2O στην φάση αερισμού, όπως είδαμε παραπάνω, σε συνδυασμό με την παρουσία του οξυγόνου από τον αερισμό, το οποίο δρα ανασταλτικά στην N_2O ριδουκτάση μην επιτρέποντας έτσι την μετατροπή του σε N_2 , μπορεί να εξηγήσει αυτό το φαινόμενο. Στην ανοξική φάση αντίθετα η απουσία οξυγόνου επιτρέπει την δράση της N_2O ριδουκτάσης και το παραγόμενο υποξείδιο μετατρέπεται σε αέριο άζωτο. Η μείωση του χρόνου της φάσης αερισμού σε σχέση με αυτόν της ανοξικής φάσης μπορεί να μειώσει την παραγωγή. Έτσι η διάρκεια της φάσης αερισμού θα πρέπει να είναι μόνο η αναγκαία για την διαδικασία της νιτροποίησης.

3. Η παραγωγή N_2O είναι μεγάλη όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στην φάση αερισμού έχει υψηλές τιμές.

Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε από όλους τους κύκλους πειραμάτων. Το διάστημα λίγο μετά την έναρξη του αερισμού όπου το διαλυμένο οξυγόνο καταναλωνόταν για τα οργανικά, η παραγωγή N_2O ήταν μειωμένη. Η αύξησή του διαλυμένου οξυγόνου στη συνέχεια παρεμπόδισε την αναγωγή του παραγόμενου N_2O , με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής του.

4. Μικρές τιμές διαλυμένου οξυγόνου στην ανοξική φάση οδηγούν σε μεγάλη παραγωγή N₂O.

Τα αποτελέσματα του Κύκλου 3 των πειραμάτων μπορούν να αποδοθούν σε ένα συνδυασμό των διαδικασιών που παράγουν N₂O στην αμιγώς ανοξική φάση με τις διαδικασίες παραγωγής N₂O παρουσία οξυγόνου .

5. Η παραγωγή NO είναι μικρότερη στην φάση αερισμού και μεγαλύτερη στην ανοξική φάση.

Το 81 % του NO παράγεται στην ανοξική φάση ενώ το 19 % στην φάση αερισμού. Έτσι για την μείωση της συνολικής παραγωγής NO θα πρέπει η διάρκεια της ανοξικής φάσης να είναι μόνο η απαραίτητη για την διαδικασία της απονιτροποίησης.

6. Η μεγάλη παραγωγή NO στην διάρκεια της ανοξικής φάσης σε συνδυασμό με την έκλυση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων από τον αντιδραστήρα μπορεί να δημιουργήσει τοπικά φωτοχημικά φαινόμενα που οδηγούν στην παραγωγή όζοντος.

Η παραγωγή Πτητικών Οργανικών Ενώσεων από τα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία [22]

7. Το 0,39% του εισερχόμενου αζώτου μετατρέπεται σε N₂O.

Αυτός ο υπολογισμός δεν περιλαμβάνει την παραγωγή του N₂O στην διάρκεια των άλλων φάσεων του κύκλου λειτουργίας του αντιδραστήρα. Μπορούμε όμως να κάνουμε μια εκτίμηση κατά προσέγγιση της παραγωγής και για αυτές τις φάσεις με τον εξής τρόπο:

- Θεωρούμε ότι στις φάσεις πλήρωσης, καθίζησης, απορροής, τροφοδοσίας και αδράνειας, που συνολικά διαρκούν δύο ώρες, επικρατούν ανοξικές συνθήκες
- Η μέση τιμή παραγωγής N₂O κατά την διάρκεια της ανοξικής φάσης ήταν 0,54 μg/min
- Με αυτά τα δεδομένα η συνολική παραγωγή στη διάρκεια αυτών των φάσεων θα είναι: 64,8 μg

Το αποτέλεσμα αυτών των υπολογισμών είναι ότι το 0,42% του εισερχόμενου αζώτου μετατρέπεται σε N_2O . Η διαφορά είναι λοιπόν πολύ μικρή.

8. Το 0,07% του εισερχόμενου αζώτου μετατρέπεται σε N_2O .

Κάνοντας τους ίδιους υπολογισμούς που είδαμε παραπάνω αυτό το αποτέλεσμα τροποποιείται σε 0,09 %. Εδώ η διαφορά είναι μεγαλύτερη δεδομένου στην ανοξική φάση η παραγωγή NO ήταν μεγαλύτερη.

9. Η παραγωγή N_2O βρέθηκε να είναι 138.6 γραμμάρια ανά έτος και ανά ισοδύναμο κάτοικο.

Σε αυτό το συμπέρασμα μπορούμε να φτάσουμε με τα εξής δεδομένα:

- Η συνολική παραγωγή N_2O ανά λίτρο λύματος βρέθηκε να είναι 730 μg στον κύκλο 12ωρης βάσης ή 1460 μg στην διάρκεια ενός 24ώρου.

-Υποθέτουμε ότι ο πειραματικός αντιδραστήρας εκπέμπει την ίδια ποσότητα N_2O ανά λίτρο λύματος με ένα πραγματικό αντιδραστήρα.

- Η τυπική ημερήσια παραγωγή λύματος ανά ισοδύναμο κάτοικο μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται στο διάστημα 150-380 λίτρα ανά ισοδύναμο άτομο την ημέρα με τυπική παραγωγή τα 260 λίτρα [2].

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται αντίστοιχες τιμές για την παραγωγή N_2O 0,43-1,89 γραμμάρια ανά έτος και ανά ισοδύναμο κάτοικο [14]. Αυτές οι τιμές αναφέρονται σε πραγματικό αντιδραστήρα όγκου 175 λίτρων, ο οποίος τροφοδοτείται με πραγματικό απόβλητο περιεκτικότητας στην εισαγωγή 20 mg/L NH_4-N (έξι περίπου φορές μικρότερη από την περιεκτικότητα του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία).

Με βάση αυτή την παραγωγή N_2O και με την υπόθεση ότι όλος ο πληθυσμός της γης (7 δισεκατομμύρια) εξυπηρετείται από τέτοια συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, μπορούμε να υπολογίσουμε μια ετήσια παγκόσμια παραγωγή της τάξης του 1 Tg ανά έτος. Στην βιβλιογραφία [1] αναφέρεται μια πιθανή ετήσια παραγωγή από τα υγρά απόβλητα 1,5 Tg ανά έτος, με ένα εύρος 0,3-3 Tg ανά έτος . Έτσι λοιπόν η ετήσια παραγωγή N_2O που υπολογίσαμε με αυτό τον τρόπο,

είναι σε γενικές γραμμές σύμφωνη με τις υπάρχουσες βιβλιογραφικές αναφορές,

Με βάση τις παραπάνω υποθέσεις και υπολογισμούς, δεδομένου ότι ένα μέρος από την συνολική παραγόμενη ποσότητα N_2O (3,9 Tg / έτος) χρησιμοποιείται για την αύξηση της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα [18], μπορούμε να υπολογίσουμε ότι περίπου το 25% αυτής της ποσότητας μπορεί να προέρχεται από τα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων.

10. Η παραγωγή NO ανά ισοδύναμο άτομο βρέθηκε να είναι 15.3 γραμμάρια ανά έτος και ανά ισοδύναμο κάτοικο.

Η συνολική παραγωγή NO ανά λίτρο λύματος βρέθηκε να είναι 81 μg στον κύκλο 12ωρης βάσης ή 162 μg στην διάρκεια ενός 24ώρου.

Ο υπολογισμός έγινε όπως αυτόν για το N_2O . Δεν βρέθηκαν βιβλιογραφικές αναφορές για την παραγωγή του NO από αντιδραστήρα διαλείποντος έργου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. «*Composition , Chemistry and Climate of the Atmosphere*», Edited by Hanwant B. Singh, Van Nostrand Reinhold, 1995
2. Metcalf & Eddy (1991) «*Wastewater Engineering :Treatment Disposal, Reuse*», 3rd edition, revised by G. Tchobanoglous and F. Burton, McGraw-Hill
3. R. v. Schulthess, M. Kuhni and W. Gujer.(1995), «*Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge*, Wat.Res. Vol 29, No 1, 215-226
4. A. F. Bouwman, K. W. Van der Hoek, J.G.J. Olivier (1995), «*Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide*», J. Geophys. Res., 100, 2785-2800
5. European Research Course on Atmospheres (ERCA), «*Topics in Atmospheric and Interstellar Physics and Chemistry*», Edited by C.F. Boutron
6. R. v. Schulthess, W Gujer (1996), «*Release of nitrous oxide from denitrifying activated sludge : verification and application of a mathematical model*», Wat.Res. Vol 30, No 3, 521-530
7. D. Wild, R. von Schulthess, W. Gujer (1995) «*Structured modelling of denitrification intermediates*», Wat. Sci. Tech. Vol. 31, No2, 45-54
8. Yuji Okayasu, Isaya Abe, Yoshitaka Matsuo (1997), «*Emission of Nitrous oxide from high rate nitrification and denitrification by mixed Liquor circulating process and sequencing batch reactor process*», Wat. Sci. Tech. Vol. 36, No12, 39-45
9. Roger Atkinson (2000), «*Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x*», Atmospheric Environment, 34, 2063-2101
10. Thijsse Th.R.(1978), «*Gas chromatographic measurement of nitrous oxide and carbon dioxide in air using electron capture detector*», Atmospheric Environment, 12, 2001-2103
11. Elkins J.W. et al «*Airborne gas chromatograph for in situ measurements of long lived species in the upper troposphere and lower*», www.cmdl.noaa.gov/noah.publictn/onlinedocs.html#elkgr/1
12. Cicerone R.J. et al (1978) «*Atmospheric N₂O: Measurements to determine*

its sources, sinks, and variations», J. Geophys. Res., Vol 83, NO C6, 3042-3050

13. R. Sander) «*Henry's law constants*»,
<http://www.mpch-mainz.mpg.de/sander/res/henry/html>
14. Yuzuru Kimochi et al (1998) «*Nitrogen removal and N₂O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent*», Journal of fermentation and bioengineering, Vol 86, No2, 202-206
15. Bo Gejlsbjerg et al (1998) «*Dynamics of N₂O production from activated sludge*», Wat. Res. Vol. 32, No 7, 2113-2121
16. E. Munch, P. Lant, J. Keller (1996) «*Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors*», Wat. Res. Vol. 30, No 2, 277-284
17. B. Schonharting et al «*Release of N₂O from denitrifying activated sludge caused by H₂S containing wastewater: quantification and application of a new mathematical model*», Wat. Sci. Tech. Vol. 38, No 1, 237-246
18. Intergovernmental Panel for Climate Change, IPPC, 1994
19. Irvine R.L. et al «*An organic loading study of full-scale sequencing batch reactors*», J. Wat. Pol. Con. Fed. 57, 847-853
20. Intergovernmental Panel for Climate Change, Technical summary of the working group I Report (2001), www.ipcc.org
21. Ιστοσελίδα του Υπουργείου Περιβάλλοντος Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων. <http://www.minenv.gr>
22. L.C.C Koe, W. Shen «*High resolution GC-MS analysis of VOCs in wastewater and sludge*», Env. Monit. Asses. 44, 549-561