ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΟΣΜΩΝ ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΧΟΙΡΟΤΡΟΦΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ

Πέτρος Δ. Καραγεώργος

Χημικός Μηχανικός, MsC.

Χανιά , Ιούνιος 2010

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη 1

3

1. Σχηματισμός Οσμών σε Δίκτυα Αποχέτευσης και Κέντρα Επεξεργασίας

Λυμάτων

1.1. Εισαγωγή 3

4

1.2. Βιολογικές Διεργασίες για τη δημιουργία οχλήσεων σε δίκτυα αποχέτευσης

1.2.1 Βασικές Αρχές 5

1.2.2 Αερόβιες και Ανοξικές Συνθήκες 6

1.2.3 Αναερόβιες Συνθήκες 7

1.3 Πτητικές ενώσεις σχηματιζόμενες υπό αναερόβιες συνθήκες εντός του δικτύου αποχέτευσης 9

1.4 Μηχανισμοί Σχηματισμού υδρόθειου στα αποχετευτικά δίκτυα. 11

1.4.1 Δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων 13

1.5 Παραγωγή υδροθείου εντός των δικτύων αποχέτευσης 14

1.6. Ρυθμός Παραγωγής Υδροθείου - Παράγοντες Επιρροής 16

1.6.1. Συγκέντρωση Θειικών 16

1.6.2. Διαλυμένο Οξυγόνο 17

1.6.3. Τιμή pH 21

1.6.4 Θερμοκρασία 21

1.6.5 Ταχύτητα ροής λύματος 21

1.6.6 Επιφάνεια Ροής Αγωγών 22

1.6.7 Χρόνος Παραμονής Λυμάτων 22

1.7 Έκλυση υδροθείου στην αέρια φάση 22

1.7.1 Παράγοντες που επηρρεάζουν την έκλυση υδροθείου στην αέρια φάση 23

2.Τεχνικές απομάκρυνσης οσμών από κέντρα επεξεργασίας λυμάτων 26

2.1.Εισαγωγή 26

2.2 Απομάκρυνση οσμών με επεξεργασία υγρής φάσης 26

2.2.1 Μέθοδος προσθήκης νιτρικών 28

2.2.2 Έλεγχος οσμών με τη χρήση αλάτων σιδήρου 30

2.2.3 Αντιμετώπιση οσμών με χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων 33

2.3 Απομάκρυνση οσμών με επεξεργασία αέριας φάσης 34

2.3.1 Χημικές Πληντυρίδες 35

2.3.2 Βιολογικός έλεγχος οσμών – Χρήση Βιοφίλτρων 36

2.4 Επεξεργασία οσμών με τη διεργασία προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα 39

2.4.1 Ενεργός Άνθρακας και άλλοι Προσροφητές

2.4.2 Προσρόφηση αερίων σε σταθεροποιημένη κλίνη 40
3. Μεθοδολογία 42
3.1 Ενώσεις που προκαλούν οσμές 45
3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού-ποσοτικοποίησης των οσμών 46

3.3 Περιγραφή Οργάνων Μέτρησης 49
3.3.1 Μέτρηση Υδρόθειου 49
3.3.2 Μέτρηση Αμμωνίας 52
3.3.4 Μέτρηση Αέριων Εκπομπών 52
3.4 Περιγραφή Μοντέλου Διασποράς Οσμών 53
4. Διαχείριση Οσμών - Μελέτη Περίπτωσης(Δ.Ε.Υ.Α.Χ) 55
4.1Τα βασικά τμήματα της εγκατάστασης 55
4.1.1. Αντλιοστάσιο Εισόδου Εγκατάστασης 55
4.1.3. Εσχάρωση 55
4.1.4. Εξάμμωση - Αφαίρεση Λιπών 56
4.1.5. Πρωτοβάθμια Καθίζηση 56
4.1.6. Δεξαμενή Επιλογής 56
4.1.7. Δεξαμενές Αερισμού 57
4.1.8. Δεξαμενές Δευτεροβάθμιας Καθίζησης 57
4.1.9. Δεξαμενή Χλωρίωσης 57
4.1.10. Μηχανική Πάχυνση της Λάσπης 57
4.1.11. Προπάχυνση 57
4.1.12. Αναερόβιοι Χωνευτές 58
4.1.13. Μεταπάχυνση 58
4.1.14. Αφυδάτωση 58
4.1.15. Συγκρότημα Απόσμησης 58
4.2. Εντοπισμός Σημειακών Πηγών Έκλυσης Οσμών εντός Κ.Ε.Λ Χανίων 59
4.3 Αποτίμηση Παρεμβάσεων εντός των σημειακών πηγών έκλυσης οσμών 64
4.3.1 Παρεμβάσεις στις δεξαμενές α'βάθμιας Καθίζησης 64
4.3.2 Δοκιμές ρήψης H_2O_2 στην υγρή φάση- Παρεμβάσεις σε Προμεριστή και Μεριστή 66
4.4 Πλυντηρίδα Εξουδετέρωσης Οσμών του ΚΕΛ Χανίων – Λειτουργικά Χαρακτηριστικά 70
4.5 Έλεγχος Αποδοτικότητας Πλυντηρίδας ΚΕΛ Χανίων 72
5. Επεξεργασία οσμαερίων με τη διεργασία προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα- Εφαρμοφή στο ΚΕΛ Χανίων 75
5.1 Γενικά 75
5.2 Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης Προσρόφησης 76

5.3 Συνθήκες λειτουργίας κλίνης προσρόφησης 77
5.4 Πειραματικά Αποτελέσματα 78
6. Χαρακτηρισμός Οσμών από Χοιροτροφικές Μονάδες 86
6.1 Εισαγωγή 86
6.2 Περιγραφή της Μονάδας 88
6.3 Καταγραφές Οσμών σε Χοιροτροφικούς Θαλάμους 90
6.3.1 Θάλαμοι Πάχυνσης 90
6.3.2 Θάλαμοι Ανάπτυξης 96
6.4 Καταγραφές οσμών στους χώρους φυγοκέντρισης- συλλογής 99
6.5 Μονάδα Κομποστοποίησης – Έλεγχος Λειτουργίας Βιόφιλτρων 101
7. Συμπεριφορά Διασποράς Οσμών σε περιοχές γύρω από τη χοιροτροφική μονάδα της Creta Farm Ρεθύμνου. 106
7.1 Εισαγωγή 106
7.2 Πιθανότητα ανίχνευσης οσμής – Βαθμός όχλησης 106
7.3 Δεδομένα εισόδου Μοντέλου (Input Data) 109
7.3.1 Μετεωρολογικά δεδομένα 109
7.3.2 Εκτίμηση εκπομπών υδρόθειου και αμμωνίας 111
7.4 Αποτελέσματα - Σενάρια 116
7.4.1 Αποτελέσματα Οχλήσεων Αμμωνίας 117
7.4.2 Αποτελέσματα Οχλήσεων Υδρόθειου 119
8. Ανίχνευση οχληρών ενώσεων από χοιροτροφικές μονάδες 121
8.1 Γενικά 121
8.2 Λήψη δειγμάτων με SPME 123
8.3 Ανάλυση δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία 124
8.4 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων 124
8.4.1 Θάλαμοι ανάπτυξης-πάχυνσης χοίρων 125
8.4.2 Μονάδα Κομποστοποίσης 129
8.4.3 Δεξαμενή συλλογής περιττωμάτων χοίρων 132
9. Συμπεράσματα - Προτάσεις 135
Βιβλιογραφία 141

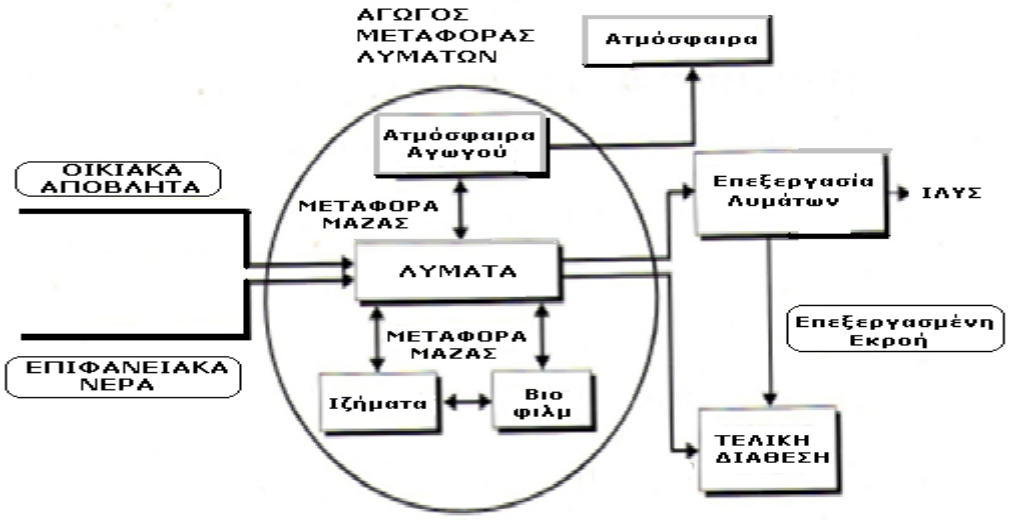
1. Σχηματισμός Οσμών σε Δίκτυα Αποχέτευσης και Κέντρα Επεξεργασίας Λυμάτων

1.1 Εισαγωγή

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η λειτουργία και ο σχεδιασμός ενός δικτύου αποχέτευσης έχει να κάνει με την ασφαλή και αποτελεσματική μεταφορά και απόθεση των λυμάτων. Όμως αυτή η απλουστευμένη θεώρηση, ελάχιστα λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι ένα δίκτυο αποχέτευσης συμπεριφέρεται επίσης ως ένας αντιδραστήρας εντός του οποίου λαμβάνουν χώρα διάφορες χημικές και βιολογικές διεργασίες. Από βιολογική άποψη, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν είναι κρίσιμες για τη λειτουργία του αποχετευτικού δικτύου. Η παρουσία αερόβιων συνθηκών εγγυώνται την ελαχιστοποίηση προβλημάτων σχετικών με τη παρουσία οχλήσεων (οσμών) και διαβρώσεων. Ωστόσο, η μεμονωμένη παρουσία τέτοιων αερόβιων συνθηκών μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα σχετικά με την ορθή λειτουργία της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων.Αυτό διότι ένα μεγάλο ποσοστό των απαραίτητων οργανικών ενώσεων (υποστρωμάτων) για τις διεργασίες απονιτροποίησης και βιολογικής απομάκρυνσης του φωσφόρου, θα έχουν ήδη βιοαποδομηθεί εντός του δικτύου αποχέτευσης, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή τους να μην είναι επαρκής.

Η παρουσία αναερόβιων συνθηκών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία προβλημάτων που σχετίζονται με τη παρουσία δυσοσμιών, διαβρώσεων των σωληνώσεων καθώς και προβλημάτων υγείας. Όλα αυτά τα προβλήματα συνδέονται γενικά με το σχηματισμό οσμών προερχόμενων από διάφορες χημικές ενώσεις (υδρόθειο, αμμωνία, μερκαπτάνες, αμίνες, πτητικά λιπαρά οξέα κτλ).Από όλες αυτές, το υδρόθειο είναι το πιο γνωστό και εκείνο του οποίου η οσμή συχνά επικρατεί έναντι όλων των άλλων ενώσεων (WEF 1995,Hwang et al. 1995, Στάμου 2004).

Παρόμοιες δύσοσμες χημικές ενώσεις μπορούν δυνητικά να δημιουργηθούν σε οποιαδήποτε θέση στα δίκτυα συλλογής και μεταφοράς είτε στις εγκαταστάσεις επεξεργσίας των λυμάτων. Αυτό συμβαίνει σε σημεία όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες ή όπου μπορούν να επικαθήσουν στερεά στο πυθμένα ή/και να αναπτυχθούν μικροοργανισμοί (βιοφίλμ) στα τοιχώματα των αγωγών είτε των δεξαμενών. Οι αποθέσεις αυτές των στερεών και το βιοφίλμ συνήθως δεν επιτρέπουν την επαρκή διάχυση οξυγόνου στο εσωτερικό τους και επομένως επικρατούν αναερόβιες συνθήκες με επακόλουθο τη δημιουργία οχληρών πτητικών ενώσεων.



Σχήμα 1.1: Διεργασίες σχετιζόμενες με τη μεταφορά των λυμάτων από τους αποχετευτικούς αγωγούς έως την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (Hvitved-Jacobsen and Vollertsen et al. 1998b)

Παρόλο που το φαινόμενο των οσμών σε δίκτυα αποχέτευσης και κέντρα επεξεργασίας λυμάτων, έχει αναφερθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια , εντούτοις οι βασικές διεργασίες αλλά και συνθήκες που οδηγούν στη δημιουργία του εν λόγω προβλήματος, δεν έχουν μελετηθεί σε λεπτομερή βάση με αποτέλεσμα να χρήζουν άμεσης διερεύνησης.

1.2 Βιολογικές Διεργασίες για τη δημιουργία οχλήσεων σε δίκτυα αποχέτευσης

Διάφορα είναι τα φαινόμενα που μετατρέπουν ένα δίκτυο αποχέτευσης σε ένα πολύπλοκο σύστημα μικροβιακών διεργασιών:

- Τα υγρά αστικά απόβλητα αποτελούνται από μια μεγάλη γκάμα μικροοργανισμών και υποστωμάτων που μεταβάλλονται με το χώρο και το χρόνο.
- Οι βιολογικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικά μέρη (υποσυστήματα) του αγωγού μεταφοράς των αποβλήτων: στην αιωρούμενη υγρή φάση των αποβλήτων, στο βιοφίλμ, στα σχηματιζόμενα ιζήματα, αλλά και στην ατμόσφαιρα εντός του αγωγού.
- Οι βιολογικές διεργασίες εντός του αγωγού πραγματοποιούνται διαμέσου των ορίων αυτών των υποσυστημάτων και συχνά λαμβάνουν χώρα κατά την μετάβαση από

αερόβιες σε αναερόβιες συνθήκες. Μεταξύ αυτών των υποσυστημάτων γίνεται ανταλλαγή υποστρώματος (δότες και δέκτες ηλεκτρονίων) και βιομάζας.

Επομένως το πρόβλημα των οχλήσεων καλείται να εστιαστεί στη δημιουργία και μεταφορά των οσμηρών ενώσεων εντός αυτών των υποσυστημάτων και να δοθεί κυρίως έμφαση στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν.

1.2.1 Βασικές Αρχές

Σε ένα αποχετευτικό δίκτυο δεσπόζει η παρουσία ετεροτροφικών μικροοργανισμών (βακτήρια). Η παρουσία αυτών των βακτηρίων (ετεροτροφική βιομάζα) στα λύματα, στα βιοφίλμ και στα σχηματιζόμενα ιζήματα, αποτελεί την κύρια βάση για την παρουσία των διαφόρων βιοχημικών διεργασιών που εκτυλίσσονται εντός του δικτύου αποχέτευσης. Τα βακτήρια κάνουν χρήση της οργανικής ύλης που υπάρχει στα λύματα για δύο βασικούς σκοπούς: Η οργανική ύλη είναι η βασική πηγή άνθρακα για το σχηματισμό κυττάρων και αποτελεί (ως δότης ηλεκτρονίων) τη κύρια πήγη ενέργειας για την ανάπτυξη και διατήρηση των μικροοργανισμών. Οι αναβολικές διεργασίες προωθούν την παρουσία ουσιών απαραίτητων για την ανάπτυξη της βιομάζας ενώ οι καταβολικές διεργασίες προωθούν την ενέργεια που απαιτείται για τη παραγωγή της νέας κυτταρικής βιομάζας αλλά και τη διατήρηση της ήδη υπάρχουσας.

Η ενέργεια που συσσωρεύεται εντός της οργανικής ύλης καθίσταται διαθέσιμή για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών διαμέσου μιας καταβολικής διεργασίας (π.χ οξείδωση της οργανικής ύλης). Επομένως η οργανική ύλη ως κύρια πηγή ενέργειας αποτελεί και τον δότη ηλεκτρονίων. Οι αντίστοιχοι δέκτες ηλεκτρονίων, η συγκέντρωση των οποίων θα ελαττώνεται συνεχώς, είναι είτε διαλυμένο οξυγόνο DO (αερόβιες συνθήκες), είτε νιτρικά NO_3^- (ανοξικές συνθήκες), είτε θειικά SO_4^{2-} (αναερόβιες συνθήκες). Αυτές οι αντιδράσεις παραγωγής ενέργειας χαρακτηρίζονται ως διεργασίες αναπνοής των κυττάρων και απαιτούν την ύπαρξη ενός δότη και ενός δέκτη ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.2: Κύρια μεταβολικά μονοπάτια της οργανικής υλής των λυμάτων σε έναν αποχετευτικό αγωγό (Hvitved-Jacobsen and Vollertsen et al. 1998b)

1.2.2 Αερόβιες και Ανοξικές Συνθήκες

Στη περίπτωση που εντός του δικτύου αποχέτευσης επικρατούν αερόβιες συνθήκες, οι οργανικές ενώσεις που αποτελούν τη κύρια πηγή άνθρακα των ετεροτροφικών βακτηρίων, δρουν ως δότες ηλεκτρονίων και διασπώνται προς H_2O, CO_2 και ανόργανες ενώσεις. Έτσι ο οργανικός άνθρακας μετατρέπεται σε ανόργανο με τη μορφή CO_2. Στις αερόβιες διεργασίες ως δέκτης ηλεκτρονίων δρα το O_2 και στις ανοξικές τα νιτρικά. Κατά την μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε ανόργανο με τη μορφή CO_2, απελευθερώνεται αμμωνία (NH_3) στην αέρια φάση, αλλά σε τέτοια επίπεδα που δεν προκαλεί προβλήματα οχλήσεων. Έτσι σε αερόβιες συνθήκες η παραγόμενη στην αέρια φάση αμμωνία συναντάται σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από 40 ppb, με αποτέλεσμα να μην δημιουργούνται οχλήσεις. Επίσης σε λύματα που το pH είναι πλησίον της ουδέτερης περιοχής (~7), η αμμωνία ως ουσία έχει χαμηλή τάση διαφυγής στην αέρια φάση με αποτέλεσμα να διατηρείται διαλυμένη στα λύματα και να μην προκαλεί προβλήματα οσμών.

Υπό αερόβιες συνθήκες, οι μικροοργανισμοί καλύπτουν ένα μεγάλο μέρος των ενεργειακών τους αναγκών μέσω της κατανάλωσης του διατιθέμενου διαλυμένου οξυγόνου ως τελικού δέκτη ηλεκτρονίων. Ωστόσο, υπό συνθήκες που το διαλυμένο οξυγόνο αφθονεί, ο ρυθμός κατανάλωσης αυτού από τους μικροοργανισμούς μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τη συγκέντρωση και τη δράση των μικροοργανισμών αλλά και τη βιοαποδομησιμότητα του λύματος. Οι τυπικές τιμές ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου που έχουν καταγραφεί για λύματα ποικίλουν στην περιοχή 2-20 g $O_2/m^3/h$ (Boon and Lister 1975,Matos and de Sousa 1996,Hvitved-Jacobsen and Vollertsen et al. 1998a). Υπό την ύπαρξη αερόβιων συνθήκων, οι διάφορες πτητικές οργανικές ενώσεις ανήκουν

στις ενώσεις εκείνες όπου βιοαποδομούνται πολύ γρήγορα με αποτέλεσμα να μετατρέπονται σε μη οσμηρές ενώσεις και να μην προκαλούν προβλήματα οσμών.

Οι ανοξικές συνθήκες απαιτούν την απουσία οξυγόνου και την παρουσία νιτρικών και συναντώνται μόνο σε περιπτώσεις όπου επιδιώκεται η παρουσία τους, όπως π.χ στις διεργασίες νιτροποίησης-απονιτροποίησης για την επεξεργασία της ιλύος στα κέντρα επεξεργασίας λυμάτων. Οι αερόβιες και οι ανοξικές συνθήκες αποδόμησης της οργανικής ύλης είναι πανόμοιες με αποτέλεσμα οι τελευταίες να μην προκαλούν την ύπαρξη οχλήσεων κατά τη μεταφορά των λυμάτων. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που εφαρμόζεται ευρέως η προσθήκη νιτρικών στα αποχετευτικά δίκτυα με σκοπό την αποτροπή έκλυσης οσμών.

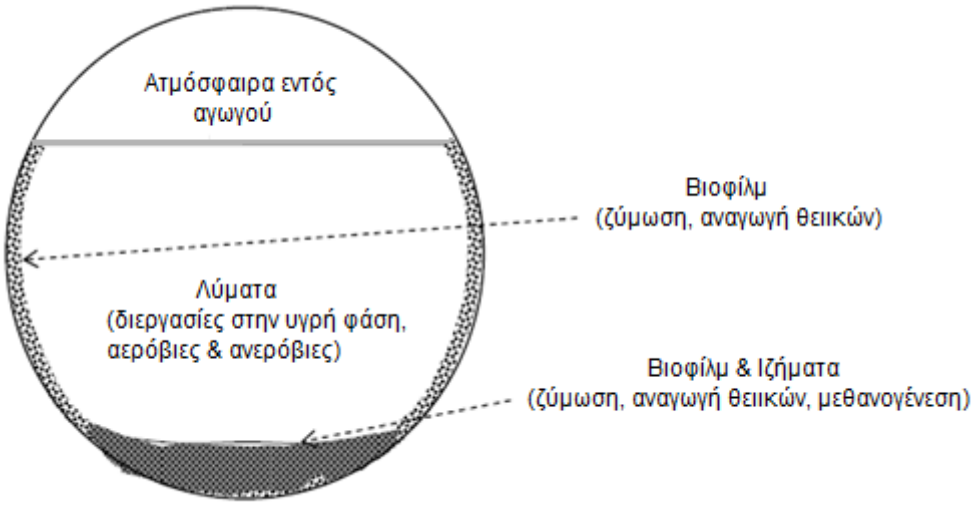
1.2.3 Αναερόβιες Συνθήκες

Υπό τη παρουσία αναερόβιων συνθηκών, λαμβάνουν χώρα διεργασίες αναπνοής και ζύμωσης ώστε να υποστηριχτούν οι ενεργειακές ανάγκες των μικροοργανισμών. Σε αντίθεση με την αναπνοή (αερόβιες συνθήκες), η ζύμωση δεν απαιτεί τη συμμετοχή ενός εξωτερικού δέκτη ηλεκτρονίων. Σε αυτή τη περίπτωση, οι οργανικές ουσίες υφίστανται μία σειρά από οξειδωτικές και αναγωγικές αντιδράσεις . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, μέσω της ζύμωσης να πραγματοποιείται μια μερική διάσπαση της οργανικής ύλης, η οποία οδηγεί στη δημιουργία οργανικών ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους μαζί με απελευθέρωση CO_2. Σε σύγκριση με την αερόβια αναπνοή, η ζύμωση καθίσταται ανεπαρκής και τα προϊόντα ζύμωσης μπορούν σε κάποιο βαθμό να χρησιμοποιηθούν από τα θειοαναγωγικά βακτήρια όπου χρησιμοποιούν τις θειικές ρίζες ως δέκτη ηλεκτρονίων. Στη περίπτωση απουσίας θειικών, τα μεθανογενή βακτήρια είναι εκείνα που θα χρησιμοποιήσουν τα χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα ζύμωσης, ώστε να κερδίσουν ενέργεια και να παράγουν μεθάνιο ως τελικό προϊόν. Ορισμένα από τα μεθανογενή βακτήρια, τα χημειοαυτότροφα, χρησιμοποιούν για αυτό το σκοπό CO_2 και H_2. Επιπλέον κατά την μετάβαση από αερόβιες σε αναερόβιες συνθήκες εντός ενός δικτύου αποχέτευσης, οι οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους που παρήχθησαν υπό αναερόβιες συνθήκες, ενδέχεται να βιοαποδομηθούν από τα τα μεμονωμένα αερόβια σημεία εντός του αγωγού.

Η ζύμωση μπορεί να λάβει χώρα στα τρία βασικά υποσυστήματα ενός αποχετευτικού δικτύου, (λύματα, βιοφίλμ και ιζήματα).Τα θειοαναγωγικά βακτήρια αναπτύσσονται με αργούς ρυθμούς και έτσι συναντώνται πρωτίστως στο βιοφίλμ και στα ιζήματα όπου και διεισδύουν τα θειικά ιόντα SO_4^{2-} προερχόμενα από τα συστατικά των λυμάτων (Bjerre et al.1998). Ωστόσο εξαιτίας της ενδεχόμενης αποκόλλησης του βιοφίλμ από τα τοιχώματα των αγωγών, η αναγωγή των SO_4^{2-}

μπορεί να λάβει χώρα και εντός του κύριου όγκου των λυμάτων. Η παρουσία μεθανογενών βακτηριδίων λαμβάνει χώρα μόνο υπό την απουσία θειικών και για αυτό το λόγο ευνοείται μόνο στα βαθύτερα στρώματα των ιζημάτων και όχι στην επιφάνεια των βιοφίλμς η οποία καταλαμβάνεται πλήρως από τα θειικά.

Έτσι, σε αποχετευτικά δίκτυα όπου απουσιάζει η ύπαρξη ιζημάτων, οι αναερόβιες διεργασίες που θα δεσπόζουν θα είναι η παραγωγή πτητικών λιπαρών οξεών και διοξειδίου του άνθρακα αλλά και η αναγωγή των θειικών (δημιουργία υδροθείου). Επομένως η φάση μεθανογένεσης μπορεί να θεωρηθεί ως αμελητέα.

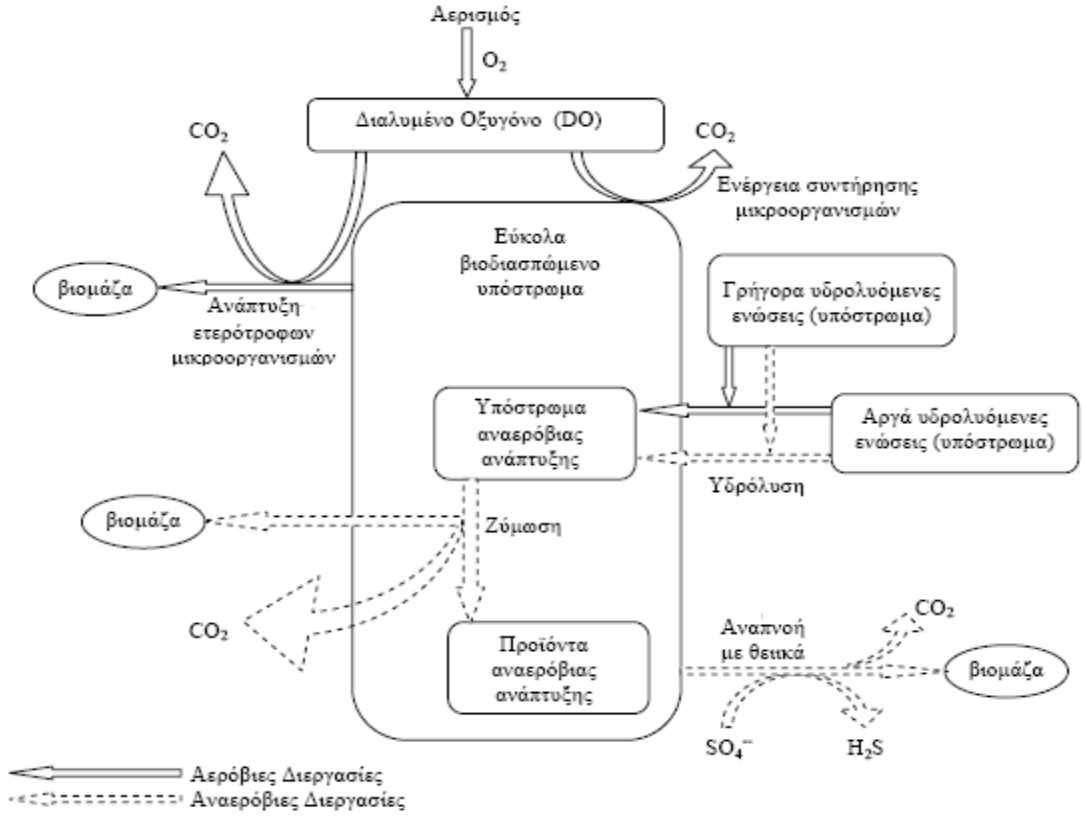


Σχήμα 1.3 : Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε δίκτυα αποχέτευσης υπό αναερόβιες συνθήκες(Hvitved-Jacobsen and Vollertsen et al. 2001)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τόσο η κατανάλωση των θειικών από τους μικροοργανισμούς όσο και οι διεργασίες ζύμωσης των διαφόρων οργανικών ενώσεων συμβάλουν στη δημιουργία οσμών. Οι δύο αυτές διεργασίες συμβαίνουν ταυτόχρονα, με τη διαφορά ότι η κατανάλωση των θειικών ως δέκτη ηλεκτρονίων οδήγει αποκλειστικά στη δημιουργία υδροθείου, εν αντιθέσει με τη διεργασία ζύμωσης η οποία συμβάλει στη δημιουργία μιας μεγάλης γκάμας δύσοσμων ενώσεων. Ανάλογα λοιπόν με το είδος των διαθέσιμων υποστρωμάτων άλλα και το είδος των μικροοργανισμών, τα τελικά προιόντα ζύμωσης, μεταξύ των οποίων και οι δύσοσμες οργανικές ενώσεις, ποικίλουν σημαντικά τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά.

Η αλληλεπίδραση μεταξύ των αερόβιων και αναερόβιων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στη κύρια μάζα ενός λύματος παριστάνεται σχηματικά παρακάτω και μπορεί να αποτελέσει μια

σημαντική βάση για την περιγραφή των εν λόγω διεργασιών προκειμένου να καταστρωθεί ένα ολοκληρωμένο μαθηματικό μοντέλο πρόγνωσης των συγκεντρώσεων των εκλυόμενων οσμών:



Σχήμα 1.4: Απεικόνιση συστήματος αερόβιων/αναερόβιων διεργασιών για τη μετατροπή οργανικών ενώσεων και τη δημιουργία θειούχων ενώσεων σε λύματα(Hvitved-Jacobsen and Vollertsen et al. 2001)

1.3 Πτητικές ενώσεις σχηματιζόμενες υπό αναερόβιες συνθήκες εντός του δικτύου αποχέτευσης

Όπως προαναφέρθηκε, οι αναερόβιες συνθήκες ευθύνονται για το σχηματισμό δύσοσμων ενώσεων οι οποίες πρόκειται είτε για ανόργανες (κυρίως NH_3, H_2S) είτε για πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC's). Η ένωση που εντοπίζεται ευκολότερα από την ανθρώπινη όσφρηση είναι το υδρόθειο το οποίο μπορεί να γίνει αντιληπτό σε συγκέντρωση μόλις 0,001 ppm. Σε τιμές συγκεντρώσεων 10-50 ppm το υδρόθειο προκαλεί ερεθισμό στη μύτη και το φάρυγγα προκαλώντας ναυτίες, ζαλάδες και τάση προς εμετό. Όταν η συγκέντρωση του ανέλθει στα 100 ppm προκαλεί σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα, ενώ στα 300-500 ppm ενδέχεται να προκαλέσει μέχρι και θάνατο εντός ολίγων λεπτών έκθεσης. Επίσης άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι το υδρόθειο σε συγκεντρώσεις περί τα 500 ppm, χάνει τη χαρακτηριστική του οσμή,

με αποτέλεσμα πάνω από αυτό το όριο να μην γίνεται αντιληπτό από την ανθρώπινη όσφρηση (ASCE 1989).

Εκτός από το υδρόθειο και την αμμωνία, ένας μεγάλος αριθμός πτητικών οργανικών ενώσεων μπορεί να ενταχθεί στη κατηγορία των δύσοσμων αερίων προερχόμενων από δίκτυα αποχέτευσης. Τέτοιου είδους ενώσεις είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA's) προερχόμενα από την αναερόβια διάσπαση υδρογονανθράκων, αλλά και οι μερκαπτάνες οι οποίες σχηματίζονται κυρίως από τη διάσπαση διαφόρων πρωτεϊνών. Οι μέσες συγκεντρώσεις διαφόρων τέτοιων συστατικών που ανιχνεύτηκαν στα λύματα ενός αποχετευτικού δικτύου παριστάνονται στο παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 1.1 : Τυπική σύσταση θειούχων και αζωτούχων δύσοσμων ενώσεων σε ανεπεξέργαστα λύματα (Hwang et al. 1995)

Συστατικό	Μέση Συγκέντρωση (μg/L)	Εύρος Τιμών (μg/L)
Υδρόθειο	23,9	15-38
Διθειάνθρακας	0,8	0,2-1,7
Μεθυλομερκαπτάνη	148	11-322
Διμεθυλοσουλφίδιο	10,6	3-27
Διμεθυλοδισουλφίδιο	52,9	30-79
Διμεθυλαμίνη	210	---
Τριμεθυλαμίνη	78	---
n-προπυλαμίνη	33	---
Ινδόλη	570	---
Σκατόλη	700	---

Παρατηρώντας τις τιμές του παραπάνω πίνακα διαπιστώνουμε ότι πολλές από τις δύσοσμες ενώσεις, που εντοπίζονται στα λύματα ενός δικτύου αποχέτευσης, ανέρχονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις και μάλιστα υψηλότερες του H_2S. Ακόμη θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι παραπάνω τιμές αναφέρονται στην υγρή φάση.Ωστόσο, αυτό που πραγματικά συμβαίνει στην αέρια φάση, όπου και υφίστανται οι οσμές είναι κάτι εντελώς διαφορετικό,που εξαρτάται από πολλούς παράγοντές οι οποίοι θα ανπτυχθούν εκτενέστερα παρακάτω.

Η πρώτη επίσημη έρευνα που έγινε σχετικά με τη σύνθεση της αέριας φάσης των δικτύων αποχέτευσης ήταν αυτή των Thistlethwayte & Goleb (1972). Η δειγματοληψία έγινε σε λύματα με τιμές BOD_5 μεταξύ 300 και 350 g/m^3, μέσης θερμοκρασίας 24 ^0C, και μέσου χρόνου παραμονής εντός του δικτύου αποχέτευσης περίπου 4 hr. Οι ενώσεις που ανιχνεύτηκαν κατηγοριοποιήθηκαν σε 3 ομάδες, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1.2: Τυπική σύσταση αέριας φάσης σε έναν αποχετευτικό αγωγό υπό αναερόβιες συνθήκες (Thistlethwayte&Goleb 1972)

Συστατικό	Εύρος τιμών συγκεντρώσεων (κατ'όγκον αναλογία)
1.Υδρογονονάνθρακες-χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες	
α. Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (C6-C14)	300-500 ppm
β. Χλωριομένοι υδρογονάνθρακες	10-100 ppm
2.Υδρόθειο, H_2S	0,2-50 ppm
3.Δύσοσμες οργανικές ενώσεις	
α. Ενώσεις θείου (μερκαπτάνες,σουλφίδια κτλ.)	10-50 ppb
β. Αμίνες (τριμεθυλαμίνη,διμεθυλαμίνη κτλ.)	10-50 ppb
γ. Αλδεύδες (κυρίως βουτυραλδεύδη)	10-100 ppb

Από τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνεται μία τάση των τιμών των συστατικών των ομάδων 2 και 3 να συσχετιστούν μεταξύ τους. Έτσι τα συστατικά της ομάδας 3 (α,β και γ) τείνουν να μεταβάλλονται σύμφωνα με τα επίπεδα τιμών του H_2S και σε μια αναλογία από 1:50 έως 1:100. Έτσι οι Thistlethwayte και Goleb κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ενώ το H_2S από μόνο του δεν μπορεί να χαρακτηρίσει πλήρως το φαινόμενο των οσμών, εντούτοις μετρήσεις της συγκέντρωσης του H_2S πιθανόν να καθίστανται επαρκείς για την αποτύπωση των τιμών των υπόλοιπων οχληρών αέριων ενώσεων. Έτσι καθίσταται σαφές ότι προκειμένου να ποσοτικοποιηθούν οι οσμές σε ένα δίκτυο λυμάτων, το H_2S αποτελεί το πρωταρχικό συστατικό.

1.4 Μηχανισμοί Σχηματισμού υδρόθειου στα αποχετευτικά δίκτυα.

Οι διάφορες ενώσεις του θείου και κυρίως το υδρόθειο αποτελούν τη πλειοψηφία των ενώσεων που ευθύνονται για το φαινόμενο των δυσοσμιών στα αποχετευτικά δίκτυα. Έχει υπολογιστεί ότι κάθε άνθρωπος αποβάλει καθημερινά 1-1,5 gr θείου από το οποίο περίπου 70% προέρχεται από τα ούρα του. Τα αστικά λύματα περιέχουν περίπου 3-6 mg/L οργανικού θείου, προερχόμενου κυρίως από πρωτεϊνικές ενώσεις αλλά και από απορρυπαντικά οικιακής χρήσεως. Ανόργανο θείο υπό τη μορφή θειικών SO_4^{2-}, παρουσιάζεται στο νερό και ποικίλει ανάλογα με τη σκληρότητα του νερού. Οι τυπικές συγκεντρώσεις του κυμαίνονται μεταξύ 30-60 mg/L (στα ελληνικά νησιά ανέρχεται πολύ παραπάνω λόγω διείσδυσης του θαλασσινού νερού στους υδροφορείς ως αποτέλεσμα υπεράντλησης).

Η όχληση από την παρουσία θείου σε αστικά απόβλητα πηγάζει κυρίως από τη βιοχημική αποδόμηση ανόργανων συστατικών του θείου. Παρόλο που το θείο μπορεί να προέρθει είτε από την παρουσία βιομηχανικών αποβλήτων είτε από την εισχώρηση θαλλασινού νερού στα δίκτυα

αποχέτευσης, εντούτοις ο βασικός μηχανισμός που διέπει την παρουσία τους στα λύματα είναι η βακτηριακή αναγωγή των θειικών υπό έντονα αναερόβιες συνθήκες.

Τα αστικά απόβλητα αποτελούν ένα μίγμα διαφόρων οργανικών και ανόργανων ενώσεων, που μπορεί εύκολα να καταναλωθεί από μία μεγάλη γκάμα μικροοργανισμών. Το κυρίαρχο είδος των μικροοργανισμών που θα υπάρχουν στο αποχετευτικό δίκτυο καθορίζεται από τη σύσταση και τη συγκέντρωση των διαφόρων συστατικών των λυμάτων, κυρίως των δεκτών ηλεκτρονίων (βιολογικοί οξειδωτικοί παράγοντες) σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

Οργανική ύλη + O_2 + αερόβιοι μ/ο → CO_2 + H_2O + ενέργεια (1.1)
Οργανική ύλη + NO_3^- + αναερόβιοι μ/ο → CO_2 + N_2 + ενέργεια (1.2)
Οργανική ύλη + SO_4^{2-} + αναερόβιοι μ/ο → CO_2 + H_2S + ενέργεια (1.3)

Γενικά, τα αυτοτροφικά βακτήρια είναι λιγότερο αποτελεσματικά από τα ετεροτροφικά στη συλλογή ενέργειας και επίσης μεγαλώνουν με μικρότερους ρυθμούς. Έτσι οι διάφοροι διαθέσιμοι δέκτες ηλεκτρονίων καταναλώνονται από τα βακτήρια σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: οξυγόνο (O_2) για αερόβια αναπνοή, νιτρικά (NO_3^-) για απονιτροποίηση, θειικά (SO_4^{2-}) προς αναγωγή τους. Υπό αερόβιες συνθήκες , η οργανική ύλη οξειδώνεται προς CO_2 και νερό, ωστόσο αν η απαίτηση οξυγόνου υπερβεί το ήδη διαθέσιμο οξυγόνο, τότε αρχίζουν να επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Υπό την απουσία οξυγόνου, τα νιτρικά δρουν ως εναλλακτικός δέκτης ηλεκτρονίων και καταναλώνονται από τα αναερόβια απονιτροποιητικά βακτήρια. Ωστόσο, η παρουσία των NO_3^- στα αστικά λύματα είναι σπάνια, με αποτέλεσμα σε αναερόβιες συνθήκες να κυριαρχούν τα θειοαναγωγικά βακτήρια, η παρουσία των οποίων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή H_2S .

Πολλά είναι τα είδη των βακτηρίων που συμβάλλουν στην αναγωγή των θειικών ρίζων, με σημαντικότερα τα ακόλουθα:

1. Εγκληματισμένα βακτήρια-αυτά δηλαδή που αφομοιώνουν το ανόργανο θείο και το ανάγουν σε θειούχα εντός του πρωτοπλάσματος τους.
2. Πρωτεολυτικά βακτήρια-τα οποία υδρολύουν τις πρωτείνες και τα αμινοξέα υπό αναερόβιες συνθήκες συμβάλλοντας στην απελευθέρωση των S^{2-}.
3. Θειοαναγωγικά βακτήρια-εξειδικευμένα βακτήρια που στον ενεργειακό τους κύκλο χρησιμοποιούν τις ανόργανες θεικές ρίζες ως δέκτη υδρογόνου.

Οι πρωτείνες που εμπεριέχονται στα λύματα αποτελούνται από αμινοξέα μερικά από τα οποία περιέχουν θείο. Το υδρόθειο μπορεί να παραχθεί από την αναερόβια αποδόμηση διαφόρων αμινοξέων και η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την παρουσία διαφόρων προτεολυτικών βακτηρίων όπως τα Veillonela, Clostridia, Proteus κτλ. Παρόλο που γενικά η αναερόβια βακτηριακή αποδόμηση των οργανικών ενώσεων συνεισφέρει σημαντικά στη παραγωγή υδροθείου, εντούτοις ο σημαντικότερος μηχανισμός σχηματισμού υδροθείου είναι η αναγωγή των θειικών ιόντων.

1.4.1 Δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων

Τα θειοαναγωγικά βακτήρια αποτελούν το κύριο μηχανισμό της αναγωγής των θειικών ριζών που ευρίσκονται σε εγκαταστάσεις συλλογής και επεξεργασίας λυμάτων. Πρόκειται για αναερόβια βακτήρια τα οποία καταναλώνουν τις θειικές ρίζες ως εναλλακτική πηγή οξυγόνου (δέκτης πρωτονίων) και διάφορες μορφές οργανικής ύλης ως τροφή αναπτυξής τους (δότης πρωτονίων) όπως αμινοξέα, υδατάνθρακες, οργανικά οξέα κτλ. Συμβολίζοντας γενικά με C τις οργανικές ενώσεις, η αντίδραση που περιγράφει τη δράση των βακτηρίων αυτών είναι η ακόλουθη:

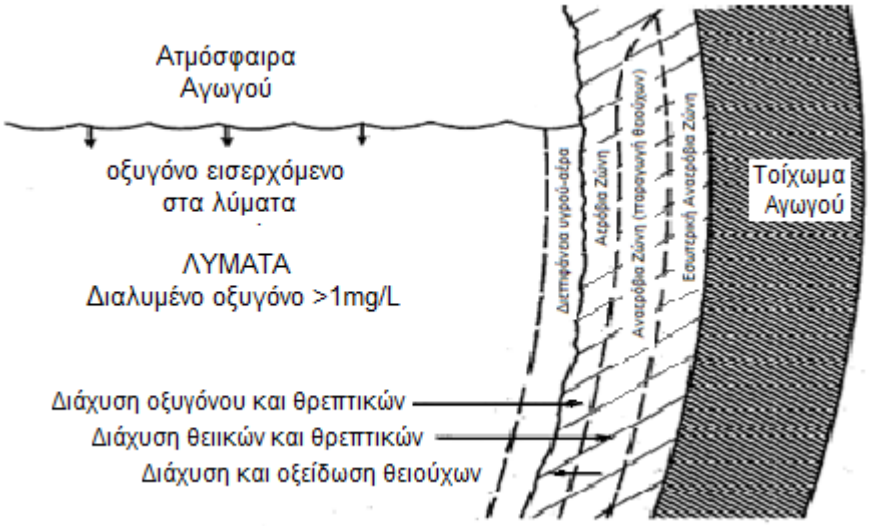
SO_4^{2-} + οργανική ύλη + αναερόβια βακτήρια → $S^{2-} + H_2O + CO_2$ (1.4)

$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S$ (1.5)

Η αναγωγή των θειικών λαμβάνει χώρα κυρίως στις πλήρως αναερόβιες συνθήκες που επικρατούν σε ένα γλοιώδες βιολογικό λεπτό στρώμα (βιοφίλμ) που έχει δημιουργηθεί στα περιβρεχόμενα τοιχώματα των σωληνώσεων όπου αποθηκεύεται ή μεταφέρεται το λύμα. Τέτοιους είδους στρώματα είναι γνωστά ως βιοφίλμ και πρόκειται για λεπτές στοιβάδες πάχους 0,3-1 mm όπου ευνοείται ο σχηματισμός νηματοειδών βακτηρίων. Το πάχος των βιοφίλμ ποικίλει ανάλογα με την ταχύτητα της ροής και την τύρβη.

Το οξυγόνο που ευρίσκεται στα λύματα διαχέεται μέσα στο βιοφίλμ και περιορίζεται μέσω της πολύ γρήγορης κατανάλωσης οξυγόνου από τα αερόβια βακτήρια που πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια λύματος-βιοφίλμ. Κάτω από την αερόβια ζώνη, μπορεί να επικρατήσουν αναερόβιες συνθήκες ευνοώντας τις συνθήκες αναγωγής των θειικών. Ακόμα πιο κάτω, δηλαδή πολύ κοντά στο τοίχωμα των σωληνώσεων το βιοφίλμ καθίσταται αναερόβιο αλλά έντονα ανενεργό εξαιτίας της περιορισμένης διάχυσης θρεπτικών συστατικών.Όσο επικρατούν αερόβιες ζώνες στη διεπιφάνεια λύματος-βιοφίλμ τα θειώδη ιόντα που διαχέονται έξω από την αναερόβια ζώνη του

βιοφίλμ, θα οξειδώνονται και δεν θα εισέλθουν στο λύμα. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 1.5: Διεργασίες εντός του αγωγού μεταφοράς λυμάτων που σχετίζονται με τον σχηματισμό του υδροθείου (US EPA, 1985).

Το σχετικό πάχος των αερόβιων και αναερόβιων ζωνών καθορίζεται από την τροφοδοσία του οξυγόνου. Το βάθος στο οποίο θα διαπεράσει το οξυγόνο εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξυγόνου στη κύρια μάζα του αποβλήτου αλλά και από την θερμοκρασία και την συγκέντρωση της οργανικής ύλης. Αν η συγκέντρωση του οξυγόνου στον κύριο όγκο του αποβλήτου τείνει στο μηδέν (<0.1 mg/L), τότε δεν θα καθίσταται δυνατή η οξείδωση των S^{2-} έξω από την αναερόβια ζώνη, με αποτέλεσμα αυτά να διαχυθούν εντός της κύριας μάζας του λύματος.

Εάν η ροή του λύματος κατά μήκος του αγωγού αποχέτευσης είναι στάσιμη ή εξαιρετικά αργή, τότε τοπικές αναερόβιες συνθήκες μπορούν να επικρατήσουν πλησίον των τοιχωμάτων του αγωγού και έτσι να δημιουργηθούν και να διαχυθούν εντός του λύματός ιόντα S^{2-} παρόλο που η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στον κύριο όγκο του αποβλήτου δεν είναι χαμηλή. Ωστόσο, προκειμένου να σχηματιστούν θειώδη ιόντα, απαιτούνται πλήρως αναερόβιες συνθήκες.

1.5 Παραγωγή υδροθείου εντός των δικτύων αποχέτευσης

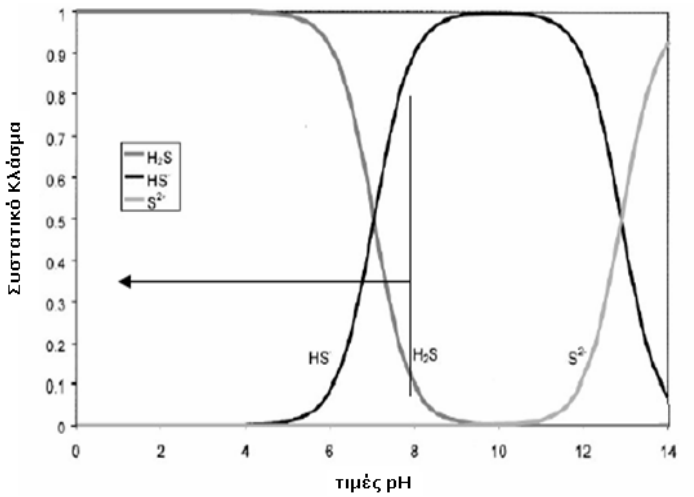
Όπως αναφέρθηκε εκτενέστερα παραπάνω, ο κύριος μηχανισμός σχηματισμού υδροθείου προέρχεται από την δράση των θειοαναγωγικών βακτηρίων.Ωστόσο,από το θείο που ανάγεται, μόνο ένα μικρό ποσοστό αφομοιώνεται από τα βακτηρίδια, ενώ το περισσότερο ελευθερώνεται στο εξωτερικό περιβάλλον (λύματα) σαν θειούχα ιόντα. Τα θειοαναγωγικά βακτήρια ευδοκιμούν σε χαμηλές τιμές κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής (-0.2 έως -0.3V), σε τιμές pH από 6 έως

9 και σε θερμοκρασία γύρω στους 30 ^{0}C. Το ποσοστό του θείου που θα μετατραπεί σε H_2S εξαρτάται άμεσα από τη διαθέσιμη συγκέντρωση ιόντων H^+, δηλαδή από τη τιμή του pH. Το μοριακό υδρόθειο που ευρίσκεται στα λύματα διίσταται σύμφωνα με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

$H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+$ (1.6) , pK1~7.04, $\log([HS^-]/[H_2S]) = pH - pK1$

$HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H^+$ (1.7) , pK2~12.89, $\log([S^{2-}]/[HS^-]) = pH - pK2$

Η κατανομή των διαφόρων μορφών που ευρίσκεται το θείο, παριστάνεται στο σχήμα 1.6 όπου παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις S^{2-} είναι πολύ μικρές έως αμελητέες για περιοχές pH από 6 έως 8, όπου συνήθως συναντώνται στα αστικά απόβλητα.Η συγκέντρωση του υδροθείου αυξάνεται με ελάττωση των τιμών του pH. Σε ένα pH ίσο με 7 διαπιστώνεται ότι το υδρόθειο αποτελεί το 50% του συνολικά διαλελυμένου θείου, ενώ σε pH ίσο με 6 το ποσοστό αγγίζει το 90%



Σχήμα 1.6 : Επίδραση του pH στην ιοντική ισορροπία του υδροθείου

Εάν μέρος από το διαλυμένο υδρόθειο διαφεύγει στην αέρια φάση, τότε το διαλελυμένο θείο που απομένει στην υγρή φάση θα κατανεμηθεί μεταξύ των μορφών H_2S και HS^- στην ίδια αναλογία εξαιτίας του γεγονότος ότι η ισορροπία μεταξύ των δύο αυτών ιόντων αποκαθίσταται σχεδόν ακαριαία. Επομένως σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ενώ μπορεί να μετράμε διάφορες τιμές υδροθείου στην αέρια φάση, η διακύμανση των οποίων μπορεί να είναι αρκετά μεγάλη, εντούτοις το γεγονός αυτό δεν συνδέεται άμεσα με μια αντίστοιχη διακύμανση τιμών στην υδατική φάση. Δηλαδή είναι πολύ πιθανόν να παρατηρούμε μια σταθερή συγκέντρωση του διαλελυμένου υδρόθειου στην υγρή φάση σε συνδυασμό με μια έντονη διακύμανση τιμών στην αέρια φάση

(U.S EPA, 1985). Αυτό συμβαίνει συνήθως όταν επέρχονται έντονες τύρβες στην ροή της υδατικής φάσεως.

Η αναλογία μεταξύ των διαφόρων μορφών που ευρίσκεται το διαλυμένο θείο είναι αρκετά σημαντική δεδομένου ότι μόνο το υδρόθειο μπορεί να διαφύγει από την υδατική φάση και να προκαλέσει προβλήματα οσμών και διαβρώσεων.Έτσι είναι πολύ σημαντικό να μετρηθούν το ολικό αλλά και το διαλελυμένο θείο σε συνδυασμό με την αντίστοιχη τιμή του pH των λυμάτων. Το ποσό του ολικού θείου που βρίσκεται υπό διαλυμένη μορφή ποικιλεί σημαντικά για τα αστικά απόβλητα, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις αποτελεί το 70-90%. Το ποσοστό αυτό επηρρεάζεται τόσο από την τιμή του pH όσο και από τις ποσότητες των ευρισκόμενων μετάλλων.

1.6 Υπολογισμός Ρυθμού Παραγωγής Υδροθείου - Παράγοντες Επιρροής

Ο ρυθμός με τον οποίο σχηματίζονται θειώδη ιόντα στο βιοφίλμ εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Συγκέντρωση οργανικής ύλης και θρεπτικών
- Συγκέντρωση θειικών
- Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου
- Τιμή pH
- Θερμοκρασία
- Ταχύτητα ροής λύματος
- Συνολική διαθέσιμη επιφάνεια
- Χρόνος παραμονής λυμάτων

Προκειμένου να δημιουργηθεί υδρόθειο εντός ενός αγωγού, οργανική ύλη και θρεπτικά θα πρέπει να διαχυθούν εντός του βιοφίλμ ώστε να καταναλωθούν από τα θειοαναγωγικά βακτήρια. Αν και λίγα πράγματα είναι γνωστά σχετικά με τα θρεπτικά που καταναλώνονται από τα θειοαναγωγικά βακτήρια,, η παρουσία τους καθίσταται απαραίτητη σε επαρκείς ποσότητες προκειμένου να σχηματιστεί θείο μέσω αυτών των βακτηρίων.

1.6.1 Συγκέντρωση Θειικών

Τα θειικά ιόντα και η οργανική ύλη καταναλώνονται από τα θειοαναγωγικά βακτήρια σε μια αναλογία περίπου ίση με 2:1, ανάλογα με την φύση των οργανικών ενώσεων. Ωστόσο είναι σχεδόν απίθανη η διαχυσή τους μέσα στη θειοαναγωγική ζώνη με αυτή την ακριβή αναλογία. Στην περίπτωση άφθονων συγκεντρώσεων θειικών ιόντων, ο ρυθμός σχηματισμού θείου θα είναι ανάλογος τόσο της οργανικής ύλης όσο και της συγκέντρωσης των θρεπτικών. Αντίθετα, υπό

περιορισμένες συγκεντρώσεις SO_4^{2-} , ο ρυθμός σχηματισμού θείου είναι ανάλογος αυτών. Οι Pomeroy και Parkhurst (1977) έδειξαν επίσης ότι αν τα ιόντα SO_4^{2-} βρίσκονται σε έλειμμα, ο ρυθμός σχηματισμού θείου θα είναι σχετικά ανεξάρτητος της συγκεντρωσής τους. Έχει λοιπόν καθοριστεί το γεγονός ότι τα θειικά ιόντα θα τείνουν να αποτελούν ένα περιοριστικό παράγοντα στο σχηματισμό θείου, σε συγκεντρώσεις αυτών στη περιοχή 20-100 mg/L.

1.6.2 Διαλυμένο Οξυγόνο

Η κρίσιμη περιοχή τιμών της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στα λύματα, κάτω από την οποία ευνοείται η αναγωγή των θειικών είναι στα 0.1-1 mg/L. Για τιμές συγκέντρωσης του οξυγόνου πάνω από 1 mg/L, η αναγωγή των θειικών θα εξαλειφθεί εξαιτίας ενός αυξημένου δυναμικού οξειδοαναγωγής και αναστολής δράσης των θειοαναγωγικών βακτηρίων. Επίσης η παρουσία του οξυγόνου στα λύματα θα ενισχύσει την αερόβια ζώνη στη διεπιφάνεια λύματος-βιοφίλμ, με αποτέλεσμα να αυξηθεί και η συνολική απόσταση που θα πρέπει να διανύσουν τα οργανικά και τα θειικά για να φτάσουν σε συνθήκες πλήρως αναερόβιες ώστε να δράσουν τα θειοαναγωγικά βακτήρια. Επίσης οποιαδήποτε θειώδη ιόντα σχηματίζονται εντός του βιοφίλμ, είναι πολύ πιθανόν να οξειδωθούν στην αερόβια ζώνη κατά την διαχυσή τους από το βιοφίλμ προς το λύμα.

Ωστόσο, ο σχηματισμός υδρόθειου δεν θα λάμβανε χώρα αν τα βακτήρια δεν κατανάλωναν όλο το διαλυμένο οξυγόνο και όλα τα νιτρικά. Οξυγόνο προμηθεύεται στα λύματα προσωρινά μέσω της ελεύθερης μη διαβρεχόμενης επιφάνειας των αγωγών αλλά και μέσω αύξησης της τύρβης στη ροή που λαμβάνει χώρα σε περιπτώσεις αύξησης της παροχής των λυμάτων. Το οξυγόνο καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς που ευρίσκονται εντός του λύματος αλλά και στο βιοφίλμ. Ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου στο βιοφίλμ μπορεί να προσομειωθεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_e = 5.3 \cdot [O_2] \cdot (su)^{1/2} R^{-1} \quad (1.8)$$, όπου:

R_e = ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου στο βιοφίλμ, mg/Lh
$[O_2]$ = συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, mg/L
S = κλίση του αγωγού
U = ταχύτητα ροής του λύματος, m/s
R = υδραυλική ακτίνα του αγωγού

Ο ρυθμός επαναερισμού του ρεύματος των λυμάτων μπορεί επίσης να προσεγγιστεί μαθηματικώς από την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_f = \frac{\phi_f}{d_m} = \frac{fD}{d_m} \quad (1.9) \quad , \quad \text{όπου:}$$

R_f = ρυθμός επαναερισμού των λυμάτων, g/m^3h
Φ_f = μαζική ροή οξυγόνου ανά μονάδα επιφάνειας (flux), g/m^2h
d_m = μέσο υδραυλικό βάθος, m
F = εμπειρικός συντελεστής, m/h
D = έλλειμα συγκέντρωσης οξυγόνου, g/m^3

Εδώ θα πρέπει να τονιστεί ότι ο συντελεστής επαναερισμού, K_2, συσχετίζεται με τα f,R_f σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$K_2 = f/d_m \Rightarrow R_f = K_2D$ (1.10)

Οι Pomeroy και Parkhurst (1977) εισήγαγαν έναν τρόπο υπολογισμού του συντελεστή f για μερικώς πληρωμένους αγωγούς, ο οποίος έχει ως εξής:

$f = 0.96(C_A)(T)(su)^{3/8}$ (1.11) , όπου:

C_A = συντελεστής που περιλαμβάνει την επιρροή της τύρβης του ρεύματος των λυμάτων και ο οποίος υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$C_A = 1 + \frac{0.17u^2}{gd_m} \quad (1.12)$$

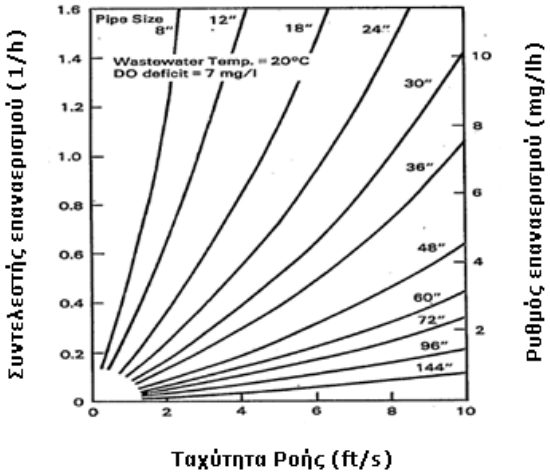
T = συντελεστής θερμοκρασιακής διόρθωσης = $(1{,}065)^{T-20}$

Επομένως, η εξίσωση που εκφράζει τον υπολογισμό του ρυθμού επαναερισμού των λυμάτων είναι η ακόλουθη:

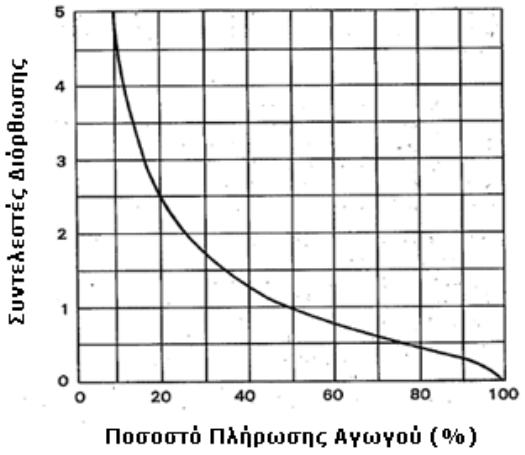
$$R_f = 0.96 \cdot \left(1 + \frac{0.17u^2}{gd_m}\right) \cdot (1.065)^{T-20} (su)^{3/8} \cdot D \cdot d_m^{-1} \quad (1.13)$$

Με βάση λοιπόν τις παραπάνω εξισώσεις μπορούν να γίνουν υπολογισμοί για αγωγούς συγκεκριμένης πλήρωσης και διαφόρων διαμέτρων και να υπολογιστεί έτσι ο ρυθμός επαναερισμού των λυμάτων εντός του αγωγού. Έτσι μπορούν να προκύψουν πρότυπα διαγράμματα μέσω των οποίων για προκαθορισμένο βαθμό πλήρωσης ενός αγωγού και για

διάφορες διαμετρούς, να γίνεται εκτίμηση του συντελεστή επαναερισμού K_2 αλλά και του αντιστοιχου ρυθμού R_f. Ένα τέτοιο πρότυπο διάγραμμα παριστάνεται στο ακόλουθο σχήμα.Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει και η θερμοκρασία αφού αύξηση αυτής προκαλεί αύξηση και στον συντελεστή f για δεδομένες απώλειες συγκέντρωσης οξυγόνου. Στο σχήμα 1.7 φαίνονται οι τιμές που έχουν προκύψει για αγωγό με 50% πλήρωση, δηλαδή με βάθος ροής μισό από το συνολικό. Για διαφορετικά ποσοστά πλήρωσης (σχήμα 1.8), υπολογίζεται και ο αντίστοιχος συντελεστής με τον οποίο πρέπει να πολλαπλασιαστεί το K_2, R_f που έχει υπολογιστεί από το διάγραμμα 1.7.



Σχήμα 1.7 : Υπολογισμός R_f,K_2 για αγωγό με πλήρωση 50% σε διάφορες ταχύτητες ροής και διαμέτρους αγωγών



Σχήμα 1.8 : Υπολογισμός συντελεστών διόρθωσης για K_2, R_f για διάφορα ποσοστά πλήρωσης αγωγών.

Οξυγόνο καταναλώνεται από μικροοργανισμούς τόσο εντός της κύριας μάζας του λύματος όσο και εντός του σχηματιζόμενου βιοφιλμ.Οι τιμές του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με το συνολικό μήκος που έχει διανύσει το λύμα έως ότου φτάσει στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, με αποτέλεσμα οι τιμές αυτές να μην μπορούν να συσχετιστούν με τις αντίστοιχες τιμές BOD. Οι τυπικές τιμές του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου για φρέσκα λύματα έχουν μετρηθεί εκτενώς και μια αντιπροσωπευτική περιοχή τιμών είναι στα 2-4 mg/L/h. Ωστόσο οι τιμές αυτές καθίστανται ακόμη μεγαλύτερες εξαιτίας του χρόνου παραμονής των λυμάτων αλλά και εξαιτίας της μεγάλης απόστασης που διανύουν εως ότου επεξεργαστούν, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα η αποκόλληση μεγάλων τμημάτων βιοφίλμ κατά τη μεταφορά τους, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το ρυθμό κατανάλωσης οξυγόνου.

Σε αποχετευτικούς αγωγούς μεγάλων διαμέτρων και χαμηλών κλίσεων όπου δεν ευνοείται ο επιφανειακός αερισμός των λυμάτων, ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου μπορεί να ανέλθει στα 5-10 mg/L/h εξαιτίας του μεγάλου χρόνου παραμονής των λυμάτων. Βάσει υπολογισμών που παρατέθηκαν στις παραπάνω εξισώσεις, σε αγωγούς διαμέτρου μεγαλύτερης των 0.6 m, με πλήρωση αγωγού περίπου στο 50% και μέση ταχύτητα ροής στα 0.5 m/s, οι συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου θα καταστούν σχεδόν μηδενικές, δεδομένου ότι ο μόνος μηχανισμός αερισμού των λυμάτων πηγάζει από το επιφανειακό οξυγόνο εντός της ατμόσφαιρας του αγωγού. Σε αγωγούς μικρής διαμέτρου με χαμηλούς ρυθμούς κατανάλωσης οξυγόνου και αντίστοιχα υψηλές τιμές διαλυμένου οξυγόνου, μεγάλο μέρος του διατιθέμενου οξυγόνου θα καταναλωθεί από το βιοφίλμ. Αντίθετα σε αγωγούς μεγάλων διαμέτρων και μικρών κλίσεων ροής όπου παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου απο τα λύματα (και χαμηλότερες αντίστοιχες τιμές διαλυμένου οξυγόνου), η συνεισφορά του βιοφιλμ στη κατανάλωση οξυγόνου θεωρείται πολύ μικρή έως αμελητέα.

Μέρος του υδρόθειου που έχει δημιουργηθεί εντός του βιοφιλμ, μπορεί να διαχυθεί στη κύρια μάζα του λύματος και να οξειδωθεί έτσι χημικά ή βιοχημικά από το διαλυμένο οξυγόνο και τους μικροοργανισμούς αντίστοιχα. Ο κύριος μηχανισμός οξείδωσης του υδροθείου στα αστικά απόβλητα, οδηγεί στο σχηματισμό των θειοθειικών ριζών σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:

$$2O_2 + 2HS^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O \quad (1.14)$$

Ένας άλλος μηχανισμός οξείδωσης οδηγεί στο σχηματισμό στοιχειακού θείου, γεγονός όμως που πολύ σπάνια συμβαίνει στα λύματα. Ο ρυθμός της βιοχημικής οξείδωσης του υδροθείου ποικίλει σημαντικά και εξαρτάται σημαντικά από τη δράση των αντίστοιχων μικροοργανισμών, ενώ λαμβάνει τιμές στην περιοχή 1-2 mg/L/h για φρέσκα λύματα και στη περιοχή 10-15 mg/L/h για λύματα που έχουν παραμείνει στο αποχετευτικό δίκτυο για αρκετές ώρες. Μάλιστα ο ρυθμός αυτός καθίσταται ανεξάρτητος της συγκέντρωσης του υδροθείο υ αλλά και το υ διαλυμένου οξυγόνου, όταν οι τιμές και των δύο αυτών παραμέτρων είναι μεγαλύτερες από 1 mg/L.

1.6.3 Τιμή pH

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των H_2S και HS^- είναι άμεσα εξαρτημένες από την τιμή του pH,γεγονός που αναλύθηκε παραπάνω μέσω του σχήματος 1.8. Άλλωστε τα θειοαναγωγικά βακτήρια ευρίσκονται σε τιμές pH στη περιοχή 5.5-9.0 με τη βέλτιστη περιοχή τιμών αναπτυξής του να ευρίσκεται σε τιμές 7.5-8.0.Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψην ότι η τιμή pH στα περισσότερα λύματα κυμαίνεται στη περιοχή 7-8, σημαίνει ότι πρόκειται για πολύ συνήθη βακτήρια που ευδοκιμούν στις συνήθεις συνθήκες μεταφοράς ενός λύματος.

1.6.4 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία παίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στη βιολογική δράση των θειοαναγωγικών βακκτηρίων. Έχει υπολογιστεί ότι ο ρυθμός παραγωγής θειούχων αυξάνεται σε ποσοστό 7% ανά βαθμό ^{0}C σε τιμές θερμοκρασίας μέχρι 30^{0}C. Αυτή η προσέγγιση αντιστοιχεί σε ένα διπλασιασμό του ρυθμού παραγωγής θείου στα λύματα για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10^{0}C. Έπισης έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συνδέεται με μία ελάττωση του πάχους του βιοφίλμ και με αύξηση των διαθέσιμων θρεπτικών για την ανάπτυξη των θειοαναγωγικών βακτηρίων.

1.6.5 Ταχύτητα ροής λύματος

Επίσης η ταχύτητα ροής των λυμάτων επηρρεάζει άμεσα τον ρυθμό παραγωγής του θείου στα λύματα. Ελάττωση της ταχύτητας θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους του αναπτυσσόμενου βιοφίλμ με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η απόσταση που πρέπει να διανύσουν τα θρεπτικά ώστε να διαχυθούν μέσω του βιοφίλμ και να καταναλωθούν από τα θειοαναγωγικά βακτήρια. Αύξηση της ταχύτητας ροής θα προκαλέσει και ελάττωση του πάχους του βιοφίλμ εξαιτίας της αυξημένης διατμητικής τάσης στον αγωγό. Ωστόσο το ελάχιστο πάχος βιοφίλμ όπου θα διαταρράξει την παρουσία των θειοαναγωγικών βακτηρίων δεν είναι μετά βεβαιότητας γνωστό.. Σε αγωγούς βαρύτητας, οι υψηλότερες ταχύτητες ροής θα συμβάλουν στη δημιουργία τύρβης η οποία θα υποβοηθήσει τον επαναερισμό του λύματος. Το γεγονός αυτό δεν θα

επηρρεάσει σημαντικά τον ρυθμό παραγωγής υδροθείου προερχόμενου από την αναερόβια ζώνη του βιοφιλμ, ωστόσο το επιπλέον διαλυμένο οξυγόνο που θα παραχθεί μέσω της τύρβης της ροής θα συμμετέχει στην οξείδωση του υδροθείου στις τοπικές αερόβιες ζώνες του λύματος.

1.6.6 Επιφάνεια Ροής Αγωγών

Επίσης η διαθέσιμη επιφάνεια για την ανάπτυξη του βιοφίλμ παίζει και αυτή σημαντικό ρόλο. Η παροχή των λυμάτων και η διάμετρος του αγωγού είναι οι βασικοί παράγοντες που σχετίζονται με το βάθος ροής και συνεπώς και με την επιφάνεια που περιβρέχει τα τοιχώματα του αγωγού και διατίθεται για την ανάπτυξη βιοφίλμ. Προφανώς όταν αυξάνεται το βάθος ροής εντός του αγωγού, αυξάνεται και η συνολική διαθέσιμη περιβρεχόμενη επιφάνεια για την ανάπτυξη βιοφίλμ κάτω από τη στάθμη του λύματος.Για το λόγο αυτό, δίαφορες περιοχές στα στάδια επεξεργασία των λυμάτων, όπως φρεάτια συλλογής και τοιχώματα αγωγών και δεξαμενών αποτελούν χώρους που ευνοούν τη συσσώρευση ιζημάτων και συνεπώς την δημιουργία βιοφίλμ, άρα και την παραγωγή υδροθείου.

1.6.7 Χρόνος Παραμονής Λυμάτων

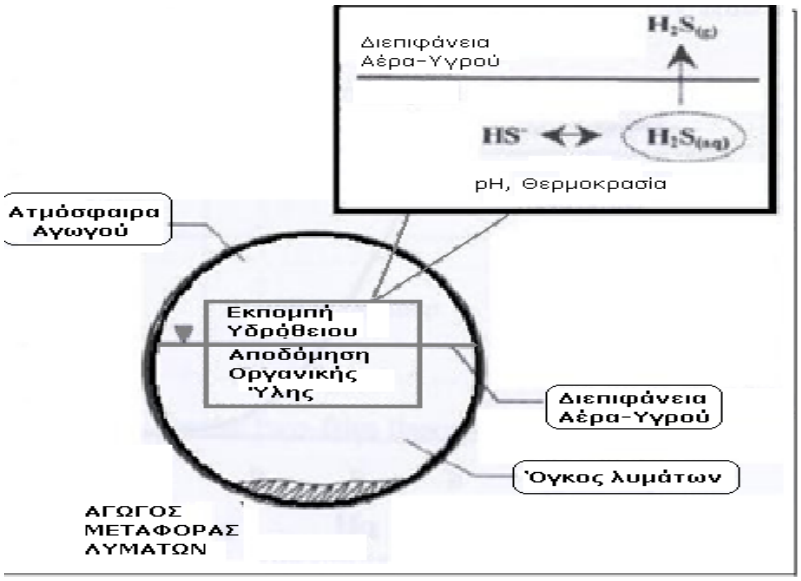
Επίσης ο χρόνος παραμονής των λυμάτων εντός του αγωγού θα πρέπει να είναι ο ελάχιστος δυνατός και αυτό διότι αύξηση αυτού συνεπάγεται και την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών με ταυτόχρονη ελάττωση του κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής και διαλυτοποίηση της οργανικής ύλης, δηλαδή συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη των θειοαναγωγικών βακτηρίων. Επομένως ο σχεδιασμός των συστημάτων συλλογής και επεξεργασίας πρέπει να αποβλέπει στην ελαχιστοποίηση του χρόνου παραμονής των λυμάτων, ώστε να περιοριστεί η δράση των θειοαναγωγικών βακτηρίων και συνεπώς των οσμών.

1.7 Έκλυση υδροθείου στην αέρια φάση

Το πρόβλημα των οσμών πρόκειται για ένα φαινόμενο το οποίο γίνεται αντιληπτό στην αέρια φάση, ενώ πηγάζει από την υγρή φάση. Δηλαδή πρόκειται για χημικές ενώσεις οι οποίες υπάρχουν στην υγρή φάση και μέρος αυτών όταν απελευθερωθεί στην αέρια φάση και μάλιστα σε ικανοπιητικές συγκεντρώσεις, μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα όχλησης. Συνεπώς πρόκειται για ένα φαινόμενο όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ υγρής και αέριας φάσης είναι πρωταρχικής σημασίας. Το υδρόθειο που είναι το πιο γνωστό δύσοσμο αέριο που επκέμπεται από τις εγκαταστάσεις συλλογής και επεξεργασίας λυμάτων, πρόκειται για ένα ασθενές διβασικό οξύ όπου στην υγρή φάση η μοριακή του μορφή $H_2S_{(aq)}$ βρίσκεται σε ισορροπία με τα αντίστοιχα ιόντα HS^- και S^{2-}. Το πρόβλημα των οχλήσεων δημιουργείται μόνο από το $H_2S_{(aq)}$ ενώ οι άλλες

δύο μορφές δεν δημιουργούν πρόβλημα. Ένα μέρος λοιπόν του υδροθείου που ευρίσκεται στην υγρή φάση, θα μεταβεί στην αέρια υπό μορφή αερίου υδροθείου $H_2S_{(g)}$ το οποίο και θα προκαλέσει το πρόβλημα των οσμών. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν το φαινόμενο, έχουν ως εξής:

$$H_2S_{(g)} \longleftrightarrow H_2S_{(aq)} \xleftarrow{pKa1=7.00_at_20^0C} H^+ + HS^- \xleftarrow{pKa2=17.01_at_20^0C} 2H^+ + S^{2-} \quad (1.15)$$



Σχήμα 1.9: Ιοντική διάσπαση του υδροθείου στην υγρή φάση και απελευθέρωση της μοριακής του μορφής στην αέρια φάση (Yongsiri,2004)

Το πρώτο σκέλος της παραπάνω εξίσωσης είναι και το σημαντικότερο, μιας και επικεντρώνεται στις διεργασίες μεταφοράς μάζας μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης και συνεπώς πρέπει να λάβει υπόψην όλους τους παράγοντες που επιδρούν στην δυνατότητα μετάβασης του υδροθείου στην αέρια φάση και συνεπώς στην αντίστοιχη δημιουργία οσμών.

1.7.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την έκλυση υδροθείου στην αέρια φάση

Σύμφωνα με τη θεωρία μεταφοράς μάζας, ο ρυθμός μεταφοράς μιας ουσίας από την υγρή στην αέρια φάση (συνεπώς και του υδροθείου) περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$r_V = K_L a,_{H2S}(C_S - C_W)V$ (1.16) , όπου:

r_V = ρυθμός μεταφοράς μάζας από την υγρή στην αέρια φάση (mg/h)

$K_La_{,H2S}$ = ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας για το υδρόθειο (h^{-1})
C_W = συγκέντρωση υδροθείου στην υγρή φάση (mg/m^3)
C_S = συγκέντρωση κορεσμού υδροθείου (mg/m^3)
V = όγκος που καταλαμβάνει η υγρή φάση (m^3)

Όταν επικρατούν συνθήκες ισορροπίας μεταξύ υγρής και αέριας φάσεως, τότε η μέγιστη συγκέντρωση της πτητικής ένωσης στην αέρια φάση, μπορεί να καθοριστεί από το νόμο του Henry, ο οποίος έχει ως εξής:

$$H_{C,H2S} = \frac{C_g}{C_{S,H2S}} \quad (1.17)$$, όπου:

$H_{C,H2S}$ = αδιάστατη σταθερά του Henry (-)
C_g = συγκέντρωση υδροθείου στην αέρια φάση (mg/m^3)
$C_{S,H2S}$ = συγκέντρωση υδροθείου στην υγρή φάση ευρισκόμενη σε ισορροπία με την αέρια φάση (mg/m^3) ή αλλιώς συγκέντρωση κορεσμού υδροθείου (mg/m^3)

Συνεπώς με βάση τις παραπάνω εξισώσεις, οι κύριοι παράγοντες που επηρρεάζουν την ποσότητα της ένωσης που θα μεταβεί στην αέρια φάση είναι οι εξής:

- Η διαλυτότητα του υδροθείου στην υγρή φάση
- Η συγκέντρωση του υδροθείου στην υγρή και την αέρια φάση αντίστοιχα
- Ο ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας (K_La) που συνδυάζει την ταχύτητα μεταφοράς μάζας (K_L) με την ειδικά επιφάνεια a (λόγος επιφάνεια προς όγκο) στη διεπιφάνεια υγρής-αέριας φάσεως. Ο ρυθμός αυτός καθίσταται εξαιρετικά μεγαλύτερος σε καταστάσεις έντονης τύρβης
- Θερμοκρασία: αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται ελάττωση της διαλυτότητας και συνεπώς ο ρυθμός μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση αυξάνεται με αύξηση της θερμικρασίας.
- Τιμή pH: Χαμηλές τιμές pH ευνοούν την αυξημένη εκπομπή υδροθείου, οργανικών θειούχων ενώσεων και πτητικών λιπαρών οξέων, εν αντιθέσει με τις υψηλές τιμές pH οι οποίες ευνοούν την έκλυση αμμωνίας και αζωτούχων πτητικών οργανικών ενώσεων

Στην πραγματικότητα, οι συγκεντρώσεις υδροθείου στην αέρια φάση σπανίως προσεγγίζουν τις τιμές που προβλέπονται μέσω του νόμου του Henry εξαιτίας της δυναμικής συμπεριφοράς των

συστημάτων συλλογής και μεταφοράς λυμάτων. Συγκεκριμένα ο νόμος του Henry κάνει μια πρόβλεψη της μέγιστης δυνατής συγκέντρωσης ενός συστατικού στην αέρια φάση που βρίσκεται σε ισορροπία με την υγρή, με αποτέλεσμα να γίνεται υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων στην αέρια φάση. Μια απεικόνιση των τιμών που προβλέπει ο νόμος Henry με τις αντίστοιχες πραγματικές τιμές, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1.3: Τυπικές τιμές υδροθείου σε υγρή και αέρια φάση εντός ενός τυπικού δικτύου αποχέτευσης

Συγκέντρωση υδροθείου στα λύματα του δίκτυου αποχέτευσης, (mg/L)	Μέγιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση υδροθείου εντός της ατμόσφαιρας του αγωγού (20^0C, pH 7.0), ppm(v/v)	Μετρούμενη συγκέντρωση υδροθείου εντός της ατμόσφαιρας του αγωγού ppm(v/v)
10	1357	225
11	1493	185
15	2036	200
9	1222	40
1.5	204	60

2. Τεχνικές απομάκρυνσης οσμών από κέντρα επεξεργασίας λυμάτων

2.1 Εισαγωγή

Οι μέθοδοι απόσμησης των λυμάτων, χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φάση όπου επεξεργάζονται:

- Επεξεργασία της υγρής φάσης όπου σαν βασικό στόχο έχει την απομάκρυνση του υδροθείου κυρίως από τα αποχετευτικά δίκτυα και δευτερευόντως σε στάδια επεξεργασίας εντός της μονάδας. Η μέθοδος αυτή αποβλέπει στην εξουδετέρωση του υδροθείου στην υγρή φάση ώστε να αποτραπεί η μεταβασή του στην αέρια φάση.
- Επεξεργασία αέριας φάσεως όπου το υδρόθειο και οι λοιπές πτητικές οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στην αέρια φάση, συλλέγονται μέσω αεραγωγών και οδηγούνται σε κεντρικό σύστημα απόσμησης που συνήθως αποτελείται απο χημική πληντυρίδα, βιόφιλτρο ή στήλη προσρόφησης.

2.2 Απομάκρυνση οσμών με επεξεργασία υγρής φάσης

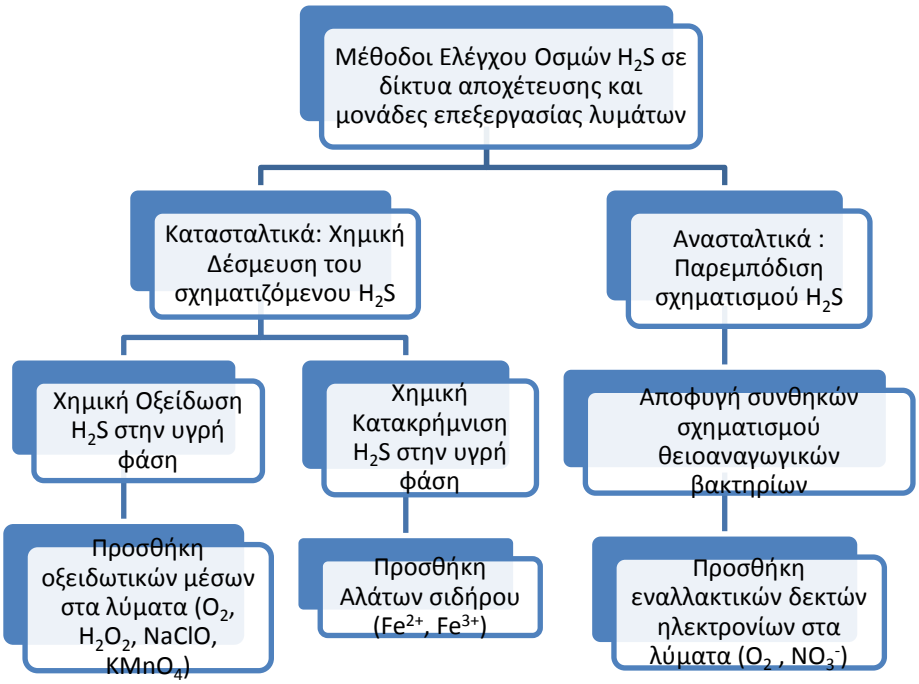
Δεδομένου ότι το πρόβλημα των οσμών πηγάζει από χημικές ενώσεις που ευρίσκονται στην υγρή φάση, η μέθοδος απόσμησης με παρέμβαση στην υγρή φάση περιλαμβάνει συνήθως τη προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων που ως προταρχικό στόχο έχουν είτε την εξάλειψη των οσμηρών ενώσεων είτε την αποτροπή σχηματισμού τους.

Μια μεγάλη γκάμα χημικών έχει χρησιμοποιηθεί προκειμένου να αποτραπούν οι αναερόβιες συνθήκες που οδηγούν στο σχηματισμό οσμών. Η έγχυση οξυγόνου ή αέρα υπό πίεση στα λύματα αποτελεί μια τέτοια τεχνική. Παρόλο που το τροφοδοτούμενο οξυγόνο μπορεί να οξειδώσει χημικά το υδρόθειο, εντούτοις η κινητική μιας τέτοιας αντίδρασης είναι σχετικά αργή λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του οξυγόνου στο νερό. Επίσης τα νιτρικά δρουν ως ένας εναλλακτικός δέκτης ηλεκτρονίων για πολλούς αερόβιους μικροοργανισμούς. Μέσω της δράσης τους, αποτρέπουν την πτώση του δυναμικού οξειδοαναγωγής με αποτέλεσμα να εμποδίζουν το σχηματισμό χημικά διασπώμενων ενώσεων υπό αναερόβιες συνθήκες. Τα πιο κοινά προιόντα που χρησιμοποιούνται είναι το νιτρικό ασβέστιο και ο νιτρικός σίδηρος.

Τα άλατα σιδήρου, συνήθως υπό μορφή χλωριούχου σιδήρου ή νιτρικού σιδήρου χρησιμοποιούνται ευρέως για την δέσμευση του διαλυμένου υδροθείου και κατακρήμνιση του υπό μορφή ιζήματος. Αυτού του είδους η παρέμβαση αποτρέπει την μετάβαση του υδροθείου στην αέρια φάση, δεσμεύοντας αυτό στην υγρή φάση και προκαλώντας την ιζηματοποιησή του. Η αποτελεσματικότητα αυτής της τεχνικής εξαρτάται σημαντικά από τη τιμή του pH των λυμάτων, ενώ φαίνεται να περιορίζεται μόνο στην απομάκρυνση του υδροθείου και όχι άλλων

χημικών ενώσεων υπεύθυνων για την έκλυση οσμών.Επίσης, η χρήση ισχυρότερων οξειδωτικών μέσων, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το υποχλωριώδες νάτριο και το υπερμαγγανικό κάλιο είναι επίσης αποτελεσματική στην απομάκρυνση όχι μόνο του υδροθείου αλλά και άλλων οσμηρών ενώσεων, π.χ μερκαπτάνες,σουλφίδια κτλ. Ωστόσο, η χρησιμοποιησή τους καθίσταται περιορισμένη εξαιτίας των παραπροιόντων που δημιουργούν (χλωριωμένα παράγωγα κτλ.) τα οποία ενδέχεται να βλάψουν τους μικροοργανισμούς σε ένα σύστημα βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων. Επίσης η χρήση τους μπορεί να κριθεί και ως αλόγιστη δεδομένου ότι η βασική τους δράση εστιάζεται στην οξείδωση όλων σχεδόν των ενώσεων και όχι εκλεκτικά αυτών που προκαλούν δυσοσμία. Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η απομάκρυνση των οσμών με παρέμβαση στην υγρή φάση (σχήμα 2.1) μπορεί να γίνει με δύο βασικούς τρόπους:

- Κατασταλτικά, όπου η βασική αρχή είναι η απομάκρυνση του υδροθείου από την υγρή φάση αφού αυτό έχει ήδη σχηματιστεί (προσθήκη αλάτων σιδήρου,ισχυρών οξειδωτικών μέσων κτλ.)
- Ανασταλτικά, αποτρέποντας τη δημιουργία έντονα αναερόβιων συνθηκών, μέσω εισαγωγής ενός εναλλακτικού δέκτη ηλεκτρονίων ο οποίος θα διασφαλίζει την αποτροπή σχηματισμού θειοαναγωγικών βακτηρίων (προσθήκη νιτρικών)

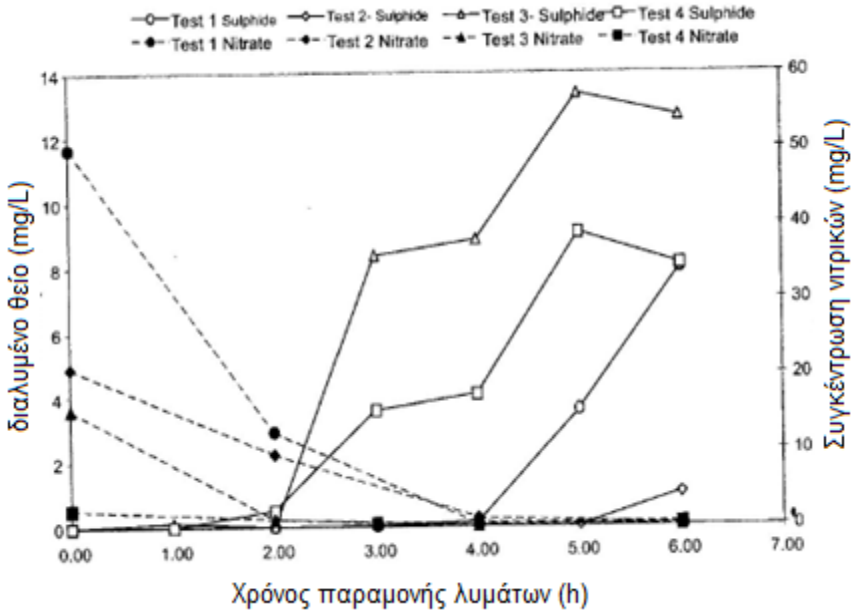


Σχήμα 2.1 : Σύνοψη προτεινόμενων μεθόδων για τον έλεγχο εκπομπών υδροθείου σε αγωγούς αποχέτευσης και μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Zhang et al.2008)

2.2.1 Μέθοδος προσθήκης νιτρικών

Η προσθήκη νιτρικών στα λύματα αποτρέπει τη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη προσθήκη ενός υγρού διαλύματος νιτρικών αντίθετα προς την ροή των λυμάτων σε ένα αντλιοστάσιο. Το κρισιμότερο σημείο της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ο έλεγχος της δόσης των νιτρικών με τέτοιο τρόπο ώστε να παραμένει μια μικρή υπολειματική συγκέντρωση αυτών. Αυτό σημαίνει ότι η δόση των νιτρικών θα πρέπει να είναι αφενώς επαρκής, ώστε να αποτραπεί η ύπαρξη αναερόβιων ζωνών στα λύματα αλλά όχι και υπερβολική αφού υψηλές συγκεντρώσεις αυτών θα δημιουργούσε προβλήματα στα στάδια απονιτροποίησης της λάσπης ενός βιολογικού καθαρισμού.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το προφίλ των συγκεντρώσεων νιτρικών και υδροθείου σε ένα αποχετευτικό καταθλιπτικό αγωγό για διάφορες δόσεις νιτρικών. Όπως αναμενόταν, οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις υδροθείου ήταν σχεδόν μηδενικές κατά τη διάρκεια προσθήκης νιτρικών, αλλά η εμφανισή του ήταν σχεδόν ακαριαία μόλις εξαντλήθηκε η τροφοδοτούμενη ποσότητα νιτρικών.



Σχήμα 2.2: Επίδραση συγκέντρωσης νιτρικών στη δημιουργία υδρόθειου σε λύματα ενός αποχετευτικού αγωγού (U.S EPA, 1985).

Ενδιαφέρον καθίσταται το γεγονός ότι σε περιπτώσεις που η προσθήκη των νιτρικών ήταν ανεπαρκής, η δημιουργία του υδροθείου έλαβε χώρα σε αυξημένους ρυθμούς αμέσως μετά την εξάντληση των νιτρικών. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως όταν η δόση των νιτρικών δεν ήταν αρκετή, το υδρόθειο άρχιζε να δημιουργείται με ρυθμό παρόμοιο με εκείνο της περίπτωσης όπου

δεν έγινε καμία προσθήκη νιτρικών. Αυτό σημαίνει ότι μικρότερες δόσεις νιτρικών δεν θα επιφέρουν έστω και μερική ελάττωση του υδροθείου όπως θα αναμένοταν. Επομένως δεν μπορεί να καθοριστεί μια αναλογία δόσεων μεταξύ της αναμενόμενης συγκέντρωσης υδροθείου και της απαιτούμενης συγκέντρωσης νιτρικών. Συνεπώς, όταν η δόση των νιτρικών είναι ανεπαρκής, δεν παρατηρείται μια σχετική ελάττωση του υδροθείου,με αποτέλεσμα να γίνεται άσκοπη χρήση των νιτρικών.

Προκειμένου να διατηρηθεί μια μικρή υπολειματική ποσότητα νιτρικών στα λύματα, η ποσότητα νιτρικών που θα προστεθεί θα πρέπει να ταιριάζει με τις απαιτήσεις των μικροοργανισμών σε νιτρικά για την διατήρηση του λύματος σε ανοξικές συνθήκες. Οι τυπικές τιμές του ρυθμού αναπνοής (κατανάλωσης οξυγόνου) του λύματος και του βιοφίλμ ανέρχονται στα 2 mg/L/h και 700 mg/m^2/h αντιστοίχως. Θεωρώντας ότι οι ίδιοι ετρότροφοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται υπό ανοξικές συνθήκες, οι παραπάνω τιμές μπορούν να μετατραπούν σε αντίστοιχες τιμές ρυθμού κατανάλωσης νιτρικών από το λύμα και το βιοφίλμ. Επομένως, για ισοδύναμο αριθμό δεκτών ηλεκτρονίων, 1 mg/L νιτρικού αζώτου μπορεί στοιχειομετρικά να αντικαταστήσει 2.86 mg/L οξυγόνου. Επομένως, οι ισοδύναμοι ρυθμοί κατανάλωσης νιτρικών για τα λύματα και το βιοφίλμ θα ανέρχονται στα 0.7 mg NO_3-N/L/h και 250 mg NO_3-N /m^2/h αντιστοίχως. Με τη χρήση των τιμών αυτών μπορεί να γίνει ένας προσεγγιστικός υπολογισμός των απαιτήσεων σε νιτρικά από ένα καταθλιπτικό αγωγό:

$M_{VSS} = \pi(D^2/4)LR_{VSS}$ (2.1)
$M_{VSA} = \pi DLR_{VSA}$ (2.2)
$M_{total} = M_{VSS} + M_{VSA}$ (2.3), όπου:

M_{VSS} = απαίτηση νιτρικών από τα λύματα (kg NO_3-N/h)
M_{VSA} = απαίτηση νιτρικών από το βιοφιλμ (kg NO_3-N/h)
M_{total} = ολική απίτηση νιτρικών (kg NO_3-N/h)
R_{VSS} = ρυθμός κατανάλωσης νιτρικών από τα λύματα (kg NO_3-N/m^3/h)
R_{VSA} = ρυθμός κατανάλωσης νιτρικών από το βιοφιλμ (kg NO_3-N/m^3/h)
D = εσωτερική διάμετρος αποχετευτικού αγωγού (m)
L = μήκος αποχετευτικού αγωγού (m)

Η δράση των ετεροτροφικών βακτηρίων μπορεί να εκφραστεί μέσω ενός ειδικού ρυθμού αντίδρασης, ο οποίος ισούται με τον ολικό ρυθμό αντίδρασης διαιρούμενο με την συγκέντρωση των πτητικών στερεών. Μια μέση συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών σε ένα λύμα ανέρχεται στα 300 mg/L με το 80% αυτών να αποτελούνται από πτητικά αιωρούμενα στερεά.

Επομένως ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης θα ανέρχεται στα 0,003 $mgNO_3$-N/mgVSS/h. Μια παρόμοια προσέγγιση μπορεί να γίνει και για το βιοφιλμ. Θεωρώντας λοιπόν ένα μέσο πάχος του βιοφιλμ ίσο με 0.5 mm και την πυκνότητα σε αυτό ίση με 1 g/cm^3 τότε βάσει υπολογισμών σε κάθε τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας βιοφιλμ θα υπάρχουν περίπου 20 g πτητικών αιωρούμενων στερεών, με αποτέλεσμα ο αντίστοιχος ειδικός ρυθμός αντίδρασης για το βιοφιλμ να ανέρχεται στα 0,013 $mgNO_3$-N/mgVSS/h. Γενικότερα λοιπόν, αλλά και βάσει συγκεκριμένων μετρήσεων (Cooper and Wheeldom,1991) ο ρυθμός κατανάλωσης νιτρικών από το βιοφίλμ είναι πάντα μεγαλύτερος σε σχέση με αυτόν των λυμάτων. Ωστόσο η διαφορά αυτή καθίσταται μικρότερη όταν αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των λυμάτων, όπου έχουν αναφερθεί και ρυθμοί κατανάλωσης οξυγόνου από το λύμα που φτάνουν μέχρι και τα 20 mgO_2/L/h.

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις, σε έναν αποχετευτικό αγωγό διαμέτρου 400 mm και συνολικού μήκους 3 km, η ολική απαίτηση σε νιτρικά θα ανέρχεται στα 2 9 kg/day για θερμοκρασία 15 ^{0}C η οποία θα ανταποκρίνεται σε απαίτηση 6,4 kg/day από τα λύματα και 22.6 kg/day από το βιοφίλμ. Οι αντίστοιχες απαιτήσεις από ένα διάλυμα νιτρικών που περιέχει 150g NO_3-N/L θα ανέρχονται στα περίπου 200 λίτρα ημερησίως. Ωστόσο σε πραγματικές εφαρμογές ρήψης νιτρικών σε αντλιοστάσια λυμάτων, η θερμοκρασία των λυμάτων, οι παροχές αυτών, όπως και η συνθεσή τους, υφίστανται σημαντικές αλλαγές με αποτέλεσμα οι εκάστωτε απαιτήσεις σε νιτρικά να διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με τις προβλεπόμενες μέσες απαιτήσεις.

Η ρύθμιση των δόσεων των νιτρικών γίνεται λάμβάνοντας υπόψην τη θερμοκρασία των λυμάτων και τη συγκέντρωση υδροθείου κατάντη του σημείου δοσομέτρησης. Για την αποφυγή υπερδοσομέτρησης, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την υπερβολική ανάπτυξη του πληθυσμού των απονιτροποιητικών βακτηρίων και την υπο τύπο φαύλου-κύκλου αυξημένη ζήτηση σε νιτρικά, η έναρξη της δοσομέτρησης πρέπει να γίνει με τη χαμηλότερη δυνατή δόση που στη συνέχεια θα πρέπει να αυξάνεται συαδιακά μέχρις ότου οι συγκεντρώσεις υδροθείου κατάντη του σημείου ρήψης να πέσουν σε αποδεκτά επίπεδα.

2.2.2 Έλεγχος οσμών με τη χρήση αλάτων σιδήρου

Η χρήση των αλάτων σιδήρου για την αντιμετώπιση προβλημάτων οσμών που από υδρόθειο αρχίζει τα τελευταία χρόνια να βρίσκει όλο και περισσότερες εφαρμογές. Ο βασικότερος λόγος είναι το χαμηλό κόστος του σιδήρου σε σύγκριση με άλλα χημικά μέσα εξουδετέρωσης των οσμών στην υγρή φάση. Όπως προαναφέρθηκε, το υδρόθειο βρίσκεται στα λύματα υπό μοριακή

μορφή (H_2S) και υπό μορφή ιόντων (HS^-, S^{2-}). Ωστόσο το υδρόθειο όταν αντιδράσει με βαρέα μέταλλα σχηματίζει θειούχες μεταλλικές ενώσεις οι οποίες έχουν πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό με αποτέλεσμα να σχηματίζονται έτσι τα αντίστοιχα ιζήματα. Η χρήση βαρέων μετάλλων όπως ο μόλυβδος και ο χαλκός δεν ενδύκνειται εξαιτίας του υψηλού κόστους τους αλλά κυρίως εξαιτίας της υψηλής τοξικότητας των εν λόγω μετάλλων. Έτσι καθιερώθηκε η χρήση αλάτων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου τα οποία αντιδρούν με το υδρόθειο σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

$$FeCl_2 + H_2S \rightarrow FeS \downarrow +2HCl \quad (2.4)$$

$$FeCl_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 \downarrow +6HCl \quad (2.5)$$

Τα θειούχα άλατα του σιδήρου, που είναι το βασικό προιόν της παραπάνω αντίδρασης, εμφανίζουν πολύ χαμηλότερη διαλυτότητα σε σχέση με το υδροξείδιο του σιδήρου ή τον ανθρακικό σίδηρο. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος χρησιμοποιησής τους αφού αντιδρούν εκλεκτικά με το διαλυμένο υδρόθειο και το δεσμεύουν υπό μορφή ιζήματος, αποτρέποντας έτσι την μεταβασή του στην αέρια φάση άρα και την αντίστοιχη δημιουργία οσμών. Στην παραπάνω αντίδραση, η συγκέντρωση ισορροπίας των S^{2-} προσδιορίζεται μέσω της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας:

$K_{FeS} = [Fe^{2+}][S^{2-}]$ (2.6), όπου:

K_{FeS} : σταθερά γινομένου διαλυτότητας του FeS
$[Fe^{2+}]$, $[S^{2-}]$: αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιόντων Fe^{2+} και S^{2-}.

Ωστόσο, στη πραγματικότητα οι συνολικές συγκεντρώσεις του διαλυμένου σιδήρου αλλά και θείου φαίνεται να επιδρούν περισσότερο σημαντικά απ'ότι οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιόντων τους, με αποτέλεσμα να γίνεται χρήση μιας υποθετικής σταθεράς γινομένου διαλυτότητας η οποία υπολογίζεται από τον ακόλουθη εξίσωση:

$$P_S = Fe_T S_T = \frac{K_{FeS}}{a_{Fe} a_S} \quad (2.7), \quad \text{όπου:}$$

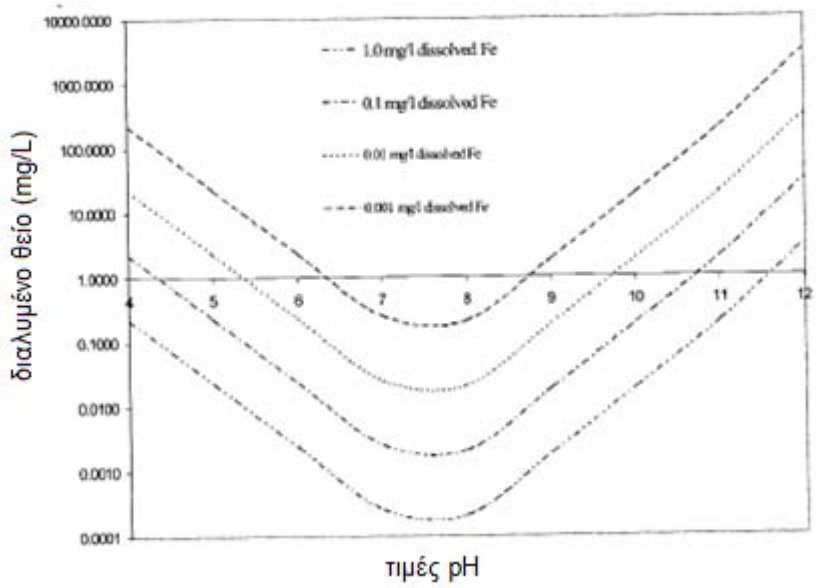
P_S = υποθετική σταθερά γινομένου διαλυτότητας
Fe_T = συνολική συγκέντρωση διαλυμένου σιδήρου
S_T = συνολική συγκέντρωση διαλυμένου θείου

Οι τιμές των α_{Fe} και α_S υπολογίζονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$a_{Fe} = \left(1 + \frac{K_{Fe1}}{[H^+]^2}\right) (2.8) \quad \kappa\alpha\iota \quad \alpha_S = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{S2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{S1}K_{S2}}\right) (2.9) \quad , \text{ όπου:}$$

K_{Fe1} = σταθερά γινομένου διαλυτότητας για το υδροξείδιο του σιδήρου
K_{S1} , K_{S2} = σταθερές διαστάσεως για το υδρόθειο.

Στο παρακάτω διάγραμμα παριστάνονται γραφικά οι συγκενρώσεις του υπολειματικού υδρόθειου που προέκυψαν για πειράματα με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις σιδήρου και σε συγκεκριμένες τιμές του pH (Vincent and Hobson,1999). Παρατηρούμε λοιπόν ότι η συγκεντρώση του διαλελυμένου υδροθείου μπορεί να φτάσει σε μηδενικά επίπεδα διατηρώντας μια μικρή ποσότητα διαλυμένου σιδήρου. Αυτή η απομάκρυνση καθίσταται περισσότερο αποτελεσματική σε τιμές pH στη περιοχή 7-8.



Σχήμα 2.3 : Επίδραση pH και συγκέντρωσης σιδήρου στο διαλυμένο υδρόθειο

Προκειμένου να γίνει μια εκτίμηση της απαιτούμενης δόσης του διαλύματος σιδήρου, το πρώτο βήμα που πρέπει να ακολουθήσουμε είναι ο υπολογισμός του υδροθείου που είναι διαλυμένο στα λύματα ή που αναμένεται να σχηματιστεί. Τότε ο υπολογισμός γίνεται ως εξής:

$C_{Fe} = a \cdot b \cdot C_{H2S}$ και $C_{Fe} < a \cdot b \cdot C_S$ (2.10), όπου:

C_{Fe} = συγκέντρωση άλατος σιδήρου απαιτούμενη ως ιόντα σιδήρου (g/m^3)
a = σταθερά, ίση με το ατομικό βάρος του σιδήρου (56) διαιρούμενο με το μοριακό

βάρος του υδροθείου (34)

b = στάθερα ίση με 1, όταν η προσθήκη άλατος σιδήρου γίνει αφού έχει σχηματιστεί υδρόθειο και ίση με 1.5 όταν η προσθήκη γίνεται πριν το σχηματισμό υδροθείου

C_S = ολικά διαθέσιμο θείο στα λύματα, μια τιμή στην περιοχή 15-20 mg/L είναι αντιπροσωπευτική για αστικά απόβλητα

C_{H2S} = συγκέντρωση υδροθείου στα λύματα (mg/L)

Ο σίδηρος καταναλώνεται αποτελεσματικότερα όταν προστίθεται σε λύματα όπου έχει ήδη δημιουργηθεί μια ικανοποιητική συγκέντρωση υδροθείου. Αποτέλεσμα της ρήψης αυτής είναι η άμεση δημιουργία ενός κορεσμένου διαλύματος που οδηγεί στο σχηματισμό ιζήματος θειούχου σιδήρου. Χαρακτηριστικό της προσθήκης σιδήρου στα λύματα είναι το γεγονός ότι αυτά αποκτούν ένα σκούρο γκρι έως μαύρο χρώμα. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα άλατα σιδήρου δεν αντιδρούν με οργανικές θειούχες ενώσεις, θα περίμενε κανείς ότι η χρήση του σιδήρου δεν θα προσέφερε πλήρη απόσμηση σε εφαρμογές ρήψης αυτού σε εγκαταστάσεις λυμάτων. Ωστόσο, από έρευνες που έχουν γίνει έχει παρατηρηθεί ότι το συνολικό επίπεδο ελάττωσης των οσμών ,μετρούμενο με συσκευές ολφακτομετρίας, παραμένει πάντοτε ανάλογο των μετρούμενων συγκεντρώσεων του υδροθείου στην αέρια φάση. Μάλιστα, παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και όταν άλατα σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν σε φρέσκα λύματα με σκοπό την αποτροπή σηπτικότητας σε αυτά.

2.2.3 Αντιμετώπιση οσμών με χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων

Το υδρόθειο όπως και όλες οι ενώσεις που προκάλούν οσμές μπορούν υπό την παρουσία ισχυρών οξειδωτικών μέσων να μετατραπούν σε άλλες ενώσεις οι οποίες δεν εκλύουν δυσάρεστες οσμές. Ωστόσο η χρήση των οξειδωτικών μέσων επικεντρώνεται κυρίως μόνο σε διεργασίες όπου αφορούν την αέρια φάση (χημικές πληντυρίδες) μιας και η παρουσία τους στην υγρή φάση μπορεί να δράσει τοξικά έναντι σε συγκεκριμένους μικρροργανισμούς απαραίτητους σε εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας. Μια από αυτές τις τεχνικές είναι και η χλωρίωση όπου το χλώριο υπό μορφή υπο χλωριώδους και υδροχλωρικού ο ξέ ος δρα ενάντια στα βακτήρια παραγωγής υδροθείου αποτρέποντας έτσι τον σχηματισμό του. Το χλώριο αντιδρά με το υδρόθειο σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$HOCl + H_2S \rightarrow S + HCl + H_2O \qquad (2.11)$$

$$4HOCl + H_2S \rightarrow SO_4^{2-} + 4Cl^- + 6H^+ \qquad (2.12)$$

Η χρησιμοποίηση του χλωρίου για απόσμηση κρίνεται όμως απαγορευτική εξαιτίας των μεγάλων του μειονεκτημάτων: Καταρχάς, η χρήση του μπορεί να βλάψει βακτήρια ζωτικής σημασίας για

την βιοαποδόμηση των αστικών αποβλήτων. Επιπλέον η παρουσία του μπορεί να δημιουργήσει οργανοχλωριωμένες ενώσεις οι οποίες έχουν καρκινογόνο δράση όπως και χλωραμίνες οι οποίες είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν από τα λύματα.

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου ανήκει επίσης στην κατηγορία των ισχυρών οξειδωτικών μέσων που δύνανται να συνεισφέρουν σημαντικά σε περιπτώσεις απόσμησης λυμάτων. Αντιδρώντας με υδρόθειο προκαλεί την άμεση οξειδωσή του σε στοιχειακό θείο και μάλιστα μπορεί να προσφέρει έως και 90% ελάττωση των οσμών εντός ολίγων μόνο λεπτών, 5-10 min. Η πλεονάζουσα ποσότητα αυτού που δεν έχει αντιδράσει, διασπάται προς νερό και οξυγόνο συνεισφέροντας έτσι στην ύπαρξη αερόβιων συνθηκών που αποτρέπουν την έκλυση οσμών. Ωστόσο η χρήση του καθίσταται περιορισμένη εξαιτίας του υψηλού του κόστους και του γεγονότος ότι μεγάλο μέρος της ποσότητας που χρησιμοποιείται οξειδώνει και τις υπόλοιπες ενώσεις και όχι μόνο αυτές που προκαλούν όχληση. Η δράση του εξηγείται με βάση την ακόλουθη αντίδραση:

$$H_2O_2 + H_2S \rightarrow S + H_2O \quad (2.13)$$

Το υπερμαγγανικό κάλιο ανήκει επίσης στην κατηγορία των ενώσεων αυτών και μάλιστα δρα με διαφορετικό τρόπο όταν αντιδρά με το υδρόθειο ανάλογα αν το περιβάλλον είναι όξινο ή αλκαλικό σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$3H_2S + 2KMnO_4 \rightarrow 2S + 2H_2O + 2KOH + 2MnO_2 \quad (2.14)$$
$$3H_2S + 8KMnO_4 \rightarrow 2K_2SO_4 + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O \quad (2.15)$$

Η χρήση του υπερμαγγανικού καλίου κρίνεται γεικά αποτελεσματική αλλά καθίσταται συνήθως μη εφαρμόσιμη επειδή είναι δύσκολο και γενικά πολύπλοκο να καθοριστούν οι ακριβείς δόσεις του σε εφαρμογές στην υγρή φάση. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το υψηλό του κόστος και τα αυξημένα μέτρα ασφαλείας που πρέπει να ληφθούν κατά την χρήση και αποθηκευσή του, το καθιστούν ελάχιστα εφαρμόσιμο σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

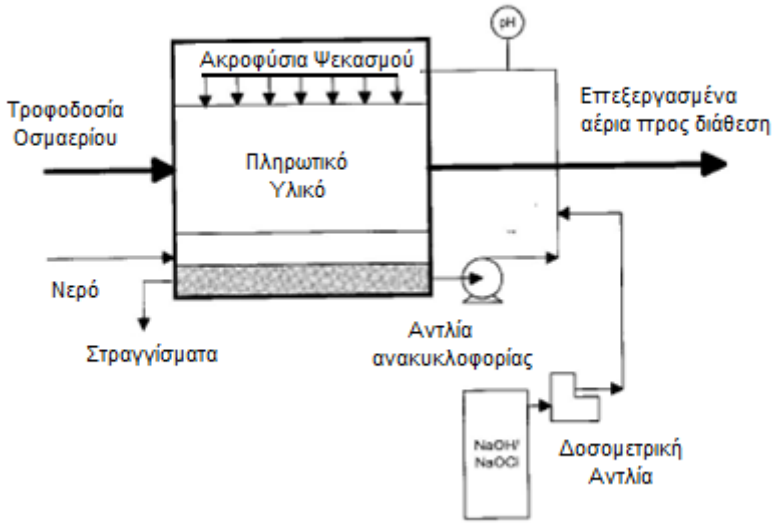
2.3 Απομάκρυνση οσμών με επεξεργασία αέριας φάσης

Η απομάκρυνση των οσμών στην αέρια φάση είναι και η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εξαλειψή τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η οσμή ως αίσθηση γίνεται αντιληπτή στην αέρια φάση, όπου και μπορεί να διαχειριστεί με πολύ καλύτερες προοπτικές αφού οι συνθήκες επαφής του οσμηρού αέρα με το μέσο απομάκρυνσης είναι σχεδόν ιδανικές, εν αντιθέσει με την υγρή φάση όπου οι συνθήκες ροής και ανάμιξης είναι πολύ πιο πολύπλοκες. Άλλωστε σχεδόν

όλες οι τεχνολογίες υγρής φάσεως απαιτούν την κατανάλωση πολύ μεγάλων ποσοτήτων χημικών με αποτέλεσμα να είναι και πολύ δαπανηρές. Επίσης, οι παρεμβάσεις στην υγρή φάση αν και μπορεί να προκαλούν μια ελάττωση στις οσμές, ουδέποτε έχουν τη δυνατότητα να προσφέρουν συθήκες πλήρους απόσμησης, αφού η μετάβαση των οχληρών ενώσεων από την υγρή στην αέρια φάση μοιάζει να είναι αναπόφευκτη. Όμως, όταν μια οχληρή ένωση διαφύγει στην αέρια φάση, είναι σχεδόν βέβαιο ότι θα προκαλέσει την ύπαρξη ανεπιθύμητων οσμών αφού μπορεί να γίνει αντιληπτή από τον ανθρώπινο οργανισμό σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ακομή και σε ppt). Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, το βασικό πλάνο αντιμετώπισης των οσμών σε κέντρα επεξεργασίας λυμάτων εστιάζεται στον εντοπισμό των πηγών έκλυσης, την κάλυψη αυτών των πηγών και την μεταβίβαση των οσμαερίων σε ένα κεντρικό σύστημα επεξεργασίας αυτών (Tchobanoglous and Burton,1991).Οι βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην αντιμετώπιση των οσμών στην αέρια φάση είναι: (1) χημικές πλυντηρίδες, (2) Βιολογικά φίλτρα, (3) Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα.

2.3.1 Χημική Εξουδετέρωση Οσμών - Χημικές Πλυντηρίδες

Το βασικό σχεδιαστικό χαρακτηριστικό μια χημικής πλυντηρίδας είναι η δημιουργία μιας καλής επαφής μεταξύ οσμαερίου, νερού και χημικού αντιδραστηρίου. Επομένως η βασική διεργασία που λαμβάνει χώρα είναι η απορρόφηση του αερίου στην υγρή φάση, ωστόσο η χρησιμοποίηση ενός οξειδωτικού μέσου στην υγρή φάση ενισχύει περαιτέρω την αποδοτικότητα απόσμησης. Αυτό διασφαλίζεται με τη χρήση διαφόρων πληρωτικών υλικών εντός των οποίων ρέει το προς απόφραση αέριο κατ'αντιρο ή με το χημικό μέσο οξείδωσής του. Επομένως οι χημικές πλυντηρίδες πρόκειται για συσκευές όπου τα οσμαέρια ρέουν από το κάτω μέρος ενός δοχείου και έρχονται σε επαφή με το υγρό διάλυμα που ψεκάζεται από το πάνω μέρος. Η επαφή των δύο φάσεων γίνεται εντός της μάζας του πληρωτικού υλικού, το οποίο φέρει μεγάλη ενεργή επιφάνεια προκειμένου να εξασφαλίζονται ιδανικές συνθήκες επαφής των δυο φάσεων. Το υγρό διάλυμα που συλλέγεται στον πυθμένα της συσκευής ανακυλοφορείται μέσω ειδικών αντλιών και επαναχρησιμοποιείται. Για τη διασφάλιση αυξημένων αποδόσεων λειτουργίας, ένα μέρος των στραγγισμάτων απορρίπτεται συνεχώς ώστε να απομακρύνονται και οι αντίστοιχοι ρύποι (οσμηρές ενώσεις) που εμπεριέχονται σε αυτό. Μια τυπική διάταξη μιας πληντυρίδας διασταυρούμενης ροής (όπως αυτή που χρησιμοποίειται στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων, ΔΕΥΑΧ) απεικονίζεται παρακάτω:



Σχήμα 2.4: Χημική πλυντηρίδα διασταυρούμενης ροής

Οι χημικές πλυντηρίδες είναι πολύ αποδοτικές κυρίως στην απομάκρυνση υδροθείου και αμμωνίας,λιγότερο όμως για τις μη υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις (Πίνακας 2.1). Η χρήση τους κρίνεται οικονομικά συμφέρουσα για παροχές αερίων ρευμάτων τροφοδοσίας μεγαλύτερων από 50.000 m^3/h και ως χημικά μέσα χρησιμοποιούνται συνήθως το καυστικό νάτριο (σόδα) και το υποχλωριώδες νάτριο. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με πραγματικές συνθήκες λειτουργίας, παρατίθενται σε επόμενο κεφάλαιο όπου και γίνεται πλήρης περιγραφή του τρόπου λειτουργίας της πλυντηρίδας του ΚΕΛ Χανίων, δυναμικότητας 45000 Nm^3/h.

Πίνακας 2.1: Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης χημικών πλυντυρίδων για διάφορα οσμαέρια (U.S EPA, 1985)

Αέριο	Απόδοση Απομάκρυνσης (%)
Υδρόθειο	98
Αμμωνία	98
Διοξείδιο Θείου	95
Μερκαπτάνες	90
Λοιπές Οργανικές Ενώσεις	70-90

2.3.2 Βιολογικός Έλεγχος Οσμών – Χρήση Βιοφίλτρων

Η θεμελιώδης αρχή του βιολογικού ελέγχου των οσμών είναι ότι οι οχληρές χημικές ενώσεις χρησιμοποιούνται από τα μικρόβια ως πηγή τροφής ή ενέργειας και βιοαποδομούνται έτσι στη

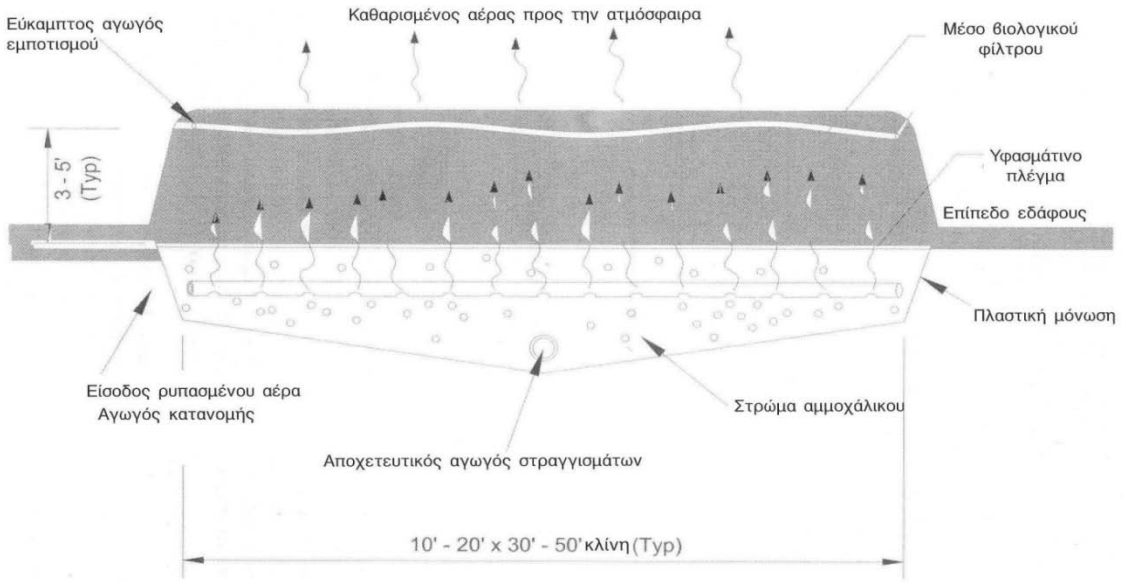
διεργασία, μετατρεπόμενοι σε αβλαβή τελικά προιόντα μεταβολισμού (CO_2,H_2O). Η διεργασία αυτή απαιτεί προσεκτική επιμέλεια στο σχεδιασμό και τη λειτουργία, στην εξασφάλιση καλής επαφής μεταξύ του ρυπασμένου αέρα και της υγρής φάσης ή του βιολογικού υμένα (βιοφιλμ) που περιέχει μικρόβια, και στην εξασφάλιση ότι ο μικροβιακός πληθυσμός συγκρατείται και διατηρείται σε υγιή κατάσταση.

Η βασική διεργασία περιλαμβάνει επαφή του ρυπασμένου ρεύματος αέρα με υγρό που βρίσκεται σε κυκλοφορία ή με υγρή κλίνη που περιέχει έναν υγιή πληθυσμό βιομάζας. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι εφαρμογών όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2. Οι διαφορές εντοπίζονται στο τρόπο με τον οποίο το νερό και η βιομάζα κινούνται μέσα στο σύστημα. Είτε η φάση του νερού ρέει (όπως σε μια πληντυρίδα) είτε είναι στατική (όπως σε ένα βιιολογικό φίλτρο), ο μικροβιακός πληθυσμός επιζεί στη φάση του υγρού. Η πιο δημοφιλής από αυτές τις τεχνικές φαίνεται να είναι η βιολογική διήθηση (biofiltration).

Πίνακας 2.2: Βιολογικά συστήματα ελέγχου αέριας ρύπανσης/οσμών

Εφαρμογή	Βιομάζα	Φάση νερού
Βιολογικό Φίλτρο	Σταθεροποιημένη	Σταθερή
Βιοτριφασικό φίλτρο	Σταθεροποιημένη	Κινούμενη
Βιοπληντυρίδα	Κινούμενη (σε αιώρηση)	Κινούμενη

Οι πιο επιτυχημένες χρήσεις βιολογικών φίλτρων είναι για ευδιάλυτες οργανικές ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος, όπως αλκοόλες,αλδεύδες και κετόνες και για μια ποικιλία οσμηρών αερίων συμπεριλαμβανομένων του H_2S και της NH_3. Συνήθως η μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης σε βιολογικό φίλτρο κατευθύνεται με την ακόλουθη σειρά: αλκοόλες (καλύτερη) → εστέρες → κετόνες → αρωματικές ενώσεις → αλκάνια (χειρότερη). Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα όπου φαίνεται η εγκάρσια τομή ενός βιολογικού φίλτρου.



Σχήμα 2.5: Εγκάρσια διατομή μιας τυπικής ανοικτής κλίνης βιολογικού φίλτρου

Τα ουσιώδη ζητήματα που αφορούν το σχεδιασμό και τη λειτουργία των βιολογικών φίλτρων περιλαμβάνουν:

- Εξακρίβωση συγκέντρωσης και είδους ενώσεων στο ρεύμα αέρα.
- Εύρεση σωστού μικροβιακού πληθυσμού
- Επιλογή συμβατού μέσου
- Επαρκής διατήρηση υγρασίας με βέλτιστη περιοχή τιμών, 50%-65%.
- Διαστασιολόγηση κλίνης για πρόβλεψη επαρκούς χρόνου παραμονής για συγκεκριμένη παροχή αέρα (συνήθως 15-60 sec, για επιφανειακή φόρτιση 120 m^3/m^2min και συγκεντρώσεις H_2S έως και 20 mg/L)
- Έλεγχος pH, επιπέδου θρεπτικών συστατικών και θερμοκρασίας (25-35 ^{0}C)

Η τεχνολογία των βιοφίλτρων ανταποκρίνεται καλύτερα για υψηλής ογκομετρικής παροχής ρεύματα αέρα με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση ρύπων. Το βασικότερο πλεονεκτημά τους είναι το πολύ χαμηλό λειτουργικό κόστος σε συνδυασμό με το λογικό πάγιο κόστος τους, αφού πρόκειται για διατάξεις απλουστευμένες δίχως περίπλοκους εξοπλισμούς. Ωστόσο φαίνεται να ανταποκρίνονται λιγότερο σε ρεύματα με υψηλές συγκεντρώσεις οσμαερίων, γεγονός που αποτελεί ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα τους (Shareefdeen et al.2003).

Επίσης απαιτείται πολύ προσεκτική παρακολούθηση στον έλεγχο της υγρασίας τους και τυχόν σημαντική απόκλιση αυτής από τα βέλτιστα όρια θα επιφέρει απενεργοποίηση των εγκληματισμένων μικροοργανισμών, γεγονός που σημαίνει ότι η λειτουργία τους θα πρέπει να αρχίσει πάλι από την αρχή, άρα θα χρειαστεί εκ νέου πολύς χρόνος μέχρι την επίτευξη μόνιμων συνθηκών λειτουργίας. Ακόμη, ενδέχεται να λάβει χώρα και φράξιμο του βιοφίλτρου από σωματιδιακή ύλη και/ή υπερβολική ανάπτυξη βιομάζας. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι ενώ πρόκειται για μια οικονομικά συμφέρουσα τεχνική, εντούτοις η αποδοτικότητά της εξαρτάται άμεσα από ευαίσθητους παράγοντες λειτουργίας οι οποίοι αν ξεφύγουν από τις αυστηρά προκαθορισμένες τιμές τους, θα χρειαστεί αρκετός χρόνος για την αποδοτική επαναλειτουργία του βιόφιλτρου. Οι περιοχές τιμών των βασικότερων σχεδιαστικών παραμέτρων των βιοφίλτρων, παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.3 : Σχεδιαστικές Παράμετροι Βιοφίλτρων (Yang and Allen,1994)

Παράμετρος	Εύρος Τιμών
Υγρασία (%)	50-65
Θερμοκρασία (^{0}C)	15-35
pH	6-8
Χρόνος Παραμονής Οσμαερίου (sec)	30-60
Εισερχόμενη Συγκέντρωση Οσμαερίου (g/m^3)	0.01-0.5
Επιφανειακή Φόρτιση (m^3/m^{2}h)	10-100
Ρυθμός Βιοαποδόμησης(g/m^{3}h)	
Υδρόθειο(H_2S)	80-130
Άλλα οσμαέρια	20-100

2.4 Επεξεργασία οσμών με τη διεργασία προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα

Η απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων αερίων και ατμών από ρεύμα εξόδου με προσκόλληση αυτών των ουσιών στην επιφάνεια πορώδων στερεών υλικών είναι παράδειγμα μιας πρακτικής εφαρμογής προσρόφησης (adsorption). Με κατάλληλη επιλογή του προσροφητικού στερεού (προσροφητή) και του χρόνου επαφής μεταξύ του στερεού και των ατμών ενός ρεύματος εξόδου, είναι εφικτές πολύ υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης. Επιπρόσθετα, η διεργασία μπορεί να σχεδιαστεί για να παρέχει οικονομική ανάκτηση του προσροφούμενου ατμού (προσροφημένη ουσία). Η προσρόφηση αερίων χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές όπως ο έλεγχος οσμών, η ανάκτηση πτητικών διαλυτών (όπως βενζόλιο, αιθανόλη, τριχλωροαιθυλένιο, φρέον κτλ.) και στις διεργασίες ξήρανσης αέριων ρευμάτων.

Οι προσροφητές είναι πολύ χρήσιμοι στον έλεγχο των οσμών διότι λειτουργούν ως μέσα τα οποία απομακρύνουν τα οσμηρά αέρια ρεύματα συγκεντρώνοντας και διατηρώντας αυτά στη κύρια μάζα του υλικού τους και διευκολύνουν έτσι την απευθείας απορριψή τους στο περιβάλλον ή την περαιτέρω μετατροπή τους σε άοσμα προϊόντα. Προφανώς το πλήθος των ενώσεων που μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια ενός προσροφητή είναι πολύ μεγάλο, με αποτέλεσμα να διαφέρει από ένωση σε ένωση και ο αντίστοιχος μηχανισμός απομάκρυνσης. Έτσι λοιπόν αν πρόκειται για οσμηρές ενώσεις που διέπονται από χημική ευστάθεια (π.χ βουτυρικό οξύ), τότε αυτές απλά παραμένουν δεσμευμένες στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Αντίθετα οι θειούχες οργανικές ενώσεις (σουλφίδια,μερκαπτάνες) αλλά και το υδρόθειο οξειδώνονται πλήρως ή μερικώς σε άλλες ενώσεις οι οποίες δεν προκαλούν οχλήσεις οσμών.

Στις περισσότερες εφαρμογές απόσμησης, το προσροφητικό υλικό έχει προγενέστερα εμποτιστεί με μία χημική ουσία η οποία συμβάλει περαιτέρω στην αποδόμηση των οχληρών χημικών ενώσεων που προκαλούν τις οσμές. Ωστόσο ο βαθμός εμποτισμού του προσροφητικού υλικού παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, διότι σε ορισμένες περιπτώσεις η χρήση μεγάλων ποσοτήτων του υλικού εμποτισμού του προσροφητή καταλαμβάνουν και αντίστοιχα μεγάλο μέρος από την επιφάνεια και τον όγκο πόρων του υλικού, με αποτέλεσμα σε ορισμένες περιπτώσεις η προσρόφηση να επιβραδύνεται.

2.4.1 Ενεργός Άνθρακας και άλλοι Προσροφητές

Ο όρος ‘ενεργός’ όταν χρησιμοποιείται στα προσροφητικά υλικά αναφέρεται στην αυξημένη εσωτερική επιφάνεια (surface area) η οποία προέκυψε μετά από ειδική επεξεργασία. Κάθε ανθρακούχο υλικό μπορεί να μετατραπεί σε ενεργό άνθρακα. Τσόφλι καρύδας, οστά, ξύλο, κάρβουνο, λιγνίτης κ.ο.κ χρησιμεύουν ως πρώτες ύλες για την παρασκευή ενεργού άνθρακα. Εντούτοις, ο βιομηχανικός άνθρακας παράγεται κυρίως από ασφαλτούχο άνθρακα. Ο ενεργός άνθρακας παράγεται αρχικά από την αφυδάτωση και απανθράκωση των ανθρακούχων πρώτων υλών. Η ενεργοποίηση ολοκληρώνεται κατά τη διάρκεια ελεγχόμενης οξείδωσης στην οποία το ανθρακούχο υλικό θερμαίνεται παρουσία ενός οξειδωτικού αερίου. Για συγκεκριμένους άνθρακες, η αφυδάτωση μπορεί να γίνει με τη χρήση χημικών ουσιών. Η ιδανική πρώτη ύλη έχει δομή πόρων με ομοιόμορφη κατανομή αυτών και υψηλή ικανότητα προσρόφησης όταν ενεργοποιηθεί. Ο ενεργός άνθρακας φτιάχνεται για ειδική τελική χρήση μέσω επιλογής της πρώτης ύλης και ελέγχου της διεργασίας ενεργοποίησης.

Η ενεργοποίηση του άνθρακα γίνεται με τη χρήση ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα τα οποία συμβάλουν στην δημιουργία πόρων εντός του υλικού του αρχικά άμορφου άνθρακα. Αυτοί οι πόροι που δημιουργούνται ποικίλουν σε μέγεθος και η διάμετρος τους φτάνει μέχρι και ορισμένες εκατοντάδες angstroms(A). Οι κοινοί ενεργοί άνθρακες του εμπορίου χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας οι οποίες φτάνουν έως και 2000 m^2/g και από υψηλό όγκο πόρων που φτάνει έως και 1 cm^3/g.

Η φυσική προσρόφηση των διαφόρων χημικών ουσιών στον ενεργό άνθρακα απορρέει μέσω διαφόρων αλληλεπιδράσεων των μορίων της προσροφούμενης ουσίας με την επιφάνεια του ενεργού άνθρακα (Gregg and Sing,1982). Οι δυνάμεις που συμβάλουν στη διασπορά των διαφόρων χημικών ενώσεων αυξάνονται υπό την παρουσία μικρών πόρων εντός του υλικού του προσροφητή οι οποίοι ενισχύουν το φαινόμενο της προσρόφησης ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας με πολλές περισσότερες επιφάνειες (Everet and Powl,1976).

Η επιφάνεια του ενεργού άνθρακα καταλύει διάφορες χημικές αντιδράσεις όπως είναι η οξείδωση υπό την παρουσία αέρα, αλλά και η προσρόφηση των μορίων διαφόρων χημικών ενώσεων σε προγενέστερα εμποτισμένα προσροφητικά υλικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη παρουσία των μικροπόρων, των διαφόρων λειτουργικών ομάδων αλλά και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του ανθρακούχου υλικού, γεγονός απαραίτητο για την μεταφορά ηλεκτρονίων, άρα και οξείδωσης της προσροφούμενης χημικής ένωσης. Επομένως, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι ορισμένες βασικές ιδιότητες για τον έλεγχο των οσμών όπως είναι η προσρόφηση/οξείδωση του υδρόθειου ή διαφόρων οχληρών ενώσεων βελτιώνονται σημαντικά όταν χρησιμοποιείται ενεργός άνθρακας (Adid et al.,1999).

Η αποτελεσματικότητα διαφόρων άλλων υλικών στην απομάκρυνση των οσμών, όπως αλουμίνας, ζεόλιθου και διαφόρων ανόργανων οξειδίων φτάνουν περίπου μόλις το 10% της συνολικής φέρουσας ικανότητας απομάκρυνσης του ενεργού άνθρακα (Steijns and Mars,1977). Το οξείδιο του αργιλίου όπως και του ζιρκονίου (γνωστά ως αλούμινα ή ζιρκόνια) επιδεικνύουν ακόμη μεγαλύτερη βελτίωση στην απομάκρυνση του υδρόθειου όχι όμως σε επίπεδα μεγαλύτερα από το 50% των αντίστοιχων απομακρύνσεων που παρατηρούνται με τη χρήση ενεργού άνθρακα. Οι αντίστοιχες ειδικές επιφάνειες και οι όγκοι πόρων αυτών των υλικών είναι περίπου οι μισές από αυτές του ενεργού άνθρακα με αποτέλεσμα η επιφάνεια των υλικών αυτών να μην είναι τόσο ετερογενής όσο αυτή του ενεργού άνθρακα.

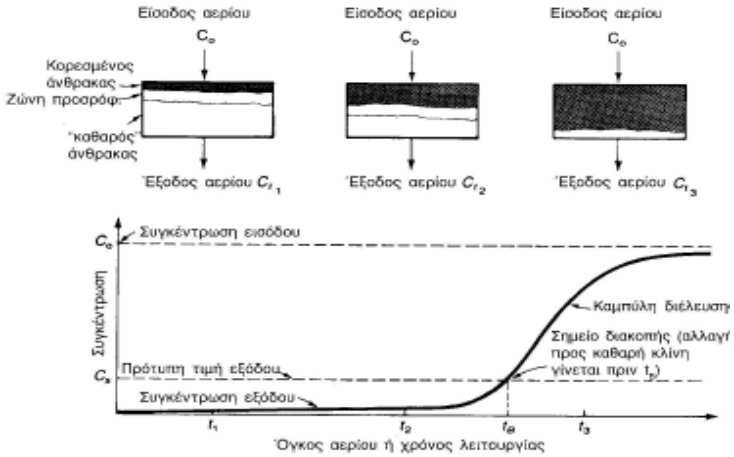
Ο πίνακας 2.4 απεικονίζει ένα κατάλογο ιδιοτήτων διαφόρων προσροφητών που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αέριων ρύπων και οσμών. Το είδος των ανθράκων που χρησιμοποιούνται για τέτοιου είδους εφαρμογές στην αέρια φάση, φέρουν μια ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται μεταξύ 800 και 1200 m^2/g. Ο όγκος των πόρων κατά το μεγαλύτερο μέρος βρίσκεται κατανεμημένος σε μια στενή περιοχή δια μέτρων πόρων η οποία κυμαίνεται από 4 έως 30A (1A=0.0001 μm).

Πίνακας 2.4: Φυσικές Ιδιότητες Διάφορων Προσροφητών (Steijns and Mars,1977).

Προσροφητικό Μέσο	Εσωτερικό Πορώδες (%)	Πυκνότητα ξηρού (lb/ft^3)	Ειδική Επιφάνεια (m^2/g)
Άργιλος όξινης επεξεργασίας	30	35-55	100-300
Ενεργός Αλούμινα και Βωξίτης	30-40	45-55	200-300
Αργιλοπυριτικά ‘’κόσκινα’’	45-55	41-44	600-700
Οστεάνθρακας	50-55	40	100
Άνθρακες	55-75	35-40	600-1400
Μαγνήσια	70-75	25	200
Silica gel	65-70	25	320

2.4.2 Προσρόφηση αερίων σε σταθεροποιημένη κλίνη

Τα συστήματα προσρόφησης που εφαρμόζονται για τον έλεγχο των οσμών σε κέντρα επεξεργασίας λυμάτων πρόκειται ουσιαστικά για σταθεροποιημένες κλίνες που πληρώνονται με διάφορα προσροφητικά κοκκώδη υλικά. Τα δυναμικά προσρόφησης σε σταθεροποιημένη κλίνη παρουσιάζονται γραφικά στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 2.6 : Απεικόνιση του κύματος προσρόφησης και της καμπύλης διέλευσης

Στο άνω μέρος του σχήματος, παρουσιάζεται η σταθεροποιημένη κλίνη σε τρεις διαφορετικούς χρόνους αναπαριστώντας το μεσοδιάστημα από την αρχική είσοδο της προσροφούμενης ουσίας έως τον χρόνο κατά τον οποίο σημαντική συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας διαφεύγει από την κλίνη. Η γραφική παράσταση στο κάτω μέρος του σχήματος απεικονίζει τη συγκέντρωση στην έξοδο της κλίνης ως συνάρτηση του όγκου εκροής ή του χρόνου λειτουργίας. Αυτή η γραφική παράσταση ονομάζεται *καμπύλη διέλευσης* και δίνει σημαντικές πληροφορίες για το ρυθμό προσρόφησης στη κλίνη.

Η απόδοση μιας τέτοιας σταθεροποιημένης κλίνης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το είδος του προσροφητικού μέσου, η συγκέντρωση της χημικής ένωσης (οσμής) που έρχεται σε επαφή με το προσροφητικό μέσο, η θερμοκρασία, η υγρασία, η ογκομετρική παροχή του αέριου ρεύματος της κλίνης(χρόνος παραμονής εντός της στήλης) και η διάρκεια ζωής του προσροφητικού μέσου. Ο παράγοντας που είναι ο λιγότερος προβλέψιμος και συνεπώς ο περισσότερο ευμετάβλητος είναι η συγκέντρωση των οσμηρών αερίων που ρέουν διαμέσου της κλίνης, αφού τόσο η παροχή των αερίων όσο και το βάρος του προσροφητικού υλικού είναι συνήθως προκαθορισμένα στο σχεδιασμό της στήλης (. Συνεπώς προκειμένου να κρίνουμε αν ένα υλικό προσρόφησης επαρκεί για το επιθυμητό χρονικό διάστημα θα πρέπει να λάβουμε υπόψη τις συνθήκες φόρτισης της στήλης η οποία επηρεάζεται κυρίως από τη συγκέντρωση των οσμηρών αερίων (Bandosz et al.,2000).

Η άνοδος της θερμοκρασίας παίζει έναν επίσης σημαντικό ρόλο και γενικά άνοδος της θερμοκρασίας συνδέεται με ελάττωση της προσροφητικής ικανότητας. Γενικότερα, για συσκευές προσρόφησης που χρησιμοποιούν ενεργό άνθρακα, θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 50 ^{0}C

καθίστανται απαγορευτικές. Ωστόσο, πολλές οσμηρές ενώσεις όπως το υδρόθειο υφίστανται οξείδωση στην κύρια μάζα του προσροφητικού μέσου αφού αρχικά προσροφηθούν σε αυτό. Οι εμποτισμένοι ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιούν ορισμένες χημικές αντιδράσεις όπως η εξουδετέρωση οξέως-βάσης προκειμένου να αυξήσουν την ικανότητα απομάκρυνσης των οσμών.

Χημικές αντιδράσεις όπως η οξείδωση των διαφόρων χημικών ενώσεων ευνοούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την οξείδωση των οσμηρών ενώσεων σε εμποτισμένους ενεργούς άνθρακες, αναστέλλει όμως την ικανότητα προσρόφησης των ουσιών που προκαλούν οσμές στην επιφάνεια των υλικών αυτών. Οπότε καθίσταται αντιληπτό ότι σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος (θερινοί μήνες), η χρήση ενεργού άνθρακα εμποτισμένου με κάποια χημική ένωση (κυρίως καυστικές ενώσεις όπως NaOH, KOH) υποβοηθά την ενίσχυση της ικανότητας απομάκρυνσης των οσμών σε στήλες προσρόφησης. Τόσο το NaOH όσο και το KOH αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό CO_2 σχηματίζοντας τις ανθρακικές ρίζες οι οποίες με τη σειρά τους διευκολύνουν την απομάκρυνση του H_2S (Turk et al.,1992). Αυτή η δράση προχωράει ακόμη περισσότερο καθώς ο ενεργός άνθρακας καταλύει την οξείδωση του H_2S από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας οδηγώντας στη δημιουργία μιας μεγάλης γκάμας ενώσεων που περιλαμβάνουν οξειδωμένες (μη οσμηρές) μορφές των αρχικά οχληρών οργανικών ενώσεων και στοιχειακού θείου (προερχόμενου από το υδρόθειο).

3. Μεθοδολογία

3.1 Ενώσεις που προκαλούν οσμές

Οι οσμές αποτελούν αναμφισβήτητα ένα από τα μείζονα προβλήματα περιβαλλοντικής όχλησης που σχετίζονται με διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες. Ανάμεσα σε αυτές ανήκουν αναμφισβήτητα οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και διάφορες χαρακτηριστικές βιομηχανικές μονάδες όπως πτηνοτροφεία, χοιροτροφεία βυρσοδεψεία κτλ. Σε διάφορα στάδια επεξεργασίας των εν λόγω μονάδων καθίσταται αναπόφευκτο να λάβουν χώρα ορισμένες αέριες εκπομπές, οι οποίες αποτελούν ένα πολυσύνθετο μίγμα πρωτίστως οργανικών και δευτερευόντως ανόργανων πτητικών ενώσεων που φέρουν μια χαρακτηριστική άσχημη και αποκρουστική οσμή. Η πλειονότητα των εν λόγω ενώσεων είναι είτε αζωτούχες είτε θειούχες οργανικές ενώσεις (αμίνες, οξέα, σουλφίδια, θειόλες κτλ.) η συγκέντρωση των οποίων στην ατμόσφαιρα ακόμη και σε πολύ μικρές τιμές δύναται να προκαλέσει φαινόμενα ύπαρξης οσμών. Οι μόνες δύο ανόργανες ενώσεις που μετέχουν στο φαινόμενο των οσμών είναι η αμμωνία (NH_3) και το υδρόθειο (H_2S) , η παρουσία των οποίων προέρχεται από την αποδόμηση των αζωτούχων και θειούχων οργανικών ενώσεων αντίστοιχα.

Χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των οχληρών ενώσεων είναι ότι φέρουν μια χαρακτηριστική οσμή. Συγκεκριμένα, η πλειονότητα των θειούχων οργανικών ενώσεων χαρακτηρίζονται από μια οσμή που μοιάζει με αποσυντεθειμένα λαχανικά ή τρόφιμα. Το υδρόθειο μάλιστα που θεωρείται η πιο συνηθισμένη και πιο επικρατούσα ένωση, φέρει χαρακτηριστική οσμή σάπιου αυγού. Οι αζωτούχες οχληρές οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από μια οσμή ψόφιου ψαριού ή αποσυντιθέμενου πτώματος. Κοινό σημείο όλων των οχληρών ενώσεων καθίσταται το γεγονός ότι μπορούν πολύ εύκολα να γίνουν αντιληπτές από τον ανθρώπινο οργανισμό σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, αν οι συγκεντρώσεις εκφραστούν σε λόγους ανάμιξης (αναλογία όγκων οσμηρής ένωσης προς όγκο ατμοσφαιρικού αέρα), τότε ένα εκατομμυριοστό (ppmV, part per million as volume) ή και δισεκατομμυριοστό (ppbV, part per billion as volume) μιας οσμηρής ένωσης δύναται να προκαλέσει την δημιουργία οχλήσεων προερχόμενων από την παρουσία της.

Το γεγονός αυτό καθιστά την ανίχνευση των ουσιών αυτών πολύ δύσκολη δεδομένου ότι δεν έχουν θεσπιστεί αναλυτικές τεχνικές εντοπισμού και ποσοτικοποίησης πτητικών ενώσεων σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον, οι ενώσεις που συνεισφέρουν στο συνολικό πρόβλημα των οσμών είναι ουκ ολίγες και μάλιστα κάθε μια από αυτές δύναται να ανιχνευτεί από τον ανθρώπινο οργανισμό σε διαφορετική συγκέντρωση, με αποτέλεσμα ο χαρακτηρισμός των

οσμηρών ενώσεων που περιέχονται σε ένα αέριο ρεύμα συστατικών να καθίσταται εξαιρετικά δύσκολος. Οι βασικότερες ενώσεις που προκαλούν το πρόβλημα των οχλήσεων λόγω οσμών μαζί με το αντίστοιχο κατώφλι όσφρησής του από τον άνθρωπο, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1: Κατηγοριοποίηση κύριων οχληρών ουσιών (Gostelow et al. 2001)

Οχληρές Ενώσεις	**Συστατικά**	**Περιγραφή Οσμής**	**Κατώφλι Οσμής (ppbV)**
Θειώδεις	υδρόθειο	σάπιο αυγό	0.5
	Μέθυλο-μερκαπτάνη	αποσυντιθέμενα απορρίμματα,σκόρδο	0.0014-18
	Έθυλο-μερκαπτάνη	αποσυντιθέμενα απορρίμματα	0.02
	Διοξείδιο του θείου	έντονη, όξινη	---
	Διμέθυλο-σουλφίδιο	αποσυντιθέμενα λαχανικά	0.12-0.4
	Διμέθυλο-δισουλφίδιο	περιττωματική	0.3-11
	Θειοκρεσόλη	διαπεραστική, απεχθής	---
Αζωτούχες	Αμμωνία		130-50000
	Μεθυλαμίνη	αποσυντιθέμενο πτώμα, διαπεραστική	130-15300
	Εθυλαμίνη	νεκρό ψάρι υπό σήψη	0.9-53
	Διμεθυλαμίνη	αμμωνία	2400
	Πυρριδίνες	ψάρι	23-80
	Σκατόλη	περιττωματική, ερεθιστική	---
	Ινδόλη	περιττωματική,απεχθής	0.002-0.06
Οξέα	Οξικό	όξινη, ερεθιστική	1.4
	Βουτυρικό	ξύδι	16
	Βαλερικό	γλυκιά,ευχάριστη	1.8-2630
Αλδεΰδες-Κετόνες	Φορμαλδεΰδη	έντονη, μεθυστική	370
	Ακεταλδεΰδη	φρουτώδης, μήλο	0.005-2
	Βουτυραλδεΰδη	διαπεραστική, γλυκιά	4.6
	Ισοβουτυραλδεΰδη	Φρουτώδης	4.7-7
	Βαλεραλδεΰδη	φρουτώδης, μήλο	0.7-9
	Ακετόνη	φρουτώδης, γλυκιά	4580
	Βουτανόνη	πράσινο μήλο	270

3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού-ποσοτικοποίησης των οσμών.

Ο πλήρης χαρακτηρισμός των οσμών αυτών απαιτεί μία επίπονη και εξαιρετικά ευαίσθητη αναλυτική τεχνική μιας και οι ενώσεις που συνεισφέρουν στην ύπαρξη του εν λόγω προβλήματος

είναι αφενός πολλές και αφετέρου μπορεί να ευρίσκονται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Η πιο επικρατούσα και διαδεδομένη μέθοδος ταυτοποίησης πτητικών οργανικών ενώσεων που εμπεριέχονται σε αέρια δείγματα είναι η αέρια χρωματογραφία. Η τεχνική αυτή είναι εξαιρετικά ευαίσθητη και έχει το βασικό πλεονέκτημα ότι είναι η μόνη μέθοδος που μπορεί να παρέχει ‘’χημικές’’ πληροφορίες, δηλαδή να ανιχνεύσει το πλήθος και το είδος των πτητικών ενώσεων που απαρτίζουν ένα αέριο δείγμα. Πολύ σημαντικό ρόλο στην απόπειρα αυτή, παίζει η διαδικασία προσυγκέντρωσης των οσμηρών ουσιών και λήψης των αέριων δειγμάτων.

Έχουν κατά καιρούς αναφερθεί διάφορες τεχνικές μεταξύ των οποίων είναι η χρήση ειδικών σωλήνων ρόφησης (sorbent tubes), όπου τα δείγματα αφού ροφηθούν σε ειδικούς σωλήνες ρόφησης τύπου Tenax, κατόπιν εκροφόνται θερμικά στη συσκευή αέριας χρωματογραφίας (Shiffman et al.2001, Keener et al.2000). Παρόλο που η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί επιτυχώς κατά καιρούς και έχει ταυτοποιήσει ουκ ολίγες ενώσεις, εντούτοις εμπεριέχει σημαντικό παράγοντα σφαλμάτων που σχετίζονται με την αποδόμηση των υπό εξέταση ενώσεων στην επιφάνεια του εκροφητή (Kim-Yang et al.2001). Μια ακόμη τεχνική που έχει εφαρμοστεί είναι η συλλογή των αέριων δειγμάτων σε ειδικούς σάκους δειγματοληψίας (Tedlar Bags), ωστόσο υστερεί ως προς το γεγονός ότι η περιεχόμενη υγρασία στα δείγματα αποδομεί τις συλλεγόμενες ενώσεις που περιέχονται σε αυτό με αποτέλεσμα ο ανιχνευτής μαζών να μην δύναται να ανιχνεύσει τις πρωταρχικές ενώσεις που δημιουργούν το πρόβλημα των οσμών, αλλά ενώσεις που προέκυψαν από την αποδόμηση αυτών (Carriou and Guillot 2006). Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανείς ότι ακόμη και η χρησιμοποίηση μιας ευαίσθητης τεχνικής όπως η αέρια χρωματογραφία, δεν μπορεί να εγγυηθεί έναν σίγουρο τρόπο ανίχνευσης των οχληρών ενώσεων.

Το γεγονός αυτό ισχυροποιείται ακόμη περισσότερο, λαμβάνοντας υπόψη ότι η πλειοψηφία των οχληρών ουσιών διακρίνεται από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις εντοπισμού από την ανθρώπινη όσφρηση (κατώφλι οσμής), οι οποίες φτάνουν σε επίπεδα ppt (parts per trillion), ενώ αντίθετα το όριο ανίχνευσης των ουσιών αυτών μέσω αναλυτικών τεχνικών μέτρησης σε πολλές περιπτώσεις είναι πάνω από το κατώφλι οσμής (Winter and Duckman, 2000). Αποτέλεσμα αυτού είναι πολλές ενώσεις να ‘’μυρίζουν’’ και να μην δύνανται να ποσοτικοποιηθούν μέσω αέριας χρωματογραφίας. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που η τεχνική της ολφακτομετρίας βρίσκει ολοένα και περισσότερες εφαρμογές στην απόπειρα χαρακτηρισμού των οσμών (Livermore and Laing, 1998).

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη λήψη αέριων δειγμάτων από την κύρια πηγή όχλησης και αραίωσης αυτών με γνωστή ποσότητα αέρα ή κάποιου άλλου μέσου αραίωσης. Οι αραιώσεις του δείγματος αποσκοπούν στον καθορισμό της ‘’έντασης’’ της οσμής. Συγκεκριμένα, κατά την διεξαγωγή πειραμάτων ολφακτομετρίας, υπάρχει ειδικό προσωπικό που έχει εκπαιδευτεί στη δυνατότητα όσφρησης των διαφόρων οσμηρών αερίων. Κατόπιν πολλαπλών αραιώσεων των αέριων δειγμάτων, το προσωπικό αυτό θα αποφανθεί πότε η χαρακτηριστική οσμή μιας ένωσης παύει να υφίσταται. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται ταυτόχρονα σε περισσότερα του ενός άτομα, ούτως ώστε να ελέγχονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη γνώμη του καθενός και να επεξεργάζονται στατιστικώς. Παρόλο που σαν τεχνική δεν εμπεριέχει ισχυρό επιστημονικό υπόβαθρο, εντούτοις είναι η μόνη μέθοδος που δύναται να ανιχνεύσει πολλές οχληρές ενώσεις και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, δεδομένου ότι η ανθρώπινη όσφρηση αποτελεί ένα πολύ ευαίσθητο και ακριβές εργαλείο ανίχνευσης. Ωστόσο μια τέτοια τεχνική απαιτεί την ύπαρξη ειδικής εργαστηριακής υποδομής αλλά και ειδικά εκπαιδευμένου προσωπικού που θα συμμετάσχει στις δοκιμές των οσμών, με αποτέλεσμα να δύναται να εφαρμοστεί μόνο σε ειδικά εξοπλισμένα εργαστήρια.

Βασιζόμενοι στις παραπάνω παρατηρήσεις, καθίσταται σαφές ότι ο εντοπισμός και η ποσοτικοποίηση όλων των ενώσεων που συνεισφέρουν στο πρόβλημα των οσμών καθίσταται εξαιρετικά δύσκολος διότι διέπονται από χημική αστάθεια και κυρίως διότι δεν δύναται να ανιχνευτούν με αναλυτικές τεχνικές σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτό σημαίνει πως η καταγραφή της διακύμανσης της συγκέντρωσης τους σε καθημερινή βάση καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη μιας και δεν υπάρχει αυτόματο σύστημα μέτρησης των συγκεντρώσεων τους. Επίσης η οσμή από τη φύση της είναι ένα φαινόμενο το οποίο μεταβάλλεται πολύ απότομα σε διάστημα ελάχιστων δευτερολέπτων, εξαιτίας της έντονης διακύμανσης των δυναμικών παραγόντων που την επηρεάζουν. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις η μέτρηση του κύριου συστατικού που σχετίζεται με τις οσμές μπορεί να περιγράψει και την ‘’ένταση’’ του φαινομένου, αρκεί αυτό να μετράται σωστά και σε συνεχείς ρυθμούς. Ένα τέτοιο συστατικό είναι και το υδρόθειο (H_2S) το οποίο είναι το κυριότερο και πιο συχνά εμφανιζόμενο οσμαέριο σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Gostelow et al. 2001).

Η πλειοψηφία των οσμηρών συστατικών που συναντώνται σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, ανήκουν στις οργανικές ενώσεις του θείου (θειόλες, σουλφίδια) και το μοριακό τους βάρος κυμαίνεται από 30 έως 150. Όσο πιο χαμηλό είναι το μοριακό βάρος των ενώσεων τόσο πιο πτητικές είναι αυτές με αποτέλεσμα να διαφεύγουν ευκολότερα στην αέρια φάση και να

δημιουργούν έτσι το πρόβλημα των οσμών. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι το υδρόθειο αποτελεί μια πολύ αντιπροσωπευτική ένωση τέτοιας φύσεως εξαιτίας του γεγονότος ότι φέρει ταυτόχρονα και χαμηλό μοριακό βάρος αλλά και χαμηλό κατώφλι οσμής. Επομένως αποτελεί μια ενώση η οποία εμφανίζεται σχεδόν πάντα σε περιπτώσεις ύπαρξης οσμών διότι είναι πολύ πτητική και το κατώφλι οσμής της, αν και χαμηλό, είναι υψηλότερο σε σύγκριση με άλλες οργανικές ενώσεις (θειόλες,σουλφίδια) με αποτέλεσμα να δύναται να ανιχνευτεί ευκολότερα. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος όπου η καταγραφή του υδρόθειου μπορεί να υποδηλώσει έμμεσα και την παρουσία των υπόλοιπων ενώσεων του θείου οι οποίες δεν δύναται να ανιχνευτούν (Suffet et al. 2004).

Συγκεκριμένα αποτελεί το μοναδικό κύριο και επικρατών συστατικό από αυτά που ‘’μυρίζουν’’ το οποίο μπορεί να ανιχνευτεί από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (τάξεως ppb, όπου και αρχίζει να γίνεται αντιληπτό από την ανθρώπινη όσφρηση) έως αρκετά υψηλές (τάξεως ppm), με τη χρήση ειδικής φορητής συσκευής συνεχούς καταγραφής της συγκέντρωσης του. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την διεξαγωγή συνεχών πολλαπλών μετρήσεων με αποτέλεσμα να μπορούμε να αποφανθούμε επί τόπου για τη συνεχή διακύμανση των τιμών της συγκέντρωσης και να είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε με ακρίβεια και επί τόπου το μέγεθος της υπέρβασης του ορίου ανίχνευσης αυτού. Τέτοιου είδους μετρήσεις δεν μπορούν να ληφθούν με τη χρήση αναλυτικών τεχνικών αφού απαιτείται η λήψη μεμονωμένων δειγμάτων και η μετέπειτα μεταφορά τους στο εργαστήριο για την τελική καταγραφή μιας μόνο στιγμιαίας τιμής συγκέντρωσης κάποιου συστατικού, με αποτέλεσμα να μην μελετάται το φαινόμενο των οσμών δυναμικά.

Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να καταγραφεί η συγκέντρωση δύο πολύ αντιπροσωπευτικών ενώσεων που συμβάλουν σημαντικά στην περιβαλλοντική όχληση αλλά και ποσοτικοποιούνται επιτόπου με ειδικά φορητά όργανα μέτρησης που μετρούν τις συγκεντρώσεις τους στα όρια του κατωφλιού όσφρησης. Οι ενώσεις αυτές είναι η αμμωνία (NH_3) και το υδρόθειο (H_2S).

3.3 Περιγραφή Οργάνων Μέτρησης

3.3.1 Μέτρηση Υδρόθειου

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω και με το γεγονός ότι για την διαχείριση των οσμών απαιτείται η συνεχής επί τόπου καταγραφή αυτών, το εργαστήριο μας προχώρησε στη προμήθεια του αναλυτή υδρόθειου Jerome 631-X (Arizona Instruments Co. Ltd) ο οποίος έχει το πλεονέκτημα να καταγραφεί τις συγκεντρώσεις υδρόθειου στην ευρεία περιοχή των 1ppb – 50 ppm. Το όργανο αυτό περιέχει ένα ηλεκτροχημικό αισθητήρα κατασκευασμένου από φύλλο χρυσού, ο οποίος έχει

ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε οι μεταβολές στην ηλεκτρική του αντίσταση να είναι ανάλογες της ποσότητας των προσροφημένων μορίων υδρόθειου κατά τη διάρκεια λήψης δειγμάτων, και αυτό να αποτυπώνεται υπό μορφή μετρούμενων συγκεντρώσεων υδρόθειου.

Ο χρόνος που απαιτείται για την καταγραφή των τιμών ποικίλει από 5-20 sec αντιστρόφως ανάλογα της μετρούμενης συγκέντρωσης. Έτσι για τη καταγραφή συγκεντρώσεων στη χαμηλή περιοχή τιμών 1-100 ppb απαιτείται και ο μέγιστος χρόνος δηλαδή περί τα 20 s. Αντίστοιχα για μετρούμενες συγκεντρώσεις στη περιοχή 100 ppb – 1 ppm, ο μέσος χρόνος καταγραφής κυμαίνεται από 10-15 s, ενώ για συγκεντρώσεις στη περιοχή 1-50 ppm οι μετρήσεις καταγράφονται εντός μόλις 5 s. Η ακρίβεια των τιμών μέτρησης εξαρτάται επίσης από τη μετρούμενη περιοχή συγκεντρώσεων. Έτσι για συγκεντρώσεις υδρόθειου στη πρώτη περιοχή τιμών (1-100 ppb), η ακρίβεια των μετρήσεων κυμαίνεται στα ±3ppb, ενώ στη δεύτερη περιοχή τιμών (100 ppb – 1 ppm) καθίσταται ίση με ±30ppb.Αντίστοιχα στη τελευταία περιοχή μετρούμενων τιμών (1-50 ppm) η ακρίβεια των μετρήσεων κυμαίνεται στα ±0.3 ppm. Τυπικές αποκλίσεις στη μέτρηση του οργάνου σε σχέση με τις μετρούμενες τιμές υδρόθειου παριστάνονται στο πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.2: Ακρίβεια τιμών μέτρησης του Jerome 631-X

Συγκέντρωση H_2S (ppm)	**Τυπική απόκλιση μέτρησης (%)**
0.002	32.2
0.005	10.8
0.13	11.6
0.43	4.3
0.72	6.0
0.87	2.1
33	1.6

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα του εν λόγω οργάνου μέτρησης είναι ότι δεν απαιτεί βαθμονόμηση, μετά το πέρας διεξαγωγής πολλών μετρήσεων. Το μόνο που καθίσταται απαραίτητο είναι η 'αναγέννηση' του αισθητήρα ανίχνευσης, όποτε αυτός έχει καταστεί κορεσμένος σε ατμούς υδρόθειου. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, στην οθόνη του οργάνου εμφανίζονται κάποιες ενδεικτικές παύλες (-, --, ---) οι οποίες υποδηλώνουν το αντίστοιχο επίπεδο κορεσμού του αισθητήρα (25%, 50%, 75%) αντίστοιχα. Όπως αντιλαμβάνεται κανείς, όσο υψηλότερες είναι οι τιμές των μετρούμενων συγκεντρώσεων τόσο πιο γρήγορα θα κορεστεί και ο αισθητήρας. Η αναγέννηση αυτού καθίσταται επιτακτική, όταν τα αντίστοιχα επίπεδα κορεσμού φτάνουν στο 75%. Η διαδικασία αυτή είναι πολύ απλή και το μόνο που απαιτείται είναι να

συνδεθεί η συσκευή με ηλεκτρικό ρεύμα και πατώντας το αντίστοιχο κουμπί επιλογής, να αρχίσει η διαδικασία αναγέννησης του αισθητήρα. Κατά τη διαδικασία αυτή το μόνο που λαμβάνει χώρα είναι μια μικρή θέρμανση αυτού ώστε να εξατμιστούν οι όποιες ποσότητες υδρόθειου έχουν επικαθίσει σε αυτόν. Μόλις ολοκληρωθεί ο κύκλος αναγέννησης του αισθητήρα, λαμβάνονται μετρήσεις σε καθαρό και απαλλαγμένο από οσμές περιβάλλον ώστε να διαπιστωθεί αν το όργανο επιδεικνύει μηδενικές τιμές υδρόθειου.

Το εν λόγω όργανο έχει τη δυνατότητα να διεξάγει μετρήσεις συνεχείς (survey mode) αλλά και μεμονωμένες (sample mode). Δεδομένου ότι το φαινόμενο των οσμών παρουσιάζει πολύ έντονες διακυμάνσεις εντός ολίγων δευτερολέπτων, όλες οι μετρήσεις ελήφθησαν υπό συνεχή ρυθμό. Για τον λόγο αυτό η κάθε τιμή υδρόθειου που έχει καταγραφεί πρόκειται για μια μέση τιμή τουλάχιστον 20 τιμών αυτού που προέκυψαν από τη λειτουργία του οργάνου σε συνεχή ρυθμό. Επομένως κάθε μέτρηση που παριστάνεται προέκυψε κατόπιν λήψης πολλαπλών ενδιάμεσων μετρήσεων. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι μόνο έτσι μπορούμε να γνωρίζουμε την ακριβή περιοχή τιμών των συγκεντρώσεων στην οποία ανήκει ένα δείγμα, δεδομένου ότι η περιοχή ανίχνευσης του οργάνου είναι πολύ μεγάλη.

Δεδομένου ότι η λειτουργία του εν λόγω οργάνου βασίζεται στην προσρόφηση των μορίων υδρόθειου, καθίσταται ευαίσθητο στη παρεμβολή διαφόρων οργανικών ενώσεων του θείου που σχετίζονται με οσμές (σουλφίδια,μερκαπτάνες κτλ.). Ωστόσο, επειδή η συνεισφορά των ενώσεων αυτών στην ολική παρουσία των οσμών είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή του υδρόθειου, η ποσοτικοποίηση του τελευταίου επηρεάζεται ελάχιστα από την παρουσία τους (Winnegar and Schmidt, 1998). Στον πίνακα 3.1 παριστάνεται η απόκριση του Jerome 631-X στις διάφορες θειούχες οργανικές ενώσεις. Όλες σχεδόν οι ενώσεις αυτές φέρουν χαμηλότερο κατώφλι οσμής από το υδρόθειο και είναι συνάμα λιγότερο πτητικές, με αποτέλεσμα η ακρίβεια στις μετρήσεις του υδρόθειου να μην επηρεάζεται.

Πίνακας 3.3: Απόκριση Jerome 631-X στις θειούχες οργανικές ενώσεις
(Winegar and Schmidt 1998)

Συστατικό	**Απόκριση Οργάνου (%)**
Υδρόθειο	100
Μέθυλο-μερκαπτάνη	45
Διμέθυλο-μερκαπτάνη	40
n-πρόπυλο-μερκαπτάνη	40
Διθειάνθρακας	36

t-βούτυλο-μερκαπτάνη	35
n-βούτυλο-μερκαπτάνη	33
Διμέθυλο-δισουλφίδιο	25
Διέθυλο-δισουλφίδιο	17
Διμέθυλο-δισουλφίδιο	7

3.3.2 Μέτρηση Αμμωνίας

Οι μετρήσεις της αμμωνίας έλαβαν χώρα με τη χρήση ενός φορητού ηλεκτροχημικού αισθητήρα ανίχνευσης (TG-501, Gray Wolf Co., Ireland), ο οποίος έχει την δυνατότητα να μετράει τις συγκεντρώσεις στην περιοχή των 0-500 ppmV, περιλαμβάνοντας έτσι εκ του ασφαλούς την ευρεία περιοχή τιμών του κατωφλίου οσμής της (0.13-50 ppmV). Το εν λόγω όργανο έχει την ικανότητα να καταγράφει συνεχώς τις τιμές της αμμωνίας, ανά 10 sec, με αποτέλεσμα να παρέχει και την δυνατότητα να εξεταστούν λεπτομερώς οι διακυμάνσεις των οσμών της σε κάθε κύκλο συνεχούς δειγματοληψίας.

Η τυπική απόκλιση των μετρήσεων του οργάνου φτάνει έως 10% για συγκεντρώσεις μετρούμενης αμμωνίας στη περιοχή 0-99 ppmV και δεν ξεπερνά το 5% για την περιοχή των 100-500 ppmV. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων, οι τιμές που προέκυψαν αποθηκεύτηκαν σε ειδικό καταχωρητή δεδομένων. Κατόπιν υπολογιζόταν ο μέσος όρος των τιμών της εκπεμπόμενης αμμωνίας, ανά σημείο δειγματοληψίας. Επομένως τόσο οι μετρήσεις της αμμωνίας όσο και του υδρόθειου επρόκειτο για μέσους όρους συνεχών μετρήσεων, γεγονός απαραίτητο για την αντικειμενική λήψη μετρήσεων σχετικών με οσμές, εξαιτίας της μεταβλητότητας του φαινομένου.

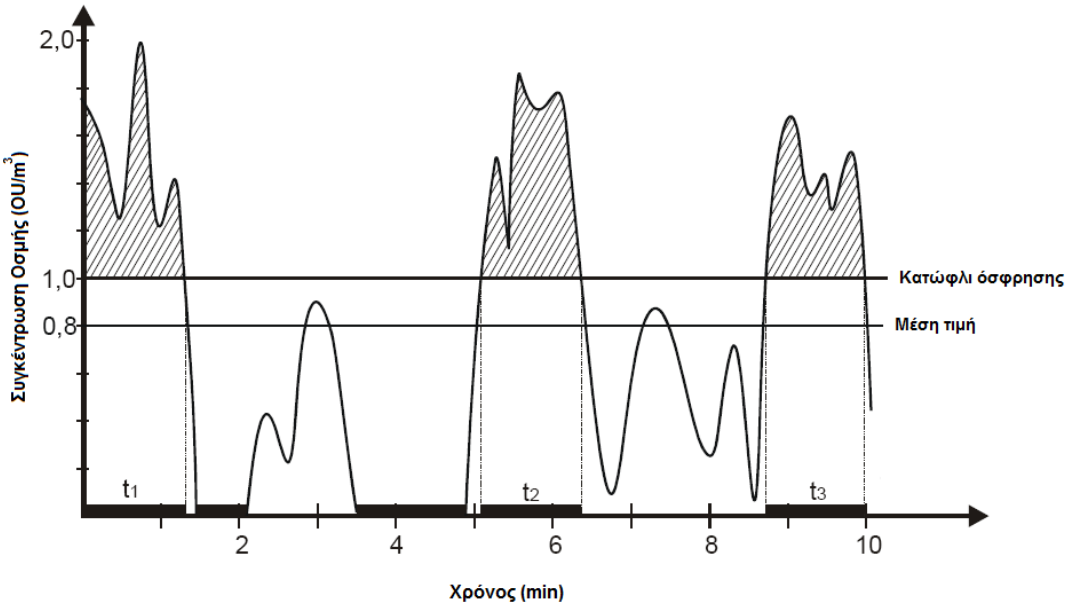
3.3.3 Μέτρηση Αέριων Εκπομπών

Οι οσμές όταν εκπέμπονται από βιομηχανικές εγκαταστάσεις, πρόκειται ουσιαστικά για αέριους ρύπους όπου η εκτίμηση των αντίστοιχων εκπομπών τους είναι μεγάλης σημασίας, προκειμένου να γνωρίζουμε την συνεισφορά της κάθε πηγής στο συνολικό πρόβλημα όχλησης. Για να καθοριστούν αυτές οι μαζικές εκπομπές, είναι απαραίτητο να λάβουν χώρα μετρήσεις της ογκομετρικής παροχής των εξερχόμενων οσμαερίων σε συνδυασμό με τη μέτρηση των μέσων

συγκεντρώσεων. Για τον σκοπό αυτό έλαβαν χώρα μετρήσεις της ταχύτητας ροής του αέρα, η οποία σε συνδυασμό με τη γνώση της διαμέτρου των αεραγωγών επιτρέπει τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής. Η μέτρηση της ταχύτητας ροής του αέρα έγινε με ειδικό όργανο μέτρησης (Testo 445, Omni Instruments Co. UK) ο αισθητήρας του οποίου έχει τη δυνατότητα να καταγράφει τιμές ροής αέρα στην περιοχή 0.4-60 m/s με απόκλιση μετρήσεων τα ± 0.2 m/s. Το εν λόγω όργανο έχει την δυνατότητα να υπολογίζει τον μέσο όρο των συνεχών μετρούμενων τιμών σε διάστημα 15 min και να μετατρέψει από μόνο του τη μέτρηση αυτή σε μέση ογκομετρική παροχή, έχοντας προηγουμένως καταχωρήσει στη περιοχή μέτρησης τη διάμετρο του αντίστοιχου αεραγωγού από τον οποίο πάρθηκαν οι μετρήσεις.

3.4 Περιγραφή Μοντέλου Διασποράς Οσμών

Απαραίτητο κομμάτι μιας ολοκληρωμένης διαχείρισης των οσμών είναι και η μελέτη της διασποράς των οσμών στη περιμετρική ζώνη των εγκαταστάσεων που προκαλούν οχλήσεις. Η μελέτη αυτή επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μαθηματικών μοντέλων διασποράς των αέριων ενώσεων που προκαλούν τις οσμές. Το μοντέλο διασποράς που εφαρμόστηκε είναι μια τροποποιημένη έκδοση του μοντέλου AERMOD (US-EPA,2004.) το οποίο πρόκειται για ένα γκαουσιανό μοντέλο μόνιμων καταστάσεων που υπολογίζει συγκεντρώσεις ρύπων στην ατμόσφαιρα σε διάφορες αποστάσεις από την/τις πηγή/ές. Τα γκαουσιανά μοντέλα ωστόσο δεν επαρκούν για τη μελέτη της διασποράς οσμών λόγω των ιδιαιτεροτήτων που παρουσιάζουν αυτές σε σχέση με τους άλλους ρύπους. Χρησιμοποιώντας γκαουσιανά μοντέλα διασποράς, το χρονικό βήμα που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε στις περισσότερες περιπτώσεις δεν μπορεί να είναι μικρότερο από 15 sec. Ωστόσο, η ανθρώπινη όσφρηση έχει πολύ μικρότερο χρόνο ανίχνευσης μιας οσμής. Για να προσομοιώσουμε την αίσθηση αυτή, πρέπει να ανάγουμε τα αποτελέσματα του γκαουσιανού μοντέλου σε αποτελέσματα με χρονικό βήμα 1–10 sec. Επομένως ,πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι αντίστοιχες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των οσμών σε μικρότερη χρονική κλίμακα από αυτήν που μας παρέχουν τα ήδη υπάρχοντα μοντέλα. Άλλωστε, λόγω της πολύ έντονης διακύμανσης στην τιμή της συγκέντρωσης των οσμών, όταν αναφερόμαστε στη συχνότητα εμφάνισης ερεθίσματος πρέπει απαραίτητα να επιλέγουμε όσο το δυνατόν μικρότερα χρονικά βήματα γίνεται. Το γεγονός αυτό επεξηγείται με τη βοήθεια του παρακάτω διαγράμματος:



Σχήμα 3.1: Χαρακτηριστικές τιμές συγκεντρώσεων οσμών

Στο διάγραμμα του σχήματος 3.1 παρουσιάζεται η συγκέντρωση της οσμής σε OU/m^3 σε σχέση με τον χρόνο. Το όριο ανίχνευσης της οσμής αντιστοιχεί σε συγκέντρωση ίση με 1 OU/m^3(όπου OU : Odor Units) .Εδώ παρατηρούμε ότι η μέση τιμή για τα 10 min που μελετάται είναι ίση με 0.8 OU/m^3. Επομένως αν το χρονικό βήμα που επιλέγουμε για τη μοντέλο μας είναι ίσο με 10 λεπτά, τότε θεωρείται ότι η οσμή δεν είναι ανιχνεύσιμη. Ο ισχυρισμός αυτός όμως, δεν ισχύει μιας και ο χρόνος που απαιτείται για τον ανθρώπινο οργανισμό να ανιχνεύσει μια οσμή είναι ίσος με το χρόνο που απαιτείται για μια εισπνοή. Έτσι, για τα χρονικά διαστήματα t_1 , t_2 και t_3 παρατηρείται υπέρβαση του ορίου ανίχνευσης και άρα πρόκληση όχλησης από την οσμή.

Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο ένας διορθωτικός συντελεστής ο οποίος ονομάζεται «λόγος μέγιστης προς τη μέση τιμή» ($F_{p/m}$). Προσαρμόζοντας λοιπόν τον συντελεστή αυτό σε όρους συγκέντρωσης οσμών, προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$C_p = \left(\frac{t_m}{t_p}\right)^{\beta} C_m \quad (3.1)$$

Όπου, C_p είναι η μέγιστη αναμενόμενη συγκέντρωση της οσμής που αντιστοιχεί σε χρονικό βήμα t_p (χρονικό διάστημα μιας αναπνοής) και C_m είναι η μέση συγκέντρωση οσμής που έχει υπολογιστεί από το μοντέλο διασποράς και ανταποκρίνεται στο χρονικό διάστημα t_m. Οι

χρονικές περίοδοι t_p και t_m έλαβαν τις τιμές 5 sec και 30 min αντίστοιχα ώστε να γίνει μετατροπή της χρονικής κλίμακας του συμβατού γκαουσιανού μοντέλου διασποράς σε αντίστοιχη χρονική διάρκεια μιας ανθρώπινης αναπνοής (Schauberger and Piringer, 2004). Η εμπειρική σταθερά β κυμαίνεται στη περιοχή 0.35-0.65, η δε τιμή της εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες και την απόσταση από την πηγή (Smith, 1973).

4. Διαχείριση Οσμών - Μελέτη Περίπτωσης (Δ.Ε.Υ.Α.Χ)

Η Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Χανίων (Δ.Ε.Υ.Α.Χ.) είναι μια από τις πρώτες επιχειρήσεις που συστήθηκαν σε εφαρμογή του νόμου 1069/80, με απόφαση του Δημοτικού Συμβουλίου Χανίων στις 16/12/1980 και το Προεδρικό Διάταγμα 524 στις 14/05/1981, που δημοσιεύτηκε στο υπ΄ αρ. 137 φύλλο της εφημερίδας της Κυβέρνησης στις 27/05/1981. Είναι Νομικό Πρόσωπο Ιδιωτικού Δικαίου, με κοινωφελή – μη κερδοσκοπικό – χαρακτήρα, που σκοπό έχει: «τη μελέτη, κατασκευή, συντήρηση, εκμετάλλευση, διοίκηση και λειτουργία των δικτύων ύδρευσης και αποχέτευσης, ακαθάρτων και ομβρίων, καθώς και μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων της περιοχής Χανίων», όπως ορίζει ο Νόμος 1069/80.

Η δυναμικότητα της εγκατάστασης προβλέπεται για επεξεργασία λυμάτων που αντιστοιχούν σε 105.500 ισοδύναμους κατοίκους, βιομηχανικά απόβλητα που αντιστοιχούν σε 5.000 ισοδυνάμους κατοίκους και βοθρολύματα που αντιστοιχούν σε 7.000 ισοδυνάμους κατοίκους και παροχής 26.000 m^3/d. Η επεξεργασία των λυμάτων γίνεται με την μέθοδο της ενεργοποιημένης λάσπης και η επεξεργασία της λάσπης με την μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης με παράλληλη αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί για την απομάκρυνση του BOD5 κατά 96% και των αιωρούμενων στερεών κατά 95%.

4.1Τα βασικά τμήματα της εγκατάστασης

4.1.1. Αντλιοστάσιο Εισόδου Εγκατάστασης

Τα λύματα αφού περάσουν μέσω δύο εσχάρων χονδρόκοκκων ανυψώνονται μέσω τεσσάρων αντλιών Αρχιμήδη (η μία είναι εφεδρική) κατά 5,60 μέτρα και από εκεί συνεχίζουν μέχρι την έξοδο με φυσική ροή. Η παροχή κάθε αντλίας είναι 830 m^3/h.

4.1.2. Εγκατάσταση Υποδοχής Βοθρολυμάτων

Η δεξαμενή βοθρολυμάτων αποτελείται από 2 θαλάμους συνολικού όγκου 420 m^3. Πριν τις δεξαμενές έχει εγκατασταθεί συγκρότημα προεπεξεργασίας των βοθρολυμάτων (εσχαρισμός, εξάμμωση). Αυτό δέχεται μέσω τριών στεγανών υποδοχών τα βοθρολύματα των κατοίκων που δεν είναι συνδεδεμένοι με το δίκτυο αποχέτευσης της πόλεως καθώς και τα βοθρολύματα όλου του υπόλοιπου Νομού, τα οποία στη συνέχεια οδηγούνται προς τις δεξαμενές βοθρολυμάτων.

4.1.3. Εσχάρωση

Είναι η πρώτη φυσική διεργασία που συναντάται σε εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η εσχάρα είναι μια διάταξη με ανοίγματα, συνήθως με ομοιόμορφο μέγεθος, που

έχει ως σκοπό την κατακράτηση των ογκωδών στερεών που υπάρχουν στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα στην εγκατάσταση επεξεργασίας. Ο κύριος ρόλος της εσχάρωσης είναι η απομάκρυνση των σωματιδίων μεγάλου μεγέθους από την ροή, τα οποία θα μπορούσαν:

α. να προκαλέσουν ζημιά στον εξοπλισμό της εγκατάστασης σε επόμενα στάδια,

β. να ελαττώσουν τη συνολική αξιοπιστία και αποτελεσματικότητα της εγκατάστασης σε επόμενα στάδια της εγκατάστασης ή

γ. να προκαλέσουν ρύπανση των υδάτινων ρευμάτων. Σ έναν βιολογικό καθαρισμό υπάρχουν οι χοντρές σχάρες για να συγκρατούν τα μεγάλα αντικείμενα, με άνοιγμα οπής από 6 έως 150mm και οι μικροσχάρες που γενικά έχουν άνοιγμα οπής μικρότερο από 50μm, χρησιμοποιούνται κυρίως για την απομάκρυνση των λεπτά διαμερισμένων στερεών από την επεξεργασμένη εκροή.

4.1.4. Εξάμμωση - Αφαίρεση Λιπών

Λειτουργούν δύο δεξαμενές εξάμμωσης και αφαίρεσης λιπών. Ο συνολικός όγκος της κάθε δεξαμενής είναι 118m^3 από τα οποία τα 75m^3 είναι περιοχή εξάμμωσης και τα 43m^3 ο όγκος της περιοχής αφαίρεσης λιπών.

Στα λύματα διοχετεύεται αέρας μέσω 11 κεραμικών διαχυτήρων. Με προβλεπόμενο χρόνο παραμονής των λυμάτων στην περιοχή εξάμμωσης μεγαλύτερο από 7min επιτυγχάνεται η αφαίρεση του 90% του αριθμού των σωματιδίων που έχουν διάμετρο μεταξύ 0,16 και 0,20 mm. Τα επιπλέοντα υλικά απομακρύνονται μέσω ειδικού μηχανισμού και συγκεντρώνονται σε φρεάτιο συλλογής. Επίσης λειτουργεί ειδική διάταξη έκπλυσης οργανικών και απομάκρυνσης της υγρασίας από την άμμο.

4.1.5. Πρωτοβάθμια Καθίζηση

Υπάρχουν δύο δεξαμενές, διαμέτρου 22 μέτρων η καθεμία. Τα λύματα εισέρχονται στο κέντρο της δεξαμενής και εξέρχονται ακτινικά μέσω υπερχειλιστών. Η κάθε δεξαμενή είναι εφοδιασμένη με περιστρεφόμενη γέφυρα και φέρει ξέστρο στον πυθμένα για να παρασύρει την λάσπη στο κεντρικό φρεάτιο. Η απόδοση της πρωτοβάθμιας καθίζησης είναι απομάκρυνση BOD_5 κατά 33% και αιωρούμενων στερεών κατά 60%.

4.1.6. Δεξαμενή Επιλογής

Στην δεξαμενή που έχει όγκο 485 m^3 αναμιγνύονται υπό ανοξικές συνθήκες τα πρωτοβάθμια λύματα με την ανακυκλοφορία από τις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης.

Η δεξαμενή έχει κατασκευαστεί για να εμποδίσει την ανάπτυξη ανεπιθύμητων νηματοειδών βακτηριδίων στα επόμενα στάδια της εγκατάστασης.

4.1.7. Δεξαμενές Αερισμού

Τα λύματα από την δεξαμενή επιλογής οδηγούνται μέσω μεριστών ροής στις τέσσερεις δεξαμενές αερισμού που κάθε μία έχει διαστάσεις 60 μέτρα μήκος 8,4 μέτρα πλάτος και 4.50 μέτρα ωφέλιμο βάθος. Σε κάθε δεξαμενή υπάρχει ανοξική και αερόβια ζώνη. Τα λύματα οξυγονώνονται μέσω διαχυτήρων μεμβράνης λεπτής φυσαλλίδος που βρίσκονται στον πυθμένα των δεξαμενών. Παράλληλα με την αφαίρεση του οργανικού φορτίου πραγματοποιείται και νιτροποίηση. Η απομάκρυνση του αζώτου με μερική απονιτροποίηση λαμβάνει χώρα στην ανοξική ζώνη μέσω ανακυκλοφορίας των νιτροποιημένων εκροών. Ο συνολικός όγκος των δεξαμενών είναι 9.072 m^3.

4.1.8. Δεξαμενές Δευτεροβάθμιας Καθίζησης

Υπάρχουν τρεις δεξαμενές διαμέτρου 33 μέτρων και όγκου 2.130 m^3 η μία. Η ροή εισόδου των λυμάτων έχει την ίδια μορφή με την πρωτοβάθμια ενώ για την εκροή οι δύο (παλαιότερες δεξαμενές) φέρουν περιμετρικούς επιφανειακούς υπερχειλιστές και η νεώτερη υποεπιφανειακούς ακτινικούς σωλήνες υπερχείλισης. Η πλεονάζουσα ίλυς αντλείται προς την μηχανική πάχυνση και η ίλυς ανακυκλοφορίας αντλείται προς την δεξαμενή επιλογής.

4.1.9. Δεξαμενή Χλωρίωσης

Η απολύμανση των λυμάτων επιτυγχάνεται μέσω τροφοδοσίας διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου με 15% ενεργό χλώριο. Η δεξαμενή χλωρίωσης έχει διαστάσεις 24 μέτρα μήκος, 10 μέτρα πλάτος και 2.5 μέτρα βάθος δίνοντας ωφέλιμο όγκο 600m^3. Ο χρόνος επαφής είναι 30 min.Η συγκέντρωση των κοπρανωδών κολοβακτηριδίων μετά την απολύμανση είναι της τάξεως των 176/100 mL. Στο τέλος την δεξαμενής χλωρίου γίνεται και αποχλωρίωση των λυμάτων.

4.1.10. Μηχανική Πάχυνση της Λάσπης

Η δευτεροβάθμια λάσπη υφίσταται πάχυνση με δύο φυγόκεντρους δυναμικότητας κάθε μίας 25 m^3/h και 175 kg/h και ακολούθως οδηγείται στην προπάχυνση, ενώ υπάρχει δυνατότητα απ' ευθείας παροχέτευσης και στους χωνευτές ή στην μεταπάχυνση.

4.1.11. Προπάχυνση

Πρωτοβάθμια & Δευτεροβάθμια λάσπη τροφοδοτείται στο κέντρο δύο δεξαμενών διαμέτρου 8,50 μέτρα έκαστη. Η ιλύς κινούμενη ακτινικά προς την περιφέρεια της δεξαμενής καθιζάνει υποβοηθούμενη από μια περιστρεφόμενη γέφυρα που φέρει καθέτους ράβδους υπό μορφή

κτένας. Ο κάθε προπαχυντής έχει όγκο 200m^3. Από τον πυθμένα των δεξαμενών η λάσπη τροφοδοτείται προς τους χωνευτές.

4.1.12. Αναερόβιοι Χωνευτές

Η παχυμένη ιλύς με δύο περιστροφικές ογκομετρικές αντλίες (Mohno) μεγίστης παροχής 22m^3/h και μανομετρικού 40m αντλείται προς τους δύο χωνευτές συνολικού όγκου 3.100m^3 αφού θερμανθεί μέσω δύο εναλλακτών σε θερμοκρασία 35^oC (Μεσόφιλη ζώνη). Με την αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της λάσπης με την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων απουσία αέρος. Παράλληλα το παραγόμενο αέριο (βιοαέριο) που περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό περίπου 70% αφού υποστεί αποθείωση μεταφέρεται στο αεριοφυλάκιο μεταβλητού διαμέτρου 12,80 m και όγκου 650m^3. Το βιοαέριο χρησιμοποιείται για την θέρμανση των χωνευτών και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που επαναχρησιμοποιείται για τις ανάγκες του έργου.

4.1.13. Μεταπάχυνση

Η σταθεροποιημένη ιλύς οδηγείται από τους χωνευτές σε δύο κυκλικές δεξαμενές διαμέτρου 11 m, οι οποίες λειτουργούν όπως οι δεξαμενές προπάχυνσης. Η λάσπη παχύνεται και στη συνέχεια οδηγείται προς αφυδάτωση. Η κάθε δεξαμενή έχει όγκο 300 m^3.

4.1.14. Αφυδάτωση

Λάσπη από την μεταπάχυνση τροφοδοτείται προς την αφυδάτωση. Η αφυδάτωση επιτυγχάνεται με δύο ταινιοφιλτρόπρεσσες με πλάτος ιμάντα 2 m και μέγιστο ωριαίο φορτίο 848 kgSS/h μετά από κροκίδωση της λάσπης με πολυηλεκτρολύτη. Η συγκέντρωση στερεών της αφυδατωμένης λάσπης είναι περίπου 20% .

4.1.15. Συγκρότημα Απόσμησης

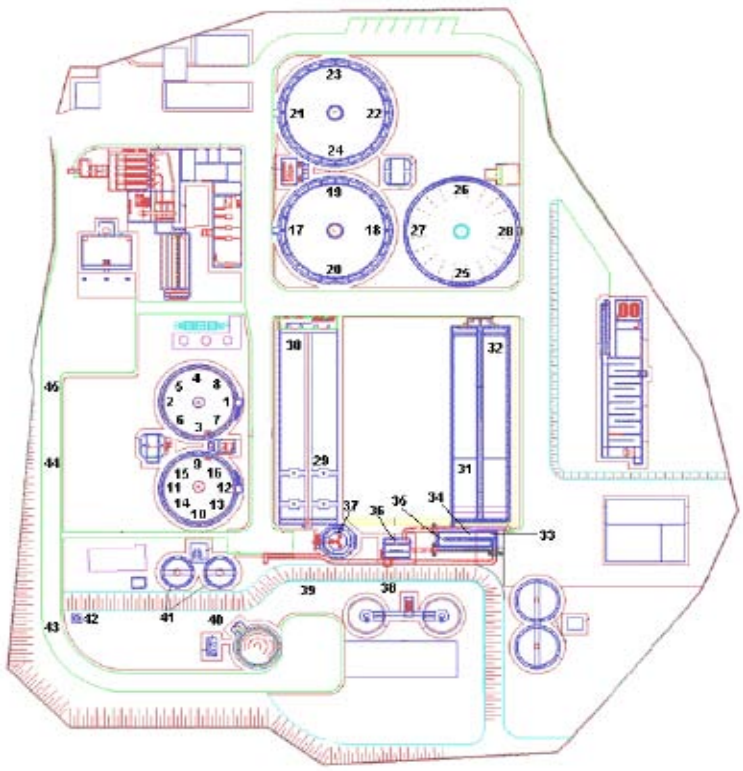
Ο προς απόσμηση αέρας συλλέγεται με τη βοήθεια δικτύου αεραγωγών από τους επι μέρους χώρους και οδηγείται προς χημική πλυντηρίδα. Το συγκρότημα απόσμησης εξυπηρετεί τις παρακάτω μονάδες:

- Φρεάτιο χονδροεσχάρας
- Εσχάρωση
- Εξάμμωση-Λιποσυλλογή
- Δεξεμανενή Εξισορρόπησης βοθρολυμάτων
- Μεριστής πρωτοβάθμιας καθίζησης
- Υπερχειλιστής και κανάλι εκροής πρωτοβάθμιας καθίζησης
- Δεξαμενές προπάχυνσης
- Φρεάτιο Επιλογής
- Μεταπαχυντές
- Κτίριο Αφυδάτωσης

4.2 Εντοπισμός Σημειακών Πηγών Έκλυσης Οσμών εντός Κ.Ε.Λ Χανίων

Προκειμένου να καταστρωθεί ένα πλάνο διαχείρισης των οσμών εντός μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων, απαραίτητη προυπόθεση είναι ο εντοπισμός των πηγών που προκαλούν το πρόβλημα. Για να καταστεί βέβαιο το γεγονός ότι μια πηγή προερχόμενη από οποιοδήποτε στάδιο επεξεργασίας των λυμάτων, εκπέμπει οσμές στο περιβάλλον, απαιτείται να υπάρχει συνεχής παρακολουθηση και μέτρηση όλων των σημείων της εγκατάστασης, να γίνει αξιολόγηση των μετρήσεων αλλά και να εντοπιστούν τα σημεία διαφυγής των οσμών αυτών. Βασιζόμενοι σε αυτό το γενικότερο πλάνο, έγινε διαχωρισμός των διαφόρων σημείων της εγκατάστασης και ελήφθησαν μετρήσεις σε καθένα από αυτά. Σε όσα λοιπόν σημεία εμφανίστηκαν επαναλαμβανόμενα υψηλές τιμές υδροθείου, καθορίστηκε και η αντίστοιχη παρέμβαση που έγινε και μελετήθηκε η επερχόμενη ελάττωση των οσμών.

Με τη παραλαβή του αναλυτή υδρόθειου Jerome 631-X, έλαβαν χώρα πολλαπλές μετρήσεις εντός της εγκατάστασης του ΚΕΛ Χανίων, προκειμένου να εντοπιστούν οι κύριες πηγές που προκαλούν το πρόβλημα των οσμών. Συγκεκριμένα, καθορίστηκαν 45 σημεία μετρήσεων εντός της εγκατάστασης σε ανοικτούς χώρους.Έτσι, στα σημεία αυτά δεν περιλήφθηκαν τα προκαταρκτικά στάδια επεξεργασίας των λυμάτων (εσχάρωση,εξάμμωση, λιποσυλλογή κτλ) μιας και αυτά εμπεριέχονται σε κλειστούς χώρους που δεν έρχονται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και μάλιστα έχουν ήδη συνδεθεί με την κεντρική μονάδα απόσμησης. Από τα συνολικά 45 σημεία που καθορίστηκαν, τα 16 πρώτα (P1-P16) αφορούσαν τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης. Έτσι για κάθεμια από τις δύο δεξαμενές καθορίστηκαν συνολικά 8 σημεία περιμετρικά του χείλους της και συνεχείς μετρήσεις υδροθείου έλαβαν χώρα. Αναλυτικότερη απεικόνιση των σημείων μετρήσης που καθορίστηκαν εντός της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Δ.Ε.Υ.Α.Χ ακολουθεί στο παρακάτω σχήμα:

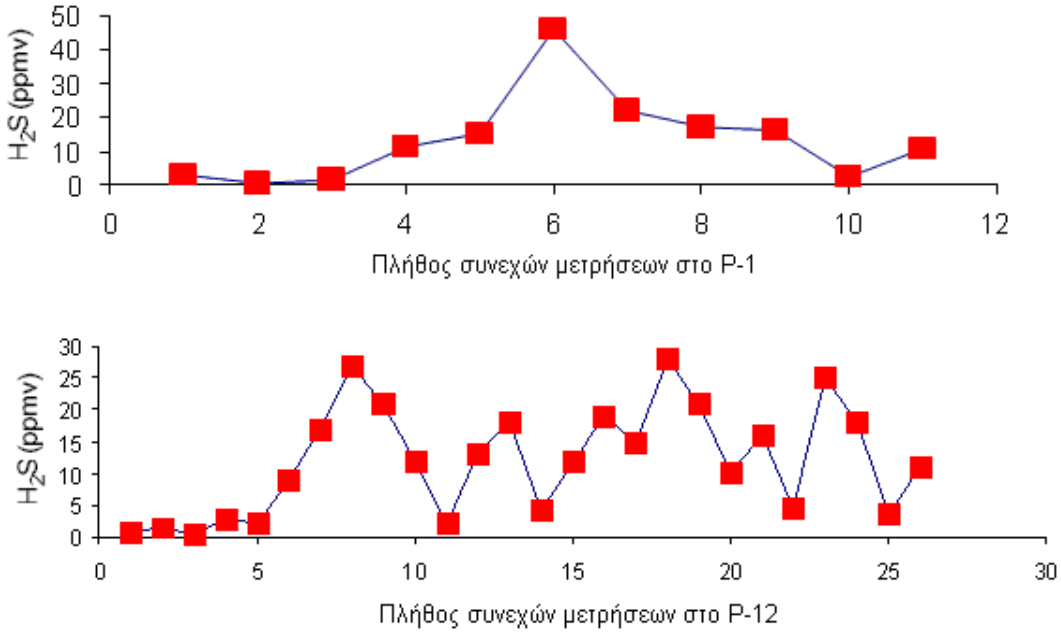


Σχήμα 4.1: Κάτοψη της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Δ.Ε.Υ.Α.Χ με τα αντίστοιχα σημεία λήψης πολλαπλών μετρήσεων υδροθείου εντός αυτής.

Κατά την διάρκεια των μετρήσεων το Jerome 631-X λειτουργούσε υπό συνεχή ρυθμό με αποτέλεσμα να μπορούμε να καταγράφουμε τις στιγμιαίες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του υδροθείου ανά σημείο. Διαπιστώθηκε λοιπόν βάσει των μετρήσεων ότι ενώ γενικά στα περισσότερα σημεία περιμετρικά των δύο δεξαμενών οι μετρούμενες συγκεντρώσεις ήταν στην περιοχή 0.1-2 ppm, εντούτοις όταν προσεγγίζαμε με το όργανο μέτρησης τα σημεία P-1 και P-12 τότε το όργανο κατέγραφε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις φτάσανε και τα 45 ppm.

Ωστόσο, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι το συγκεκριμένο συμπέρασμα θα μπορούσε να εξαχθεί μόνο βάσει της ανθρώπινης όσφρησης και παρατήρησης των εν λόγω σημείων. Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει πάντα αφού η έκλυση οσμών διαρκεί συνήθως πολύ λίγο χρονικό διάστημα εξαιτίας μιας μεμονωμένης υψηλής συγκέντρωσης υδροθείου η οποία επηρρεάζει και τα υπόλοιπα σημεία περιμετρικά της κύριας πηγής όχλησης, με αποτέλεσμα να μην μπορεί κανείς μετά βεβαιότητας να ισχυριστεί ότι έχει εντοπίσει την ακριβή πηγή προέλευσης των οσμών. Ωστόσο από μετρήσεις συνεχούς ρυθμού επαληθεύτηκε το γεγονός ύπαρξης μεμονωμένων πολύ

υψηλών τιμών υδροθείου στα εν λόγω σημεία. Ένας από τους πολλαπλούς κύκλους μέτρησης στα εν λόγω σημεία με τις αντίστοιχες τιμές που καταγράφηκαν, παριστάνεται παρακάτω:



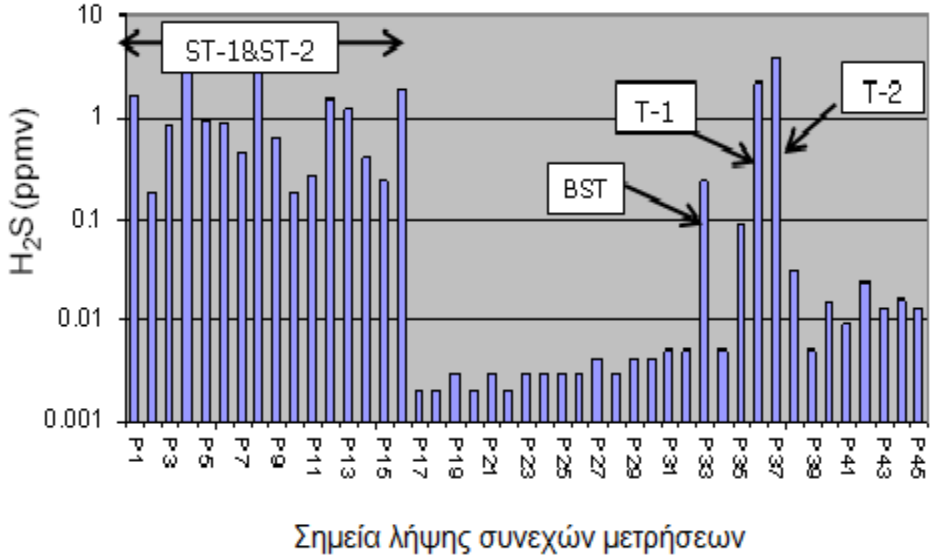
Σχήμα 4.2: Συνεχείς μετρήσεις στα σημεία P-1 και P-9 των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης σε μία δειγματοληψία

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι στα συγκεκριμένα σημεία υπάρχει μια έντονη διακύμανση στις συγκεντρώσεις μετρούμενου υδροθείου, με τη πλειοψηφία αυτών να υπερβαίνουν τα 5 ppm , μια τιμή 1000 φορές πάνω το κατώφλι οσμής, με αποτέλεσμα να αποτελούν μια συνεχή πηγή έκλυσης οσμών περιμετρικά των αντίστοιχων δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης. Τα εν λόγω σημεία μάλιστα ευρίσκονται άνωθεν των φρεατίων υπερχείλισης των δεξαμενών, εκεί δηλαδή όπου συλλέγονται οι επιφανειακές υπερχειλίσεις από κάθε δεξαμενή και οδηγούνται προς περαιτέρω επεξεργασία. Η έντονη τύρβη της ροής που παρατηρήθηκε στα εν λόγω σημεία, όπου μεγάλο μέρος αυτών ήταν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, έπαιξε και τον κύριο λόγο για την ύπαρξη υψηλών τιμών υδροθείου.

Ωστόσο, δεδομένου ότι οι τιμές υδροθείου ήταν υψηλές στο στάδιο της πρωτοβάθμιας κάθίζησης υποδηλώνει σαφώς την παρουσία διαλυμένου υδροθείου στα λύματα της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Τα λύματα αυτά αφού εκρέουν από την πρωτοβάθμια καθίζηση καταλήγουν στην δεξαμενή επιλογής βακτηριδίων όπου και ενώνονται με την ανακυκλοφορία από τις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης. Κατόπιν οδηγούνται σε δύο δεξαμενές (προμεριστής και μεριστής) όπου γίνεται εξισορρόπηση της ροής και μετέπειτα οδηγούνται στις δεξαμενές αερισμού. Από τις

μετρήσεις που ελήφθησαν στις δεξαμενές αερισμού και δευτεροβάθμιας καθίζησης, οι μετρούμενες τιμές υδροθείου ήταν στην περιοχή 2 ppb-6ppb και δεν παρατηρήθηκε κανένα πρόβλημα οσμών (σημεία P-17 έως P-32). Αυτό άλλωστε ήταν αναμενόμενο εξαιτίας του αερισμού και της δράσης των αερόβιων μικροοργανισμών της ενεργού ιλύος.

Ωστόσο από μετρήσεις που ελήφθησαν περιμετρικά της δεξαμενής επιλογής βακτηρίων και των προμεριστή/μεριστή το πρόβλημα των οσμών ήταν έντονο (σημεία P-33 έως P-37). Θα αναμέναμε λοιπόν ότι εξαιτίας της ανάμιξης του ρεύματος εκροής της πρωτοβάθμιας καθίζησης με την ενεργή και άοσμη λάσπη της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, να μην ανέκυπταν προβλήματα όχλησης. Εντούτοις το πρόβλημα ήταν πολύ έντονο και κατόπιν συζητήσεων με τους αρμόδιους του ΚΕΛ Χανίων διαπιστώθηκε ότι η κύρια πηγή όχλησης, οφείλοταν στο λάθος τρόπο ανάμιξης των δύο ρευμάτων στη δεξαμενή επιλογής βακτηριδίων (σελέκτορα). Έτσι ενώ θα ανέμενε κανείς ότι η ανάμιξη θα γινόταν με τέτοιο τρόπο ώστε το άοσμο ρεύμα αποβλήτων προερχόμενο από τη δευτεροβάθμια καθίζηση, να ρέει άνωθεν του ρεύματος που οσμεί (εκροή α'βάθμιας καθίζησης), στην πραγματικότητα συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο (Karageorgos et al.,2008). Το συνοπτικό γράφημα που παριστάνει όλα τα σημεία που ελήφθησαν τιμές υδροθείου εντός του ΚΕΛ Χανίων και που υποδηλώνουν την ύπαρξη των προβληματικών πηγών έχει ως εξής:

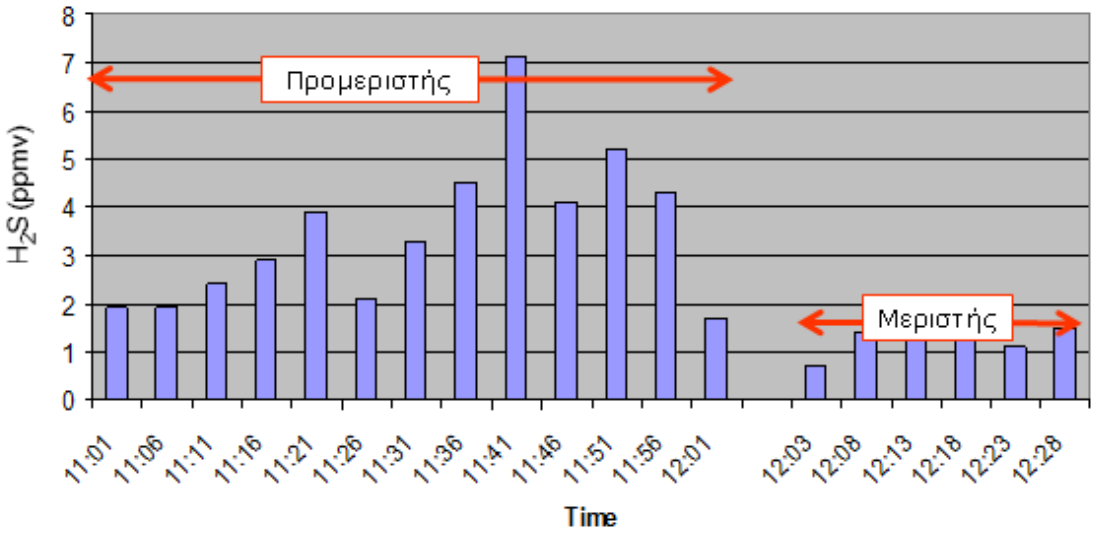


Σχήμα 4.3: Μετρούμενες μέσες τιμές υδροθείου από διάφορα σημεία εντός της εγκατάστασης, (ST-1,ST-2: Δεξαμενές α'βάθμιας καθίζησης, BST:δεξαμενή επιλογής βακτηρίων, T-1,T-2: προμεριστής και μεριστής αντίστοιχα)

Όλες οι τιμές που περιλαμβάνονται στο παραπάνω γράφημα πρόκειται για μέσους όρους συνεχών μετρήσεων που ελήφθησαν από τα συγκεκριμένα σημεία κατά την διάρκεια των

θερινών μηνών του 2006. Με βάση λοιπόν τις παραπάνω παρατηρήσεις διαπιστώνουμε ότι η εκροή της α'βάθμιας καθίζησης που ήταν και ο κύριος λόγος έκλυσης οσμών συνέχισε να αποτελεί την κύρια πηγή προβλημάτων και για τις υπόλοιπες πηγές υψηλών τιμών υδροθείου, αφού η δεξαμενή επιλογής βακτηρίων δεν λειτουργούσε με τον σωστό τρόπο. Μάλιστα η εξισορρόπηση της ροής που επιτελείται στον προμεριστή και τον μεριστή είχε ως αποτέλεσμα τα λύματα να ρέουν υπό έντονες συνθήκες τύρβης με αποτέλεσμα οι οσμές να καθίστανται ακόμη μεγαλύτερες.

Το γεγονός επιβεβαιώθηκε από μια σειρά πειραμάτων όπου το όργανο μέτρησης έδειξε μια μεγάλη επληθευσιμότητα τιμών ακόμη και σε μετρήσεις που διεξήχθησαν ανά 5 min λήψης μεμονωμένων δειγμάτων στην αέρια φάση, ρυθμίζοντας το Jerome 631-X με τον ενσωματωμένο καταχωρητή δεδομένων (data logger) και το αντίστοιχο πρόγραμμα δειγματοληψίας. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι τόσο ο προμεριστής όσο και ο μεριστής διακρίνοταν από τιμές H_2S στην αέρια φάση πάνω από 1 ppm δηλαδή σταθερά πάνω από 200 φορές υπέρβασης του κατωφλιού όσφρησης, όπως φαίνεται και από το ακόλουθο σχήμα, καθιστώντας τις εν λόγω δεξαμενές μια συνεχή πηγή όχλησης εντός του ΚΕΛ Χανίων (Latos and Karageorgos et al.2010b).



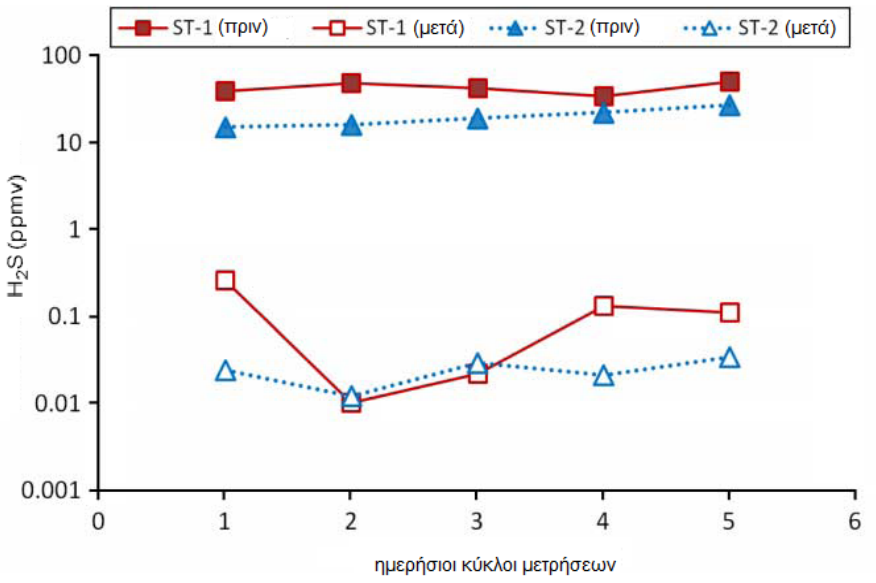
Σχήμα 4.4 :Λήψη δειγμάτων και καταγραφή αντίστοιχων τιμών H_2S από προμεριστή/μεριστή ανά 5 min.

4.3 Αποτίμηση Παρεμβάσεων εντός των σημειακών πηγών έκλυσης οσμών

4.3.1 Παρεμβάσεις στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας Καθίζησης

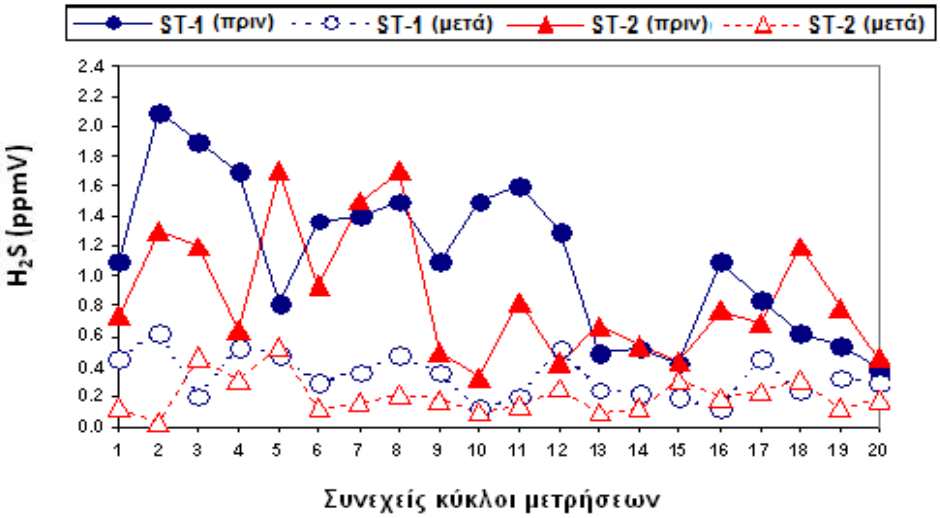
Βασιζόμενοι στις μετρήσεις που ελήφθησαν από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, η κύρια πηγή εκπομπής υδροθείου όπου μονίμως παρατηρούνταν εξαιρετικά υψηλές τιμές, ήταν τα φρεάτια υπερχείλισης. Και στις δύο λοιπόν δεξεμενές, κάθε φορά που γινόντουσαν μετρήσεις στα συγκεκριμένα σημεία, οι τιμές υδρόθειου ήταν μερικές δεκάδες ppm, με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν πολύ σημαντικα στην υπαρξη οχλήσεων και περιμετρικά των ίδιων των δεξαμενών αφού οι καταγραφόμενες τιμές περιμετρικά αυτών (δηλαδή σε ακτίνα 22 m, όσο και η διαμετρός τους) υπερβαίνουν ακόμη και τα 2 ppm.

Κρίθηκε λοιπόν απαραίτητο να λάβει χώρα η στεγανοποίηση των εν λόγω σημείων με πλαστική μεμβράνη και αφρό πολυουρεθάνης τόσο στα φρεάτια όσο και σε ορισμένα σημεία περιμετρικά των δεξαμενών. Η παρέμβαση αυτή είχε ως άμεσο θετικό αποτέλεσμα στη μείωση των εκπομπών υδρόθειου, τόσο τοπικά στα φρεάτια υπερχείλισης(καταγράφηκαν έως και 100 φορές χαμηλότερες τιμές) όσο και συνολικά σε κάθε δεξαμενή από τις μετρήσεις που διεξήχθησαν περιμετρικά αυτών και υπό ρυθμούς συνεχούς καταγραφής τιμών (survey mode operation), όπως φαίνεται και από τα γραφήματα που ακολουθούν:



Σχήμα 4.5: Συνεχείς μετρήσεις υδρόθειου στα φρεάτια υπερχείλισης των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης πριν και μετά τις στεγανοποιήσεις

Διαπιστώνουμε λοιπόν από το παραπάνω γράφημα ότι η στεγανοποίηση των φρεατίων υπερχείλισης των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης είχε ως άμεσο αποτέλεσμα την ελάττωση των οσμών στα σημεία αυτά κατά 50 έως 100 φορές (Karageorgos et al.,2010a). Δεδομένου ότι οι δεξαμενές αυτές καταλαμβάνουν έναν αρκετά μεγάλο χώρο εντός της εγκατάστασης, αποτελούν πολύ σημαντικές σημειακές πηγές έκλυσης οσμών. Έτσι κρίθηκε απαραίτητο να εξεταστεί και η επίδραση που είχαν οι παραπάνω στεγανοποιήσεις στις μετρούμενες συγκεντρώσεις υδροθείου πέριξ των δεξαμενών αυτών δηλαδή σε συνολική ακτίνα 11 m κάθε μια από αυτές. Έτσι καταγράφτηκε η μέση ημερήσια συγκέντρωση οσμών υδροθείου για μια περίοδο 20 ημερών πριν και μετά τις στεγανοποιήσεις. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παριστάνονται αναλυτικότερα στο ακόλουθο γράφημα:



Σχήμα 4.6: Συνεχείς μετρήσεις υδρόθειου περιμετρικά των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης πριν και μετά τις στεγανοποιήσεις

Έτσι , παρατηρούμε ότι εκτός από την τοπική ελαχιστοποίηση των οσμών στα φρεάτια υπερχείλισης, μειώθηκε και η γενική επίδραση των συγκεκριμένων πηγών στις οσμές στη περιμετρική ζώνη των ΔΠΚ, όπως φαίνεται από το δεύτερο γράφημα. Παρατηρούμε λοιπόν ότι αρχικά οι μετρούμενες συγκεντρώσεις ήταν στην περιοχή 0.4-2.2 ppmV ενώ μετά το πέρας των παρεμβάσεων περιορίστηκαν στην μετρούμενη περιοχή τιμών 0.1-0.6 ppmV. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι οι στεγανοποιήσεις τόσο στα φρεάτια υπερχείλισης όσο και περιμετρικά των δεξαμενών είχε ως αποτέλεσμα μια αξιοσημείωτη ελάττωση των επερχόμενων οσμών αλλά σε καμία περίπτωση μία πλήρης απομάκρυνση αυτών, αφού αυτές εξακολουθούν να παραμένουν ανοιχτές για λόγους συντήρησης. Ωστόσο, προκειμένου να ελαττωθούν όσο το δυνατόν περισσότερο οι οσμές από τα εν λόγω σημεία, κρίθηκε

απαραίτητη η εγκατάσταση ενός συτήματος κενού όπου με ανεμιστήρα θα διαβιβάζει τα αέρια προς τον αγωγό της πληντυρίδας.

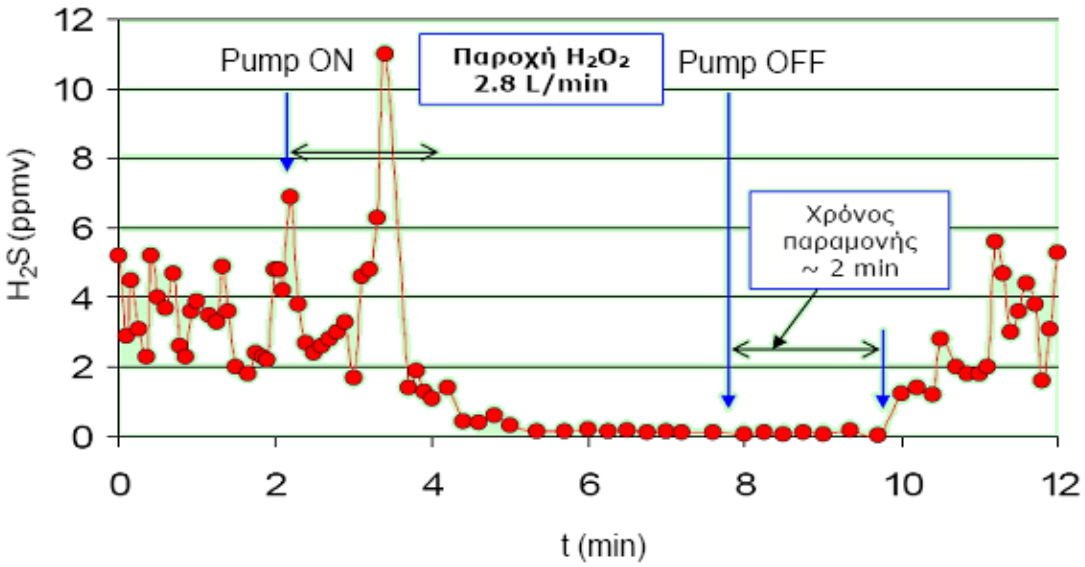
4.3.2 Δοκιμές προσθήκης H_2O_2 στην υγρή φάση - Παρεμβάσεις σε Προμεριστή και Μεριστή

Όσον αφορά τις σημειακές πηγές οχλήσεων του προμεριστή και του μεριστή, αποφασίστηκε αρχικά να γίνει μία παρέμβαση στην υγρή φάση με τη προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου (H_2O_2 , 50% κ.β, Degussa Co.) και εν συνεχεία έγινε σχεδιασμός που προσφέρει πολλές εναλλακτικές λύσεις με παρέμβαση στην αέρια φάση. Αρχικά λοιπόν έλαβαν χώρα πειράματα με διαφορετικές δόσεις H_2O_2 στην έξοδο της δεξαμενής επιλογής βακτηρίων, στο σημείο δηλαδή όπου τα λύματα από την πρωτοβάθμια επεξεργασία έχουν ήδη αναμιχθεί με την ανακυκλούμενη βιομάζα της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και οδηγούνται προς τον προμεριστή μετά από περίπου 2 min (μέσος χρόνος παραμονής λύματος στο κανάλι εκροής του σελέκτορα) και με μέση ροή περί τα 1000 m^3/h. Δεδομένου ότι η ροή αυτή είναι μεγάλη και λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσθήκη ενός ακριβού χημικού αντιδραστηρίου όπως το H_2O_2 θα πρέπει να γίνεται με φειδώ, η προσθήκη του εν λόγω οξειδωτικού γινόταν υπό μορφή ψεκασμού άνωθεν της ροής των λυμάτων.

Έχοντας σαν στόχο τον έλεγχο των οσμών στον προμεριστή, η προσθήκη του οξειδωτικού έλαβε χώρα επιφανειακά της εκροής της δεξαμενής επιλογής βακτηρίων, προκειμένου να υπάρξει η δυνατότητα να αντιδράσει και να εξουδετερώσει το υδρόθειο που παύει να είναι διαλυμένο στα λύματα και τείνει να διαφύγει στην ατμόσφαιρα προκαλώντας οχλήσεις οσμών. Κατά τη διάρκεια προσθήκης του H_2O_2, έλαβαν χώρα αντίστοιχες μετρήσεις υδρόθειου στην αέρια πάνω από τη δεξαμενή του προμεριστή, ώστε να εξεταστεί επί τόπου και υπό πραγματικές συνθήκες ροής, η επίδραση του οξειδωτικού.

Μία από τις δοκιμές που έγιναν, για αρχικές συγκεντρώσεις υδροθείου στην υψηλή περιοχή τιμών 3-6 ppm, ανέδειξε το γεγονός ότι για να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση οσμών, δηλαδή μηδενικές τελικές τιμές μετρούμενου υδροθείου, απαιτούταν τεράστιες ποσότητες οξειδωτικού που ανέρχοταν περί τα 2.8 L/min. Όπως προαναφέρθηκε, ο μέσος χρόνος παραμονής των λυμάτων από την εκροή της δεξαμενής επιλογής έως τον προμεριστή ανέρχεται περίπου στα 2 min, και καθίσταται ίσος με το χρόνο που απαιτείται για την μείωση της έκλυσης των αέριων εκπομπών υδρόθειου στην αέρια φάση, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.7. Είναι προφανές λοιπόν ότι η δράση του H_2O_2 στην εξουδετέρωση των οσμών είναι άμεση και αποτελεσματική.

Ωστόσο, η χρήση του ως μέσου προσθήκης στην επιφάνεια της υγρής φάσεως δεν κρίνεται σε καμία περίπτωση συμφέρουσα, εξαιτίας των πολύ μεγάλων ποσοτήτων αυτού που απαιτούνται.

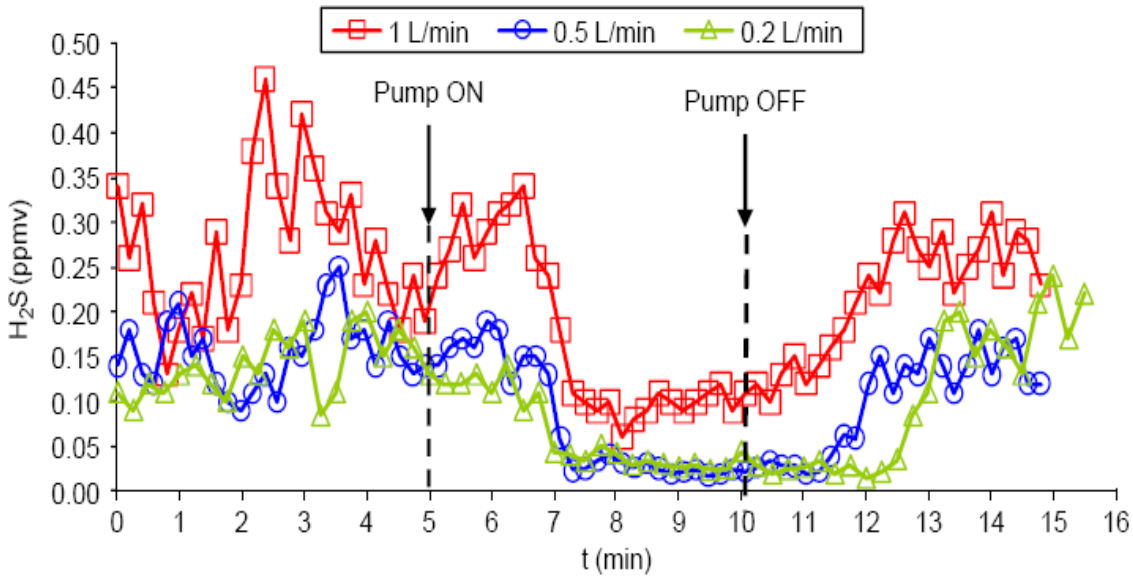


Σχήμα 4.7: Μετρήσεις υδρόθειου στο προμεριστή πριν και μετά την προσθήκη H_2O_2

Πειράματα προσθήκης H_2O_2 στην υγρή φάση έλαβαν χώρα και για χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις υδρόθειου στον προμεριστή και συγκεκριμένα στη περιοχή 0.1 – 0.5 ppmV. Σε γενικές γραμμές, η ρήψη H_2O_2 φάνηκε να επιδρά πολύ θετικά στην ελάττωση των εκπομπών H_2S από τον προμεριστή, ενώ το σημαντικότερο συμπέρασμα ήταν πως το συγκεκριμένο οξειδωτικό δρούσε εξίσου αποτελεσματικά ακόμα σε χαμηλές τιμές παροχών. Όπως λοιπόν φαίνεται και στο σχήμα 4.8, οι παροχές των 0.2 L/min και 0.5 L/min του H_2O_2 προσέφεραν την ίδια ελάττωση στις αέριες συγκεντρώσεις του υδρόθειου, δεδομένου ότι και στις δύο περιπτώσεις οι αρχικές τιμές αυτού κυμαινόταν στη περιοχή 0.10-0.25 ppmV με τη μέση τιμή μετρήσεων να κυμαίνεται περί τα 0.13 ppmV. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις, οι τιμές συγκεντρώσεων υδρόθειου κατά τη διάρκεια προσθήκης του οξειδωτικού, ήταν λιγότερο από 0.05 ppmV. Ωστόσο οι χαμηλές αυτές τελικές συγκεντρώσεις υδρόθειου στην αέρια φάση επιτεύχθηκαν και εξαιτίας της αντίστοιχης αρχικά χαμηλής συγκέντρωσης αυτού.

Το γεγονός ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στις αντίστοιχες μειώσεις τιμών υδρόθειου για δόσεις οξειδωτικού 0.5 L/min και 0.2 L/min, ισχυροποιεί ακόμη περισσότερο την αρχική μας υπόθεση ως προς τον τρόπο χρήσης του οξειδωτικού. Ότι δηλαδή η χρήση είναι προτιμότερο να γίνεται στην επιφάνεια των ρευμάτων ροής των λυμάτων και όχι στο κύριο όγκο αυτών (στοιχειομετρικά). Το γεγονός αυτό, ισχυροποιείται ακόμη περισσότερο μέσω του πειράματος προσθήκης 1L/min H_2O_2. Στη περίπτωση αυτή, οι αρχικές συγκεντρώσεις υδρόθειου (πριν τη προσθήκη οξειδωτικού) ήταν σχεδόν διπλάσιες και κυμαινόταν στη περιοχή τιμών 0.2-0.45 ppmV με τη μέση τιμή μετρήσεων να κυμαίνεται περί τα 0.27 ppmV και την αντίστοιχη

τελική τιμή (κατά τη προσθήκη του οξειδωτικού) να φτάνει τα 0.10 ppmV. Παρατηρήθηκε λοιπόν μια συνολική ελάττωση της τάξεως των 0.17 ppmV η οποία σαφώς και δεν είναι 2 έως τρεις φορές μεγαλύτερη, όπως η αντίστοιχη μείωση που επιτεύχθηκε για τις άλλες δυο περιπτώσεις.



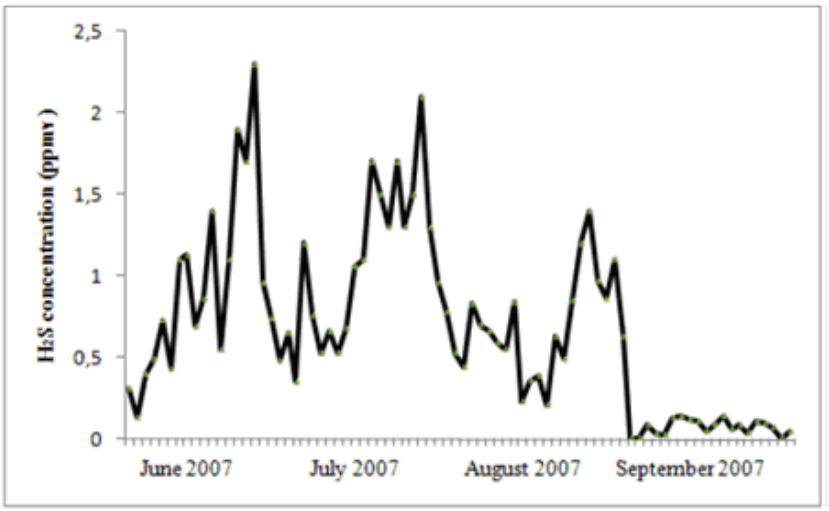
Σχήμα 4.8: Μετρήσεις υδρόθειου στο προμεριστή για διάφορες παροχές H_2O_2

Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι η χρήση H_2O_2 ναι μεν δρα αποτελεσματικά σε μικρές παροχές (~0,2 L/min, ήτοι ~290 L/day για 24 h λειτουργίας), αλλά η δράση αυτή περιορίζεται μόνο στην περίπτωση χαμηλών αρχικών τιμών συγκεντρώσεων υδρόθειου στην αέρια φάση. Γενικότερα, βάσει όλων των πειραμάτων προσθήκης H_2O_2 καθίσταται σαφές ότι η ελάττωση των εκπομπών υδρόθειου και συνεπώς των αντίστοιχων οσμών, εξαρτάται άμεσα από την αρχική συγκέντρωση αυτού στην αέρια φάση, η οποία αποτελεί μια πολύ ευμετάβλητη παράμετρο. Συνεπώς, δεν δύναται να γίνει ακριβής προσδιορισμός της δόσης του οξειδωτικού που απαιτείται και καθίσταται επιτακτική η εγκατάσταση ενός αυτοματοποιημένου συστήματος προσθήκης οξειδωτικού, το οποίο με τη σειρά του θα απαιτούσε τη χρήση ενός μόνιμα εγκατεστημένου ανιχνευτή υδροθείου. Συνεπώς, το όλο εγχείρημα θα απαιτούσε μεγάλο κόστος.

Επιπρόσθετα, κρίνοντας βάσει της ολικής εικόνας των πειραμάτων ρήψης H_2O_2, η ελάχιστη παροχή του συγκεκριμένου οξειδωτικού (~0.2 L/min) μεταφράζεται σε μια εβδομαδιαία κατανάλωση της τάξεως των 2 m^3, δηλαδή ποσότητα διπλάσια από αυτή που απαιτεί η πλυντηρίδα του ΚΕΛ Χανίων για την επεξεργασία όλων των οσμαερίων της εγκατάστασης. Και

αυτό ισχύει μάλιστα για το H_2O_2, το οποίο αποτελεί ένα από τα ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα. Επομένως, η ύπαρξη των τόσο μεγάλων απαιτούμενων ποσοτήτων οξειδωτικού, καθιστά τη χρήση οξειδωτικών μέσων μία οικονομικά μη συμφέρουσα τεχνολογία (Karageorgos et al.2007). Για τον λόγο αυτό, κρίθηκε ως προτιμότερη λύση, η κάλυψη των δεξαμενών προμεριστή και μεριστή και η μετάβαση των οσμαερίων από αυτούς στη κεντρική χημική πληντυρίδα. Οι εργασίες κάλυψης των δεξαμενών άρχισαν τον Ιούνιο του 2007 και ολοκληρώθηκαν περί τα τέλη Σεπτεμβρίου του 2007 όπου και ολοκληρώθηκε η σύνδεση τους με τη κεντρική χημική πληντυρίδα.

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της κάλυψης των δεξαμενών Τ-1 και Τ-2 (προμεριστή και μεριστή αντίστοιχα) στη περιοχή περιμετρικά αυτών και εντός του ΚΕΛ Χανίων, πάρθηκαν συνεχείς καθημερινές μετρήσεις στην περιοχή μεταξύ των δύο αυτών δεξαμενών όπου και παρατηρούταν πολύ μεγάλο πρόβλημα οσμών. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι μετά τις καλύψεις των δεξαμενών, οι μετρούμενες μέσες τιμές υδρόθειου ήταν σταθερά κάτω από τα 0.2 ppm, εν αντιθέσει με την αρχική κατάσταση στην οποία είχαν υπερβεί και τα 2 ppm, όπως φαίνεται από το σχήμα 4.11 που ακολουθεί. Ωστόσο οφείλουμε να επισημάνουμε ότι στο παρακάτω γράφημα, απεικονίζονται μέσοι όροι των μετρούμενων τιμών, γεγονός που σημαίνει ότι κάθε σημείο που εμπεριέχεται στη γραφική παράσταση έχει προκύψει από το μέσο όρο τουλάχιστον 25 συνεχών τιμών μέτρησης με το Jerome 631-X οι οποίες μάλιστα παρουσίασαν πολύ μεγάλη διακύμανση (η μέγιστη τιμή υδρόθειου σε ένα κύκλο μετρήσεων έφτασε ακόμη και τα 18 ppm).



Σχήμα 4.9 : Μετρούμενες ημερήσιες μέσες τιμές H_2S μεταξύ των δεξαμενών προμεριστή και μεριστή στους θερινούς μήνες του 2007.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι μετά την διαδικασία εντοπισμού των κύριων πηγών όχλησης, οι παρεμβάσεις είχαν πολύ θετική επίδραση στην συνολική ελάττωση των οσμών. Ωστόσο τόσο στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης όσο και στο προμεριστή/μεριστή οι δράσεις αφορούσαν την κάλυψη των χωρών και την διαβίβαση των οσμαερίων στην κεντρική χημική πλυντηρίδα, η οποία προφανώς θα επιφορτιστεί ακόμη περισσότερο μετά την ένταξη των εν λόγω σημείων στη συνολική τροφοδοσία της. Επομένως το επόμενο στάδιο που θα πρέπει να εξεταστεί είναι κατά πόσο η αποδοσή της επηρρεάστηκε από αυτό το εγχείρημα. Έτσι αποφασίστηκε να ληφθούν συνεχείς μετρήσεις στην είσοδο και την έξοδο αυτής προκειμένου να εξεταστεί η απόδοση απομάκρυνσης των οσμών.

4.4 Πλυντηρίδα Εξουδετέρωσης Οσμών του ΚΕΛ Χανίων – Λειτουργικά Χαρακτηριστικά

Το συγκρότημα απόσμησης έχει δυναμικότητα επεξεργασίας 45.000 Nm^3/h αέρα και τη δυνατότητα εξουδετέρωσης 15 ppm ισοδύναμων H_2S και 10 ppm ισοδύναμων NH_3. Η απόδοση της μονάδας είναι τουλάχιστον 99% ως προς το υδρόθειο υποδηλώνοντας μια μέγιστη συγκέντρωση υδροθείου στην έξοδο της τάξεως των 0.15 ppm και επίσης 99% ως προς την αμμωνία με αντίστοιχη μέγιστη συγκέντρωση εξόδου στα 0.10 ppm. Η απόσμηση γίνεται με τη μέθοδο της χημικής εξουδετέρωσης που επιτελείται με τη χρήση διαλυμάτων θειικού οξέος για την αμμωνία, καυστικής σόδας για το υδρόθειο και οξείδωσης του υδρόθειου με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ως οξειδωτικού μέσου. Το συγκρότημα απόσμησης αποτελείται συγκεκριμένα από τις ακόλουθες επί μέρους μονάδες:

- Πλυντηρίδα τριών σταδίων διασταυρούμενης ροής (cross sectional flow)
- Μονάδες αποθήκευσης και δοσομέτρησης H_2O_2 (συγκέντρωση 50%), NaOH (συγκέντρωση 50%) και H_2SO_4 (συγκέντρωση 98%). Τα δοχεία έχουν όγκους ικανούς να καλύψουν την ανάγκη λειτουργίας δύο μηνών (H_2O_2: 2*5,6 m^3, NaOH: 2*3,2 m^3, H_2SO_4 :1 m^3), ενώ οι σωληνώσεις της σόδας θερμαίνονται μέσω αυτόματου συστήματος όταν η θερμικρασία πέσει κάτω από 15^0C για την αποφυγή στερεοποίησης της σόδας.
- Αντλίες ανακυκλοφορίας (μια σε κάθε στάδιο παροχής 100 m^3/h), δοσιμετρικές αντλίες των χημικών (μια αντλία θειικού οξέος για το στάδιο Ι και από μια αντλία σόδας και υπεροξειδίου του υδρογόνου για τα στάδια ΙΙ και ΙΙΙ αντίστοιχα) ρυθμιζόμενης παροχής και δυναμικότητας 17.3 L/h.
- Συστήματα ρύθμισης και ελέγχου στάθμης,αγωγιμότητας,pH και H_2O_2.

Η βασική λειτουργία της πλυντηρίδας είναι η ακόλουθη:

1. Σε κάθε στάδιο της πλυντηρίδας έχει τοποθετηθεί πληρωτικό υλικό σε ακανόνιστη διάταξη, προκειμένου να εξασφαλιστεί η ικανοποιητική επαφή των απαερίων με το κατακρημνιζόμενο διάλυμα έκπλυσης και να αυξηθεί η επιφάνεια εναλλαγής μεταξύ αέριας και υγρής φάσης. Η ροή του αέρα γίνεται κατά την οριζόντια διεύθυνση και του υγρού κατά την κατακόρυφη (πλυντηρίδα διασταυρούμενης ροής)
2. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η διαδικασία αντιμετώπισης της αμμωνίας με τη προσθήκη διαλύματος θειικού οξέος. Με τη χρήση του διαλύματος αυτού, το νερό ανακυκλοφορίας γίνεται όξινο, οπότε λόγω της αντίδρασης με τα αλκαλικά (αμμωνία,αμίνες κτλ.) αυξάνει ο βαθμός μεταφοράς των αλκαλικών οσμηρών ενώσεων από την αέρια στην υγρή φάση.
3. Στο δεύτερο στάδιο επιτυγχάνεται η εξουδετέρωση και οξείδωση του υδροθείου με προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου (καυστικής σόδας) και υπεροξειδίου του υδρογόνου αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτό το υγρό γίνεται αλκαλικό, οπότε λόγω της χημικής αντίδρασης με το υδρόθειο και της εν συνεχείας οξείδωσης του από το H_2O_2 αυξάνει ο βαθμός μεταφοράς των οσμηρών ουσιών από την αέρια στην υγρή φάση.
4. Στο τρίτο στάδιο η χημική διεργασία είναι ακριβώς ίδια με αυτή του δεύτερου στάδιου.

Τα βασικά λειτουργικά χαρακτηριστικά της πληντυρίδας του ΚΕΛ Χανίων είναι τα ακόλουθα:

Πίνακας 4.1: Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Πλυντηρίδας ΚΕΛ Χανίων

Δυναμικότητα	45000 Nm^3/h
Μήκος	11,2 m
Πλάτος	2,55 m
Ύψος	3,86 m
Απόδοση σε NH_3	99% ή 0.1 ppm για συγκεντρώσεις εισόδου <10 ppm
Απόδοση σε H_2S	99% ή 0.15 ppm για συγκεντρώσεις εισόδου <15 ppm
Τύπος πληρωτικού υλικού	Spiral rosette 2 inches
Υλικό πληρωτικού υλικού	Polypropylene
Ενεργή επιφάνεια πληρωτικού υλικού	124 m^2/m^3
Όγκος πληρωτικού υλικού ανά στάδιο Στάδιο I	 14,4 m^3
Στάδιο II	11,5 m^3
Στάδιο III	8,7 m^3
Πορώδες πληρωτικού μέσου	0,93
Παροχή υγρού ανακυκλοφορίας ανά στάδιο	100 m^3/h

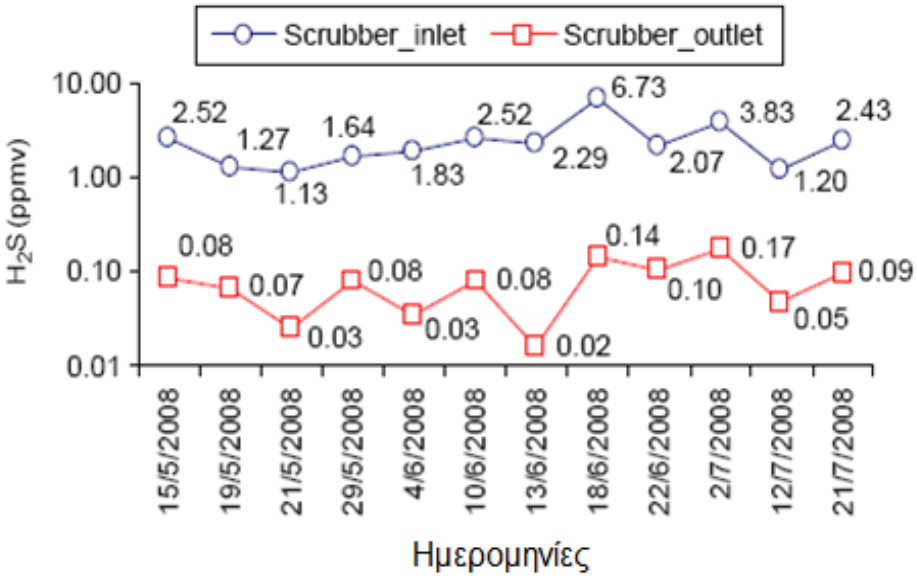
pH σταδίου I	3-4
pH σταδίου II	8-9
pH σταδίου III	9-10
Συγκέντρωση H_2O_2 σταδίου II	100-300 ppm
Συγκέντρωση H_2O_2 σταδίου III	100-300 ppm

Η ανακυκλοφορία του νερού σε κάθε στάδιο είναι συνεχής. Η λειτουργία των αντλιών χημικών γίνεται αυτοματοποιημένα με βάση όργανα ελέγχου τα οποία μετρούν το pH σε κάθε στάδιο και τη συγκέντρωση H_2O_2 στα στάδια II και III και ανάλογα δοσομετρούν τα αντίστοιχα χημικά. Όπως αντιλαμβάνεται κανείς, αν οι τιμές συγκέντρωσης H_2O_2 στα απόνερα έκπλυσης είναι κοντά στα 300 ppm, τότε θα τροφοδοτούνται στη πλυντηρίδα μειωμένες ποσότητες αυτού του οξειδωτικού, ενώ τιμές κοντά στα 100 ppm στα νερά έκπλυσης σημαίνει και αυξανόμενη τροφοδοσία H_2O_2 μέσω των δοσομετρικών αντλιών. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι κατά τους καλοκαιρινούς μήνες που οι συγκεντρώσεις υδροθείου είναι αυξημένες, θα είναι και αντίστοιχα αυξημένες και οι συνολικές καταναλώσεις σε χημικά και κυρίως H_2O_2.

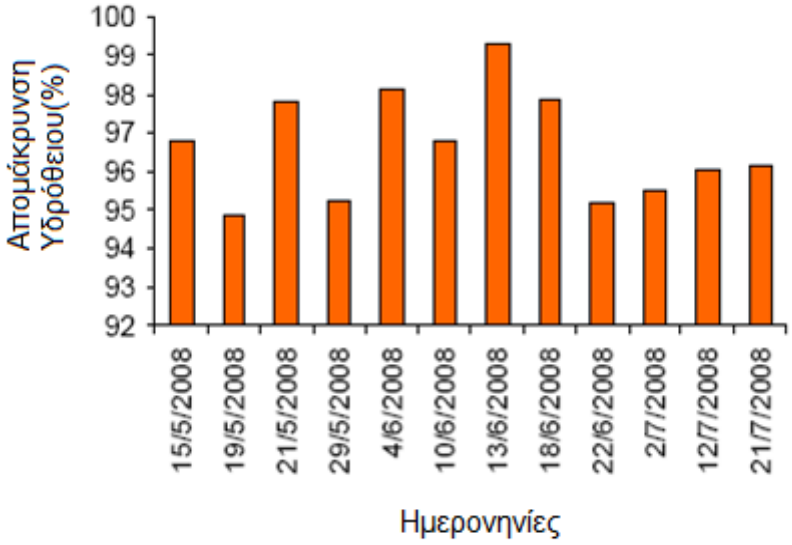
4.5 Έλεγχος Αποδοτικότητας Πλυντηρίδας ΚΕΛ Χανίων

Μετά τις παρεμβάσεις που έλαβαν χώρα στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης και στον προμεριστή και μεριστή και την διαβίβαση των οσμαερίων που εκλύονται από τις εν λόγω δεξαμενές με τη κεντρική πλυντηρίδα του ΚΕΛ Χανίων, γίνανε συστηματικές μετρήσεις στην είσοδο και την έξοδο αυτής προκειμένου να εξεταστεί η απόδοση λειτουργίας της καθώς και να εξεταστεί αν η τελική αέρια εκροή της παρούσας διάταξης απέχει κατά πολύ ή όχι από τις προδιαγραφές πλήρους απόσμησης.

Για τον σκοπό αυτό ελήφθησαν μέσες τιμές των ημερήσιων μετρήσεων υδροθείου από το Μάιο 2008 έως και Ιούλιο 2008, τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο της χημικής πλυντηρίδας και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες ποσοστιαίες απομακρύνσεις. Μέσω των μετρήσεων αυτών μπορούμε να ελέγξουμε κατά πόσο ανταποκρίνονται οι αντίστοιχες τιμές απομάκρυνσης υδροθείου του κατασκευαστή οι οποίες με βάση τον παραπάνω πίνακα φτάνουν έως και 99% για συγκεντρώσεις εισόδου έως και 10 ppm H_2S. Οι τιμές λοιπόν που ελήφθησαν ημερησίως (τουλάχιστον 15 συνεχείς τιμές σε είσοδο και έξοδο αντίστοιχα) χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των μέσων ημερήσιων τιμών και των αντίστοιχων ποσοστιαίων απομακρύνσεων (Σχήματα 4.10-4.11).



Σχήμα 4.10: Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις υδροθείου σε είσοδο/έξοδο πλυντηρίδας ΚΕΛ Χανίων (Μάιος 2008-Ιούλιος 2008)



Σχήμα 4.11: Ημερήσιες Ποσοστιαίες απομακρύνσεις H_2S πλυντηρίδας ΚΕΛ Χανίων (Μάιος 2008-Ιούλιος 2008)

Διαπιστώνουμε λοιπόν από το σχήμα 4.12 ότι η έξοδος της πλυντηρίδας φέρει τις περισσότερες φορές τιμές συγκεντρώσεων υδροθείου μικρότερες από 0.10 ppm. Ωστόσο αυτό δεν ίσχυε πάντα αφού παρατηρούμε ότι για συγκεντρώσεις εισόδου ίσες ή μικρότερες των 2.5 ppm, η έξοδος είναι οριακά εντός της μέγιστης αποδεκτής τιμής εκροής του κατασκευαστή (0.10 ppm), παρά το

γεγονός ότι ουδέποτε οι εισερχόμενες τιμές δεν έφτασαν κοντά στα 10 ppm. Άλλωστε παρατηρούμε ότι για τις μέγιστες μετρούμενες συγκεντρώσεις εισόδου (6.73 ppm και 3.83 ppm) οι αντίστοιχες τιμές εξόδου ήταν πάνω από 0.10 ppm, μια τιμή η οποία είναι 20 φορές πάνω από το κατώφλι οσμής του υδρόθειου. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις εξόδου ελήφθησαν σε ύψος ~4.5 m από το έδαφος και ότι ο αγωγός διάθεσης του αποσμημένου αέρα έχει ύψος 11 m, γεγονός που σημαίνει ότι τα οσμαέρια έχουν να διανύσουν περαιτέρω διαδρομή μέχρι την τελική τους απόρριψη στην ατμόσφαιρα.

Από το γράφημα των απομακρύνσεων (σχήμα 4.11) παρατηρούμε ότι οι τιμές των ποσοστιαίων απομακρύνσεων είναι σαφώς πάνω από 95%, εντούτοις όμως μόνο σε μια περίπτωση η ποσοστιαία απομάκρυνση έφτασε το 99%, παρόλο που οι εισερχόμενες συγκεντρώσεις υδροθείου ήταν σε κάθε περίπτωση σαφώς κάτω των 10 ppm. Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι παρόλο που η χημική πλυντηρίδα φαίνεται να δρα ικανοποιητικά, εντούτοις η απόδοση της δεν καθίσταται σε σταθερή βάση μεγαλύτερη από 99%. Η παρατήρηση αυτή είναι σημαντική διότι μόνο σε τόσο μεγάλες απομακρύνσεις η τελική εκροή θα είναι πλησίον του κατωφλιού συγκέντρωσης του υδροθείου το οποίο ούτως ή άλλως φέρει πολύ χαμηλότερη τιμή σε σχέση με τις τιμές εξόδου που παραστήθηκαν στο σχήμα 4.10.

Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι η απόδοση της πλυντηρίδας σε γενικά πλαίσια είναι ικανοποιητική, δίχως όμως αυτό να σημαίνει ότι επιτελείται πλήρης απόσμηση του υδροθείου. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι οι παρούσες μέσες απομακρύνσεις που υπολογίστηκαν (95%-96%) σε συνδυασμό με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της τροφοδοσίας, θα έχουν ως αποτέλεσμα οι αντίστοιχες εκροές να απέχουν ακόμη περισσότερο από το κατώφλι οσμής του υδροθείου, με αποτέλεσμα να αυξάνονται και οι πιθανότητες ώστε η τελική εκροή να ‘’μυρίζει’’ περισσότερο και να τίθεται έτσι σε κίνδυνο η αποδοτικότητα λειτουργίας του κεντρικού συστήματος απόσμησης (Karageorgos et al. 2010a).

Μάλιστα, αν αναλογιστεί κανείς και τον αυξανόμενο αριθμό των δήμων του νομού Χανίων που εντάσσονται στο αποχετευτικό σύστημα της ΔΕΥΑΧ, καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η επί μέρους φόρτιση του ΚΕΛ Χανίων με περισσότερα λύματα θα έχει ως αποτέλεσμα και την αντίστοιχη αύξηση των οσμών που θα εκπέμπονται από αυτά. Βάσει λοιπόν αυτής της παρατήρησης, κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η εγκατάσταση μιας εφεδρικής και μικρής κλίμακας μονάδας απόσμησης που θα αποφορτίζει την κεντρική πλυντηρίδα σε περιόδους αιχμής.

5. Επεξεργασία οσμαερίων με τη διεργασία προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα- Εφαρμογή στο ΚΕΛ Χανίων

5.1 Γενικά

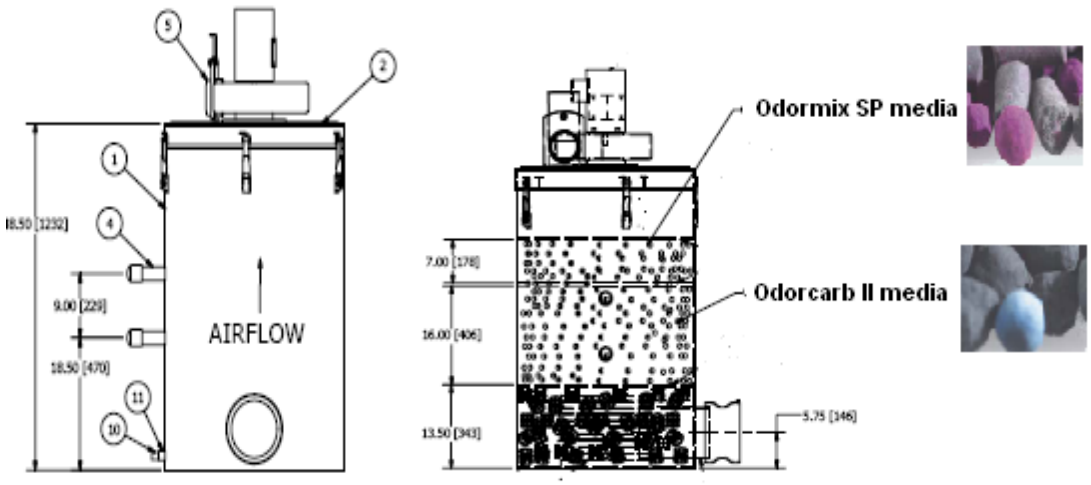
Όπως είναι γνωστό, το πρόβλημα των οσμών καθίσταται έντονο στα στάδια της προκαταρκτικής επεξεργασίας των λυμάτων, όπου τα φρέσκα απόβλητα εισέρχονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με βαρύτητα και δεδομένου ότι δεν έχουν υποστεί κάποια επεξεργασία, περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις δύσοσμων αερίων, τα οποία ελευθερώνονται στα πρώτα στάδια επεξεργασίας εξαιτίας της έντονης τύρβης (WEF,1995). Συγκεκριμένα στο κέντρο επεξεργασίας λυμάτων Χανίων τα φρέσκα απόβλητα υφίστανται αρχικά μια χονδρή εσχάρωση, κατόπιν οδηγούνται μέσω κοχλιών αρχιμήδη στη λεπτή εσχάρωση και μετέπειτα στον εξαμμωτή. Όλες αυτές οι εγκαταστάσεις βρίσκονται σε κλειστό χώρο και τα απαέρια τους (οσμές) οδηγούνται στη κεντρική πληντυρίδα για την επεξεργασία τους και απορριψή τους στην ατμόσφαιρα.

Βάσει των μετρήσεων που έλαβαν χώρα στους κλειστούς χώρους των σταδίων προκαταρκτικής επεξεργασίας, διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο φορτίο οσμών, εκφρασμένο σε ppmv H_2S, ήταν στην εγκατάσταση της χονδρής εσχάρωσης. Συγκεκριμένα στην εν λόγω περιοχή το μετρούμενο υδρόθειο κυμάνθηκε στην ευρεία περιοχή τιμών 1-45 ppmV, ενώ στην περιοχή της λεπτής εσχάρωσης και της εξάμμωσης το εύρος τιμών ήταν 0.5-6 ppmV και 0.2-1.5 ppmV αντίστοιχα. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι οι οσμές προερχόμενες από την εγκατάσταση της χονδρής εσχάρωσης συνεισφέρουν σημαντικότερα στην φόρτιση της κεντρικής πληντυρίδας η οποία μάλιστα μετά τις νέες τροφοδοσίες αέριων ρευμάτων λόγω των παρεμβάσεων που έγιναν στις δεξαμενές προμεριστή και μεριστή και στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, έχει φορτιστεί ακόμη περισσότερο. Προκειμένου λοιπόν να ελάττωθεί το συνολικό φορτίο που δέχεται που δέχεται η πλυντηρίδα, αποφασίστηκε να εγκατασταθεί ένα σύστημα ελάττωσης των οσμών στην εγκατάσταση χονδρής εσχάρωσης και να αποφορτιστεί έτσι μερικώς η κεντρική χημική πληντυρίδα του ΚΕΛ Χανίων.

Για το σκοπό αυτό επιλέχτηκε μία συσκευή που φέρει ειδικό προσροφητικό υλικό αποτελούμενο κυρίως από ενεργό άνθρακα και τοποθετημένο σε δύο στρώματα, όπου επιτελείται συνδυασμός προσρόφησης και χημικής οξείδωσης των εκλυόμενων δύσοσμων αερίων προεχόμενων από την εσχάρωση.

5.2 Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης Προσρόφησης

Η συσκευή προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκε φέρει την εμπορική ονομασία DS_300 και είναι κατασκευασμένη από την εταιρεία Purafill Inc. Αναλυτική γραφική απεικόνιση του εν λόγω μοντέλου απόσμησης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.1 : Διάταξη πιλοτικής μονάδας DS_300 για την επεξεργασία οσμαερίων με τη τεχνική προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα

Η εν λόγω συσκευή προσρόφησης αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο πάχους 6.4 mm κατασκευασμένου από πολυαιθυλένιο, χωρητικότητας 0.57 m^3, ύψους 122 cm και διαμέτρου 78.7 cm, στο οποίο εμπεριέχεται μία ζώνη 0.28 m^3 αποτελούμενη από δύο διαφορετικά προσροφητικά υλικά που το κύριο συστατικό τους είναι ο ενεργός άνθρακας. Συγκεκριμένα το DS_300 περιέχει 0.2 m^3 του υλικού Odorcarb II και 0.08 m^3 από το υλικό Odormix SP.

Το υλικό Odorcarb II αποτελείται από ενεργό άνθρακα και αλούμινα και είναι εμποτισμένο με διάλυμα καυστικού νατρίου. Διατίθεται σε μορφή σφαιρικών πελλετών διαμέτρου 1.5mm-6.5mm, φέρει μαύρο χρώμα, έχει πυκνότητα 45 lb/ft^3 (0.72 g/cc) και η περιεχόμενη υγρασία σε αυτό δεν πρέπει να ξεπερνά το 35%. Το υλικό Odormix SP που χρησιμοποιείται σε μικρότερη ποσότητα είναι επιστρωμένο ακριβώς επάνω από το προαναφερθέν. Περιέχει ελαφρώς μεγαλύτερες ποσότητες ενεργού άνθρακα και αλουμίνας καθώς και μικροποσότητες τέφρας και έχει εμποτιστεί με υπερμαγγανικό νάτριο. Βρίσκεται σε μορφή κυλινδικών και σφαιρικών πελλετών διαμέτρου 1.5mm-3.2mm, φέρει χρώμα μαύρο και μωβ (λόγω εμποτισμού με

υπερμαγγανικό νάτριο το οποίο δεν υπερβαίνει το 12% κ.β), έχει πυκνότητα 50lb/ft^3 (0.80 g/cc) και η περιεχόμενη υγρασία σε αυτό δεν πρέπει να ξεπερνά το 35%. Η χημική σύσταση των εν λόγω υλικών απεικονίζεται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση του προσροφητικού υλικού **Odorcarb II**

Κοινή Χημική Ονομασία	**% κ.β σύσταση**
Οξείδιο του αργιλίου (ενεργός αλούμινα)	≤32
Ενεργός άνθρακας	≤32
Νερό	≤34
Καυστικό Νάτριο	≥5

Πίνακας 5.2: Χημική σύσταση του προσροφητικού υλικού **Odormix SP**

Κοινή Χημική Ονομασία	**% κ.β σύσταση**
Οξείδιο του αργιλίου (ενεργός αλούμινα)	≤40
Ενεργός άνθρακας	≥33
Νερό	≤19
Υπερμαγγανικό Νάτριο	≥8
Τέφρα	≥4

Το DS_300 είναι σχεδιασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να προσφέρει συνολική απομάκρυνση των δύσοσμων αερίων σε επίπεδα μεγαλύτερα από 99.5%. Ωστόσο αυτό δεν σημαίνει ότι μπορεί να επιτευχθεί πλήρης απόσμηση δεδομένου ότι το κατώφλι συγκέντρωσης των περισσοτέρων δύσοσμων ενώσεων είναι πολύ μικρό (σε επίπεδα ppb). Για τον λόγο αυτό συστηματικές μετρήσεις υδροθείου στην είσοδο και στην έξοδο της συσκευής έλαβαν χώρα με το Jerome 631-X προκειμένου να ελεχγθεί η διακύμανση των συνολικών απομακρύνσεων. Επίσης οι μετρήσεις αυτές διεξήχθησαν σε διαφορετικές παροχές αέριας τροφοδοσίας άρα και διαφορετικούς χρόνους παραμονής του αερίου στην συσκευή.

5.3 Συνθήκες λειτουργίας κλίνης προσρόφησης

Η συγκεκριμένη συσκευή φέρει ονομαστικές παροχές λειτουργίας που μπορούν να ποικίλουν από 309 cfm (525 m^3/h) με τη βάνα να είναι στο 50% ανοιχτή έως 387 cfm (657 m^3/h) αφήνοντας τη βάνα εισόδου πλήρως ανοιχτή. Κατά την λειτουργία του, το αέριο ρεύμα τροφοδοσίας εισέρχεται στο πυθμένα του δοχείου μέσω ενός αγωγού 8'' (20.3 mm) και έρχεται σε επαφή με ειδικό πλαστικό πληρωτικό υλικό, ώστε να υφίσταται αφύγρανση και να γίνεται έτσι

απομάκρυνση της υγρασίας απο το αέριο ρεύμα πριν αυτό έρθει σε επαφή με το προσροφητικό μέσο. Η περιεχόμενη υγρασία στο ρεύμα εισόδου απομακρύνεται μέσω ενός σωλήνα αποστράγγισης διαμέτρου 0.75'' (19mm) και κατόπιν το αέριο αφού διανύσει ένα συνολικό ύψος 13.5 ft (343 mm) διαπερνά ένα φίλτρο και εισέρχεται στη πρώτη και κύρια στρώση του προσροφητικού υλικού Odorcarb II όπου και λαμβάνει χώρα η προσρόφηση των δύσοσμων χημικών ενώσεων εντός των πόρων του υλικού.

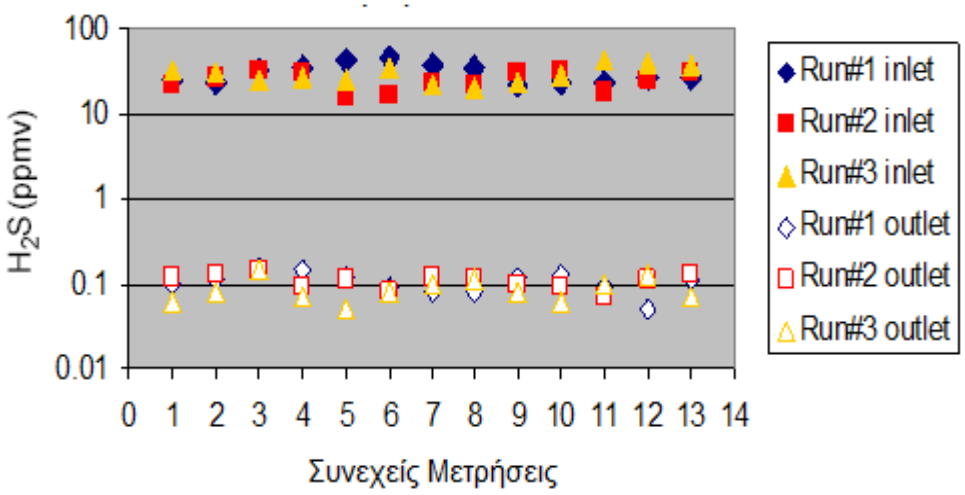
Το εν λόγω υλικό είναι συνδυασμός ενεργού άνθρακα και αλούμινας εμποτισμένων με καυστικό νάτριο το οποίο αντιδρώντας με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα συμβάλει στο σχηματισμό των ανθρακικών ριζών οι οποίες με τη σειρά τους υποβοηθούν την περαιτέρω απομάκρυνση του υδροθείου. Το υλικό αυτό καλύπτει συνολικά περίπου 16 ft (406 mm) από το ύψος της στήλης και το αέριο αφού εξέλθει από αυτό το πρώτο στρώμα προσροφητικού υλικού έρχεται σε επαφή με το αντίστοιχο δεύτερο στρώμα. Το στρώμα αυτό καλύπτει ένα ύψος στήλης της τάξεως των 7 ft (178 mm) και είναι πληρωμένο με το υλικό Odormix SP το οποίο πρόκειται για ένα επίσης μίγμα ενεργού άνθρακα και αλούμινας εμποτισμένο με ένα αρκετά ισχυρό και δραστικό οξειδωτικό μέσο (υπερμαγγανικό νάτριο). Μέσω του υλικού αυτού γίνεται συνδυασμός προσρόφησης και χημικής οξείδωσης με στόχο να οξειδωθούν στο τελικό στάδιο οι εναπομείνασες μικροποσότητες δύσοσμων χημικών ενώσεων που δεν εδύνατο να προσροφηθούν.

5.4 Πειραματικά Αποτελέσματα

Σκοπός των πειραμάτων ήταν να εξεταστεί η αποδοτικότητα του DS_300 υπό διαφορετικές συνθήκες φόρτισης, τόσο της παροχής του τροφοδοτούμενου αέρα όσο και των εισερχόμενων συγκεντρώσεων υδροθείου που περιέχονται σε αυτόν. Προκειμένου να μεταβάλουμε την παροχή του τροφοδοτούμενου αέρα, μεταβλήθηκε το άνοιγμα της βάνας εισροής των απαερίων σε 50%, 75% και 100% προσδίδοντας κάθε φορά διαφορετικές τιμές στην ταχύτητα εισόδου των αερίων. Η ταχύτητα αυτή μετρήθηκε με ειδικό όργανο μέτρησης (Testo 545,Omni Instruments Co.,UK) που προμηθεύτηκε από τα εργαστήρια της ΔΕΥΑΧ. Επομένως μετρώντας την μέση ταχύτητα ροής του εισερχόμενου αέρα και γνωρίζοντας την διατομή του αεραγωγού εισόδου των απαερίων (250 mm) μπορούσαμε να κάνουμε μια εκτίμηση της παροχής.

Αρχικά λοιπόν μελετήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσης των οσμών του DS_300 με την παροχή των τροφοδοτούμενων οσμαερίων να είναι περίπου στα 500 m^3/h, τιμή που προέκυψε κρατώντας τη βάνα εισόδου 50% ανοιχτή (μικρότερη παροχή επεξεργασίας) και παίρνοντας συνεχώς

μετρήσεις της ταχύτητας ροής η οποία κυμάνθηκε στην περιοχή 2.5-3.1 m/s και θεωρώντας μια μέση τιμή αυτής ίση με 2.8 m/s. Συνεχείς μετρήσεις υδροθείου με το Jerome 631-X έλαβαν χώρα στην είσοδο και στην έξοδο της συσκευής προκειμένου να εξεταστεί η αποτελεσματικοτητά της. Στην είσοδο λοιπόν της συσκευής υπήρχε μια έντονη διακύμανση τιμών υδροθείου στην περιοχή 20-45 ppm προσδίδοντας έτσι ένα πολύ υψηλό φορτίο οσμών. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι μετρήσεων προκειμένου να εξεταστεί η επαληθευσιμότητα των αποτελεσμάτων. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι για συγκεντρώσεις υδροθείου στην είσοδο στην περιοχή 20-45 ppm, η εκροή έφερε αντίστοιχες τιμές στην περιοχή 0,05-0,15 ppm προσδίδοντας έτσι μια πολύ μεγάλη ελάττωση του υδροθείου η οποία σε κάθε πρίπτωση ξεπέρασε το 99%. Τα αποτελέσματα από τα πρώτα αυτά πειράματα απεικονίζονται στο παρακάτω γράφημα:



Σχήμα 5.2 : Λειτουργία του DS_300 υπό υψηλές συνθήκες φόρτισης στα 500 m^3/h

Στο παραπάνω γράφημα, εξαιτίας του γεγονότος ότι οι συγκεντρώσεις εξόδου καθίστανται χιλιάδες φορές μικρότερες από τις αντίστοιχες της εισόδου, κρίθηκε σκόπιμο να παρασταθούν σε λογαριθμική κλίμακα ώστε να είναι ευανάγνωστες. Παρατηρούμε λοιπόν ότι σε κάθε κύκλο μετρήσεων έλαβε χώρα μια πολύ μεγάλη ελάττωση των οσμών υδροθείου προσδίδοντας σε κάθε περίπτωση μια απομάκρυνση μεγαλύτερη του 99%. Συγκεκριμένα οι μέσες τιμές εισόδου και εξόδου από τις συνολικά 13 τιμές που ελήφθησαν για κάθε πείραμα παριστάνονται αναλυτικά στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.3: Ποσοστιαίες Απομακρύνσεις υδρόθειου για λειτουργία DS_300 στα 500 m^3/h υπό συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης οσμαερίων τροφοδοσίας (>20 ppmV H_2S).

Αριθμός Πειράματος	Μέση συγκέντρωση εισόδου H_2S (ppmV)	Μέση συγκέντρωση εξόδου H_2S (ppmV)	% Απομάκρυνση H_2S
Run #1	30.07	0.105	99.64
Run #2	24.77	0.107	99.56
Run #3	29.69	0.087	99.70

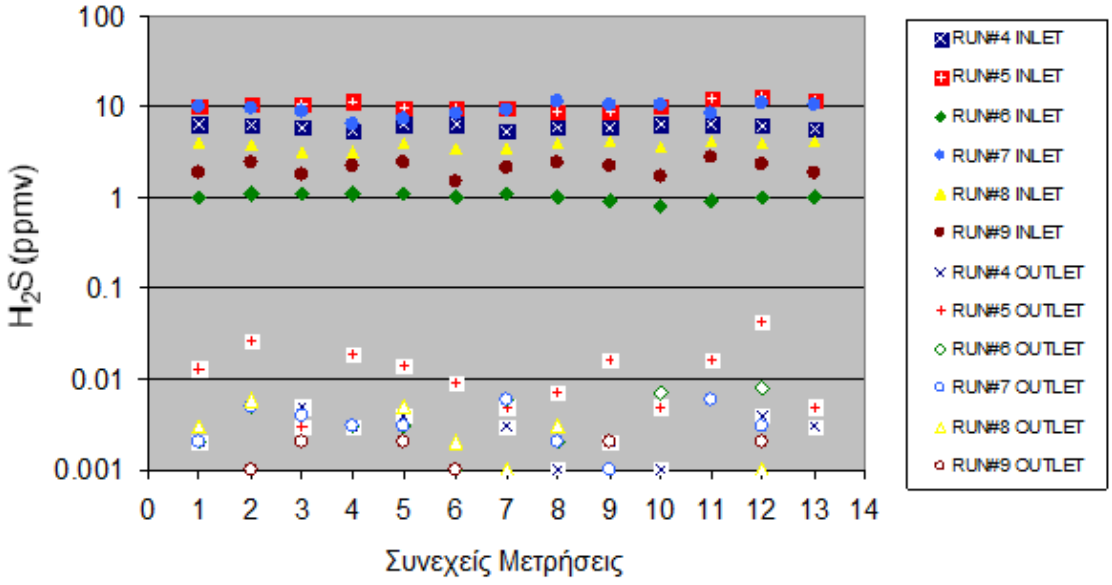
Βάσει λοιπόν των παραπάνω αποτελεσμάτων, θα μπορούσε κανείς να πει ότι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα αποτελεί μια πολύ επιτυχημένη διεργασία απομάκρυνσης των οσμών μιας και επιτυγχάνονται απομακρύνσεις σαφώς μεγαλύτερες του 99% και μάλιστα για πολύ υψηλές συγκεντρώσεις εισόδου του υδροθείου. Ωστόσο προκειμένου να κρίνει κανείς αντικειμενικά αυτή τη θεώρηση, θα πρέπει να έχει προκαθορίσει την ποιότητα τελικής εκροής των οσμαερίων ως προς την αίσθηση της ‘’οσμής’’ και αυτό διότι το υδρόθειο φέρει ένα πολύ χαμηλό κατώφλι οσμής (5 ppb) με αποτέλεσμα να καθίσταται εξαιρετικά δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης απόσμηση ειδικά σε συνθήκες πολύ υψηλών συγκεντρώσεων τροφοδοσίας, όπως στα παραπάνω πειράματα.

Επομένως παρατηρούμε ότι ενώ επιτεύχθηκε πολύ υψηλή ποσοστιαία απομάκρυνση, μειώνοντας δραστικά τον οχληρό χαρακτήρα των απαερίων εσχάρωσης, εντούτοις πλήρης απόσμηση δεν μπόρεσε να επιτευχθεί, αφού οι μέσες συγκεντρώσεις εκροής ήταν σαφώς πάνω από το κατώφλι οσμής του υδροθείου. Παρόλα ταύτα, η λειτουργία του κρίνεται άκρως αποτελεσματική αφού η τελική ποιότητα εκροής είναι πολύ κοντά στις προδιαγραφές που έχουν ακόμη και βιομηχανικής κλίμακας μονάδες απόσμησης (όπως η πλυντηρίδα του ΚΕΛ Χανίων, με ποιότητα εκροής του κατασκευαστή <0,10 ppm H_2S) με αποτέλεσμα να ενδείκνυται η χρήση του για απόσμηση. Ωστόσο το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα αποτελέσματα ελήφθησαν για την ελάχιστη παροχή τροφοδοσίας οσμαερίων (~500 m^3/h) και συνεπώς για το μέγιστο χρόνο παραμονής αυτών στη συσκευή προσρόφησης, υποδηλώνει ότι σε ακόμη μεγαλύτερες παροχές αυτών (άρα και μικρότερο χρόνο παραμονής), οι συγκεντρώσεις εξόδου του υδροθείου θα καθίστανται ακόμη μεγαλύτερες, επομένως δεν θα επιτυγχάνεται πλήρης απόσμηση.

Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες πολύ υψηλών στγκεντρώσεων υδροθείου στο χώρο της εσχάρωσης, στην οποία κάθε καλοκαίρι γίνεται συστηματική προσθήκη διαλύματος $FeCl_3$ για την χημική δέσμευση του υδροθείου στην υγρή φάση άρα και ελάττωση των αντίστοιχων οσμών. Συγκεκριμένα στο χώρο εσχάρωσης του ΚΕΛ Χανίων για μια μέση

παροχή λυμάτων ίση με 19000 m^3/day, γίνεται συστηματική προσθήκη 7 L/h διαλύματος $FeCl_3$ (40% κ.β, πυκνότητας 1.45 g/ml, εμπορική ονομασία: ferissol 140) με αποτέλεσμα οι τιμές υδροθείου στην αέρια φάση να ελάττωνονται σημαντικά και να μην ξεπερνούν τα 12 ppmV, προσφέροντας έτσι μια αποφόρτιση της κεντρικής πλυντηρίδας επεξεργασίας των οσμών. Έτσι στο πρώτο γράφημα οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις υδροθείου στην είσοδο της στήλης προσρόφησης οφείλονται στη μη προσθήκη διαλύματος $FeCl_3$ στην υγρή φάση.

Επομένως αντιλαμβάνεται κανείς ότι με τη προσθήκη $FeCl_3$, η τροφοδοσία της συσκευής προσρόφησης θα χαρακτηρίζεται από χαμηλότερες συγκεντρώσεις υδροθείου, οπότε χρήζει άμεσης διερεύνησης η μέτρηση υδροθείου στην αντίστοιχη εκροή ώστε να εξεταστεί αν επικρατούν συνθήκες πλήρους απόσμησης. Παρακάτω λοιπόν παριστάνονται τα αντίστοιχα πειράματα με παροχή απαερίων στα 500 m^3/h και με ταυτόχρονη προσθήκη $FeCl_3$ στην υγρή φάση, προσδίδοντας στην είσοδο του DS_300 χαμηλότερες συγκεντρώσεις υδροθείου:



Σχήμα 5.3 : Προφίλ συγκεντρώσεων υδροθείου σε είσοδο-έξοδο του DS_300 για τροφοδοσία αερίων στα 500 m^3/h κατόπιν προσθήκης $FeCl_3$ στην υγρή φάση

Σε κάθε πειραματική σειρά ελήφθησαν αντίστοιχα 13 συνεχείς μετρήσεις στην είσοδο και έξοδο της συσκευής προσρόφησης. Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι σε σύγκριση με το πρώτο γράφημα όπου οι συγκεντρώσεις εισόδου του υδροθείου ήταν στη περιοχή 20-45 ppm, μετά την προσθήκη $FeCl_3$ στο φρεάτιο της εσχάρωσης οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις υδροθείου βρέθηκαν να κυμαίνονται στην περιοχή 1-12 ppmV, τροφοδοτώντας έτσι την συσκευή προσρόφησης με

σαφώς χαμηλότερη συγκέντρωση οσμαερίων. Αποτέλεσμα αυτής της μείωσης στη συγκέντρωση της τροφοδοσίας, ήταν να επιτελείται πλήρης απόσμηση αφού οι εξερχόμενες συγκεντρώσεις H_2S ήταν σχεδόν όλες κάτω από 0.005 ppmv , δηλαδή κάτω από το όριο ανίχνευσης του από την ανθρώπινη όσφρηση.Μάλιστα τα αποτελέσματα διακρίνονται από πολύ καλή επαλήθευση τιμών, όπως άλλωστε συνέβη και στην πρώτη περίπτωση.

Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα αποτελεί μια πολύ καλή τεχνική πλήρους εξουδετέρωσης των οσμών όταν η τροφοδοσία αυτών γίνεται σε συγκεντρώσεις έως 12 ppmV και με ογκομετρική ροή της τάξεως των 500 m^3/h,δηλαδή για ένα μέσο χρόνο επαφής περί τα 3-4 sec.Αναλυτικά οι μέσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου, όπως και οι αντίστοιχες απομακρύνσεις, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

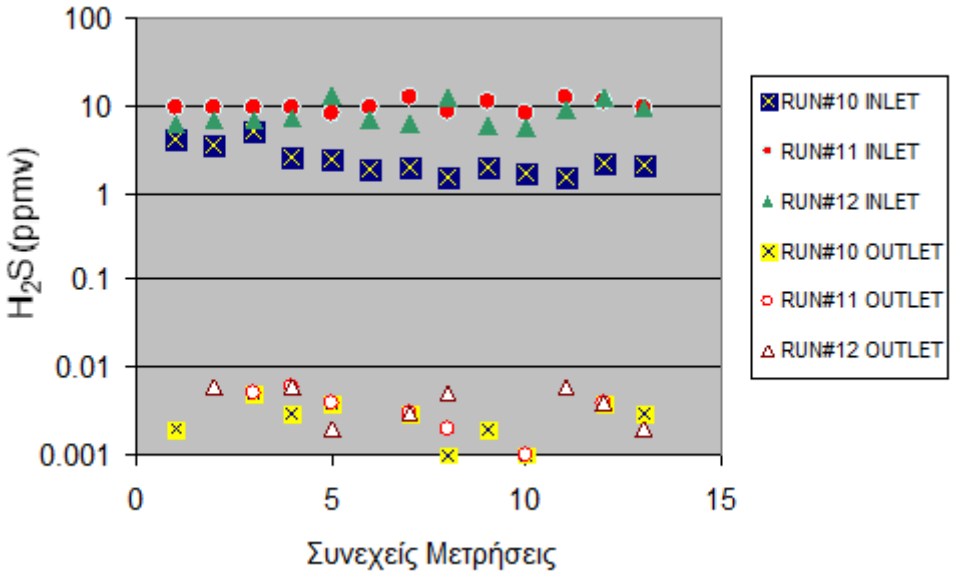
Πίνακας 5.4: Ποσοστιαίες Απομακρύνσεις υδρόθειου για λειτουργία DS_300 στα 500 m^3/h μετά την προσθήκη $FeCl_3$ στην υγρή φάση και υπό συνθήκες μέσης συγκέντρωσης οσμαερίων τροφοδοσίας <11 ppmV H_2S.

Αριθμός Πειράματος	Μέση συγκέντρωση εισόδου H_2S (ppmV)	Μέση συγκέντρωση εξόδου H_2S (ppmV)	% Απομάκρυνση H_2S
Run #4	6.00	0.002	99.96
Run #5	10.41	0.014	99.86
Run #6	1.07	0.003	99.71
Run #7	9.36	0.004	99.87
Run #8	3.77	0.002	99.95
Run #9	2.12	0.001	99.96

Η πρώτη λοιπόν σημαντική παρατήρηση στην οποία καταλήγουμε είναι ότι η προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου που είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση των συγκεντρώσεων υδροθείου σε τιμές μικρότερες από 11 ppmV στην αέρια φάση της εγκατάστασης εσχάρωσης του ΚΕΛ Χανίων είχε ως αποτέλεσμα να προσφέρεται στη συσκευή προσρόφησης μια τέτοια τροφοδοσία ώστε να επιτελείται πλήρης απόσμηση των απαερίων. Το αποτέλεσμα μάλιστα ήταν εμφανές και με την ανθρώπινη όσφρηση αφού ποτέ στην εκροή της συσκευής δεν παρατηρήθηκε κάποια αποκρουστική οσμή. Άλλωστε ουκ ολίγες ήταν οι φορές που το Jerome 631-X επέδειξε απολύτως μηδενικές τιμές στην έξοδο.

Διατηρώντας λοιπόν τις συγκεντρώσεις στα ίδια επίπεδα, μέσω της σταθερής προσθήκης τριχλωριούχου σιδήρου στα λύματα, κρίθηκε σκόπιμο να λειτουργήσει η στήλη προσρόφησης στη μέγιστη δυνατή της παροχή με τη βάνα εισόδου των απαερίων να είναι 100% ανοιχτή. Οι αντίστοιχες ταχύτητες ροής των οσμαερίων τροφοδοσίας κυμάνθηκαν στην περιοχή 3-3.8 m/s, με

αποτέλεσμα να ληφθεί ως μέση ταχύτητα τα 3.4 m/s που αντιστοιχούν σε παροχή εισόδου οσμαερίων περί τα 620 m^3/h. Οι αντίστοιχες τιμές υδροθείου κυμάνθηκαν στην ίδια περιοχή τιμών, δηλαδή στην περιοχή 2-12 ppmV, και για μια ακόμη φορά διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα συνέβαλλε στην πλήρη απομάκρυνση των οσμών και μάλιστα σε επίπεδα πλήρους απόσμησης, όπως καταδεικνύει και το σχήμα 5.4 που αφορά τα πειράματα που διεξήχθησαν στη μέγιστη δυνατή παροχή οσμαερίων (~620 m^3/h) προσδίδοντας έτσι έναν χρόνο επαφής αέρα με την στήλη προσρόφησης < 3 sec. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι η συγκεκριμένη πιλοτική μονάδα προσρόφησης των οσμαερίων λειτουργεί πολύ ικανοποιητικά για οσμαέρια με μέση συγκέντρωση < 10 ppmV και για χρόνους επαφής μικρότερους και από 3 sec.



Σχήμα 5.4 : Προφίλ συγκεντρώσεων υδροθείου σε είσοδο-έξοδο του DS_300 για τροφοδοσία αερίων στα 620 m^3/h κατόπιν προσθήκης $FeCl_3$ στην υγρή φάση.

Οι μέσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου του υδρόθειου αλλά και οι αντίστοιχες απομακρύνσεις, απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα, όπου παρατηρούμε ότι σε κάθε περίπτωση επιτεύχθηκαν συνθήκες πλήρους απόσμησης.

Πίνακας 5.5: Ποσοστιαίες Απομακρύνσεις υδρόθειου για λειτουργία DS_300 στα 620 m^3/h μετά την προσθήκη $FeCl_3$ στην υγρή φάση και υπό συνθήκες μέσης συγκέντρωσης οσμαερίων τροφοδοσίας <10 ppmV H_2S.

Αριθμός Πειράματος	Μέση συγκέντρωση εισόδου H_2S (ppmV)	Μέση συγκέντρωση εξόδου H_2S (ppmV)	% Απομάκρυνση H_2S
Run #10	2.44	0.002	99.64
Run #11	9.78	0.002	99.56
Run #12	8.18	0.003	99.70

Βάσει λοιπόν των πειραμάτων που διεξήχθησαν, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η χρήση ενός χημικού αντιδραστηρίου στην υγρή φάση μπορεί να καταστεί εξαιρετικά χρήσιμη ούτως ώστε να υποβοηθήσει την αποτελεσματικότητα μιας συσκευής απόσμησης στην αέρια φάση, ελαττώνοντας το περιεχόμενο των οσμών που εισέρχονται στη τελευταία. Συγκεκριμένα, στο αρχικό πείραμα, πριν δηλαδή λάβει χώρα η προσθήκη του τριχλωριούχου σιδήρου στα λύματα, η συσκευή προσρόφησης με ενεργό άνθρακα προσέφερε από μόνη της πολύ μεγάλες απομακρύνσεις αέριου υδρόθειου οι οποίες σε κάθε περίπτωση ήταν μεγαλύτερες από 99.5%. Εντούτοις, επειδή οι συγκεντρώσεις εισόδου στη συσκευή ήταν πολύ μεγάλες (20-45 ppmV) και το κατώφλι οσμής του υδρόθειου πολύ μικρό (0.005 ppmV), οι απομακρύνσεις αυτές δεν συνδυάστηκαν με συνθήκες πλήρους απόσμησης αφού οι εξερχόμενες συγκεντρώσεις υδρόθειου ήταν σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερες από το κατώφλι οσμής του.

Συνήθως, σε περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις των εξερχόμενων οσμαερίων απέχουν πολύ από τα επιθυμητά όρια απόρριψης, χρησιμοποιούνται διβάθμιες συσκευές επεξεργασίας των οσμών. Δηλαδή δύο ή περισσότερες συσκευές τοποθετημένες εν σειρά, όπου η αέρια εκροή της πρώτης συσκευής θα αποτελεί την είσοδο της δεύτερης, προκειμένου να επιτευχθούν συνθήκες πλήρους απόσμησης. Ωστόσο, επειδή στη περίπτωση μας οι αρχικές συγκεντρώσεις εξόδου του υδρόθειου (πριν τη προσθήκη $FeCl_3$ στην υγρή φάση) δεν απείχαν σημαντικά από το κατώφλι οσμής του, κρίθηκε σκόπιμο να λάβει χώρα μια μικρή ελάττωση στην αρχική συγκέντρωση αυτού, η οποία σε συνδυασμό με τις ήδη υπάρχουσες υψηλές ποσοστιαίες απομακρύνσεις, θα μπορούσε να καταστήσει ικανή τη στήλη προσρόφησης ενεργού άνθρακα ώστε να προσφέρει πλήρη απόσμηση. Το γεγονός αυτό έλαβε χώρα με τη προσθήκη διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου στην υγρή φάση η οποία είχε ως αποτέλεσμα οι αρχικές συγκεντρώσεις του υδρόθειου να ελαττωθούν τόσο ώστε κατόπιν επεξεργασίας τους στη στήλη ενεργού άνθρακα να καταστούν σχεδόν μηδενικές (Karageorgos et al. 2010a).

Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν, ότι ενώ σε καμία περίπτωση οι οσμές δεν μπορούν να καταπολεμηθούν με τη χρήση χημικών μέσων στην υγρή φάση (όπως άλλωστε φάνηκε και με τα πειράματα προσθήκης H_2O_2 στο προμεριστή του ΚΕΛ Χανίων), εντούτοις η προσθήκη τέτοιων χημικών μέσων μπορεί να φανεί πολύ χρήσιμη ώστε να επέλθει μια αρχική μείωση των οσμών ή οποία με περαιτέρω επεξεργασία στην αέρια φάση θα οδηγήσει σε συνθήκες πλήρους απόσμησης.

6. Χαρακτηρισμός Οσμών από Χοιροτροφικές Μονάδες

6.1 Εισαγωγή

Οι οσμές που εκπέμπονται από βιομηχανικές μονάδες που σχετίζονται με την εκτροφή και εκμετάλλευση των χοίρων, έχουν αυξηθεί τα τελευταία χρόνια εξαιτίας της ολοένα αυξανόμενης εξάπλωσης των χοιροτροφικών αυτών μονάδων. Ωστόσο, στερούνται ενός πλάνου παρακολούθησης και καταγραφής, εξαιτίας των σχετικών δυσκολιών που σχετίζονται με τις τεχνικές μέτρησης και ποσοτικοποίησης αυτών, την πολυπλοκότητα της χημικής τους σύνθεσης και τους πολλαπλούς παράγοντες λειτουργίας των χοιροτροφικών μονάδων, όπως είναι το πλήθος των ζώων, το στάδιο ανάπτυξης αυτών, καθώς και οι τρόποι διαχείρισης των ζωικών αποβλήτων-περιττωμάτων (Schlegelmilch et al., 2005). Η σύνθεση των οσμών που προέρχονται από τέτοιες βιομηχανίες αποτελείται από ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους οι οποίες κατηγοριοποιούνται σε τρεις βασικές ομάδες: τις θειούχες ενώσεις (υδρόθειο, μερκαπτάνες και σουλφίδια), τις ενώσεις οξυγόνου (πτητικά λιπαρά οξέα, αλδεύδες, κετόνες) και τις αζωτούχες ενώσεις (αμμωνία, αμμίνες, ινδόλες, πυρριδίνες) (Shiffman et al. 2001, Arogo et al. 2003, Nicell and Henshaw 2007).

Ωστόσο, ο εντοπισμός τους και η ποσοτικοποίηση τους σε καθημερινή βάση καθίσταται εξαιρετικά δύσκολος διότι διέπονται από χημική αστάθεια, είναι ουκ ολίγες στον αριθμό τους, φέρουν πολύ χαμηλό κατώφλι οσμής και η δειγματοληψία τους επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η υγρασία της ατμόσφαιρας, η ταχύτητα του αέρα κ.ά. Αποτέλεσμα αυτού, είναι, πολύ ευαίσθητες τεχνικές ανάλυσης όπως η αέρια χρωματογραφία να μην μπορούν να διασφαλίσουν την ύπαρξη συνεχών και αξιόπιστων μετρήσεων. Άλλωστε, οι οσμές πρόκειται για ένα ευμετάβλητο φαινόμενο, με αποτέλεσμα οι αναλυτικές τεχνικές να προσδίδουν εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα, για δείγματα που έχουν παρθεί από το ίδιο σημείο δειγματοληψίας αλλά απέχουν ελάχιστα χρονικά μεταξύ τους κατά την ίδια ημέρα. Έτσι η καταγραφή των οσμών που προέρχονται από χοιροτροφικές μονάδες εστιάζεται κυρίως στη μέτρηση των δύο πιο χαρακτηριστικών ενώσεων που εκπέμπονται και που μπορούν να ποσοτικοποιηθούν επί τόπου και υπό συνεχή ρυθμό με τη χρήση ειδικών φορητών οργάνων μέτρησης και πρόκειται για την αμμωνία (NH_3) και το υδρόθειο (H_2S) (O'Neil and Phillips 1992, Ni and Heber, 2001).

Η κύρια πηγή αζώτου που συμβάλει στη δημιουργία οσμών αμμωνίας προέρχεται από την ουρία και το ουρικό οξύ που ευρίσκεται στα περιττώματα των χοίρων. Η μετατροπή του αζώτου στη

μορφή ουρίας ή ουρικού οξέος καταλύεται από το ένζυμο ουρεάση, το οποίο ήδη βρίσκεται στα περιττώματα των χοίρων. Αυτή η μετατροπή λαμβάνει χώρα σε εντός μίας εβδομάδας ή έως και 10 ημέρες, σε αντίθεση με τη δημιουργία αζώτου από τις πρωτεϊνούχες οργανικές ενώσεις των στερεών περιττωμάτων, όπου απαιτούνται αρκετοί μήνες (Le et al., 2005). Σε κάθε περίπτωση πάντως, το αμμωνιακό άζωτο που δημιουργείται, εμφανίζεται είτε με τη μορφή ιόντων αμμωνίου (NH_4^+) σε όξινο ή ουδέτερο περιβάλλον, είτε με τη μορφή αέριας αμμωνίας (NH_3) σε αλκαλικό περιβάλλον που μεταφέρεται στην αέρια φάση.

Επομένως η ισορροπία μεταξύ των ιόντων NH_3 και NH_4^+ στην υγρή φάση παίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο και επηρεάζεται άμεσα από την τιμή του pH των υγρών αποβλήτων. Επίσης δεδομένου ότι η αμμωνία (NH_3) έχει αρκετά χαμηλότερη διαλυτότητα στο νερό από τα ιόντα NH_4^+, οι αλκαλικές συνθήκες θα ευνοούν τις συνθήκες δημιουργίας οσμών, εν αντιθέσει με το όξινο περιβάλλον το οποίο θα διατηρεί το άζωτο υπό μορφή NH_4^+ όπου η υψηλή τους διαλυτότητα στην υδατική φάση τους επιτρέπει να παραμένουν διαλυμένα στο απόβλητο και να μην διαφεύγουν στην αέρια φάση (Arogo et al., 2003). Εκ πρώτης όψεως φαίνεται ότι η ρύθμιση του pH στην όξινη περιοχή θα αποτελούσε ένα γρήγορο και πολύ αποτελεσματικό τρόπο αποφυγής της έκλυσης των οσμών αμμωνίας από τους χοιροτροφικούς θαλάμους. Ωστόσο μια τέτοια πρακτική θα δημιουργούσε πολύ σοβαρά προβλήματα έκλυσης υδρόθειου μιας και η δημιουργία του τελευταίου ευνοείται σε όξινο περιβάλλον.

Επομένως, προκειμένου να καταστρωθεί ένα ολοκληρωμένο πλάνο διαχείρισης των οσμών θα πρέπει να διεξαχθούν ταυτόχρονες μετρήσεις και των δύο ενώσεων. Όπως καθίσταται αντιληπτό, οι εκπομπές NH_3 και H_2S σε μια χοιροτροφική μονάδα θα παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις αφού επηρεάζονται άμεσα από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η υγρασία της ατμόσφαιρας, ο ρυθμός απαγωγής του αέρα από τους θαλάμους συγκέντρωσης των χοίρων, το στάδιο εκτροφής των ζώων (ηλικία ζώων), η τύρβη της ροής στους χώρους εναπόθεσης των αποβλήτων, ο χρόνος παραμονής των περιττωμάτων στα κανάλια συγκέντρωσης και η συχνότητα καθαρισμού αυτών.

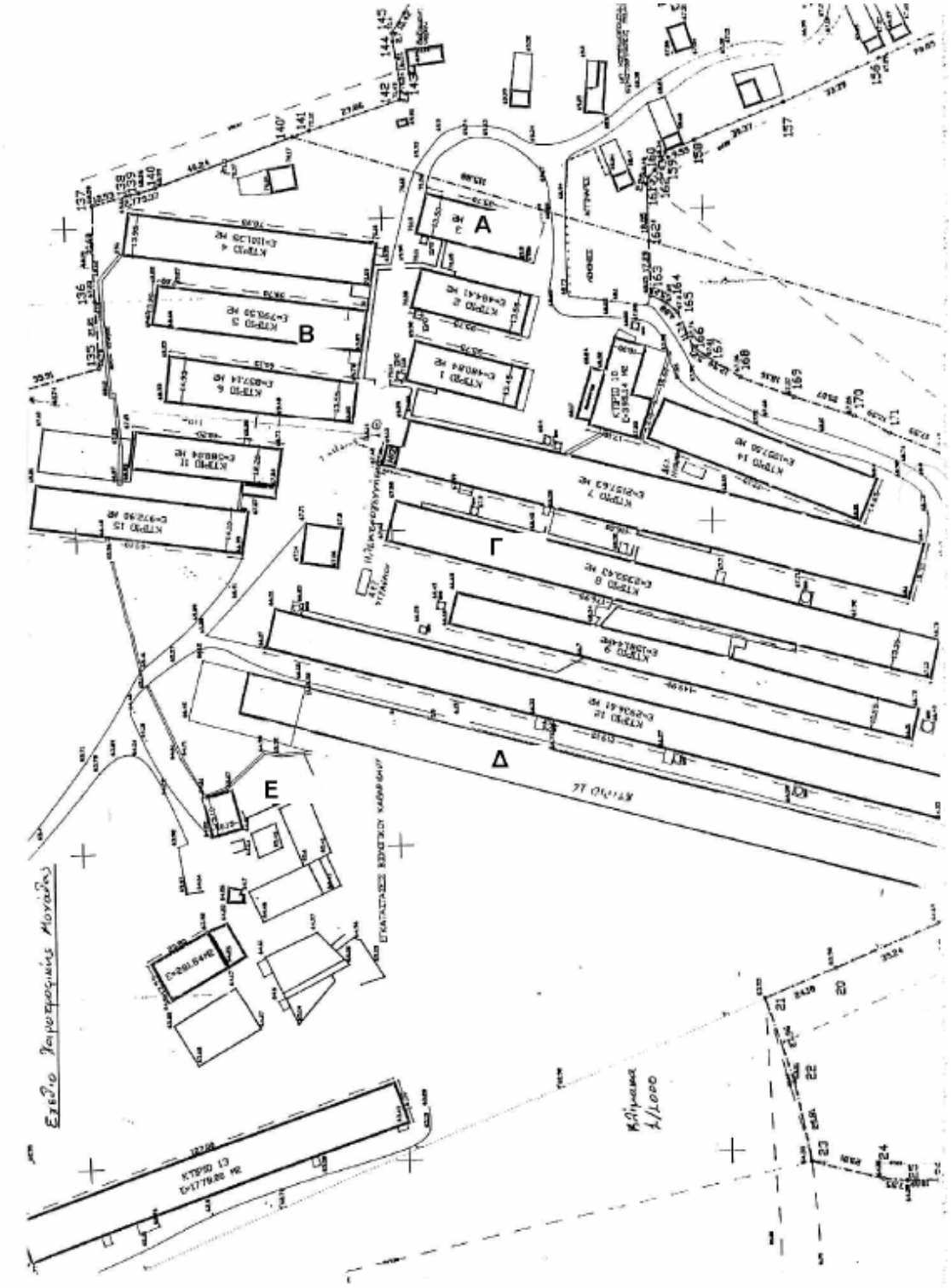
Η καταγραφή της διακύμανσης των τιμών τους σε θαλάμους διαφορετικής χρήσεως (ανάπτυξης, πάχυνσης) σε συσχέτιση με τον χρόνο παραμονής των περιττωμάτων και τον αριθμό των ζώων, αλλά και σε εξωτερικές δραστηριότητες της μονάδας (χώροι φυγοκέντρισης περιττωμάτων, μονάδα κομποστοποίησης) θα μπορεί να αποτελέσει μία σημαντική βάση δεδομένων που θα

εμπεριέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικές με τη διαχείριση των εν λόγω οχλήσεων και την εκτίμηση των οχλήσεων που προκαλούν στις γύρω περιοχές.

6.2 Περιγραφή της Μονάδας

Η χοιροτροφική μονάδα που έλαβαν χώρα οι μετρήσεις βρίσκεται 15 km ανατολικά της πόλης του Ρεθύμνου και ανήκει στον όμιλο εταιρειών Creta Farm. Η εν λόγω μονάδα αποτελείται από 62 χοιροτροφικούς θαλάμους εκ των οποίων 27 ανήκουν στο στάδιο της πάχυνσης, 25 στο στάδιο της ανάπτυξης και 10 στο στάδιο της κυοφορίας. Οι χοίροι λοιπόν αφού γεννηθούν παραμένουν για ορισμένους μήνες στους θαλάμους κυοφορίας όπου και τρέφονται από τις μητέρες τους και κατόπιν μεταφέρονται σους θαλάμους ανάπτυξης όπου και εκτρέφονται έως ότου αποκτήσουν βάρος περί τα 50 kg ο καθένας. Κατόπιν μεταφέρονται στα στάδια πάχυνσης όπου και μεγαλώνουν ακολουθώντας διαφορετική διατροφή μέχρι να οδηγηθούν στα σφαγεία για την αξιοποίηση του κρέατος τους. Η κατηγοριοποίηση λοιπόν των χοιροτροφικών θαλάμων γίνεται βάσει του σταδίου εκτροφής των χοίρων. Σε κάθε θάλαμο οι χοίροι στηρίζονται σε ξύλινα διάτρητα πατώματα με ειδικές εσοχές στα άκρα των οποίων έχουν τοποθετηθεί ειδικές ταΐστρες για να εκτρέφονται. Κατά την παραμονή τους και εκτροφή τους στους θαλάμους οι χοίροι αφοδεύουν με αποτέλεσμα τα περιττώματα τους να συλλέγονται σε ειδικά σχεδιασμένα τσιμεντένια κανάλια που βρίσκονται κάτωθεν του χώρου παραμονής τους και σε ύψος περίπου 1 m. Ο συνολικός χρόνος παραμονής των περιττωμάτων στα κανάλια του κάθε θαλάμου (έως ότου αυτά αδειάσουν) ποικίλει από 5 έως 9 μέρες ανάλογα με το πλήθος των ζώων που φέρει αλλά και τις διαστάσεις του. Δεδομένου ότι οι διαστάσεις των θαλάμων διαφέρουν, καθίστανται και διαφορετικοί οι συνολικοί ρυθμοί απαγωγής των οσμαερίων που συλλέγονται σε αυτούς, αφού ο αριθμός των ανεμιστήρων που έχει τοποθετηθεί σε κάθε θάλαμο ποικίλει από 2 έως και 12 ανάλογα με τις διαστάσεις του.

Τα περιττώματα των χοίρων μετά τον αντίστοιχο χρόνο παραμονής/εναπόθεσης τους στο κανάλι του θαλάμου από τον οποίο προήλθαν, συλλέγονται όλα μαζί και οδηγούνται προς αποθήκευση σε ειδικές δεξαμενές συλλογής. Τα περιττώματα αφού παραμείνουν σε αυτές τις δεξαμενές οδηγούνται στους χώρους φυγοκέντρισης όπου και γίνεται συμπύκνωση αυτών. Τα υγρά υπολείμματα που προκύπτουν οδηγούνται προς επεξεργασία στο βιολογικό καθαρισμό της εταιρείας, ενώ τα υδαρή στερεά υπολείμματα οδηγούνται προς τη μονάδα κομποστοποίησης όπου και μετατρέπονται σε κοπριά (λίπασμα). Η ετήσια παραγωγή τέτοιας κοπριάς από την εν λόγω εταιρεία αγγίζει τους 3000 tn. Μια κάτοψη της εν λόγω χοιροτροφικής μονάδας παριστάνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 6.1 : Κάτοψη της χοιροτροφικής μονάδας Ρεθύμνου της Creta Farm.

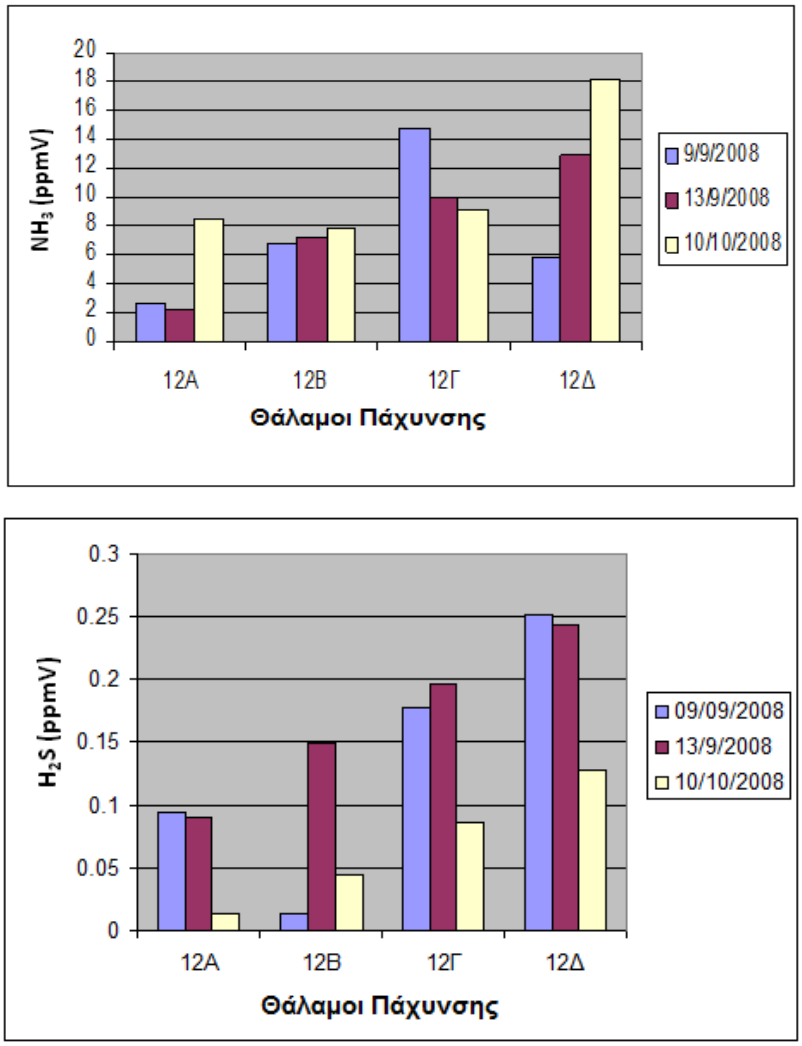
6.3 Καταγραφές οσμών σε Χοιροτροφικούς Θαλάμους

Προκειμένου να καθοριστούν οι οσμές που προέρχονται από τους χοιροτροφικούς θαλάμους, συστηματικές και συνεχείς μετρήσεις υδρόθειου και αμμωνίας έλαβαν χώρα. Βασικότερος σκοπός της συγκεκριμένης απόπειρας ήταν να γίνει ένας υπολογισμός των αντίστοιχων μαζικών εκπομπών οσμών προερχόμενων από τις εν λόγω ενώσεις οι οποίες θα αποτελέσουν τα βασικά δεδομένα εισόδου σε ένα υπολογιστικό μοντέλο διασποράς των οσμών που θα καθορίζει τις οχλήσεις που προκαλούνται στη περιμετρική ζώνη της μονάδας. Ωστόσο οι μετρήσεις αυτές κρίθηκε σκόπιμο να συνδυαστούν και με τις λειτουργικές παραμέτρους των θαλάμων εκτροφής των χοίρων, ούτως ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τον τρόπο που επηρεάζονται οι οσμές και κατά πόσο μπορούν να μεταβληθούν οι λειτουργικές αυτές παράμετροι προκειμένου να υπάρξει μία ορθολογικότερη διαχείριση των οσμών. Οι δυο βασικές παράμετροι που ελήφθησαν υπόψη ήταν ο αριθμός των χοίρων ανά στάδιο εκτροφής και ο χρόνος παραμονής των περιττωμάτων εντός των καναλιών σε κάθε θάλαμο.

Οι θάλαμοι φέρουν τις ονομασίες τους ανάλογα με το κτήριο στο οποίο ανήκουν. Έτσι π.χ ο θάλαμος 12Α αναφέρεται στον θάλαμο Α που ανήκει στο κτήριο 12. Παρακάτω παρατίθενται οι μετρήσεις που ελήφθησαν σε κάθε θάλαμο ανά διαφορετική ημέρα και σε ξεχωριστό πίνακα παρατίθενται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά αυτού κατά τις ημέρες καταγραφής των οσμών. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι τιμές αμμωνίας και υδρόθειου που παριστάνονται σε κάθε γράφημα δεν είναι μεμονωμένες, αλλά έχουν προκύψει ως μέσος όρος τουλάχιστον εξήντα συνεχών τιμών κατά την διάρκεια συνεχούς λειτουργίας των οργάνων μέτρησης αμμωνίας και υδρόθειου για τουλάχιστον 10 min.

6.3.1 Θάλαμοι Πάχυνσης

Οι θάλαμοι πάχυνσης είναι συνολικά 27 και ανάλογα με το κτήριο στο οποίο ανήκουν κατηγοριοποιούνται στους 12Α έως 12Δ, 8Α έως 8Γ, 5Α-5Β, 9Α έως 9Γ και 16Α έως 16Ξ. Οι ημέρες που έλαβαν χώρα οι μετρήσεις προέκυψαν κατόπιν συνεννόησης με το προσωπικό της εταιρείας και βασικό μέλημα ήταν να αντιστοιχούν σε ημέρες διαφορετικού χρόνου παραμονής των περιττωμάτων εντός των καναλιών των θαλάμων, αφού ο αριθμός των χοίρων ανά θάλαμο μεταβάλλεται από μόνος του ανάλογα με τις ανάγκες της εταιρείας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τους χοιροτροφικούς θαλάμους πάχυνσης στο κτήριο 12 παριστάνονται παρακάτω:



Σχήμα 6.2: Μέσες συγκεντρώσεις NH_3,H_2S που καταγράφηκαν στο κτίριο 12 των θαλάμων πάχυνσης

Παρατηρούμε λοιπόν για το κτήριο 12 των θαλάμων πάχυνσης ότι μέσες τιμές συγκεντρώσεων της εκλυόμενης αμμωνίας κυμαίνονται στη περιοχή 2-18 ppmV με την πλειονότητα αυτών να υπερβαίνουν τα 6 ppmV. Οι δε συγκεντρώσεις υδρόθειου που καταγράφηκαν ήταν σε κάθε περίπτωση πολύ υψηλές και υπερβαίνουν το αντίστοιχο κατώφλι οσμής του κατά 40-50 φορές. Επίσης παρατηρείται ότι οι θάλαμοι 12Γ και 12Δ φαίνεται να παρουσιάζουν εντονότερο πρόβλημα από τους υπόλοιπους αφού διατηρήθηκαν σε σταθερά υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων τόσο αμμωνίας όσο και υδρόθειου. Τα αντίστοιχα δεδομένα για τις λειτουργικές συνθήκες των θαλάμων παριστάνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.1 : Λειτουργικά χαρακτηριστικά θαλάμων πάχυνσης κτηρίου 12

	Αριθμός Χοίρων			**Χρόνος εναπόθεσης περιττωμάτων (ημέρες)**		
	9/9/08	13/9/08	10/10/08	9/9/08	13/9/08	10/10/08
12Α	336	825	704	2	6	2
12Β	649	648	671	1	5	2
12Γ	613	611	641	9	4	2
12Δ	783	783	816	9	4	2

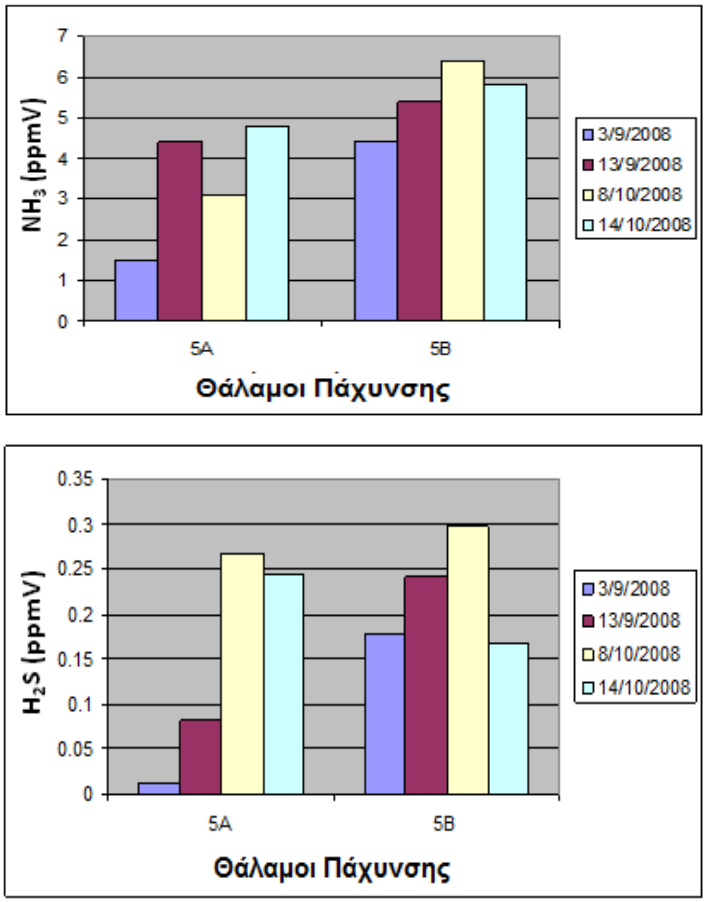
Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι βάσει των μετρήσεων συγκέντρωσης και των λειτουργικών χαρακτηριστικών του πίνακα, ότι για τις 9/9/08, οι μεγαλύτεροι χρόνοι εναπόθεσης των περιττωμάτων στους θαλάμους 12Γ και 12Δ συνδυάστηκε και με την εκπομπή περισσότερων οσμών από αυτούς. Ωστόσο, η παράμετρος αυτή (χρόνος εναπόθεσης) φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο τις συγκεντρώσεις υδρόθειου παρά της αμμωνίας, αφού η τελευταία παρουσίασε υψηλές τιμές συγκέντρωσης ακόμη και σε μικρούς χρόνους εναπόθεσης των περιττωμάτων. Άλλωστε, οι οσμές της αμμωνίας προέρχονται κυρίως από την εξάτμιση της ουρίας που ήδη υπάρχει στα φρέσκα χοιρινά περιττώματα (Arogo et al., 2003). Ο αριθμός των ζωών φαίνεται να επιδρά στις μετρήσεις αφού για τα πειράματα που διεξήχθησαν στις 10/10/08 και για ίδιους χρόνους παραμονής των περιττωμάτων, ο θάλαμος 12Δ παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές οσμών, αφού περιείχε και τους περισσότερους χοίρους.

Παρόμοια διαδικασία μετρήσεων έλαβε χώρα και για τους θαλάμους πάχυνσης του κτηρίου 5, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των οποίων φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.2 : Λειτουργικά χαρακτηριστικά θαλάμων πάχυνσης κτηρίου 5

	Αριθμός Χοίρων				**Χρόνος εναπόθεσης περιττωμάτων (ημέρες)**			
	3/9/08	13/9/08	8/10/08	14/10/08	3/9/08	13/9/08	8/10/08	14/10/08
5Α	419	951	873	872	2	4	4	5
5Β	623	1217	906	859	2	4	4	5

Οι αντίστοιχες μετρήσεις αμμωνίας και υδρόθειου για τους θαλάμους 5Α,5Β παριστάνονται στα παρακάτω γραφήματα:

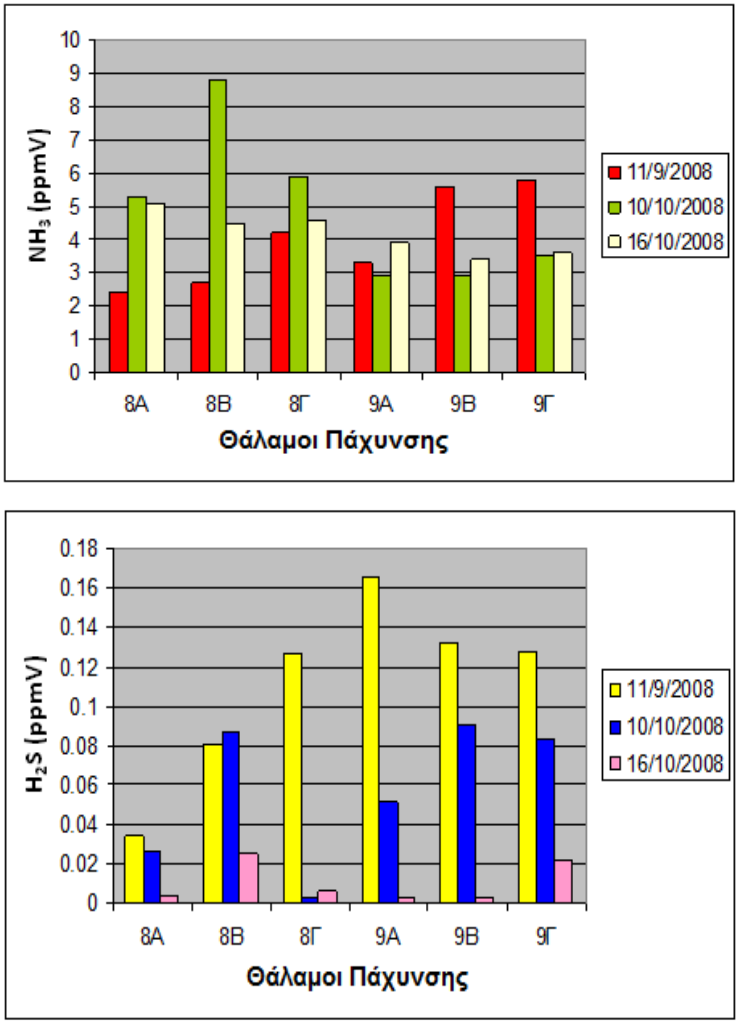


Σχήμα 6.3: Μέσες συγκεντρώσεις NH_3,H_2S που καταγράφηκαν στο κτίριο 5 των θαλάμων πάχυνσης

Διαπιστώνουμε βάσει των αποτελεσμάτων ότι για τους θαλάμους 5Α,5Β η συγκέντρωση της εκλυόμενης αμμωνίας κυμάνθηκε από 3-6 ppmV, τιμές χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές των θαλάμων του κτηρίου 12 οι οποίες ξεπέρασαν τα 6 ppmV, σχεδόν σε κάθε περίπτωση. Συγκρίνοντας μεταξύ τους τις τιμές οσμών των θαλάμων 5Α, 5 Β σε συνδυασμό με τα λειτουργικά τους χαρακτηριστικά, διαπιστώνουμε ότι για ίδιους χρόνους εναπόθεσης περιττωμάτων, ο θάλαμος 5Β παρουσιάζει πάντα μεγαλύτερες τιμές οσμών από τον θάλαμο 5Α εξαιτίας του μεγαλύτερου αριθμού χοίρων που περιέχει σε κάθε ημέρα πλην τις 14/10/08 όπου φέρουν σχεδόν τον ίδιο αριθμό. Ωστόσο, μελετώντας μεμονωμένα τις οσμές για κάθε θάλαμο χωριστά, συγκρίνοντας τις μετρήσεις στις 3/9/08 με τους υπολοίπους, θα διαπιστώσουμε ότι ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των χοίρων αλλά και χρόνου εναπόθεσης περιττωμάτων συνδυάστηκε με ταυτόχρονη αύξηση των εκλυόμενων οσμών. Η παρατήρηση αυτή επηρεάζει σαφώς περισσότερο το υδρόθειο αφού οι τιμές αυτού κατέστησαν 3-6 φορές μεγαλύτερες εν αντιθέσει με αυτές τις αμμωνίας οι οποίες υπέστησαν μια ελαφρά αύξηση. Άλλωστε ο

ισχυρισμός αυτός αποκτά μεγαλύτερη βάση αν αναλογιστεί κανείς ότι το υδρόθειο φέρει πολύ χαμηλό κατώφλι οσμής (0.005 ppmV), εν αντιθέσει με την αμμωνία της οποίας το κατώφλι κυμαίνεται εντός μεγάλων ορίων (0.13-5 ppmV).

Ωστόσο, χρησιμότερα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των τιμών των οσμών ανά θάλαμο θα μπορούσαν να εξαχθούν διατηρώντας τον αριθμό των ζώων ίδιο σε κάθε θάλαμο και μελετώντας την επιρροή που έχει ο χρόνος εναπόθεσης των περιττωμάτων. Όπως αντιλαμβάνεται κανείς αυτό είναι δύσκολο να εφαρμοστεί σε θαλάμους πάχυνσης μιας και τα ζώα που υπάρχουν σε αυτούς θα πρέπει να οδηγηθούν προς σφαγή και περαιτέρω επεξεργασία με αποτέλεσμα ο αριθμός τους να μεταβάλλεται. Ωστόσο ένα τέτοιο εγχείρημα έλαβε χώρα στους θαλάμους πάχυνσης των κτιρίων 8 και 9 και οι μετρήσεις που προέκυψαν είναι οι εξής:



Σχήμα 6.4: Μέσες συγκεντρώσεις NH_3,H_2S που καταγράφηκαν στο κτίριο 8 των θαλάμων πάχυνσης

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των θαλάμων παριστάνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.3 : Λειτουργικά χαρακτηριστικά θαλάμων πάχυνσης κτηρίων 8 και 9.

	Αριθμός Χοίρων			**Χρόνος εναπόθεσης περιττωμάτων (ημέρες)**		
	11/9/08	10/10/08	16/10/08	11/9/08	10/10/08	16/10/08
8Α	422	419	417	5	2	1
8Β	386	384	381	5	2	1
8Γ	748	745	741	5	2	1
9Α	575	566	564	6	4	2
9Β	517	515	515	6	4	2
9Γ	832	829	828	5	3	1

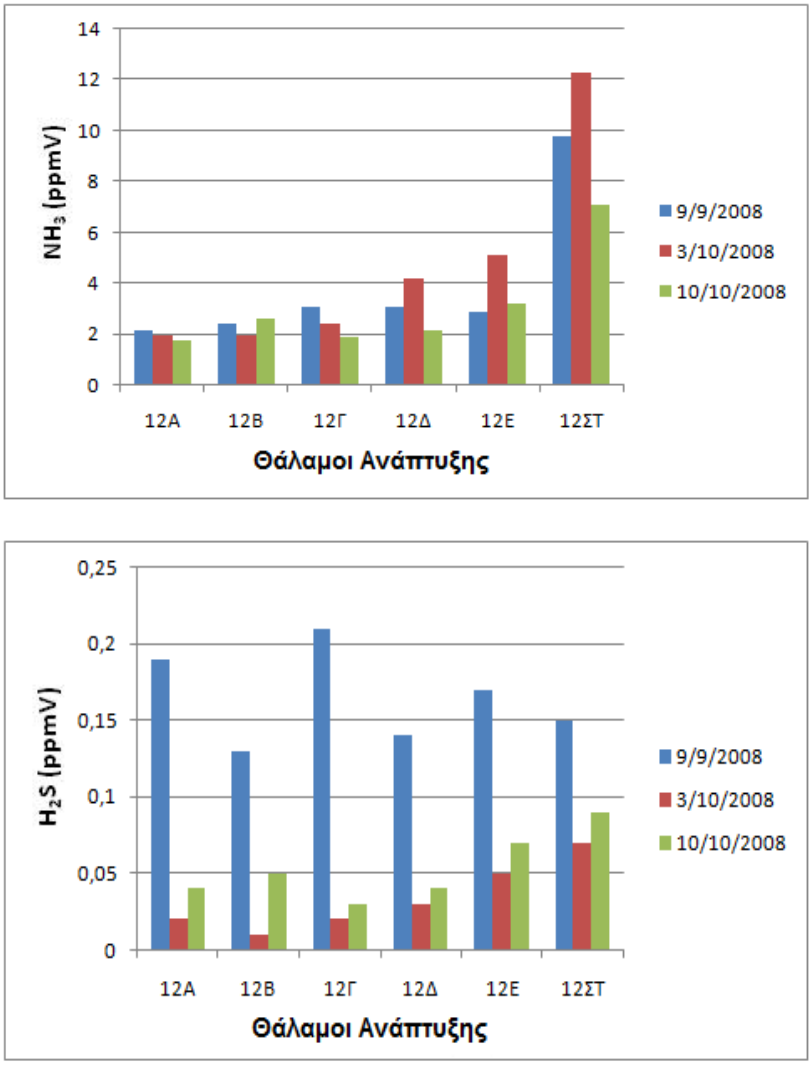
Διαπιστώνουμε λοιπόν από τα παραπάνω δεδομένα ότι ο αριθμός των ζώων ανά θάλαμο παραμένει αμετάβλητος, ενώ μεταβάλλονται οι αντίστοιχες μέρες εναπόθεσης των περιττωμάτων. Από τις τιμές που καταγράφηκαν για το υδρόθειο παρατηρούμε λοιπόν ότι οι περισσότερες ημέρες εναπόθεσης περιττωμάτων συνδυάστηκαν και αντίστοιχα με μεγαλύτερες τιμές παραγόμενου υδρόθειου ανά θάλαμο, όπου σε κάθε περίπτωση παρατηρούμε ότι για χρόνους εναπόθεσης μεγαλύτερους των 4 ημερών οι οσμές υδρόθειου παρουσίασαν πολύ υψηλότερες τιμές. Άλλωστε, μεγαλύτεροι χρόνοι εναπόθεσης περιττωμάτων υποδηλώνουν και σαφώς μεγαλύτερες ποσότητες συσσωρευμένων περιττωμάτων, αφού τα τελευταία συλλέγονται συνεχώς από την ημέρα εκκένωσης των καναλιών μέχρι την ημέρα γεμίσματος και κατόπιν τα κανάλια αδειάζουν ξανά έως ότου ξαναγεμίσουν.

Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανείς ότι από την πρώτη ημέρα εναπόθεσης μέχρι την τελευταία υπάρχει μια συνεχώς αυξανόμενη ποσότητα εναποτιθέμενων περιττωμάτων ανά θάλαμο. Η ποσότητα αυτή φαίνεται λοιπόν ότι επηρεάζει το εκλυόμενο υδρόθειο και όχι την αμμωνία, αφού η συμπεριφορά τιμών της τελευταίας δεν επηρεάζεται από τις ημέρες εναπόθεσης, άρα και από την συσσωρευμένη ποσότητα περιττωμάτων. Άλλωστε, όπως επισημάνθηκε και προηγουμένως, οι οσμές που προέρχονται από την αμμωνία πηγάζουν κυρίως από τα φρέσκα περιττώματα των χοίρων και όχι από τα ήδη συσσωρευμένα. Τα φρέσκα αυτά περιττώματα είναι εκείνα που παραμένουν προσκολλημένα στις διάτρητες ξύλινες εσχάρες όπου στηρίζονται οι χοίροι και δεν έχουν αναμιχτεί με τα ήδη συσσωρευμένα που βρίσκονται στα τσιμεντένια κανάλια εναπόθεσης. Θα μπορούσε λοιπόν κανείς να ισχυριστεί ότι αφού η αμμωνία δεν επηρεάζεται από τον χρόνο εναπόθεσης (συσσωρευμένα περιττώματα), οι τιμές της θα είναι άμεσα εξαρτώμενες μόνο από τον αριθμό των ζώων ανά θάλαμο, αφού μεγαλύτερος αριθμός ζώων θα υποδηλώνει και μεγαλύτερη ποσότητα φρέσκων περιττωμάτων. Ωστόσο, αυτό δεν μπορεί να καθοριστεί με βεβαιότητα, διότι θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η συχνότητα καθαρισμού των καναλιών κατά

την οποία γίνεται πλύση των φρέσκων και προσκολλημένων περιττωμάτων στις ξύλινες εσχάρες με αποτέλεσμα αυτά να οδηγούνται στο χώρο των συσσωρευμένων περιττωμάτων.

6.3.2 Θάλαμοι Ανάπτυξης

Ίδιες μετρήσεις πάρθηκαν και από τους θαλάμους ανάπτυξης της χοιροτροφικής μονάδας, εκεί όπου οι χοίροι εκτρέφονται σε πρώτο στάδιο πριν μεταβούν στα στάδια πάχυνσης. Ομοίως πάρθηκαν τιμές υδρόθειου και αμμωνίας από τους θαλάμους αυτούς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το κτήριο 12 φαίνονται παρακάτω.



Σχήμα 6.5: Μέσες συγκεντρώσεις NH_3,H_2S που καταγράφηκαν στο κτήριο 12 των θαλάμων ανάπτυξης.

Οι αντίστοιχες λειτουργικές παράμετροι για κάθε θάλαμο παριστάνονται στον πίνακα που ακολουθεί, όπου παρατηρούμε ότι οι ημέρες εναπόθεσης/συσσώρευσης λάσπης είναι σταθερές για όλους τους θαλάμους τις αντίστοιχες ημερομηνίες που πάρθηκαν οι μετρήσεις:

Πίνακας 6.4 : Λειτουργικά χαρακτηριστικά θαλάμων ανάπτυξης κτηρίου 12.

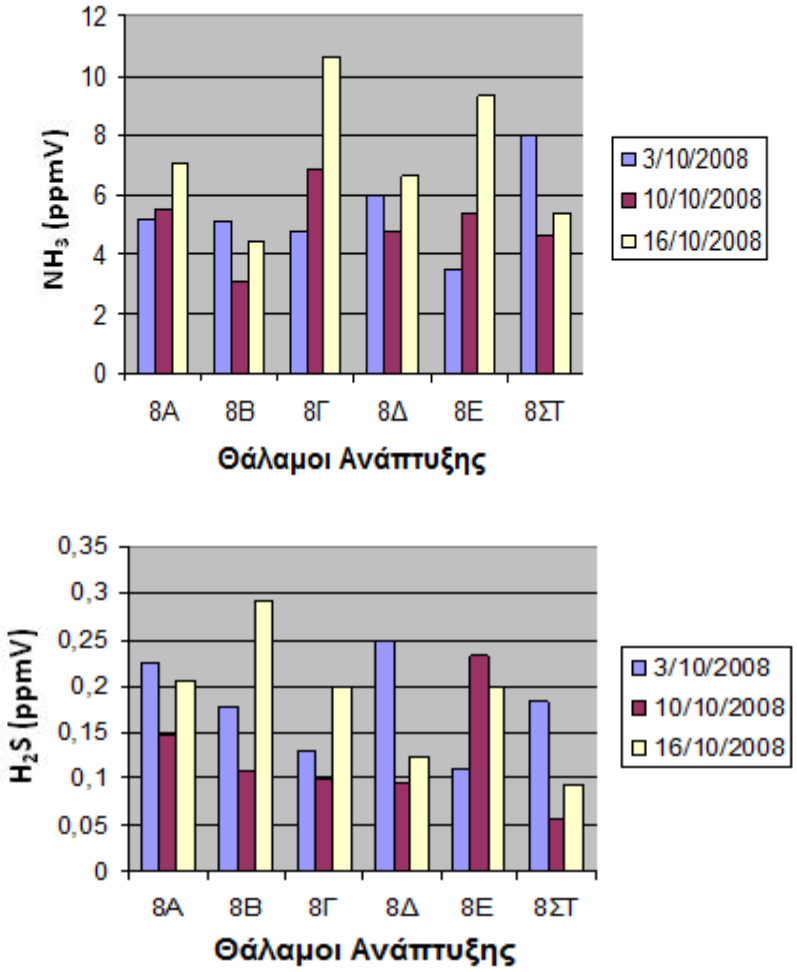
	Αριθμός Χοίρων			**Χρόνος εναπόθεσης περιττωμάτων (ημέρες)**		
	9/9/08	3/10/08	10/10/08	9/9/08	3/10/08	10/10/08
12Α	262	261	261	8	1	2
12Β	281	278	277	8	1	2
12Γ	274	285	285	8	1	2
12Δ	259	282	282	8	1	2
12Ε	280	263	267	8	1	2
12ΣΤ	324	303	319	8	1	2

Παρατηρούμε από τον παραπάνω πίνακα ότι εξαιρουμένου του θαλάμου 12ΣΤ, ο αριθμός χοίρων των υπολοίπων κυμαίνεται από 260-280 χοίρους. Η πρώτη σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από το σχήμα 6.5 είναι ότι για τις 9/9/2008, όπου και οι χρόνοι εναπόθεσης ήταν ίσοι με 8 ημέρες για όλους τους θαλάμους, σημειώθηκαν και οι υψηλότερες οσμές υδροθείου οι οποίες ανέρχονται περί τα 0.15 ppmV (30 φορές υπέρβαση του κατωφλίου οσμής), αντίθετα με την αμμωνία της οποίας οι συγκεντρώσεις δεν επηρεάστηκαν από αυτή τη παράμετρο, γεγονός που παρατηρήθηκε και στις προηγούμενες μετρήσεις. Ωστόσο, αυτό που χρήζει παρατήρησης για την αμμωνία είναι ότι ο θάλαμος 12ΣΤ που εμφάνισε για κάθε κύκλο μετρήσεων τον μεγαλύτερο αριθμό ζώων εμφάνισε και τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων αυτής και για τις τρεις διαφορετικές ημέρες επάρθηκαν οι μετρήσεις.

Όμως, μεγαλύτερος αριθμός ζώων ανά θάλαμο δεν σημαίνει απαραίτητα και μεγαλύτερες οσμές αμμωνίας, απλά υποβοηθούνται οι συνθήκες ύπαρξης περισσότερων φρέσκων περιττωμάτων, οπότε και οι εκπομπές αμμωνίας. Άλλωστε αν παρατηρήσουμε τον θάλαμο 12ΣΤ, θα διαπιστώσουμε ότι στις 3/10/08 όπου ο αριθμός των ζώων ήταν ελαφρώς μικρότερος, οι εκπομπές αμμωνίας ήταν και οι μεγαλύτερες. Επομένως, μια ακόμη παράμετρος που θα έπρεπε να ληφθεί υπόψη προκειμένου να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για τη συμπεριφορά τιμών της αμμωνίας, είναι η συχνότητα καθαρισμού των εσχαρών, πάνω στις οποίες συγκεντρώνονται τα φρέσκα περιττώματα. Ωστόσο, η παράμετρος αυτή είναι εντελώς εμπειρική και δεν μπορούσαν να συλλεχθούν δεδομένα από την εταιρεία.

Δεδομένου ότι στους θαλάμους πάχυνσης δεν υπάρχουν αξιοσημείωτες μεταβολές στον αριθμό των χοίρων που μεγαλώνουν, εν αντιθέσει με τους θαλάμους πάχυνσης, κρίθηκε σκόπιμο να διεξαχθεί και μια σειρά μετρήσεων όπου θα περιελάμβανε θαλάμους ανάπτυξης για τις ίδιες

ημέρες εναπόθεσης περιττωμάτων. Μια τέτοια σειρά μετρήσεων πραγματοποιήθηκε στους θαλάμους ανάπτυξης τους κτηρίου 8 όπου ελήφθησαν και πάλι τιμές συγκεντρώσεων οσμαερίων για αριθμούς χοίρων να κυμαίνονται στους 280-300 ανά θάλαμο και ημέρες εναπόθεσης/συσσώρευσης ίσες με 6 ή 7. Τα αποτελέσματα παριστάνονται στα ακόλουθα γραφήματα.



Σχήμα 6.6: Μέσες συγκεντρώσεις NH_3,H_2S που καταγράφηκαν στο κτήριο 8 των θαλάμων ανάπτυξης

Παρατηρώντας λοιπόν τις οσμές της αμμωνίας θα διαπιστώσουμε ότι υπάρχει μια γενική διακύμανση των τιμών της και ότι σχεδόν όλες ξεπέρασαν τα 4 ppmV ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις έγιναν 3 έως 4 φορές μεγαλύτερες αγγίζοντας έτσι τα 12 έως 16 ppmV. Μάλιστα, η αύξηση αυτή των τιμών της αμμωνίας δεν συνδυάστηκε με κάποια σπουδαία μεταβολή στα λειτουργικά χαρακτηριστικά του κάθε θαλάμου, αφού αυτά κατά την διάρκεια των πειραμάτων ήταν σχεδόν ίδια. Τα χαρακτηριστικά αυτά απεικονίζονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.5 : Λειτουργικά χαρακτηριστικά θαλάμων ανάπτυξης κτηρίου 8.

	Αριθμός Χοίρων			**Χρόνος εναπόθεσης περιττωμάτων (ημέρες)**		
	3/10/08	10/10/08	16/10/08	3/10/08	10/10/08	16/10/08
8Α	287	283	281	6	6	6
8Β	305	303	301	7	7	6
8Γ	288	284	282	7	7	6
8Δ	307	307	302	7	7	7
8Ε	293	293	292	7	7	7
8ΣΤ	287	286	285	6	6	6

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι ενώ ο αριθμός των χοίρων και των ημερών εναπόθεσης ήταν ουσιαστικά ο ίδιος, εντούτοις οι μέσες τιμές της εκπεμπόμενης αμμωνίας τριπλασιάστηκαν ή τετραπλασιάστηκαν σε ορισμένους θαλάμους. Επομένως, σε γενικά πλαίσια οι τιμές της αμμωνίας μπορούμε να πούμε ότι παρουσιάζουν μια έντονη μεταβολή ή οποία όμως δεν μπορεί να ερμηνευτεί βάσει της μεταβολής κάποιου από τους λειτουργικούς παράγοντες. Φαίνεται λοιπόν ότι η συγκέντρωση της είναι άμεσα εξαρτώμενη από τα φρέσκα περιττώματα των χοίρων στις εσχάρες, η ποσότητα των οποίων όμως δεν μπορεί να εκτιμηθεί αφού εξαρτάται άμεσα από τη συχνότητα καθαρισμού των θαλάμων η οποία γίνεται εμπειρικά και όχι σε προγραμματισμένη βάση.

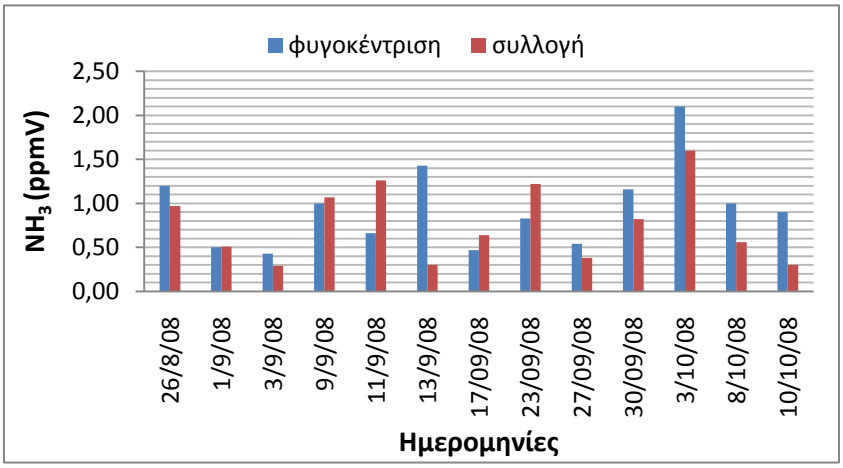
Όσον αφορά τις οσμές του υδρόθειου, αυτές κυμάνθηκαν σε πολύ υψηλά επίπεδα και σχεδόν όλες ξεπερνούσαν τα 0.1 ppmV. Μάλιστα αν αναλογιστεί κανείς ότι οι μετρήσεις ελήφθησαν για χρόνους εναπόθεσης 6 και 7 ημερών, θα διαπιστώσουμε ότι υπάρχει συμφωνία με τις μετρήσεις για τους θαλάμους ανάπτυξης του κτηρίου 12, όπου για 8 ημέρες εναπόθεσης περιττωμάτων, όλες οι συγκεντρώσεις υδρόθειου ήταν μεγαλύτερες από 0.1 ppmV, ενώ για μικρότερο αριθμό ημερών (1ή 2 ημέρες) οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις αυτού ήταν σαφώς μικρότερες. Επομένως μπορούμε βάσιμα να ισχυριστούμε ότι οι ημέρες εναπόθεσης/συσσώρευσης των χοιρινών περιττωμάτων έχουν σημαντική επιρροή στις οσμές υδρόθειου, οι οποίες μάλιστα καθίστανται πολύ υψηλές για χρόνους εναπόθεσης μεγαλύτερους των 6 ημερών(Latos and Karageorgos et al.2010a).

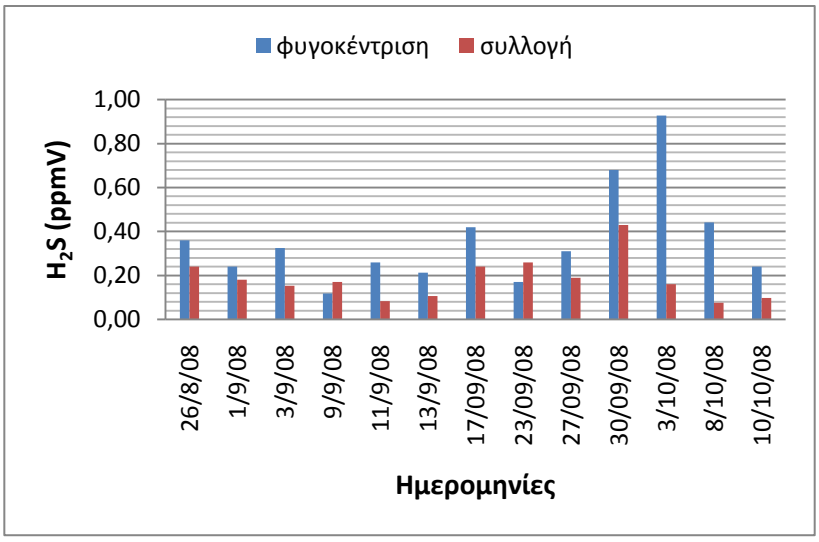
6.4 Καταγραφές οσμών στους χώρους φυγοκέντρισης- συλλογής

Τα περιττώματα των χοίρων αφού συσσωρευτούν για ένα μέγιστο διάστημα 8 ημερών σε κάθε θάλαμο, οδηγούνται σε ειδικές κλειστές δεξαμενές συλλογής. Κατόπιν, μεταφέρονται σε ειδικές συσκευές φυγοκέντρισης όπου και συμπυκνώνονται. Το συμπυκνωμένο πλέον προϊόν μεταφέρεται στη μονάδα κομποστοποίησης όπου και μετατρέπεται σε κοπριά. Προκειμένου να γίνει μια εκτίμηση των εκπεμπόμενων οσμών από τις εν λόγω εγκαταστάσεις, μετρήσεις

αμμωνίας και υδρόθειου έλαβαν χώρα σε διαφορετικές ημέρες. Κάθε κύκλος μετρήσεων διήρκησε τουλάχιστον 10 min, ούτως ώστε να συμπεριληφθούν όλες οι διακυμάνσεις των τιμών. Σε κάθε περίπτωση καταγράφηκε ο ημερήσιος μέσος όρος των τιμών αυτών και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παριστάνονται στα ακόλουθα γραφήματα.

Στη συγκεκριμένη περιοχή το πρόβλημα των οχλήσεων από οσμές καθίσταται άμεσα αντιληπτό μέσω της όσφρησης αφού το τελικό προϊόν που παράγεται είναι εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα και συνεπώς οι οχλήσεις διαχέονται απευθείας στις γύρω περιοχές. Οι μετρήσεις NH_3 και H_2S έγιναν σε καθημερινή βάση για χρόνους περίπου 10 min ώστε να συμπεριληφθούν όλες οι πιθανές διακυμάνσεις. Οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν παριστάνονται αναλυτικά στα παρακάτω γραφήματα:





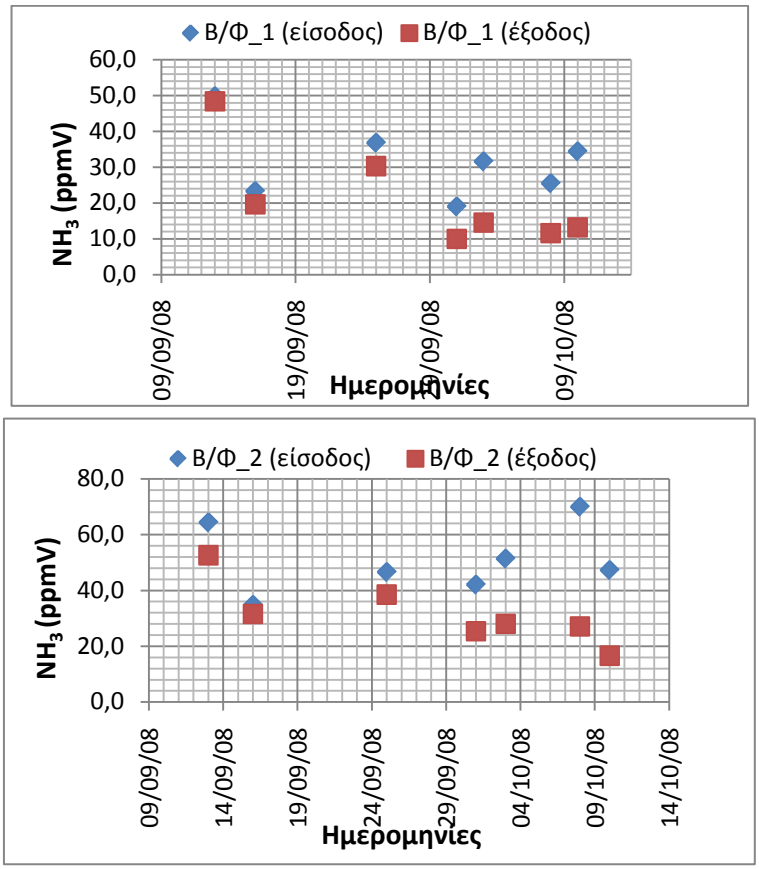
Σχήμα 6.7: Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις από τα στάδια συλλογής και φυγοκέντρισης των χοιρινών περιττωμάτων.

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι η αμμωνία κυμάνθηκε σε επίπεδα χαμηλότερα των 2 ppmV και σε κάθε περίπτωση σε τιμές συγκέντρωσης σαφώς χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των χοιροτροφικών θαλάμων. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο αφού η φυγοκέντριση έχει ως αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να βρίσκεται υπό στερεά μορφή και να έχει διαχωριστεί από την υγρή φάση η οποία είναι και η κύρια πηγή ουρίας και συνεπώς εκλύσεων αμμωνίας. Φαίνεται λοιπόν βάσει των μετρήσεων ότι στις συγκεκριμένες εγκαταστάσεις, οι εκλύσεις αμμωνίας δεν συνεισφέρουν σημαντικά στο συνολικό πρόβλημα των οχλήσεων.

Κάτι αντίστοιχο δεν συμβαίνει με το υδρόθειο όπου σε κάθε περίπτωση οι ημερήσιες μέσες τιμές ξεπέρασαν κατά πολύ την οριακή τιμή κατωφλιού όσφρησης. Παρατηρούμε λοιπόν σε ορισμένες ημέρες ότι οι μέσες συγκεντρώσεις του εκπεμπόμενου υδρόθειου στην ατμόσφαιρα έφτασαν σε επίπεδα 80-200 φορές πάνω από το κατώφλι οσμής, με αποτέλεσμα να αποτελεί μια πολύ βεβαρημένη περιοχή για τη δημιουργία οχλήσεων. Μάλιστα ορισμένες ενδιάμεσες τιμές που είχαν καταγραφεί στο χρονικό διάστημα των 10 min που γινόντουσαν οι μετρήσεις ήταν ακόμη υψηλότερες και σημειώθηκαν κυρίως σε ημέρες όπου υπήρχε συσσώρευση μεγάλης ποσότητας του τελικού προϊόντος. Άλλωστε, οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων υδρόθειου που ανιχνεύτηκαν στη συγκεκριμένη περιοχή ήταν σαφώς μεγαλύτερες από εκείνες που μετρήθηκαν στους χοιροτροφικούς θαλάμους (Karageorgos and Latos et al.,2009). Επίσης, παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές υδρόθειου που μετρήθηκαν στη φυγοκέντριση ήταν υψηλότερες από αυτές στη δεξαμενή συλλογής, γεγονός που οφείλεται στη τύρβη που προκαλούταν στο σωρό των περιττωμάτων κατά την διάρκεια της λειτουργίας.

6.5 Μονάδα Κομποστοποίησης - Έλεγχος Λειτουργίας Βιοφίλτρων

Οι τιμές των οσμών καταγράφηκαν και από τη μονάδα της κομποστοποίησης. Συγκεκριμένα στην εν λόγω μονάδα είχε τοποθετηθεί μια συστοιχία τεσσάρων βιοφίλτρων τοποθετημένων εν παραλλήλω με απώτερο σκοπό να ελαττώσουν το πρόβλημα των οσμών που προέρχεται κυρίως από τις μεγάλες ποσότητες εκλυόμενης αμμωνίας κατά τη διάρκεια της λιπασματοποίησης. Η συγκεκριμένη συνδεσμολογία των βιοφίλτρων απαιτούσε λοιπόν την διεξαγωγή μετρήσεων τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο και των τεσσάρων τους, προκειμένου να ελεγχτεί η κατάσταση λειτουργίας τους. Έτσι συνεχείς μετρήσεις αμμωνίας έλαβαν χώρα στην είσοδο και την έξοδο αυτών και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παριστάνονται στα γραφήματα που ακολουθούν.



Σχήμα 6.8: Καταγραφή τιμών NH_3 στην είσοδο/έξοδο των βιοφίλτων 1,2 της μονάδας κομποστοποίησης

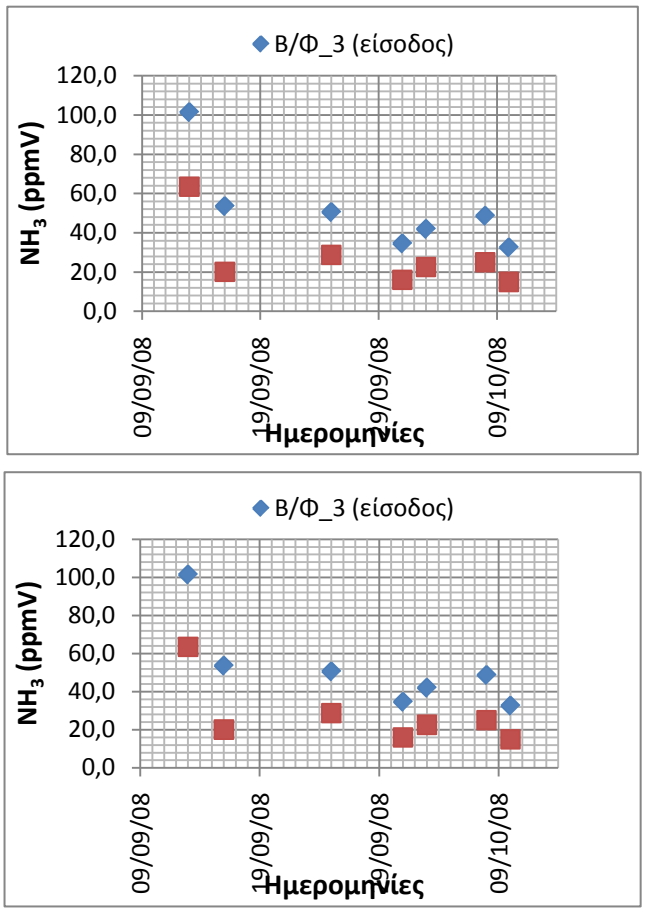
Οι αντίστοιχες τιμές απομακρύνσεων αμμωνίας ακολουθούν στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.5: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις αμμωνίας από τα βιόφιλτρα 1,2

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	Α1 (%)	Α2 (%)
13/9/08	2,81	18,32
16/9/08	15,88	9,20
25/9/08	17,66	17,38
1/10/08	47,37	39,67
3/10/08	54,11	45,53
8/10/08	54,51	61,3
10/10/08	64,63	64,9
14/10/08	75,51	29,06

Από τις μετρήσεις που ελήφθησαν διαπιστώνουμε ότι έχουμε να κάνουμε με μια μονάδα όπου οι συγκεντρώσεις αμμωνίας είναι εξαιρετικά υψηλές και μάλιστα καθίστανται 10-20 φορές

υψηλότερες από τους μέσους όρους τιμών των θαλάμων ανάπτυξης και πάχυνσης. Επομένως η είσοδος των βιοφίλτρων περιείχε υψηλές συγκεντρώσεις, αλλά σαφώς εντός των ορίων συγκεντρώσεων αμμωνίας που δύνανται να επεξεργαστούν με αυτή τη τεχνολογία (Yang and Allen,1994). Ωστόσο, βάσει των μετρήσεων που παραστήθηκαν παραπάνω αλλά και των αντίστοιχων αποδόσεων απομάκρυνσης, καθίσταται σαφές ότι σε καμία περίπτωση δεν μπόρεσε να επιτευχθεί απόσμηση της εκλυόμενης αμμωνίας. Αυτό που επίσης χρήζει παρατήρησης είναι ότι οι απομακρύνσεις εκτός από πολύ χαμηλές ήταν και εξαιρετικά μεταβαλλόμενες αφού οι τιμές τους κυμάνθηκαν περίπου από 3% έως 65%. Μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις, ήταν τόσο ανεπιτυχής η λειτουργία τους που η απόδοση έφτασε σε τιμές της τάξεως του 2.81%, όπου σημαίνει ότι η λειτουργία τους ήταν παντελώς αδόκιμη. Η ίδια συμπεριφορά τιμών αμμωνίας παρουσιάστηκε και για τα άλλα δύο βιόφιλτρα της μονάδας κομποστοποίησης, οι μετρήσεις στα οποία έδειξαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:



Σχήμα 6.9: Καταγραφή τιμών NH_3 στην είσοδο/έξοδο των βιοφίλτων 3,4 της μονάδας κομποστοποίησης

Πίνακας 6.6: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις αμμωνίας από τα βιόφιλτρα 3,4

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	Α3 (%)	Α4 (%)
13/9/08	37,44	68,23
16/9/08	62,50	43,03
25/9/08	43,08	4,6
1/10/08	52,76	17,15
3/10/08	46,19	36,76
8/10/08	48,67	44,52
10/10/08	53,99	47,89
14/10/08	22,22	13,48

Ομοίως διαπιστώνουμε ότι η απομάκρυνση της αμμωνίας στα βιόφιλτρα 3,4 όχι μόνο δεν έφτασε στο 90-95% αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις η έξοδος των βιοφίλτρων εμφάνισε μέσες τιμές αμμωνίας σχεδόν ίσες με την είσοδο. Ο βασικότερος λόγος για την αδυναμία απομάκρυνσης των οσμών οφείλεται στο γεγονός της πολύ υψηλής υγρασίας που μετρήθηκε εντός των βιοφίλτρων. Οι τιμές της κυμάνθηκαν στην περιοχή 79%-92% με αποτέλεσμα να απέχουν κατά πολύ από την συνιστώμενη βέλτιστη περιοχή τιμών για βιόφιλτρα η οποία είναι στο 50-65% (Shareefdeen et al 2003,Yang and Allen,1994). Οι πολύ υψηλές τιμές υγρασίας έχουν ως αποτέλεσμα να βουλώνουν οι πόροι του υλικού πλήρωσης, με αποτέλεσμα να μην εξασφαλίζεται καλή επαφή του αέρα με το υλικό πλήρωσης και να υπάρχει αδυναμία ανάπτυξης/προσκόλλησης των μικροοργανισμών.

Επομένως η αδυναμία απόσμησης στην εν λόγω μονάδα, την καθιστά αυτόματα μια πολύ σημαντική πηγή οχλήσεων αμμωνίας στις γύρω περιοχές και μάλιστα με συνεισφορά πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των χοιροτροφικών θαλάμων αφού οι μετρούμενες συγκεντρώσεις στη μονάδα κομποστοποίησης ήταν 10-20 φορές μεγαλύτερες. Ωστόσο, αυτό που αξίζει παρατήρησης είναι το γεγονός ότι οι μετρούμενες τιμές υδρόθειου στη μονάδα κομποστοποίησης ήταν μηδενικές. Συγκεκριμένα το όργανο καταγραφής υδρόθειου έχει τη δυνατότητα να μετράει σε συνεχή ρυθμό με αποτέλεσμα να ελέγχει τις τυχόν διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων. Εντούτοις, κατά τη λειτουργία αυτή του οργάνου οι τιμές που εμφανιζόντουσαν ήταν μονίμως μηδενικές και μάλιστα με απόλυτη επαλήθευση. Φαίνεται λοιπόν ότι ενώ αρχικά στους χώρους φυγοκέντρισης των περιττωμάτων η κύρια οχλούσα ουσία είναι το υδρόθειο και μάλιστα σε συγκεντρώσεις 2-4 φορές μεγαλύτερες από εκείνες των χοιροτροφικών θαλάμων, αντίθετα στη

μονάδα κομποστοποίησης το πρόβλημα εστιάζεται στην αμμωνία όπου οι συγκεντρώσεις αυτής ήταν αντίστοιχα 10-20 φορές υψηλότερες.

7. Συμπεριφορά Διασποράς των Οσμών σε περιοχές γύρω από τη χοιροτροφική μονάδα της Creta Farm Ρεθύμνου.

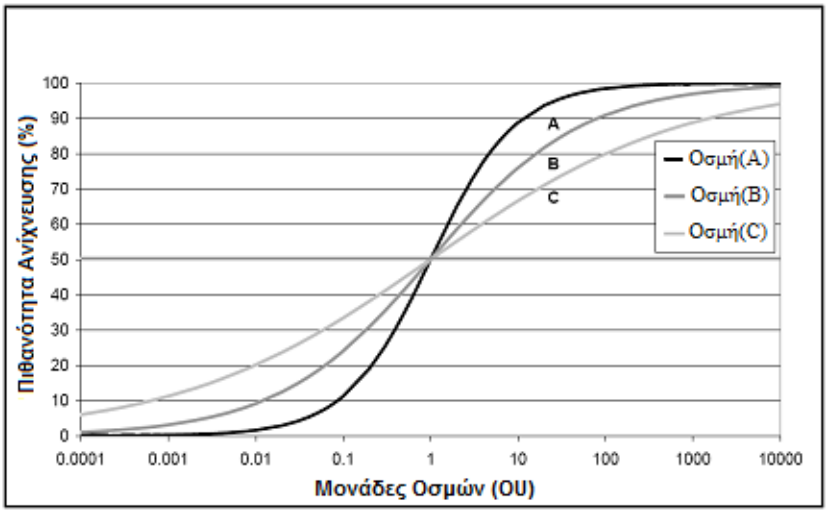
7.1 Εισαγωγή

Προκειμένου να καταρτιστεί ένα ολοκληρωμένο πλάνο διαχείρισης των οσμών που δημιουργούνται από χοιροτροφικές δραστηριότητες, θεωρήθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί ένα μαθηματικό μοντέλο που θα λαμβάνει υπόψην του όλες τις μετρούμενες τιμές συγκεντρώσεων που έλαβαν χώρα εντός της χοιροτροφικής μονάδας, περιλαμβάνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις αμμωνίας και υδροθείου που καταγράφηκαν από τους 52 χοιροτροφικούς θαλάμους εκτροφής των χοίρων, από τις εγκαταστάσεις συλλογής και φυγοκέντρισης των χοιρινών περιττώματων και από τη μονάδα κομποστοποίησης. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι μια τροποποιημένη έκδοση του μοντέλου AERMOD (US-EPA,2004) και παρουσιάζει τα αποτελέσματα των οχλήσεων από οσμές, σε όρους πιθανότητας ανίχνευσης και βαθμού όχλησης χρησιμοποιώντας ως βασικά δεδομένα εισόδου του τις μαζικές αέριες εκπομπές των οσμών που υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις που έλαβαν χώρα στη χοιροτροφική μονάδα της Creta Farm Ρεθύμνου, σε συνδυασμό με τα μετεωρολογικά και τοπογραφικά δεδομένα της περιοχής. Ο βασικός λόγος που έλαβε χώρα αυτή η τροποποίηση, είναι το γεγονός ότι η απόκριση του κάθε ατόμου που εκτίθεται σε μια συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης μιας οσμηρής ένωσης, ποικίλει και έτσι η αντίστοιχη όχληση που προκαλείται είναι και αυτή διαφορετική. Έτσι, κρίθηκε σκόπιμο να εκφραστεί ο χαρακτήρας των οσμών και οι αντίστοιχες οχλήσεις που προκαλούν, μέσω κοινά αποδεκτών μαθηματικών συναρτήσεων όπως η πιθανότητα ανίχνευσης και ο βαθμός όχλησης, οι οποίες έχουν προκύψει από στατιστική επεξεργασία πειραμάτων ολφακτομετρίας

.

7.2 Πιθανότητα ανίχνευσης οσμής – Βαθμός όχλησης

Το όριο ανίχνευσης μιας οσμής είναι εξορισμού, η συγκέντρωση της οσμής στον αέρα ώστε το 50% των εκτεθειμένων ανθρώπων να μπορούν να ανιχνεύσουν την οσμή. Μπορεί να θεωρηθεί, λοιπόν, ότι σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει 50% πιθανότητα να ανιχνεύσει κάποιος άνθρωπος την οσμή. Επομένως, για οποιαδήποτε οσμή, η συγκέντρωση για την οποία το 50% των ανθρώπων θα μπορούν να την ανιχνεύσουν είναι ίση με 1 OU. Όσο μετακινούμαστε προς μικρότερες συγκεντρώσεις η πιθανότητα ανίχνευσης οσμής ελαττώνεται, ενώ αυξάνεται με αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης. Στο σχήμα 7.1 παρουσιάζονται τρεις θεωρητικές καμπύλες για την πιθανότητα ανίχνευσης τριών τύπων οσμών που προέκυψαν κατόπιν πειραμάτων ολφακτομετρίας.



Σχήμα 7.1: Πιθανότητα ανίχνευσης διαφορετικών οσμών (Nicell, 2003)

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι η οσμή Α είναι πολύ σπάνια ανιχνεύσιμη για συγκεντρώσεις μικρότερες από το όριο ανίχνευσης, ενώ όταν ξεπεράσει το όριο ανίχνευσης μπορεί να προκαλέσει σημαντική ενόχληση στον εκτεθειμένο πληθυσμό. Αντίθετα, η οσμή C, παρόλο που για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από το όριο ανίχνευσης παραμένει σε σχετικά χαμηλά επίπεδα ανιχνευσιμότητας, για συγκεντρώσεις μικρότερες από το όριο ανίχνευσης μπορεί να επηρεάσει πολλούς ανθρώπους. Επομένως, η αίσθηση της οσμής είναι καθαρά υποκειμενική μιας και η απόκριση των ανθρώπων που εκτίθενται σε αυτές διαφοροποιείται. Προσφάτως, διάφορες μελέτες έχουν γίνει στη συσχέτιση των συγκεντρώσεων οσμών (δόσεων) με την απόκριση που έχουν στον εκτιθέμενο ανθρώπινο πληθυσμό. Η περιγραφή των συσχετίσεων αυτών εκφράζεται μαθηματικά, μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

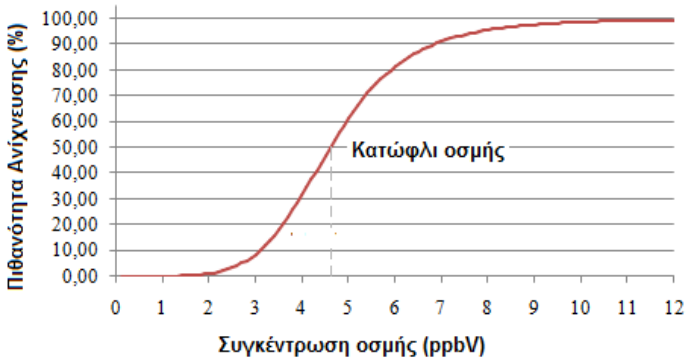
$$P = \frac{100}{1 + \left(C_{50} / C \right)^{(1-p)/p}} \quad (7.1)$$

Όπου, P (%) είναι η πιθανότητα ανίχνευσης μιας οσμής, C η συγκέντρωση της οσμής (δόση), C_{50} η συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο όριο ανίχνευσης (κατώφλι οσμής) και p αδιάστατη σταθερά που σχετίζεται με την απόκριση που έχει η κάθε ουσία στον εκτιθέμενο πληθυσμό και κυμαίνεται από 0 μέχρι 1 (Amoore,1985). Για το υδρόθειο και την αμμωνία πάρθηκαν ως αντίστοιχα κατώφλια οσμών οι τιμές 0.005 ppmV και 17 ppmV (AIHA, 1989; Nagata, 1990).

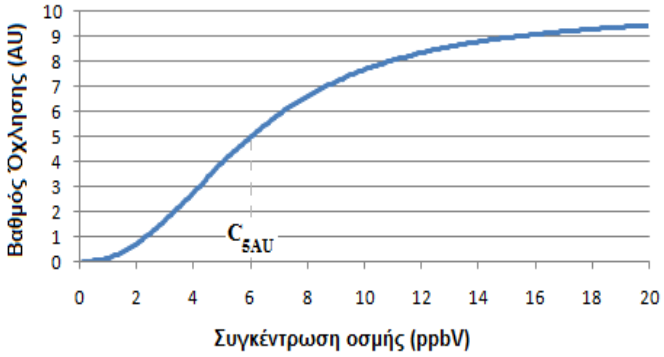
Μια παρόμοια μαθηματική έκφραση χρησιμοποιείται προκειμένου να εκφραστεί και ο βαθμός όχλησης που προκαλείται από την ύπαρξη οσμών στην ατμόσφαιρα. Για το λόγο αυτό έχει κατασκευαστεί μια 10-βάθμια εμπειρική κλίμακα στην οποία η όχληση που προέρχεται από οσμές, μετράται σε αντίστοιχους βαθμούς όχλησης, AU(Annoyance Units).

$$A = \frac{10}{1 + \left(\frac{C_{5AU}}{C}\right)^{\frac{1-a}{a}}} \quad (7.2)$$

Όπου, A ο βαθμός όχλησης (AU), C η συγκέντρωση της οσμής (δόση), C_{5AU} η συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε βαθμό όχλησης ίσο με 5 και a αδιάστατη σταθερά που σχετίζεται με την όχληση που έχει η κάθε ουσία στον εκτιθέμενο πληθυσμό και κυμαίνεται από 0 μέχρι 1. Χαρακτηριστικά, για το υδρόθειο η τιμή της C_{5AU} λήφθηκε ίση με 6 ppbV και η τιμή του a ίση με 0.3 (Amoore,1985). Τα διαγράμματα του υδρόθειου για τις συγκεκριμένες περιπτώσεις παρουσιάζονται στα σχήματα 7.2 και 7.3 που ακολουθούν:



Σχήμα 7.2: Πιθανότητα ανίχνευσης υδρόθειου



Σχήμα 7.3: Βαθμός όχλησης λόγω της ύπαρξης υδρόθειου στην ατμόσφαιρα

Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη όλες τις παραπάνω περιγραφές δημιουργήθηκε μια τροποποιημένη έκδοση του μοντέλου AERMOD, το οποίο παρουσιάζει τα αποτελέσματα υπό μορφή πιθανότητας ανίχνευσης των οχληρών ουσιών και βαθμού οχλήσεως προερχόμενου από αυτές. Ο βασικός λόγος που έγινε αυτό ήταν διότι το αρχικό μοντέλο AERMOD έκανε εκτίμηση μόνο των συγκεντρώσεων αμμωνίας και υδρόθειου σε διάφορες αποστάσεις περιμετρικά της μονάδας. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που προέκυψαν διακρινόταν από πολύ χαμηλές τιμές αυτών των συγκεντρώσεων (χαμηλότερες των κατωφλιών οσμών των συστατικών) τόσο περιμετρικά όσο και εντός της χοιροτροφικής μονάδας, με αποτέλεσμα να καταλήγει στο συμπέρασμα ότι δεν εκλύονται οσμές. Όμως δεδομένου ότι το πρόβλημα των οσμών ήταν εμφανές και επαληθευόταν τόσο από τις μετρούμενες τιμές με τα όργανα καταγραφής όσο και από την ανθρώπινη όσφρηση, τα αποτελέσματα αυτά ήταν σαφώς μη ρεαλιστικά. Έτσι, αποφασίστηκε να γίνει τροποποίηση του εν λόγω μοντέλου δημιουργώντας μια νέα μορφή αυτού που θα παρουσιάζει τα αποτελέσματα υπό μορφή πιθανότητας ανίχνευσης και βαθμού όχλησης των οσμών, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραμέτρους που παρουσιάστηκαν παραπάνω(Latos and Karageorgos et al.,2010 a).

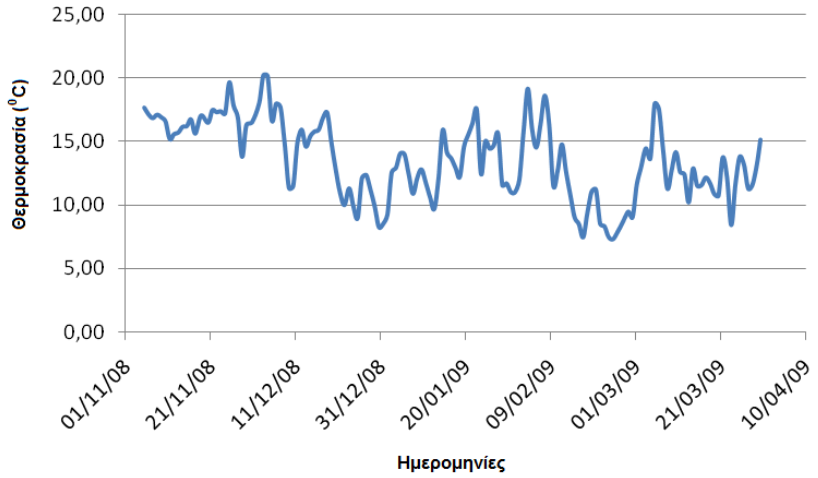
7.3 Δεδομένα Εισόδου Μοντέλου (Input Data)

7.3.1 Μετεωρολογικά δεδομένα

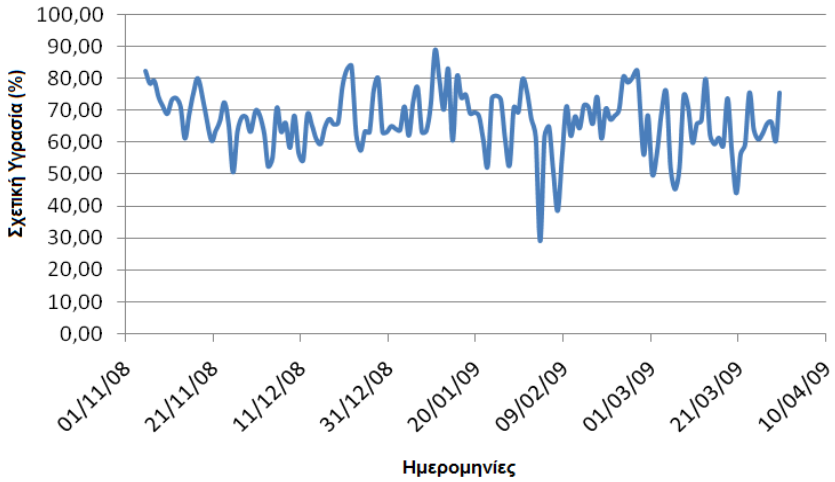
Οι κύριες μετεωρολογικοί παράμετροι που επηρεάζουν τη διασπορά αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία, η διεύθυνση και η ταχύτητα του ανέμου. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη συλλέχθηκαν μέσω ενός μετεωρολογικού σταθμού στην περιοχή της εγκατάστασης. Η χρονική ανάλυση των μετρήσεων ήταν τα 30 sec και αφορούσαν στην περίοδο 4 Σεπτέμβρη 2008 – 30 Μάρτη 2009. Η μέση ημερήσια θερμοκρασία για την περίοδο μετρήσεων ήταν 13,5 ^{o}C και η μέση ημερήσια σχετική υγρασία ήταν 66,5%. Για την εισαγωγή των δεδομένων στο μοντέλο διασποράς υπολογίστηκαν μέσες ωριαίες και μέσες ημερήσιες τιμές για όλη την περίοδο μετρήσεων και παρουσιάζονται στα σχήματα 7.4 και 7.5.

Στο σχήμα 7.6 παρουσιάζεται το ροδόγραμμα για τη συχνότητα εμφάνισης ανέμου διαφόρων εντάσεων και διευθύνσεων. Παρατηρούμε ότι η επικρατούσα διεύθυνση ανέμου ήταν η βόρεια με εντάσεις να κυμαίνονται από 3-9 m/s αλλά σε αρκετές περιπτώσεις να ξεπερνάν τα 18 m/s. Οι

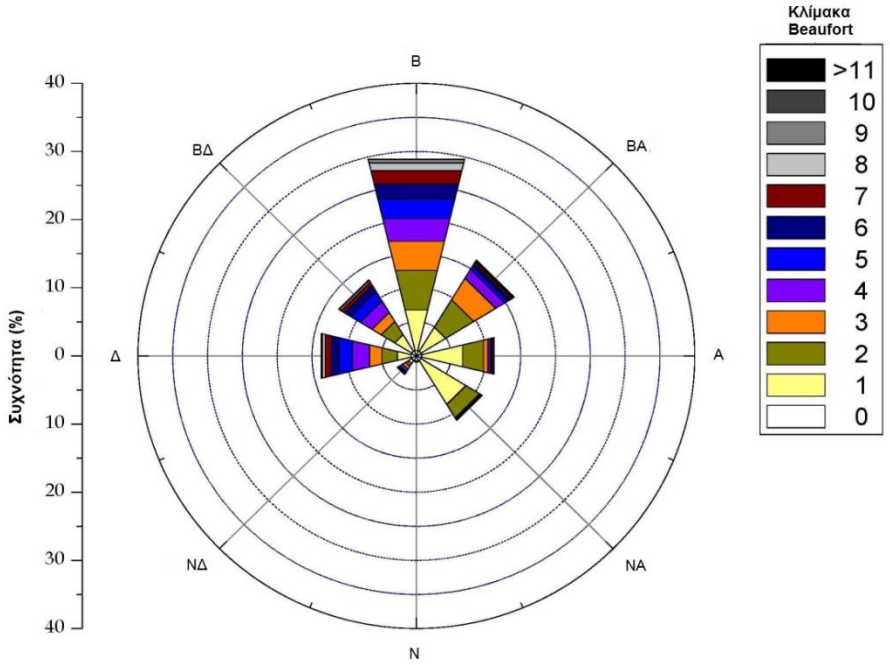
συνθήκες αυτές είναι χαρακτηριστικές της βόρειας Κρήτης και επηρεάζονται τόσο από τη ευρύτερο πεδίο ταχυτήτων του ανέμου όσο και από τοπικά φαινόμενα όπως η θαλάσσια αύρα.



Σχήμα 7.4: Μέση ημερήσια θερμοκρασία



Σχήμα 7.5: Μέση ημερήσια σχετική υγρασία



Σχήμα 7.6: Συχνότητα εμφάνισης ανέμων για την περίοδο μετρήσεων

7.3.2 Εκτίμηση εκπομπών υδρόθειου και αμμωνίας

Η καταχώρηση των μετρούμενων συγκεντρώσεων αμμωνίας και υδρόθειου στο μοντέλο έπρεπε να γίνει υπό μορφή μαζικών ροών, δηλαδή να εισαχθούν στο μοντέλο οι μάζες υδροθείου και αμμωνίας στη μονάδα του χρόνου. Γνωρίζοντας λοιπόν ότι η μαζική ροή μιας ουσίας προκύπτει από το γινόμενο της μετρούμενης συγκέντρωσης (g/m^3) επί την αντίστοιχη παροχή (m^3/h), έπρεπε να γίνει εκτίμηση αυτών των συγκεκριμένων παραμέτρων. Ωστόσο όλες οι μετρούμενες συγκεντρώσεις αμμωνίας και υδρόθειου από τα όργανα μέτρησης ήταν εκφρασμένες σε ppmV (ή mL/m^3), με αποτέλεσμα να απαιτείται η μετατροπή τους σε ισοδύναμες συγκεντρώσεις εκφρασμένες όμως σε g/m^3. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις, οι οποίες βασίζονται στο νόμο των ιδανικών αερίων, θεωρώντας ότι 1 mol ιδανικού αερίου σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 273.15 K, καταλαμβάνει όγκο 22.414 L. Θεωρώντας λοιπόν τις αντίστοιχες μέσες θερμοκρασίες που ελήφθησαν οι μετρήσεις συγκέντρωσης αμμωνίας και υδροθείου θα ισχύει ότι:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1 mole)\cdot(0.082\, atm\cdot L/mole\cdot K)\cdot[(273.15+\theta)\,\mathrm{K}]}{1.0\, atm} \quad (7.3)\text{, όπου:}$$

θ : μέση θερμοκρασία (^{0}C) για κάθε κύκλο μέτρησης συγκεντρώσεων H_2S, NH_3

Υπολογίζοντας λοιπόν από την παραπάνω εξίσωση τον όγκο που καταλαμβάνει 1 mole αμμωνίας και υδροθείου στις αντίστοιχες θερμοκρασίες μετρήσεων, τον αντικαθιστούμε στην παρακάτω εξίσωση, όπου και γίνεται μετατροπή των μετρούμενων μέσων συγκεντρώσεων (ppm_V) σε αντίστοιχες μονάδες συγκέντρωσης (g/m^3), ως εξής:

$$\mu g / m^3 = \frac{(concentration,\, ppm_V) \cdot (MW, g / mol\ of\ gas) \cdot (10^6\, \mu g / g)}{(V \cdot 10^{-3}\, m^3 / mol\ of\ gas)} \qquad (7.4)$$, όπου:

concentration, ppm_V : μέσος όρος μετρούμενων συγκεντρώσεων NH_3, H_2S.
V : Όγκος (σε L) που καταλαμβάνει 1 mol αερίου, από εξίσωση (7.3)
MW : μοριακό βάρος οσμαερίου (17 για NH_3 , 34 για H_2S)

Βασιζόμενοι λοιπόν στις παραπάνω εξισώσεις είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε τις συγκεντρώσεις αμμωνίας και υδροθείου εκφρασμένες σε κανονικές μονάδες (g/m^3). Το επόμενο στάδιο λοιπόν, προκειμένου να υπολογιστούν οι μαζικές ροές των οσμαερίων, είναι να καθοριστούν οι ρυθμοί εκπομπής αυτών, δηλαδή οι ογκομετρικές παροχές.

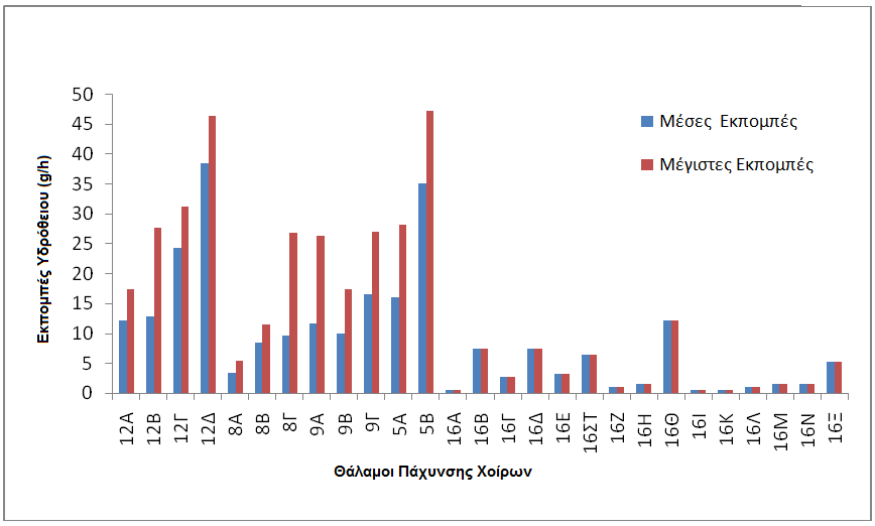
Για τον σκοπό αυτό έλαβαν χώρα μετρήσεις της ταχύτητας ροής του αέρα, η οποία σε συνδυασμό με τη γνώση της διαμέτρου των αεραγωγών επιτρέπει τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής. Η μέτρηση της ταχύτητας ροής του αέρα έγινε με ειδικό όργανο μέτρησης (Testo 445, Omni Instruments Co. UK) ο αισθητήρας του οποίου έχει τη δυνατότητα να καταγράφει τιμές ροής αέρα στην περιοχή 0.4-60 m/s με απόκλιση μετρήσεων τα ± 0.2 m/s.Συγκεκριμένα το εν λόγω όργανο έχει την δυνατότητα να υπολογίσει τον μέσο όρο των συνεχών μετρούμενων τιμών σε διάστημα 15 min και να μετατρέψει από μόνο του τη μέτρηση αυτή σε ογκομετρική παροχή, έχοντας προηγουμένως καταχωρήσει στη περιοχή μέτρησης τη διάμετρο του αντίστοιχου αεραγωγού. Η διαδικασία αυτή λοιπόν τηρήθηκε για τον υπολογισμό των ογκομετρικών παροχών και μάλιστα έλαβε χώρα ταυτόχρονα με τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των οσμών από κάθε σημείο της χοιροτροφικής μονάδας.

Ωστόσο, δεδομένου ότι η χοιροτροφική μονάδα φέρει 52 χοιροτροφικούς θαλάμους καθένας εκ των οποίων, ανάλογα με τις διαστάσεις που φέρει, εμπεριέχει από 1 μέχρι και 12 ανεμιστήρες καθίσταται σαφές ότι ήταν αδύνατο να παρθούν τιμές ροής από όλους αυτούς τους ανεμιστήρες. Για το λόγο αυτό έγινε καταμέτρηση του πλήθους και του είδους των ανεμιστήρων για κάθε χοιροτροφικό θάλαμο ξεχωριστά. Συγκεκριμένα υπήρχαν 3 είδη ανεμιστήρων, των 450 W, 500W και 560 W. Γνωρίζοντας λοιπόν ήδη τις τιμές ογκομετρικών παροχών που είχαν προκύψει για

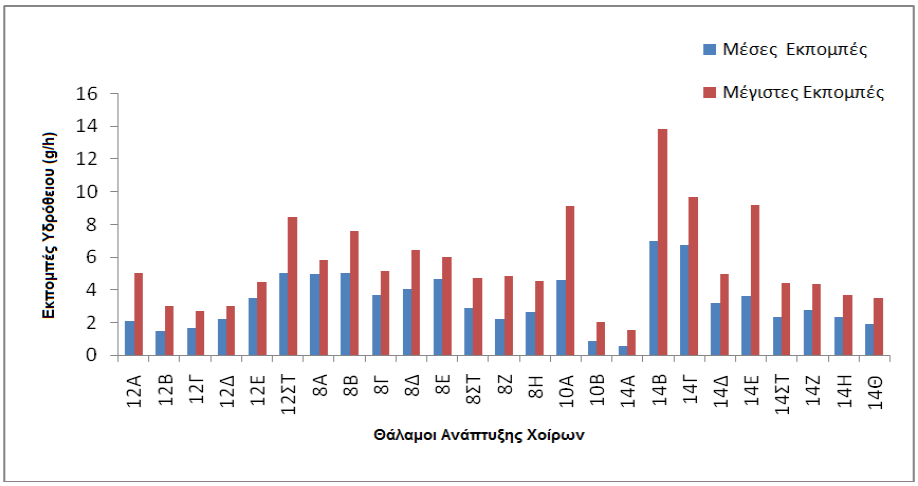
κάθε είδος ανεμιστήρα ξεχωριστά, έγινε η παραδοχή ότι οι τιμές αυτές παραμένουν σταθερές ανά είδος και θάλαμο αντίστοιχα. Μάλιστα προκειμένου η παραδοχή αυτή να έχει βάση, οι μετρήσεις ελήφθησαν τουλάχιστον 4 φορές για κάθε είδος ανεμιστήρα και η επαλήθευση ήταν πολύ καλή με μια μέγιστη απόκλιση περί το ±10%.

Οι τιμές παροχών που προέκυψαν λοιπόν για κάθε είδος ανεμιστήρων ισχύος 450 W, 500W και 560 W ήταν ίσες με 6600 m^3/h, 8500 m^3/h και 11600 m^3/h αντίστοιχα. Επομένως για κάθε θάλαμο είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε την συνολική παροχή εξόδου των οσμαερίων και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις αυτών με αποτέλεσμα από το γινόμενο αυτών να γνωρίζουμε και τις αντίστοιχες μαζικές ροές αυτών. Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθήθηκε και για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής των βιόφιλτρων που ήταν εγκατεστημένα στη μονάδα κομποστοποίησης. Οι τιμές παροχών που υπολογίστηκαν από τα βιόφιλτρα ήταν 32.600 m^3/h για τα βιόφιλτρα #2 και #3 και 42.200 m^3/h για τα βιόφιλτρα #1,#4 αντίστοιχα.

Με βάση λοιπόν την διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω δημιουργήθηκε μια βάση δεδομένων για τις μαζικές ροές των εκπεμπόμενων οσμαερίων από τις κύριες σημειακές πηγές της χοιροτροφικής μονάδας οι οποίες σε συνδυασμό με τα μετεωρολογικά και τοπογραφικά δεδομένα, αποτέλεσαν τα κύρια στοιχεία που ελήφθησαν ως δεδομένα εισόδου του τροποποιημένου μοντέλου διασποράς οσμών AERMOD. Οι υπολογιζόμενες εκπομπές υδροθείου και αμμωνίας παριστάνονται αναλυτικότερα στα γραφήματα που ακολουθούν:

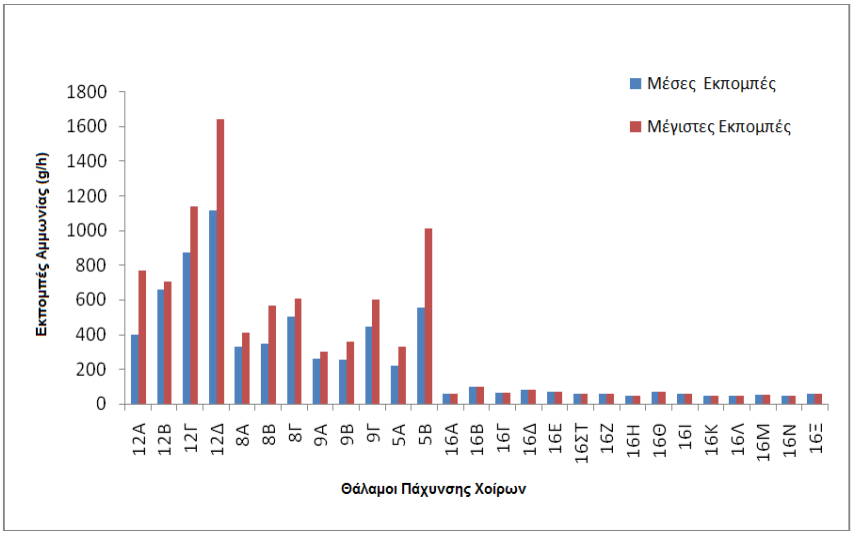


Σχήμα 7.7: Εκπομπές υδρόθειου από τους θαλάμους πάχυνσης
(μέσες και μέγιστες τιμές)

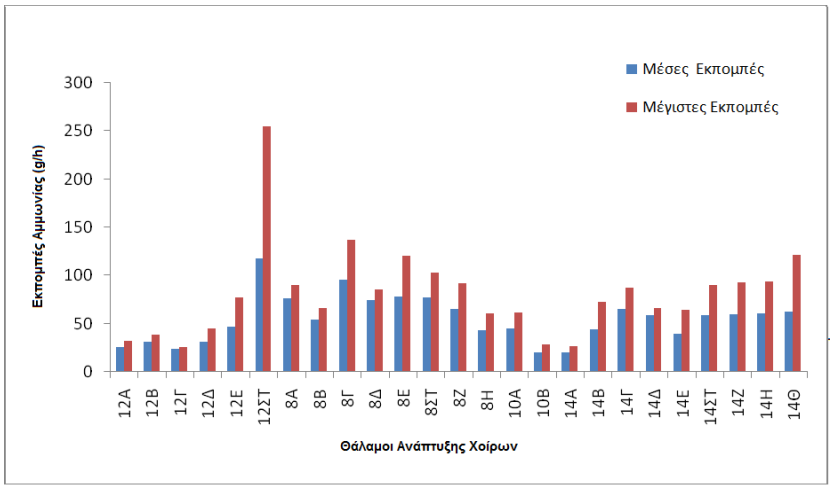


Σχήμα 7.8: Εκπομπές υδρόθειου από τους θαλάμους ανάπτυξης
(μέσες και μέγιστες τιμές)

Οι εκπομπές υδρόθειου όπως παρατηρούμε, ήταν υψηλότερες στους θαλάμους πάχυνσης παίρνοντας τιμές που σε κάποιες περιπτώσεις ξεπερνούσαν και τα 40 g/h. Στους θαλάμους ανάπτυξης οι εκπομπές ήταν σε χαμηλότερα επίπεδα και κυμαίνονταν από 1 μέχρι 8 g/h. Ωστόσο αυτό που χρήζει παρατήρησης είναι ότι ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με το είδος του θαλάμου εκτροφής, γεγονός αναμενόμενο αφού κάθε θάλαμος διακρίνεται και από διαφορετικές συγκεντρώσεις οσμών αλλά και από διαφορετικούς ρυθμούς απαγωγής αυτών. Μάλιστα οι τελευταίοι, όπως επισημάνθηκε, είναι συνάρτηση των διαστάσεων του κάθε θαλάμου και συνεπώς και του πλήθους των ανεμιστήρων που φέρει καθένας από αυτούς.



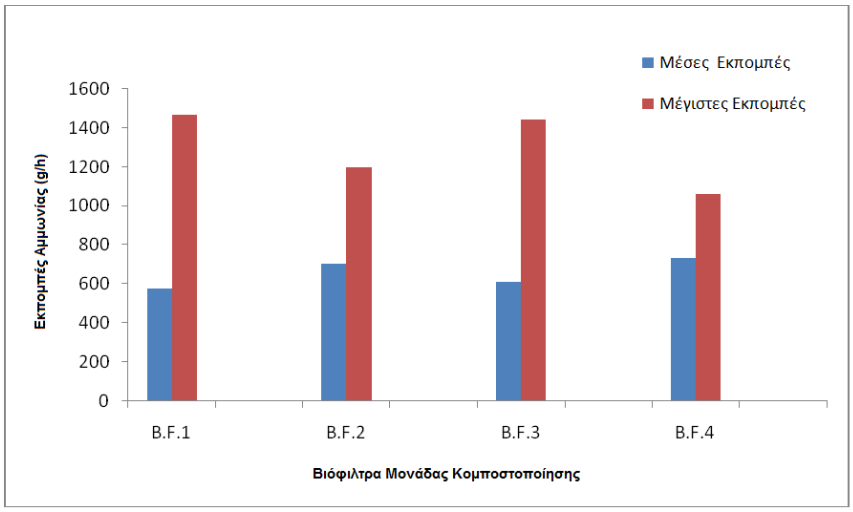
Σχήμα 7.9: Εκπομπές αμμωνίας από τους θαλάμους πάχυνσης
(μέσες και μέγιστες τιμές)



Σχήμα 7.10: Εκπομπές αμμωνίας από τους θαλάμους πάχυνσης
(μέσες και μέγιστες τιμές)

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι και οι εκπομπές της αμμωνίας βρέθηκε ότι εξαρτώνται κατά πολύ μεγάλο ποσοστό από τον τύπο του θαλάμου. Στους θαλάμους πάχυνσης οι εκπομπές ήταν περίπου 5 φορές μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές από τους θαλάμους ανάπτυξης. Οι τιμές που υπολογίστηκαν ήταν 40-1700 g/h και 10- 250 g/h αντίστοιχα. Σε συνδυασμό λοιπόν με τις εκπομπές του υδρόθειου, καθίσταται σαφές ότι οι θάλαμοι πάχυνσης εκπέμπουν σαφώς περισσότερες οσμές στο περιβάλλον σε σχέση με τους θαλάμους ανάπτυξης (Latos and Karageorgos et al. 2010b).

Όπως προαναφέρθηκε, κατά τις μετρήσεις που έλαβαν χώρα στη μονάδα κομποστοποίησης οι μετρούμενες τιμές υδρόθειου ήταν μηδενικές με αποτέλεσμα και οι αντίστοιχες εκπομπές αυτού να μην περιληφθούν στα δεδομένα εισόδου του μοντέλου. Οι εκπομπές αμμωνίας που προέκυψαν για τη συγκεκριμένη περιοχή, είχαν ως εξής:



Σχήμα 7.11: Εκπομπές αμμωνίας από τα βιόφιλτρα της μονάδας κομποστοπίησης (μέσες και μέγιστες τιμές)

Επίσης, αξίζει να ανφέρουμε ότι οι οσμές αμμωνίας και υδρόθειου που προέρχοταν από τους χώρους φυγοκέντρισης των περιττωμάτων δεν χρησιμοποιήθηκαν στο μόντέλο αφού δεν μπορούσε να γίνει υπολογισμός των ογκομετρικών ροών (συνεπώς και των αντίστοιχων οσμών) εξαιτίας του γεγονότος ότι επρόκειτο για ανοικτούς χώρους.

7.4 Αποτελέσματα - Σενάρια

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα εισόδου που παρουσιάστηκαν παραπάνω σε συνδυασμό με τοπογραφικά δεδομένα της περιοχής, έγινε χρήση του τροποποιημένου μοντέλου AERMOD. Τα αποτελέσματα του μοντέλου αυτού είναι σε πιθανότητα ανίχνευσης (PD) και βαθμό όχλησης (AU), αντί για μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις που υπολογίζει η αρχική έκδοση του AERMOD. Οι αποστάσεις στις οποίες μελετήθηκε η επίπτωση της ύπαρξης υδρόθειου ή αμμωνίας στην ατμόσφαιρα ήταν τα 100 m, 200 m, 300 m, 500 m, 1000 m, 2000 m, καθώς και μέσα στην εγκατάσταση. Για την πληρέστερη κατανόηση των επιπτώσεων που μπορούν να προκύψουν από τις συγκεντρώσεις των ενώσεων που μελετώνται στην ατμόσφαιρα χρησιμοποιήθηκαν 3 σενάρια.

Στο **σενάριο 1** χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου για το μοντέλο οι πιο ακραίες συνθήκες εκπομπών (οι μέγιστες εκπομπές που παρατηρήθηκαν κατά την περίοδο μετρήσεων).
Στο **σενάριο 2** χρησιμοποιήθηκαν και πάλι οι μέγιστες εκπομπές αλλά υποθέτοντας ότι οι αεραγωγοί τόσο των χοιροτροφικών θαλάμων όσο και των βιοφίλτρων ανυψώνονται κατά 2 μέτρα.
Στο **σενάριο 3** χρησιμοποιήθηκε το υπάρχον ύψος των καμινάδων αλλά μειώθηκαν οι εκπομπές κατά 20%.

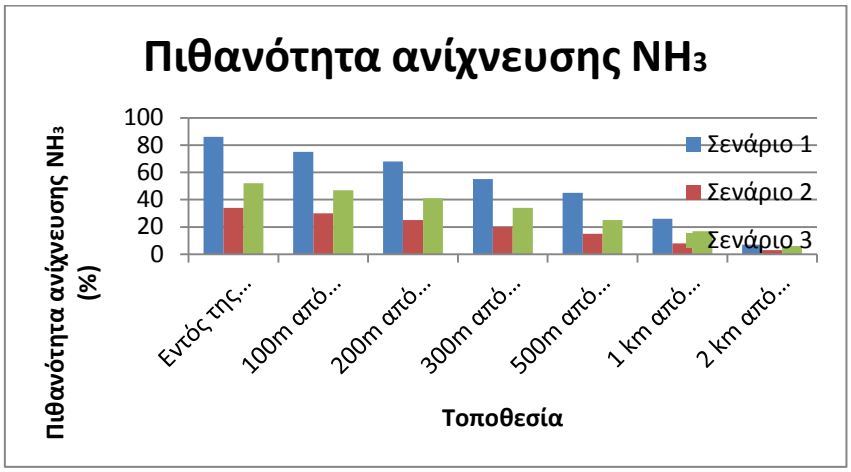
7.4.1 Αποτελέσματα Οχλήσεων Αμμωνίας

Στον πίνακα 7.2 παρουσιάζονται οι δείκτες όχλησης (πιθανότητα ανίχνευσης της αμμωνίας καθώς και ο βαθμός όχλησης που προκαλείται από αυτήν) σε διάφορες αποστάσεις από τις πηγές. Παρατηρούμε ότι στο σενάριο 1 παρουσιάζονται υψηλοί δείκτες όχλησης μέχρι και 500 m από τα όρια της εγκατάστασης, αφού η αντίστοιχη πιθανότητα ανίχνευσης ανέρχεται στο 45% σε συνδυασμό με έναν εξίσου υψηλό βαθμό όχλησης ίσο με 6,καθιστώντας έτσι αρκετά πιθανό το ενδεχόμενο οσμής της. Ωστόσο, τόσο με την ανύψωση των καμινάδων όσο και με την μείωση των εκπομπών αμμωνίας κατά 20% (σενάρια 2,3) οι δείκτες αυτοί μειώνονται αισθητά και ουσιαστικά η όχληση μπορεί να χαρακτηριστεί ως «ανεκτή» ακόμα και σε μικρές αποστάσεις από την πηγή. Συγκεκριμένα για το δεύτερο σενάριο, παρατηρούμε ότι ακόμη και εντός της μονάδας, η πιθανότητα ανίχνευσης ήταν σχετικά χαμηλή (34%) και σχεδιάστηκε με έναν εξίσου σχετικά χαμηλό βαθμό όχλησης. Μάλιστα σε απόσταση μόλις 200 m οι συνθήκες δημιουργίας οσμών από αμμωνία περιορίζονται ακόμη περισσότερο καθιστώντας λιγότερο πιθανή την ανίχνευση της.

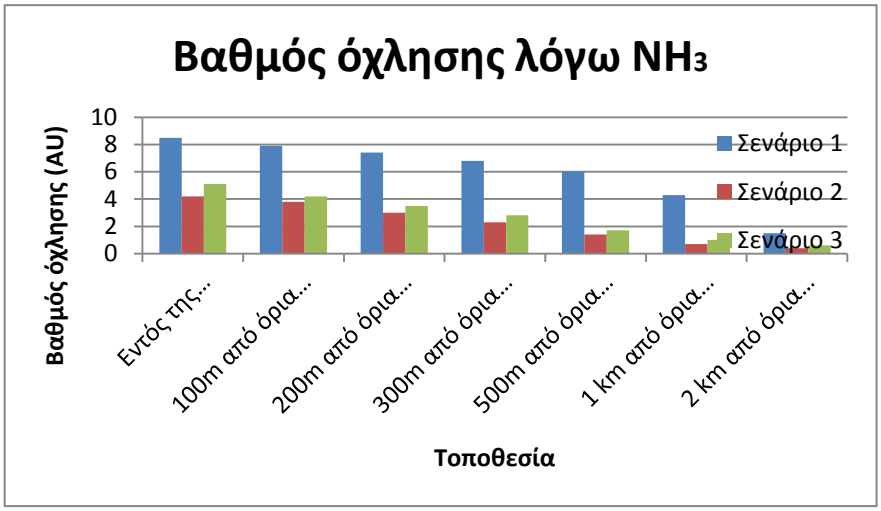
Πίνακας 7.2**:** Πιθανότητα ανίχνευσης (PD) και βαθμός όχλησης (DA) σε διάφορες αποστάσεις από τις πηγές αμμωνίας

	Σενάριο 1		**Σενάριο 2**		**Σενάριο 3**	
	PD (%)	**AU**	**PD (%)**	**AU**	**PD (%)**	**AU**
Εντός της μονάδας	86	8.5	34	4.2	52	5.1
100m από όρια της μονάδας	75	7.9	30	3.8	47	4.2
200m από όρια της μονάδας	68	7.4	25	3.0	41	3.5
300m από όρια της μονάδας	55	6.8	20	2.3	34	2.8
500m από όρια της μονάδας	45	6.0	15	1.4	25	1.7
1 km από όρια της μονάδας	26	4.3	8	0.7	17	1.0
2 km από όρια της μονάδας	7	1.5	3	0.4	6	0.6

Για το σενάριο 3, οι δείκτες όχλησης παρουσιάζουν αξιοσημείωτες τιμές μέχρι και τα 200 m, ενώ μέχρι και αυτή την απόσταση είναι σαφώς υψηλότεροι από εκείνους του σεναρίου 2. Στα σχήματα 7.12-7.13 παρουσιάζονται συγκριτικά οι δείκτες αυτοί για τα διάφορα σενάρια.



Σχήμα 7.12: Πιθανότητα ανίχνευσης της αμμωνίας σε διάφορες αποστάσεις από τις πηγές



Σχήμα 7.13: Βαθμός όχλησης λόγω της αμμωνίας σε διάφορες αποστάσεις από τις πηγές

Αυτό που έχει ενδιαφέρον να παρατηρηθεί είναι ότι η πιθανότητα ανίχνευσης της αμμωνίας είναι πιο εύκολο να ελαττωθεί σε σχέση με τον βαθμό όχλησης που προκαλείται από την παρουσία της. Αυτό οφείλεται αφενός στο σχετικά υψηλό όριο ανίχνευσης της αμμωνίας και αφετέρου στην «επιμονή» της οσμής αυτής. Μπορεί δηλαδή να προκαλέσει μεγάλη όχληση ακόμα και σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Επομένως, μπορούμε να πούμε ότι πρόκειται για μια ουσία η οποία επειδή φέρει ένα υψηλό κατώφλι οσμής και συνεπώς μικρή πιθανότητα ανίχνευσης, εντούτοις η οσμή της όταν εντοπιστεί προκαλεί εμφανής όχληση.

7.4.2 Αποτελέσματα Οχλήσεων Υδρόθειου

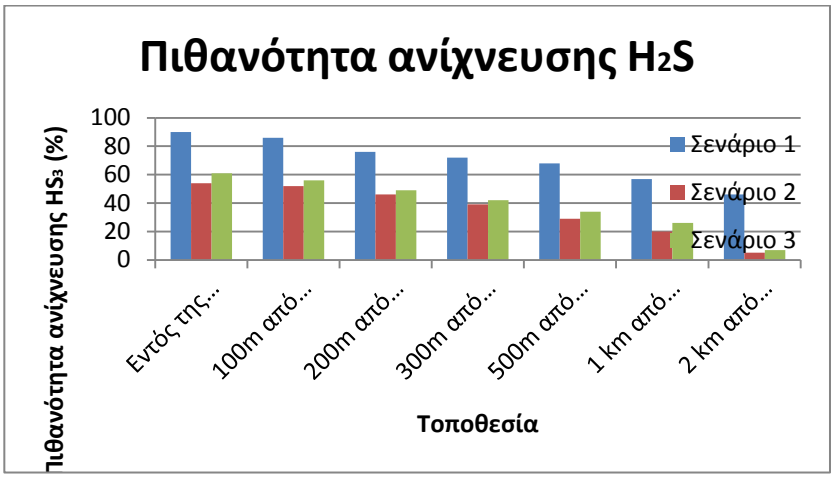
Στον πίνακα 7.3 παρουσιάζονται οι δείκτες όχλησης λόγω του υδρόθειου σε διάφορες αποστάσεις από τις πηγές.

Πίνακας 7.3: Πιθανότητα ανίχνευσης (PD) και βαθμός όχλησης (DA) σε διάφορες αποστάσεις από τις πηγές υδρόθειου

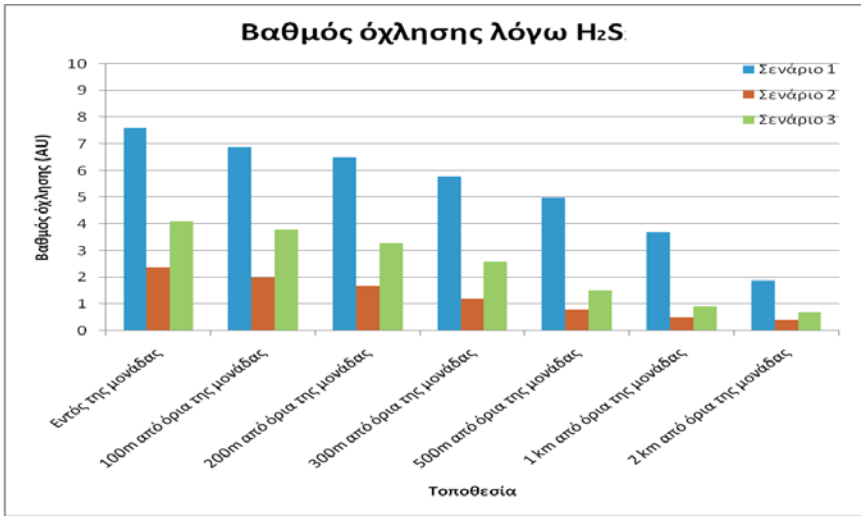
	Σενάριο 1		**Σενάριο 2**		**Σενάριο 3**	
	PD (%)	**DA (AU)**	**PD (%)**	**DA (AU)**	**PD (%)**	**DA (AU)**
Εντός της μονάδας	90	7.6	54	2.4	61	4.1
100m από όρια της μονάδας	86	6.9	52	2.0	56	3.8
200m από όρια της μονάδας	76	6.5	46	1.7	49	3.3
300m από όρια της μονάδας	72	5.8	39	1.2	42	2.6
500m από όρια της μονάδας	68	5.0	29	0.8	34	1.5
1 km από όρια της μονάδας	57	3.7	20	0.5	26	0.9
2 km από όρια της μονάδας	46	1.9	5	0.4	7	0.7

Παρατηρούμε λοιπόν ότι υπό συνθήκες μέγιστων εκπομπών (σενάριο 1), καθίσταται πολύ πιθανή η ύπαρξη οσμών υδρόθειου σε απόσταση έως και 500 m περιμετρικά της μονάδας. Μάλιστα η πιθανότητα ανίχνευσης εξακολουθεί να παραμένει υψηλή (>50%) σε απόσταση που φτάνει το 1 km, δίχως όμως να συνδυάζεται με αντίστοιχα υψηλό βαθμό όχλησης. Για το δεύτερο σενάριο παρατηρούμε ότι η πιθανότητα ανίχνευσης αρχίζει να περιορίζεται σημαντικά σε απόσταση 500 m από τη μονάδα, ενώ ο βαθμός όχλησης από το υδρόθειο είναι χαμηλός ακόμη και εντός της μονάδας. Το σενάριο 3 παρουσίασε περίπου το ίδιο προφίλ αποτελεσμάτων με το σενάριο 2 αλλά με ελαφρά υψηλότερους βαθμούς όχλησης. Στα σχήματα 7.14-7.15 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα για τα διάφορα σενάρια υπό μορφή γραφημάτων

.



Σχήμα 7.14: Πιθανότητα ανίχνευσης του υδρόθειου σε διάφορες αποστάσεις από τις πηγές



Σχήμα 7.15: Βαθμός όχλησης λόγω του υδρόθειου σε διάφορες αποστάσεις από τις πηγές

Συμπερασματικά λοιπόν, αυτό που χαρακτηρίζει τους δείκτες όχλησης του υδρόθειου σε σχέση με την αμμωνία είναι ότι παρατηρούμε γενικότερα μεγαλύτερες πιθανότητες ανίχνευσης αλλά μικρότερους βαθμούς όχλησης. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό όριο ανίχνευσης του υδρόθειου παρόλο που ο βαθμός όχλησης για τις συγκεντρώσεις αυτές είναι σχετικά χαμηλός. Επομένως, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι το υδρόθειο πρόκειται για μια οσμή η οποία φέρει πολύ υψηλές πιθανότητες να ανιχνευτεί ακόμη και σε μεγάλες αποστάσεις, εντούτοις η όχληση που θα προκαλέσει είναι μικρή (Karageorgos et al.,2010b).

8. Ανίχνευση οχληρών ενώσεων από χοιροτροφικές μονάδες

8.1 Γενικά

Η ταυτοποίηση των ενώσεων που περιέχονται στις αέριες εκπόμπες μιας χοιροτροφικής μονάδας αποτελεί ένα βασικό στάδιο για μια ολοκληρωμένη διαχείριση των εκπεμπόμενων οσμών. Με τον όρο ‘’οσμές’’ γίνεται ουσιαστικά αναφορά σε εκείνες τις χημικές ενώσεις που εμπεριέχονται στο πολυσύνθετο μίγμα των αέριων αυτών εκπομπών. Οπότε καλείται κανείς σε ένα αρχικό στάδιο να εντοπίσει ποιες από αυτές τις ενώσεις εμφανίζονται συχνότερα και ποια είναι η χαρακτηριστική οσμή που φέρουν. Η πιο διαδεδομένη τεχνική για την ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων είναι η μικροεκχύλιση στερεάς φάσεως (SPME – Solid Phase Microextraction) ως μέθοδος προσυγκέντρωσης των αέριων συστατικών και κατόπιν η χρήση της τεχνικής της αέριας χρωματογραφίας για την ανίχνευση των εν λόγω ενώσεων.

Έχουν κατά καιρούς αναφερθεί διάφορες τεχνικές προσυγκέντρωσης των δειγμάτων, μεταξύ των οποίων είναι η χρήση ειδικών σωλήνων ρόφησης (sorbent tubes), όπου τα δείγματα αφού ροφηθούν σε ειδικούς σωλήνες ρόφησης τύπου Tenax, κατόπιν εκροφόνται θερμικά στη συσκευή αέριας χρωματογραφίας (Schiffman et al.2001, Keener et al.2000). Παρόλο που η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί επιτυχώς κατά καιρούς και έχει ταυτοποιήσει ουκ ολίγες ενώσεις, εντούτοις εμπεριέχει σημαντικό παράγοντα σφαλμάτων που σχετίζονται με την αποδόμηση των υπό εξέταση ενώσεων στην επιφάνεια του εκροφητή (Kim-Yang et al.2001). Επιπροσθέτως απαιτείται μεγάλος χρόνος δειγματοληψίας και δεν ενδείκνυται η χρησιμοποιησή της σε αναλύσεις με χαμηλά όρια ανίχνευσης όπως οι οσμές, οι οποίες γίνονται αντιληπτές σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των υπό ταυτοποίηση συστατικών. Μια ακόμη τεχνική που έχει εφαρμοστεί είναι η συλλογή αέρα σε ειδικούς σάκους δειγματοληψίας (Tedlar Bags) αλλά υστερεί ως προς το γεγονός ότι η περιεχόμενη υγρασία στα δείγματα αποδομεί τις συλλεγόμενες ενώσεις που περιέχονται σε αυτό (Carriou and Guillot 2006).

Η πιο σύγχρονη και αποδεκτή τεχνική προσυγκέντρωσης δειγμάτων με δοκιμασμένα αποτελέσματα είναι η μικροεκχύλιση στερεάς φάσεως (SPME) η οποία βασίζεται στην ύπαρξη μιας πολύ λεπτής πολυμερικής ίνας που επικαλύπτεται με ειδικό υλικό που ενισχύει την ικανότητα προσρόφησης ουσιών τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση. Η ίνα αυτή αφού αφεθεί για απαραίτητο χρονικό διάστημα σε ένα αέριο ρεύμα ή σε ένα υγρό διάλυμα, οι χημικές ενώσεις που περιέχονται σε αυτό προσροφούνται στην επιφάνεια του υλικού της ίνας. Κατόπιν η ίνα αυτή εσωκλείεται σε μια εσωτερική σύριγγα ώστε να μην είναι σε επαφή με τον αέρα,

αποθηκεύεται υπό κατάληλες συνθήκες και τελικά εισέρχεται αφού εισαχθεί στον αέριο χρωματογράφο γίνεται η εκρόφηση των ουσιών που συλλέχθηκαν και η ταυτοποίηση τους.

Το βασικό πλεονέκτημα της εν λόγω μεθόδου είναι ότι ελαχιστοποιεί τα σφάλματα που σχετίζονται με τη προετοιμασία των δειγμάτων αφού δεν απαιτούνται διαλύτες (για την υγρή φάση) ή ειδικοί αποθηκευτικοί χώροι (όπως tedlar bags,sorbent tubes) των δειγμάτων (αέρια φάση) οι οποίοι ελαττώνουν σημαντικά την ευαισθησία της ανάλυσης, όπως άλλωστε προαναφέρθηκε. Η απλότητα και ευελιξία στο τρόπο προσυγκέντρωσης των δειγμάτων, όπως και το χαμηλό κόστος είναι τα βασικά χαρακτηριστικά που η μικροεκχύλιση στερεάς φάσεως είναι η δημοφιλέστερη τεχνική ανάλυσης από τότε που ανακαλύφθηκε (Pawliszyn,1997). Ωστόσο, μέχρι σήμερα λίγες είναι οι δημοσιευμένες εργασίες που αφορούν την χρήση της τεχνικής SPME για την ποσοτικοποίηση των ενώσεων σε αέρια φάση. Ο βασικός λόγος είναι ότι προκειμένου να καθοριστεί ένα συγκεκριμένο πρωτόκολλο ποσοτικής ανάλυσης ουσιών στον αέρα, υπεισέρχονται πολλοί παράμετροι επιρροής όπως ο χρόνος δειγματοληψίας, η θερμοκρασία του αέρα, η ταχύτητα ροής του αέρα, η συγκέντρωση των προς εξέταση ουσιών, το είδος της χρησιμοποιούμενης ίνας και η σχετική υγρασία του αέρα. Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανείς ότι προκειμένου να εξαχθεί μια κοινά αποδεκτή μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού ενώσεων στην αέρια φάση, όπως είναι και οι οσμές, απαιτείται να ληφθούν υπόψην όλοι οι παραπάνω παράγοντες με αποτέλεσμα κάτι τέτοιο να φαντάζει εξαιρετικά πολύπλοκο.

Ωστόσο, έχουν εξαχθεί σημαντικά συμπεράσματα ως προς τη μεθοδολογία που θα πρέπει να ακολουθείται προκειμένου οι αναλύσεις να καθίστανται όσο το δυνατόν αξιόπιστες. Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση στη θερμοκρασία του αέρα συμβάλει σε αύξηση της ποσότητας των ενώσεων που προσροφώνται στην ίνα εξαιτίας της αντίστοιχης αύξησης των συντελεστών διάχυσης των ουσιών στον αέρα. επίσης μια αύξηση στη σχετική υγρασία του αέρα θα έχει ως αποτέλεσμα μια ελάττωση στην ικανότητα δέσμευσης των ουσιών στο δείγμα αφού ένα μέρος των πόρων του υλικού της ίνας θα καταληφθεί από τα σταγονίδια του νερού. Έτσι λοιπόν παρατηρήθηκε ότι για χαρακτηριστική οσμηρή ένωση όπως η μεθυλο-μερκαπτάνη, η απόκριση του λαμβανόμενου σήματος στον αέριο χρωματογράφο ήταν σχεδόν διπλάσια όταν το δείγμα ελήφθη υπό συνθήκες μηδενικής υγρασίας (Koziel et al.2006).

Επίσης, η ταχύτητα που ρέει ο αέρας διαμέσω της εκτιθέμενης σε αυτόν ίνας δειγματοληψίας παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Έχει διαπιστωθεί λοιπόν ότι για ενώσεις όπως βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλένιο απαιτείται μια ελάχιστη τιμή ροής του αέρα περί τα 0.2 m/s ,προκειμένου να γίνει

επιτυχής δειγματοληψία των ενώσεων στην αέρια φάση (Koziel et al.1999) εξασφαλίζοντας έτσι την ύπαρξη πλήρως δυναμικών και όχι στατικών συνθηκών. Παρόμοιο συμπέρασμα έχει προκύψει και σε περιπτώσεις ανίχνευσης κλασσικών οσμηρών ενώσεων όπως τα πτητικά λιπαρά οξέα, η φαινόλη, η ινδόλη και η σκατόλη (Razote et al.2002, Kai 2005). Επίσης το είδος/υλικό της χρησιμοποιούμενης ίνας παίζει πολύ σημαντικό ρόλο κατά την λήψη των δειγμάτων. Έχει διαπιστωθεί ότι ιδανικότερες ίνες για την δέσμευση πτητικών οργανικών ουσιών είναι οι τύπου PDMS/DVB (polydimethylsiloxane/divinylbenzene) και CAR/PDMS (carboxen/PDMS) (Koziel et al. 2006, Augusto et al. 2001, Razote et al. 2002).

Έχει λοιπόν τεκμηριωθεί ότι οι εν λόγω ίνες είναι ιδανικές για την δέσμευση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους και σε σχετικά μικρούς χρόνους δειγματοληψίας υπό συνθήκες μη-ισορροπίας (δυναμική δειγματοληψία). Έτσι οι δύο αυτές ίνες προμηθεύτηκαν από το εργαστήριο μας και χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη δειγμάτων στην αέρια φάση.

8.2 Λήψη δειγμάτων με SPME.

Η προσυγκέντρωση των αέριων δειγμάτων έλαβε χώρα με τη χρήση της τεχνικής μικροεκχύλισης στερεάς φάσεως (SPME). Οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν, είναι τύπου 65 μm PDMS/DVB και 75 μm CAR/PDMS (Supelco,Sigma-Aldrich Chemie Gmbh). Αρχικά, μετά την παραλαβή τους έλαβε χώρα η προετοιμασία τους, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Κατόπιν εκτελέστηκαν πειράματα με τυφλά δείγματα, ώστε να καταστεί βέβαιο ότι οι ίνες δεν περιείχαν τυχόν προσμίξεις. Μάλιστα, η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν κάθε φορά πριν πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε δειγματοληψία. Ωστόσο, οι ίνες που επιλέχτηκαν είναι ειδικά σχεδιασμένες για τη λήψη αέριων δειγμάτων σε πειράματα πεδίου (Supelco portable SPME field samplers) αφού φέρουν ένα ενσωματωμένο πλαστικό στήριγμα, ώστε αφού ληφθεί το δείγμα στον αέρα μέσω της εκτιθέμενης ίνας, κατόπιν η ίνα εσωκλείεται εσωτερικά ώστε να μην έρχεται σε επαφή με τον αέρα και να αποκλείονται έτσι πιθανόν διαφυγές στην αέρια φάση των ήδη προσροφημένων πτητικών ενώσεων. Η μορφή των ειδικών αυτών ινών φαίνεται στο σχήμα 8.1 που ακολουθεί. Η δειγματοληψία έγινε με απλή εναπόθεση της ίνας στο πεδίο ροής του αέρα στην έξοδο των αεραγωγών σε κάθε εγκατάσταση και με ταχύτητες ροής στη περιοχή των 0.5-2 m/s. Οι ίνες αφέθησαν για 30 min σε κάθε σημείο που λήφθηκε δείγμα και κατόπιν διατηρήθηκαν σε κλειστό αδιαβατικό δοχείο, εμβαπτισμένο σε λουτρό πάγου, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τυχόν απώλειες των προσροφημένων πτητικών ενώσεων κατά την μεταφορά τους στο εργαστήριο.



Σχήμα 8.1: Ειδικά σχεδιασμένες ίνες PDMS/DVB 65 μm και CAR/PDMS 75 μm για τη λήψη δειγμάτων στην αέρια φάση και μετέπειτα ανάλυση με GC/MS

8.3 Ανάλυση δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε αέριο χρωματογράφο (QP5050A, Shimadzu GC 17-A) ο οποίος λειτούργησε χωρίς διαμοιρασμό με φέρων αέριο ήλιο (καθαρότητας >99.99%) και παροχής 1.2 ml/min. Η συσκευή ήταν εξοπλισμένη με εσωτερική τριχοειδή στήλη μήκους 30 m και διαμέτρου 0.25 mm (Agilent Technologies). Αρχικά ο φούρνος της χρωματογραφικής στήλης διατηρήθηκε στους 50 ^{0}C για 5 min, κατόπιν προγραμματίστηκε στους 160 ^{0}C με ρυθμό 10^{0}C/min και τελικά έφτασε τους 250 ^{0}C με θερμοκρασιακό ρυθμό 5^{0}C/min όπου και διατηρήθηκε για 10 min. Η θερμοκρασία επιφανείας ήταν 330 ^{0}C και η τάση λειτουργίας του ανιχνευτή τα 1.40 kV. Το εύρος των μαζών που ανιχνεύτηκαν ήταν στη περιοχή των 40 έως 280 amu. Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε συγκρίνοντας το φάσμα μαζών των αγνώστων ουσιών με τα αντίστοιχα φάσματα του λογισμικού Class-5000 μέσω της ενσωματωμένης βάσης δεδομένων αυτού, θεωρώντας ένα βαθμό ομοιότητας >90% και ελέγχοντας την επαλήθευση των χρόνων κατακράτησης των ανιχνευθέντων ενώσεων για δείγματα από το ίδιο σημείο. Ωστόσο, η επαλήθευση αυτή θα έπρεπε να γίνει με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης με αντίστοιχα πρότυπα αέρια δείγματα των ενώσεων, ωστόσο η τεχνική αυτή θα απαιτούσε πολύ χρόνο και ειδικό εξοπλισμό, δεδομένου ότι απαιτείται πολύ μεγάλη ακρίβεια προκειμένου να παρασκευαστεί διάλυμα στην αέρια φάση και μάλιστα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως είναι αυτές των οσμηρών αερίων.

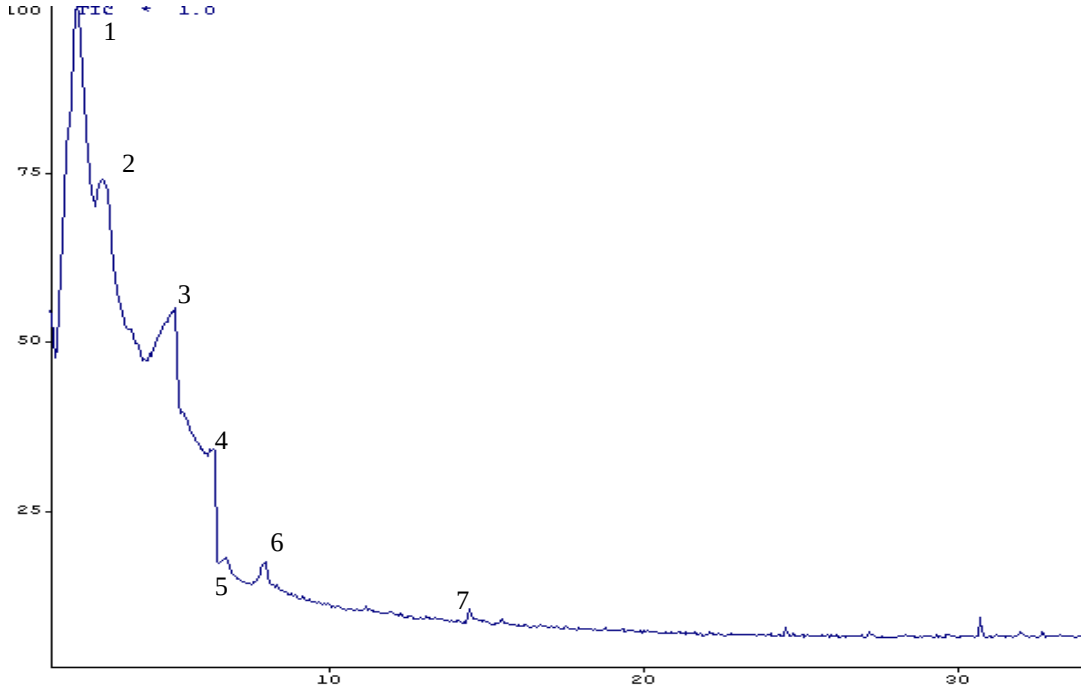
8.4 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

Οι πιο γνωστές οχληρές ενώσεις που σχετίζονται με χοιροτροφικές μονάδες είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA's), οι ινδόλες, μεθυλο-ινδόλες, μεθυλο-φαινόλες(o-cresol, p-cresol) και

εθυλο-φαινόλες, η αμμωνία, το υδρόθειο, οι μερκαπτάνες , τα σουλφίδια και οι αμίνες (Schiffman et al. 2001, Arogo et al. 2003, Nicell and Henshaw 2007). Τα δείγματα ελήφθησαν από θαλάμους πάχυνσης και ανάπτυξης (8Γ και12 ΣΤ αντίστοιχα), από τη μονάδα κομποστοποίησης και από τη δεξαμενή συλλογής/εξισορρόπησης των περιττωμάτων.

8.4.1 Θάλαμοι Ανάπτυξης-Πάχυνσης Χοίρων

Κρίθηκε σκόπιμο να δοκιμαστούν ανά περιοχή δειγματοληψίας και τα δύο είδη των ινών διατηρώντας σε κάθε περίπτωση τον ίδιο χρόνο δειγματοληψίας (30 min) εναποθέτοντας τις ίνες στην έξοδο των αεραγωγών προς την ατμόσφαιρα. Τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν καθώς και οι ενώσεις που είναι γνωστές ότι οσμούν και ανταποκρίνονται στις αριθμημένες κορυφές (peak) καθενός από αυτά, παριστάνονται παρακάτω:

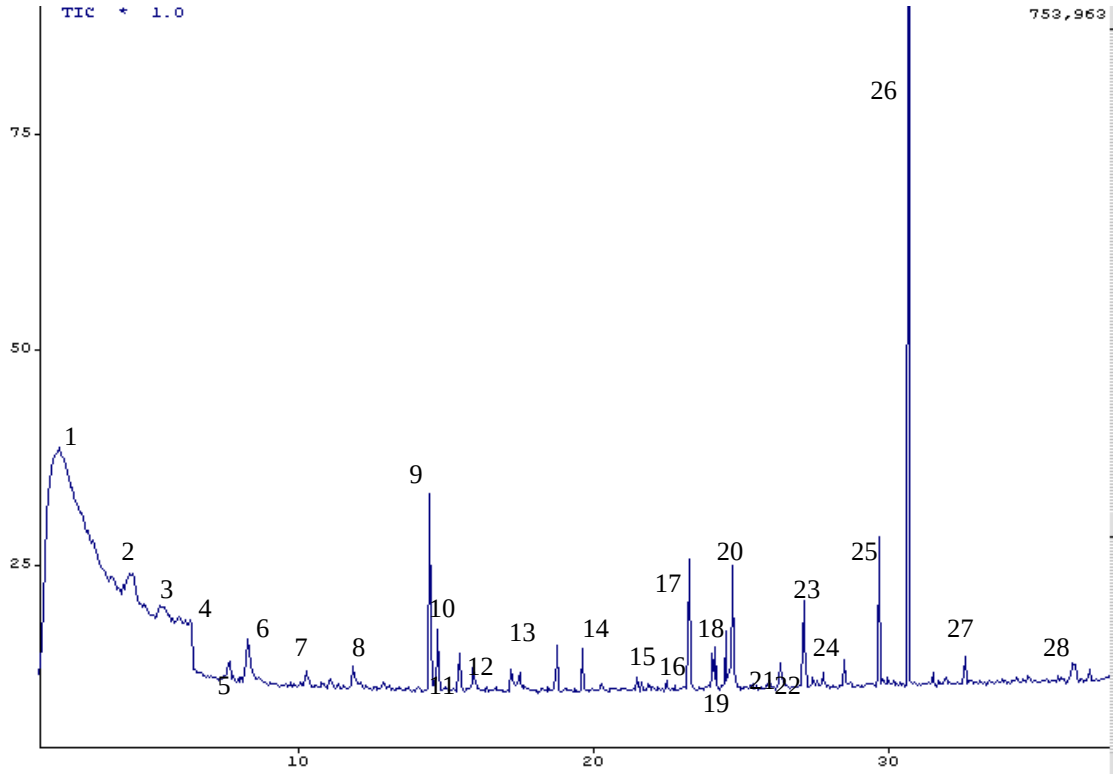


Σχήμα 8.2 : Χρωματογράφημα για τον θάλαμο πάχυνσης 8Γ με ίνα CAR/PDMS 75μm.

Πίνακας 8.1: Οσμηρές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν για τον θάλαμο πάχυνσης 8Γ με ίνα CAR/PDMS 75μm.

Αριθμός Κορυφής	Συστατικό	Βαθμός Ομοιότητας(%)	Μοριακό Βάρος
1	Acetic acid	93	60
2	Propanoic acid	92	74
3	Butanoic acid	96	88
6	Pentanoic Acid	97	102
7	Phenol, 4-methyl (p-cresol)	92	106

Διαπιστώνουμε λοιπόν αμέσως ότι στο πρόβλημα των οσμών που προέρχεται από τον θάλαμο πάχυνσης 8Γ συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό τα πτητικά λιπαρά οργανικά οξέα γνωστά και ως VFA's. Για τον ίδιο θάλαμο ελήφθη ταυτόχρονα και δείγμα με διαφορετική ίνα και το αντίστοιχο γράφημα είναι το ακόλουθο:



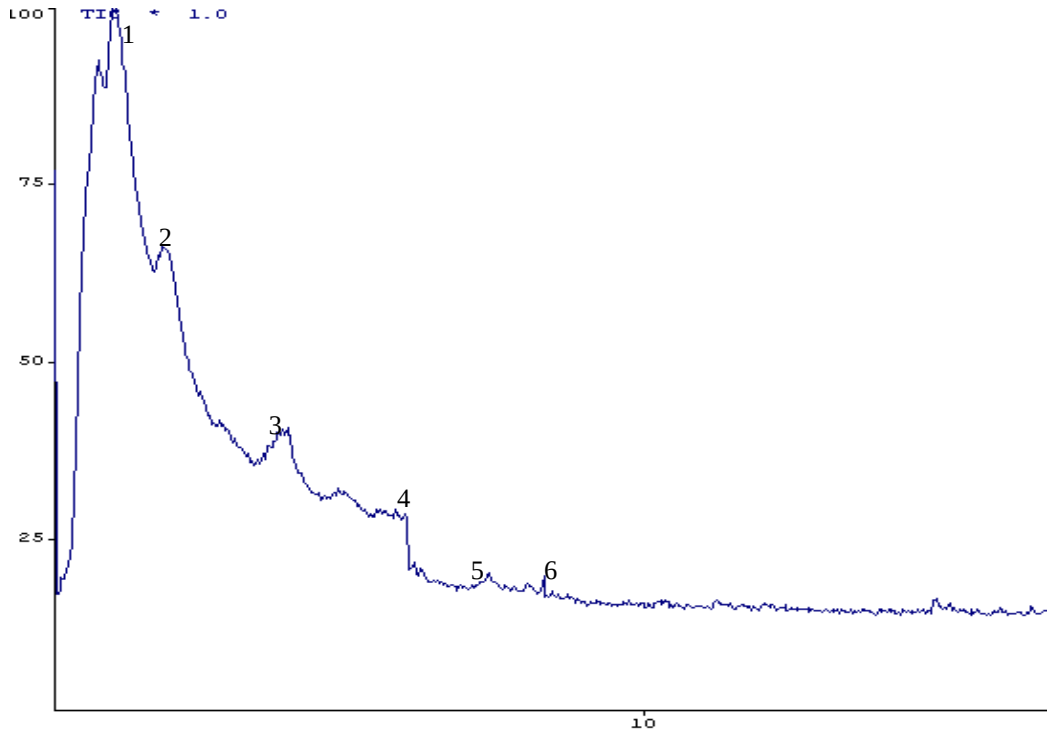
Σχήμα 8.3 : Χρωματογράφημα για τον θάλαμο πάχυνσης 8Γ με ίνα PDMS/DVB 65μm.

Βάσει λοιπόν της ανάλυσης που έγινε, ανιχνεύτηκαν συνολικά 28 ενώσεις με βαθμό ομοιότητας >90%. Ωστόσο από το σύνολο των ενώσεων αυτών οι μόνες που σχετίζονται με οσμές είναι συνολικά πέντε. Στον παρακάτω πίνακα παριστάνονται αναλυτικά οι οχληρές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν με τον αντίστοιχο αριθμό αναφορά τους στο χρωματογράφημα:

Πίνακας 8.2: Οσμηρές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν για τον θάλαμο πάχυνσης 8Γ με ίνα PDMS/DVB 65μm.

Αριθμός Κορυφής	Συστατικό	Βαθμός Ομοιότητας(%)	Μοριακό Βάρος
1	Butanoic acid	91	88
8	Phenol,4-methyl (p-Cresol)	95	108
14	Indole	92	117
17	Indole,3-methyl	94	131
23	5-Acetyl,2-methyl-pyridine	92	135

Άξιο παρατήρησης είναι το γεγονός ότι εκτός από την παρουσία των VFA's, εμφανίζονται ενώσεις όπως Phenol,4-methyl (p-Cresol), Indole, Indole,3-methyl οι οποίες ανήκουν στη χαρακτηριστική ομάδα ενώσεων που σχετίζονται με χοιροτροφία (οσμή χοιρίλας). Ομοίως για τον θάλαμο 12ΣΤ, τα χρωματογραφήματα έχουν ως εξής:



Σχήμα 8.4:Χρωματογράφημα για τον θάλαμο ανάπτυξης 12ΣΤ με ίνα CAR/PDMS 75 μm

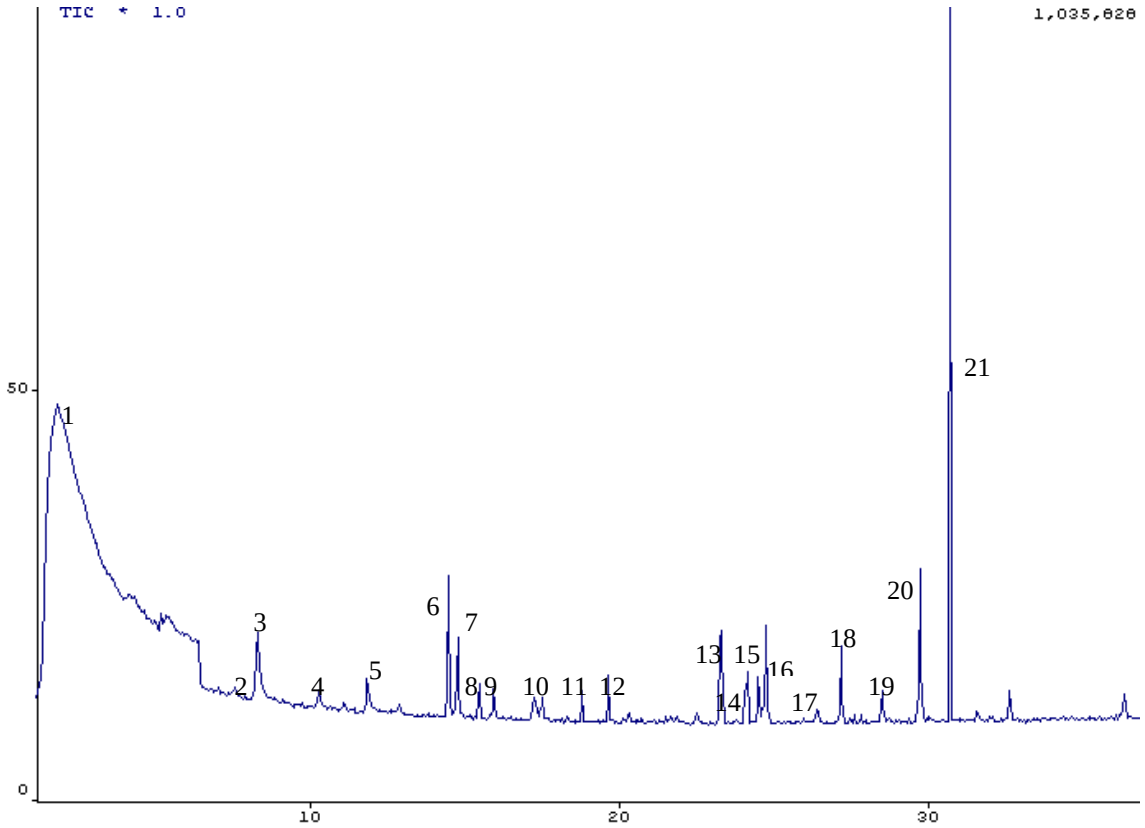
Οι ενώσεις που αντιστοιχούν στο παραπάνω γράφημα πρόκειται για πτητικά λιπαρά οξέα τα οποία είναι τα ακόλουθα:

Πίνακας 8.3: Οσμηρές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν για τον θάλαμο πάχυνσης 12ΣΤ με ίνα CAR/PDMS 75μm

Αριθμός Κορυφής	Συστατικό	Βαθμός Ομοιότητας(%)	Μοριακό Βάρος
1	Acetic acid	92	60
2	Propanoic acid	93	74
3	Butanoic acid	94	88
5	Pentanoic Acid	97	102

Διαπιστώνουμε λοιπόν με βάση τις αναλύσεις ότι στους χοιροτροφικούς θαλάμους πάχυνσης και ανάπτυξης οι ίνες CAR/PDMS 75 μm εμφανίζουν μια πολύ εκλεκτικότητα στη δέσμευση των πτητικών λιπαρών οξέων τα οποία και ανιχνεύτηκαν σε κάθε δείγμα που αναλύθηκε σε αυτούς, γεγονός που συμφωνεί με πρόσφατες έρευνες στο ίδιο πεδίο δράσης (Razote et al. 2002, Kai 2005).

Για τον ίδιο θάλαμο χρησιμοποιήθηκε και η ίνα PDMS/DVB 65 μm και τα αντίστοιχα αποτελέσματα παριστάνονται παρακάτω:



Σχήμα 8.5 : Χρωματογράφημα για τον θάλαμο ανάπτυξης 12ΣΤ με ίνα PDMS/DVB 65μm.

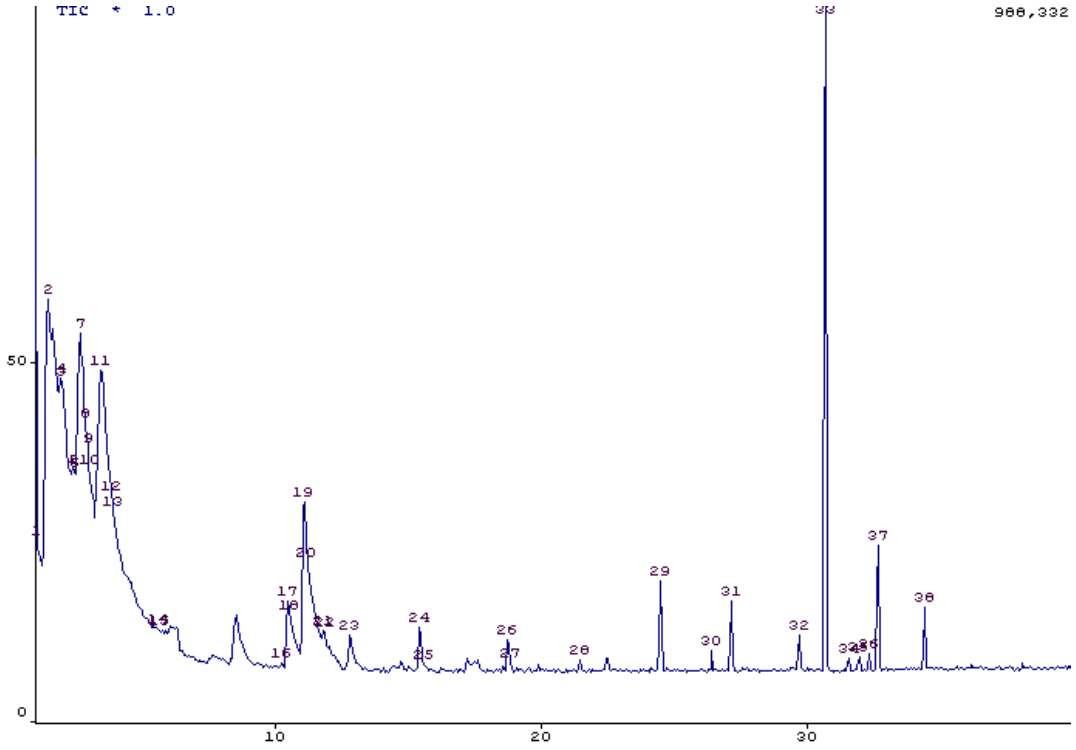
Πίνακας 8.4: Οσμηρές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν για τον θάλαμο πάχυνσης 12ΣΤ με ίνα PDMS/DVB 65μm.

Αριθμός Κορυφής	Συστατικό	Βαθμός Ομοιότητας(%)	Μοριακό Βάρος
2	Butanoic acid	91	88
6	Phenol,4-methyl (p-Cresol)	95	108
9	Phenol,4-ethyl	90	122
15	Indole,3-methyl	93	131

Συγκρίνοντας τα χρωματογραφήματα για το θάλαμο 12-ΣΤ διαπιστώνουμε ότι παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά με αυτά που προέκυψαν για τον θάλαμο 8Γ. Δηλαδή σε γενικές γραμμές διαπιστώθηκε ότι η ίνα 75 μm CAR/PDMS εμφάνισε μια καλή εκλεκτικότητα στην συλλογή των VFA’s ενώ η ίνα 65μm PDMS/DVB ανίχνευσε επιπρόσθετα τις κρεσόλες και τις ινδόλες. Ωστόσο άξιο παρατήρησης καθίσταται το γεγονός ότι δεν ανιχνεύτηκαν άλλες οσμηρές οργανικές ενώσεις, όπως μερκαπτάνες, σουλφίδια ή αμίνες.

8.4.2 Μονάδα Κομποστοποίησης

Προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητα των αερίων που εξέρχονται της μονάδας κομποστοποίησης, αντίστοιχα πειράματα με SPME έλαβαν χώρα. Χαρακτηριστικό των δειγματοληψιών ήταν ότι διεξήχθησαν υπό συνθήκες πολύ υψηλής υγρασίας (77%-92%).Τα αποτελέσματα με τους αντίστοιχους πίνακες αναφοράς έχουν ως εξής:



Σχήμα 8.6: Χρωματογράφημα για δείγμα από τη κομποστοποίηση με ίνα CAR/PDMS 75 μm.

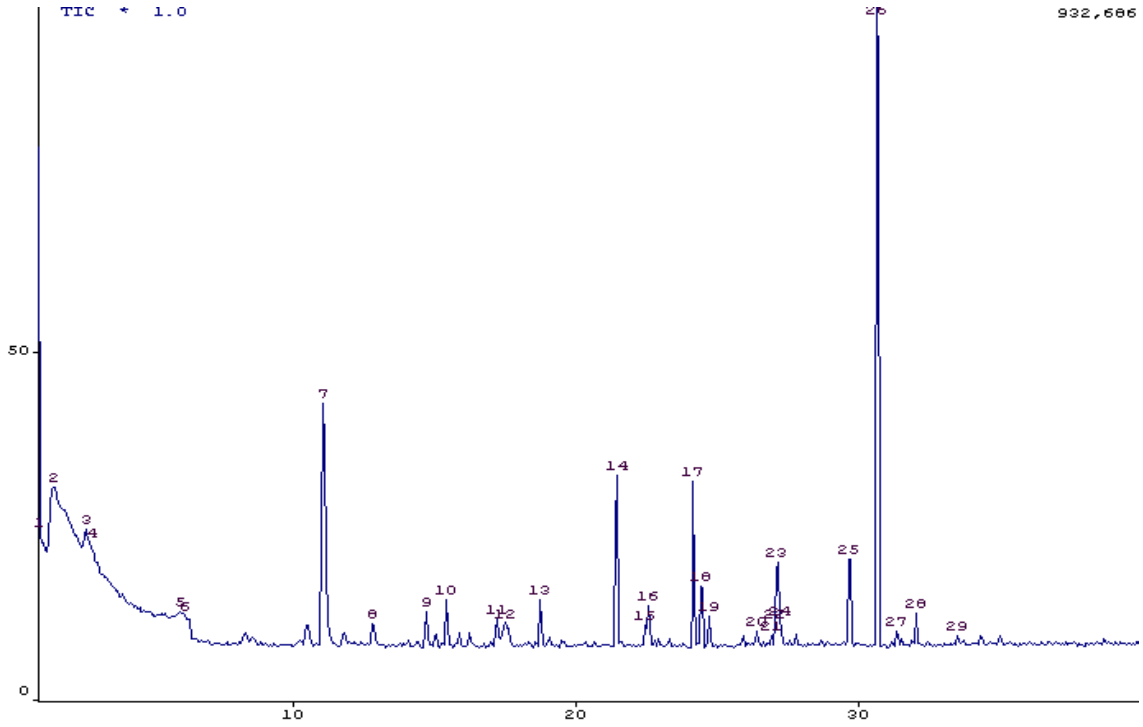
Πίνακας 8.5: Οσμηρές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν στη κομποστοποίηση με ίνα CAR/PDMS 75μm

Αριθμός Κορυφής	Συστατικό	Βαθμός Ομοιότητας(%)	Μοριακό Βάρος
11	Disulfide, Dimethyl	97	94
17	Dimethyl trisulfide	92	126
23	1-Hexanol,2-ehtyl	91	130
24	Nonanal	92	142
26	Decanal	90	156

Παρατηρούμε λοιπόν ότι ανιχνεύτηκαν δύο οργανικά σουλφίδια (διμέθυλο-δισουλφίδιο, διμέθυλο-τρισουλφίδιο) τα οποία ανήκουν στις συνήθεις θειούχες οργανικές ενώσεις που προκαλούν έντονο πρόβλημα οσμών εξαιτίας του πολύ χαμηλού κατωφλιού συγκέντρωσης που

φέρουν (0,3-11 ppb) αλλά και της χαρακτηριστικής αποκρουστικής οσμής που φέρουν και μοιάζει με λαχανικά υπό σήψη. Επίσης ανιχνεύτηκε και η ύπαρξη ορισμένων αλδεϋδών ,οι οποίες ναι μεν ανήκουν στις ενώσεις που οσμούν, δίχως όμως η παρουσία τους να προκαλεί ιδιαίτερα προβλήματα όχλησης, αφού η αίσθηση της οσμής που αφήνουν δεν είναι δυσάρεστη (Gostelow et al. 2001).

Για την ίδια μονάδα έγιναν και δειγματοληψίες με την ίνα PDMS/DVB 65μm και ένα αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα καθώς και ο αντίστοιχος πίνακας αναφοράς, παριστάνονται παρακάτω:



Σχήμα 8.7**:** Χρωματογράφημα για δείγμα από την κομποστοποίηση με ίνα PDMS/DVB 65μm.

Πίνακας 8.6: Οσμηρές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν στη κομποστοποίηση με ίνα PDMS/DVB 65μm

Αριθμός Κορυφής	Συστατικό	Βαθμός Ομοιότητας(%)	Μοριακό Βάρος
10	nonanal	90	142
14	Indole	94	117
17	Indole,3-methyl	92	131
19	n-decanal	91	156
22	Pentanal,2-methyl	90	100

Από τις παραπάνω ενώσεις που ανιχνεύτηκαν αυτές που χρήζουν άμεσης παρατήρησης είναι η ινδόλη και η 3-μεθυλο ινδόλη οι οποίες ανήκουν στις χαρακτηριστικές αζωτούχες ενώσεις που συναντώνται σε χοιροτροφικές μονάδες και προκαλούν όχληση εξαιτίας της περιττωματικής τους οσμής και διακρίνονται από ένα εξαιρετικά χαμηλό κατώφλι οσμής (2 ppt - 0.6 ppb). Άξιο παρατήρησης καθίσταται το γεγονός ότι η ινδόλη είναι ισομερής ένωση με την 5H-1 πυρριδίνη και ενώ η ινδόλη ανιχνεύτηκε από τη βάση δεδομένων του λογισμικού με βαθμό ομοιότητας 94%, η πυρριδίνη δεν απείχε σημαντικά και αντιστοιχούσε σε εξίσου υψηλό βαθμό ομοιότητας (92%). Ωστόσο η παρατήρηση αυτή είναι σημαντική διότι η αίσθηση της οσμής για κάθε μια από αυτές είναι διαφορετική, αφού η πυρριδίνη φέρει μια χαρακτηριστική οσμή σαν ψόφιο ψάρι (fish,rotten) με κατώφλι οσμής στα 23-80 ppb, εν αντιθέσει με την ινδόλη που χαρακτηρίζεται από μια μυρωδιά περιττωματική (faecal,repulsive) και κατώφλι συγκέντρωσης στα 2 ppt-60 ppt. Επομένως παρατηρούμε ότι στην ύπαρξη των οσμών υπάρχουν ισομερείς ενώσεις οι οποίες στον ποιοτικό προσδιορισμό διαφέρουν ελάχιστα ως προς τα χαρακτηριστικά εντοπισμού τους, εντούτοις η φύση της οσμής που προκαλούν διαφέρει σημαντικά. Αυτός είναι και ο λόγος που περισσότερο λεπτομερείς έρευνες στο συγκεκριμένο τομέα συνδυάζουν τις αναλύσεις αέριας χρωματογραφίας με αντίστοιχα πειράματα ολφακτομετρίας (Koziel et al. 2006).

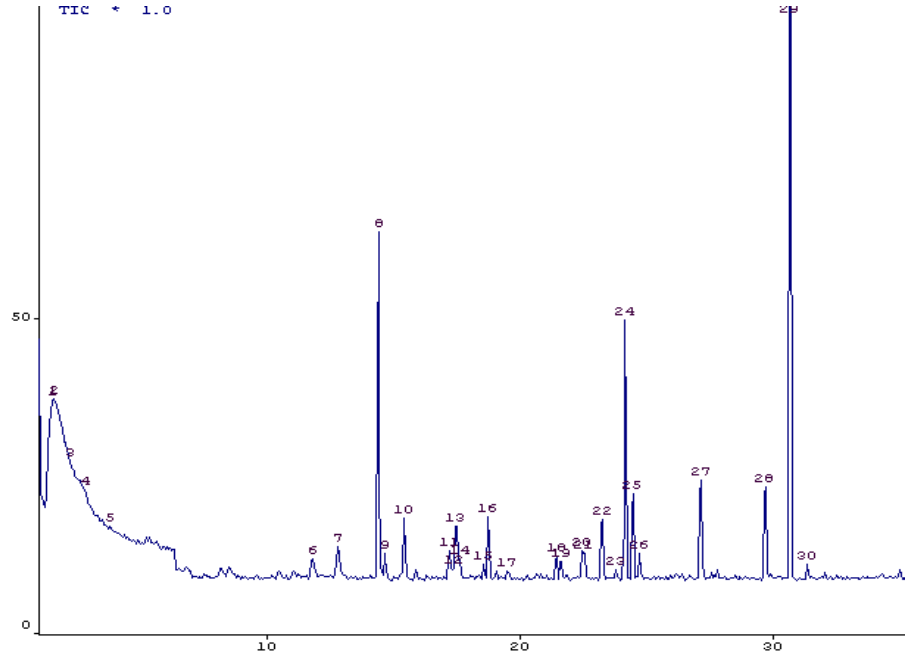
Προκειμένου να ελεγχτεί η επαληθευσιμότητα εντοπισμού των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν με τη παραπάνω τεχνική, κρίθηκε σκόπιμο να ληφθούν πάλι δείγματα από το ίδιο μέρος και να συγκριθούν τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων για την ίδια ίνα μεταξύ τους. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι υπάρχει επαληθευσιμότητα όσον αφορά τα οργανικά σουλφίδια τα οποία ανιχνεύτηκαν για κάθε δείγμα που ελήφθη με την ίνα CAR/PDMS 75 μm. Επίσης το γεγονός που ενισχύει ακόμη περισσότερο την ύπαρξη τους είναι η επαλήθευση του χρόνου κατακράτησης των εν λόγω ενώσεων, για δείγματα που συλλέχθηκαν διαφορετικές μέρες. Χαρακτηριστικό είναι ότι για τρεις συνεχείς ημέρες ανάλυσης, ο χρόνος κατακράτησης παρουσίαζε σχεδόν πλήρη ταύτιση. Συγκεκριμένα, την πρώτη ημέρα το διμέθυλο-δισουλφίδιο ανιχνεύτηκε στα 3.489 min ενώ τις αμέσως επόμενες ημέρες οι χρόνοι κατακράτησης ήταν στα 3.496 min και 3.478 min αντίστοιχα. Ομοίως, το διμέθυλο-τρισουλφίδιο ανιχνεύτηκε στα 10.505 min την πρώτη ημέρα δειγματοληψίας, και στα 10.501min και 10.498 min αντίστοιχα τις επόμενες ημέρες.

Επίσης συγκρίνοντας τους χρόνους κατακράτησης για τα δείγματα που ελήφθησαν με την ίνα PDMS/DVB 65μm διαπιστώθηκε ότι η 3-μέθυλο-ινδόλη ανιχνεύτηκε σε χρόνο 24.186 min για το αρχικό δείγμα ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα οι αντίστοιχοι χρόνοι εντοπισμού ήταν 24.166 min και 24.174 min. Το ίδιο ίσχυε και για την ινδόλη, αφού οι χρόνοι κατακράτησης των

αντίστοιχων κορυφών σε κάθε χρωματογράφημα ήταν 21.47 min, 21.442 min και 21.459 min αντίστοιχα, επιδεικνύοντας έτσι πολύ καλή επαλήθευση.

8.4.3 Δεξαμενή Συλλογής Περιττωμάτων Χοίρων

Τα περιττώματα των χοίρων εφόσον έχουν ήδη παραμείνει στα αντίστοιχα κανάλια των θαλάμων πάχυνσης και ανάπτυξης, οδηγούνται στη δεξαμενή συλλογής (selector) όπου και μεταφέρονται μέσω κοχλιωτών αντλιών στους φυγοκεντρητές. Η συγκεκριμένη δεξαμενή είναι κλειστή, αλλά τα αέρια που συγκεντρώνονται σε αυτήν δεν υφίστανται κάποια επεξεργασία με αποτέλεσμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα να απορρίπτονται στο περιβάλλον και να δημιουργούν σημαντικά προβλήματα οχλήσεων. Κατά την διάρκεια απόρριψης λοιπόν συλλέχθηκαν δείγματα στην αέρια φάση και ανιχνεύθηκαν χαρακτηριστικές οχληρές ενώσεις όπως η π-κρεσόλη, η ινδόλη, η μεθυλο-ινδόλη και το διμέθυλο-τρισουλφίδιο, όπως άλλωστε φαίνεται και από τα ακόλουθα γραφήματα, τα οποία ελήφθησαν με εναπόθεση ινών PDMS/DVB 65 μm στην εκροή των απαερίων για χρόνο 30 min. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι υπήρχε πολύ καλή επαλήθευση ως προς τους χρόνους κατακράτησης των ουσιών στον αέριο χρωματογράφο, ωστόσο η ένταση του σήματος ανίχνευσης (peak area count) για τις εν λόγω ενώσεις διαφοροποιήθηκε σημαντικά, γεγονός που φανερώνει την έντονη μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων τους στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια λήψης των δειγμάτων.



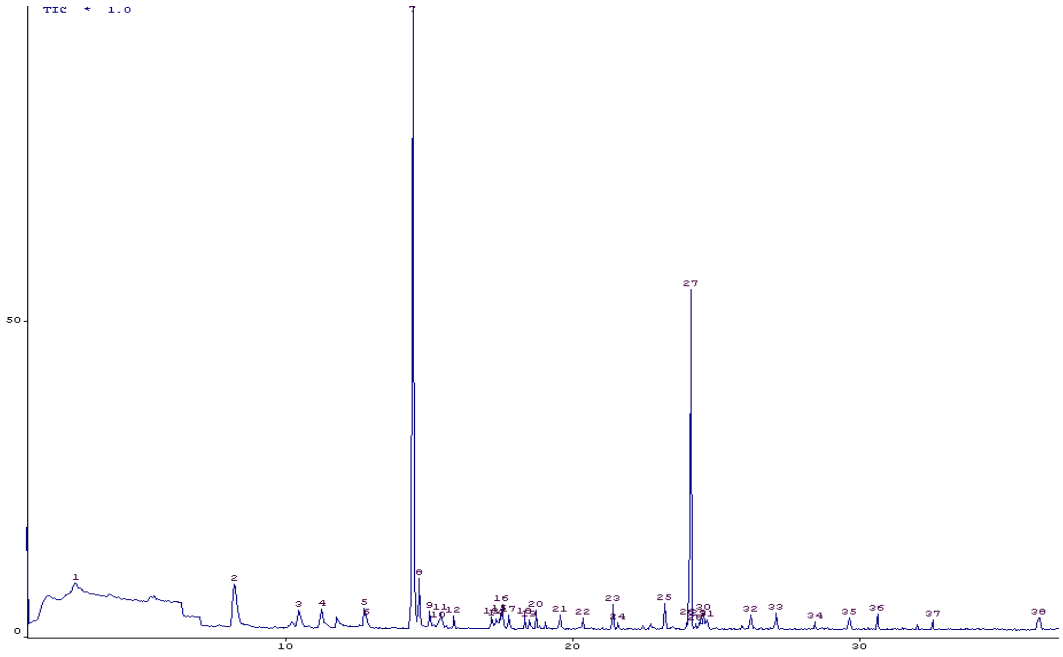
Σχήμα 8.8**:** Χρωματογράφημα για δείγμα από την δεξαμενή συλλογής με ίνα PDMS/DVB 65μm

Πίνακας 8.7: Οσμηρές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν στη δεξαμενή συλλογής με ίνα PDMS/DVB 65μm

Αριθμός Κορυφής	Συστατικό	Χρόνος Κατακράτησης (min)	Απόκριση (Peak Area Count)	Βαθμός Ομοιότητας(%)	Μοριακό Βάρος
8	Phenol,4-methyl (p-cresol)	14.440	1932239	95	108
13	phenol,4-ethyl,	17.502	226708	91	122
18	indole,	21.466	100359	92	117
24	1H-Indole,3-methyl	24.168	990020	96	131

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι οι ινδόλες που είχαν ανιχνευτεί τόσο στους χοιροτροφικούς θαλάμους όσο και στη μονάδα κομποστοποίησης, παρουσιάστηκαν και στη δεξαμενή συλλογής γεγονός που φανερώνει ότι πρόκειται για ενώσεις που παρουσιάζονται σε όλα τα στάδια της χοιροτροφικής μονάδας. Επίσης ανιχνεύτηκε και η π-κρεσόλη η οποία ανιχνεύτηκε στα δείγματα που συλλέχθηκαν στους θαλάμους, όχι όμως στη μονάδα κομποστοποίησης. Ωστόσο, σε κανένα απολύτως δείγμα δεν ανιχνεύτηκαν πτητικά λιπαρά οξέα, ακόμα και με την ίνα CAR/PDMS 75 μm η οποία στους χοιροτροφικούς θαλάμους εμφάνισε μια αξιοσημείωτη τάση ανίχνευσης των συγκεκριμένων ενώσεων.

Η ανάλυση που προέκυψε για δείγμα από το ίδιο σημείο, την ίδια ημέρα, αλλά μετά τη πάροδο μίας ώρας, έδειξε τα ακόλουθα:



Σχήμα 8.9**:** Χρωματογράφημα που προέκυψε για δειγματοληψία με ίνα PDMS/DVB 65μm από την ίδια δεξαμενή συλλογής περιττωμάτων χοίρων, μετά από 1hr.

Πίνακας 8.8: Οσμηρές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν στη δεξαμενή συλλογής με ίνα PDMS/DVB 65μm μετά τη πάροδο 1hr.

Αριθμός Κορυφής	Συστατικό	Χρόνος Κατακράτησης (min)	Απόκριση (Peak Area Count)	Βαθμός Ομοιότητας(%)	Μοριακό Βάρος
3	Dimethyl Trisulfide	10.485	137409	92	126
7	Phenol,4-methyl (p-cresol)	14.439	4007987	97	108
23	indole,	21.457	995270	91	117
27	1H-Indole,3-methyl	24.168	1631751	96	131

Συγκρίνοντας λοιπόν τα παραπάνω χρωματογραφήματα, διαπιστώνουμε ότι υπάρχει μια πολύ καλή επαλήθευση των χρόνων κατακράτησης της ινδόλης, της μέθυλο-ινδόλης και της π-κρεσόλης. Ωστόσο άξιο αναφοράς είναι ότι παρατηρώντας την αντίστοιχη κορυφή ανίχνευσης της κάθε ένωσης, υπάρχει σημαντική διαφορά ως προς την απόκριση σήματος που εμφάνισαν στα δυο παραπάνω δείγματα, γεγονός που φανερώνει την έντονη διακύμανση των συγκεντρώσεων τους στην αέρια φάση. Επομένως θα διαφέρει και η αντίστοιχη ‘’ένταση’’ της επερχόμενης οσμής που προκαλούν οι εν λόγω ενώσεις, δεδομένου ότι το όριο ανίχνευσης τους από την ανθρώπινη όσφρηση είναι της τάξεως μερικών ppt. Επομένως, επαληθεύεται το γεγονός ότι οι οσμές πρόκειται για ένα εξαιρετικά ευμετάβλητο φαινόμενο, η ένταση του οποίου μπορεί να μεταβάλλεται ακόμη και για δείγματα που ελήφθησαν από το ίδιο σημείο και απέχουν λίγο χρονικά μεταξύ τους.

9. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Τα βασικότερα συμπεράσματα αλλά και οι περαιτέρω προτάσεις που μπορούν να εξαχθούν από την παρούσα απόπειρα διαχείρισης των οσμών είναι τα ακόλουθα:

Η ανίχνευση των κύριων πηγών όχλησης προερχόμενων από το ΚΕΛ Χανίων ολοκληρώθηκε με επιτυχία. Δεδομένου ότι η οσμή από τη φύση της είναι ένα φαινόμενο που μπορεί να γίνει αντιληπτό από τον άνθρωπο σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των εκπεμπόμενων ενώσεων, η ποσοτικοποίηση της αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που οι περισσότεροι από τους ερευνητές που ασχολούνται με αυτήν τα τελευταία χρόνια, την ποσοτικοποιούν μέσω πειραμάτων ολφακτομετρίας, η οποία όμως για να εφαρμοστεί απαιτείται ειδικό εργαστήριο αλλά και ειδικό πάνελ ατόμων που ασχολούνται με αυτήν. Οι ενώσεις που συμβάλουν στην ύπαρξη των οσμών είναι ουκ ολίγες, ωστόσο για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους, δεν έχει αναπτυχθεί ένα αξιόπιστο και κοινά αποδεκτό πρωτόκολλο μέτρησης αφού οι παράγοντες που την επηρρεάζουν είναι ουκ ολίγοι αλλά και το όριο ανίχνευσης των ουσιών αυτών είναι πολύ χαμηλό, με αποτέλεσμα ακόμη και ευαίσθητες τεχνικές ανάλυσης όπως η αέρια χρωματογραφία να μην δύνανται να ανιχνεύσουν τις οχληρές αυτές ενώσεις σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις. Ωστόσο η πιο επικρατούσα των ενώσεων, δηλαδή το υδρόθειο, είναι η μόνη ένωση όπου με ειδικό φορητό όργανο μέτρησης μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέχρι το όριο ανίχνευσης της ανθρώπινης όσφρησης, με αποτέλεσμα να γνωρίζουμε ανά πάσα χρονική στιγμή αν υπάρχει σημαντική ή μη υπέρβαση αυτού.

Ωστόσο, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι το συγκεκριμένο συμπέρασμα θα μπορούσε να εξαχθεί μόνο βάσει της ανθρώπινης όσφρησης και παρατήρησης των εν λόγω σημείων. Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει αφού η έκλυση οσμών διαρκεί συνήθως πολύ λίγο χρονικό διάστημα εξαιτίας μιας μεμονωμένης υψηλής συγκέντρωσης υδροθείου η οποία επηρρεάζει και τα υπόλοιπα σημεία περιμετρικά της κύριας πηγής όχλησης, με αποτέλεσμα να μην μπορεί κανείς μετά βεβαιότητας να ισχυριστεί ότι έχει εντοπίσει την ακριβή πηγή προέλευσης των οσμών. Επομένως ο εντοπισμός των σημειακών πηγών έκλυσης οσμών εντός του ΚΕΛ Χανίων έγινε με μεγάλη ακρίβεια αφού υπήρχε καλή επαληθευσιμότητα των αποτελεσμάτων μέτρησης υδροθείου για τις ‘’προβληματικές’’ περιοχές. Η πρώτη λοιπόν διαδικασία που ακολουθείται για μια ολοκληρωμένη διαχειριση των οσμών είναι ο εντοπισμός των πηγών όχλησης και η επικάλυψη αυτών εντός της εγκατάστασης. Αφού λοιπόν εντοπίστηκαν οι πηγές αυτές εντός του ΚΕΛ Χανίων και μετά τις παρεμβάσεις που έλαβαν χώρα, υπήρξε μια πολύ σημαντική ελάττωση των εκπεμπόμενων οσμών με αποτέλεσμα να μειωθούν και οι αντίστοιχες οσμές περιμετρικά των

εγκαταστάσεων αυτών (δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, δεξαμενή επιλογής βακτηρίων. προμεριστής, μεριστής).

Όλες οι περιοχές που προκαλούν πρόβλημα οσμών στο ΚΕΛ Χανίων είναι συνδεδεμένες με την χημική πληντυρίδα εξουδετερωσής τους. Επομένως ο έλεγχος αποδοτικότητας αυτής κρίθηκε επιτακτικός. Ωστόσο, πριν προχωρήσουμε σε μια άμεση διαδικασία σύνδεσης των προβληματικών ανοιχτών σημειακών πηγών με τη κεντρική πλυντηρίδα, διάφορες δράσεις έλαβαν χώρα. Αρχικά, στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης διαπιστώθηκε βάσει των πολύ συχνών μετρήσεων ότι το βασικό πρόβλημα εστιαζόταν στα φρεάτια συλλογής των επιφανειακών υπερχειλίσεων εξαιτίας της έντονης τύρβης της ροής. Έτσι κρίθηκε σκόπιμο να λάβουν χώρα παρεμβάσεις που σχετιζόταν με τη στεγανοποίηση των εν λόγω σημείων. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι στα φρεάτια υπερχείλισης υπήρξε έως και 100 φορές ελάττωση της συγκέντρωσης του υδρόθειου με αποτέλεσμα να ελαττωθούν έως και 6 φορές ακόμη και οι συγκεντρώσεις περιμετρικά των δεξαμενών αυτών σε μια διάμετρο 22 m για τη κάθε μια.

Επίσης πειράματα έλαβαν χώρα με προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η προσθήκη αυτή έλαβε χώρα στην εκροή της δεξαμενής επιλογής βακτηρίων, η λειτουργία της οποίας ναι μεν λειτουργούσε ευεργετικά στην δεξαμενή αερισμού (αποτροπή ανάπτυξης νηματοειδών βακτηρίων), ωστόσο η ανάμιξη των λυμάτων εντός αυτής δημιουργούσε προβλήματα οσμών. Μάλιστα το πρόβλημα ήταν εντονότερο στα επόμενα στάδια (προμεριστής/μεριστής ροής). Η προσθήκη H_2O_2 έλαβε χώρα επιφανειακά και υπό μορφή ψεκασμού, προκειμένου να υπάρξει η δυνατότητα να αντιδράσει και να εξουδετερώσει το υδρόθειο που παύει να είναι διαλυμένο στα λύματα και τείνει να διαφύγει στην ατμόσφαιρα προκαλώντας οχλήσεις οσμών. Άλλωστε η απευθείας προσθήκη του εντός των λυμάτων δεν θα είχε νόημα δεδομένου ότι μεγάλες ποσότητες αυτού θα οξείδωναν και μη οσμηρές ενώσεις στην υγρή φάση με αποτέλεσμα η χρήση του να ήταν αλόγιστη. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι σε πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις υδρόθειου στην αέρια φάση (2-8 ppmV), προκειμένου να επέλθει σημαντική ελάττωση των οσμών, απαιτούταν μια προσθήκη H_2O_2 μεγαλύτερη των 2.5 L/min, γεγονός που αυτομάτως σημαίνει ότι η χρήση του καθίσταται απαγορευτική, λόγω των πολύ μεγάλων ποσοτήτων, άρα και του πολύ υψηλού κόστους.

Ωστόσο, οι δοκιμές συνεχίστηκαν και για χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις υδρόθειου(0.1-0.4 ppmV). Σε γενικές γραμμές, η ρήψη H_2O_2 έδρασε θετικά στην ελάττωση των εκπομπών H_2S από τον προμεριστή.. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι οι παροχές των 0.2 L/min και 0.5 L/min του

H_2O_2 προσέφεραν την ίδια ελάττωση στις αέριες συγκεντρώσεις του υδρόθειου, δεδομένου ότι και στις δύο περιπτώσεις οι αρχικές τιμές αυτού κυμαινόταν στη περιοχή 0.10-0.25 ppmV με τη μέση τιμή μετρήσεων να κυμαίνεται περί τα 0.13 ppmV. Και στις δύο περιπτώσεις, οι τελικές συγκεντρώσεις υδρόθειου ήταν λιγότερο από 0.05 ppmV. Ωστόσο οι χαμηλές αυτές τελικές συγκεντρώσεις υδρόθειου επιτεύχθηκαν και εξαιτίας της αντίστοιχης αρχικά χαμηλής συγκέντρωσης αυτού. Το γεγονός αυτό, ισχυροποιήθηκε ακόμη περισσότερο μέσω του πειράματος προσθήκης 1L/min H_2O_2 σε αρχικές συγκεντρώσεις υδρόθειου στη περιοχή τιμών 0.2-0.45 ppmV. Παρατηρήθηκε λοιπόν μια συνολική ελάττωση της τάξεως των 0.17 ppmV η οποία σαφώς και δεν είναι 2 έως τρεις φορές μεγαλύτερη, όπως η αντίστοιχη μείωση που επιτεύχθηκε για τις άλλες δυο περιπτώσεις. Επομένως, η χρήση H_2O_2 ναι μεν δρα αποτελεσματικά σε μικρές παροχές, αλλά η δράση αυτή περιορίζεται μόνο στην περίπτωση χαμηλών αρχικών τιμών συγκεντρώσεων υδρόθειου.. Γενικότερα, βάσει όλων των πειραμάτων προσθήκης H_2O_2 έγινε σαφές ότι η ελάττωση των εκπομπών υδρόθειου, εξαρτάται άμεσα από την αρχική συγκέντρωση αυτού στην αέρια φάση, η οποία αποτελεί μια πολύ ευμετάβλητη παράμετρο. Συνεπώς, δεν δύναται να γίνει ακριβής προσδιορισμός της δόσης του οξειδωτικού που απαιτείται και καθίσταται επιτακτική η εγκατάσταση ενός αυτοματοποιημένου συστήματος προσθήκης οξειδωτικού, το οποίο με τη σειρά του θα απαιτούσε τη χρήση ενός μόνιμα εγκατεστημένου ανιχνευτή υδρόθειου. Συνεπώς, το όλο εγχείρημα θα απαιτούσε μεγάλο κόστος. Επιπρόσθετα, η χρήση H_2O_2 δεν δύναται να δράσει εφεδρικά ακόμα και σε χαμηλές συγκνρώσεις υδρόθειου,αφού η ελάχιστη παροχή του συγκεκριμένου οξειδωτικού (~0.2 L/min) μεταφράζεται σε μια εβδομαδιαία κατανάλωση της τάξεως των 2 m^3, δηλαδή ποσότητας διπλάσιας από αυτή που απαιτεί η πλυντηρίδα του ΚΕΛ Χανίων για την επεξεργασία όλων των οσμαερίων της εγκατάστασης. Κρίθηκε λοιπόν προτιμότερο να λάβει χώρα η κάλυψη των συγκεκριμένων δεξαμενών και η εγκατάσταση ενός συστήματος απαγωγής των αερίων προς την κεντρική πλυντηρίδα.

Επόμενο λοιπόν στάδιο ήταν ο έλεγχος της απόδοσης απομάκρυνσης των οσμών από την πληντυρίδα. Βάσει των αποτελεσμάτων, διαπιστώθηκε ότι η απόδοση της πλυντηρίδας σε γενικά πλαίσια είναι ικανοποιητική (μέσες απομακρύνσεις 95%-96%), δίχως όμως αυτό να σημαίνει ότι επιτελείται πλήρης απόσμηση του υδροθείου. Καθίσταιλοιπόν σαφές ότι για περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση της τροφοδοσίας αποκτήσει ακόμη μεγαλύτερες τιμές από αυτές που καταγράφηκαν, οι συγκεκριμένες μέσες απομακρύνσεις (95%-96%) θα έχουν ως αποτέλεσμα οι αντίστοιχες εκροές να απέχουν ακόμη περισσότερο από το κατώφλι οσμής του υδροθείου, με αποτέλεσμα να αυξάνονται και οι πιθανότητες ώστε η τελική εκροή να ‘’μυρίζει’’

περισσότερο.Επομένως σε ημέρες υψηλής φόρτισης της πλυντηρίδας, η αύξηση της δόσης του τελικού οξειδωτικού μέσου (H_2O_2 50%κ.β) κρίνεται επιτακτική. Προκειμένου λοιπόν να ελαττωθεί το συνολικό φορτίο που δέχεται που δέχεται η πλυντηρίδα, αποφασίστηκε να εγκατασταθεί ένα εφεδρικό σύστημα ελάττωσης των οσμών με σκοπό να αποφορτιστεί έτσι μερικώς η κεντρική χημική πληντυρίδα του ΚΕΛ Χανίων. Επιλέχτηκε λοιπόν να εγκατασταθεί μία στήλη προσροφητικού υλικού (ενεργού άνθρακα εμποτισμένου με υπερμαγγανικό νάτριο) που η τροφοδοσία της θα δέχεται τις υψηλότερες δυνατές συγκεντρώσεις υδρόθειου, όπως δηλαδή από την εγκατάσταση χονδρής εσχάρωσης.

Παρατηρήθηκε λοιπόν βάσει πειραμάτων ότι σε συνθήκες πολύ υψηλής φόρτισης (μέσες τιμές 25-30 ppm H_2S), οι αντίστοιχες απομακρύνσεις ήταν συνεχώς πολύ μεγάλες (>99,5%), δίχως όμως αυτό να σημαίνει ότι επιτελείται πλήρης απόσμηση, αφού οι αντίστοιχες εκροές κυμάνθηκαν στα 0,08-0,10 ppm H_2S. Με τη ρήψη διαλύματος $FeCl_3$ εντός των λυμάτων, η μέση συγκέντρωση των οσμαερίων τροφοδοσίας της στήλης ενεργού άνθρακα περιορίστηκε στα 2-10 ppm H_2S και τελικά πραγματοποιήθηκε πλήρης απόσμηση αφού η τελική εκροή λάμβανε μονίμως σχεδόν μηδενικές τιμές. Επομένως ο συνδυασμός των δύο αυτών τεχνικών ήταν πολύ επιτυχημένος. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τη μέγιστη δυνατή παροχή εισόδου των οσμαερίων, δηλαδή τα 620 m^3/h, όπου και εκεί για τροφοδοσίες <11 ppm H_2S η απόσμηση ήταν πλήρης.
Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν, ότι ενώ σε καμία περίπτωση οι οσμές δεν μπορούν να καταπολεμηθούν με τη χρήση χημικών μέσων στην υγρή φάση (όπως άλλωστε φάνηκε και με τα πειράματα προσθήκης H_2O_2), εντούτοις η προσθήκη τέτοιων χημικών μέσων σε κλειστούς χώρους, μπορεί να φανεί πολύ χρήσιμη ώστε να επέλθει μια αρχική μείωση των οσμών η οποία με περαιτέρω επεξεργασία στην αέρια φάση θα οδηγήσει σε συνθήκες πλήρους απόσμησης. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα αποτελέσματα προέκυψαν για μια πιλοτική μονάδα η οποία γενικά λειτουργεί σε χαμηλό εύρος παροχών τροφοδοσίας. Επομένως προκειμένου να εξεταστεί το ενδεχόμενο χρήσης της ως εφεδρική μονάδα επεξεργασίας των οσμαερίων και γενικότερα αποφόρτισης της κεντρικής πληντυρίδας, καλό θα ήταν να δοκιμαστεί και σε μεγαλύτερες κλίμακες (μεγαλύτερες παροχές τροφοδοσίας).

Όσον αφορά τα πειράματα μέτρησης των εκπεμπόμενων οσμών (H_2S,NH_3) από χοιροτροφικούς θαλάμους πάχυνσης και ανάπτυξης, σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα λειτουργικά χαρακτηριστικά αυτών (αριθμός ζώων, ημέρες εναπόθεσης περιττωμάτων) διαπιστώθηκε μια μέση υπέρβαση των τιμών συγκεντρώσεων 40-50 φορές πάνω από το κατώφλι οσμής του υδρόθειου. Από τις τιμές που καταγράφηκαν για το υδρόθειο, παρατηρήθηκε ότι οι περισσότερες ημέρες εναπόθεσης

περιττωμάτων συνδυάστηκαν και αντίστοιχα με μεγαλύτερες τιμές παραγόμενου υδρόθειου ανά θάλαμο, και μάλιστα αυτό παρατηρήθηκε εντονότερα για χρόνους μεγαλύτερους των 4 ημερών, όπου οι αντίστοιχες οσμές υδρόθειου παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές. Άλλωστε, μεγαλύτεροι χρόνοι εναπόθεσης περιττωμάτων υποδηλώνουν και σαφώς μεγαλύτερες ποσότητες συσσωρευμένων περιττωμάτων. Ωστόσο, η ίδια συμπεριφορά τιμών δεν παρουσιάστηκε για την αμμωνία, αφού οι τιμές της παρουσίασαν αυξομειώσεις και δεν επηρεάστηκαν από το πλήθος των ζώων ή τις ημέρες αποθήκευσης των περιττωμάτων. Άλλωστε, η συγκέντρωση της είναι άμεσα εξαρτώμενη από τα φρέσκα περιττώματα των χοίρων στις εσχάρες, η ποσότητα των οποίων όμως δεν μπορεί να εκτιμηθεί αφού εξαρτάται άμεσα από τη συχνότητα καθαρισμού των θαλάμων η οποία γίνεται εμπειρικά και όχι σε προγραμματισμένη βάση.

Οι εκπομπές υδροθείου ήταν υψηλότερες σε θαλάμους πάχυνσης παίρνοντας τιμές που σε κάποιες περιπτώσεις ξεπερνούσαν τα 40 g/h, εν αντιθέσει με τους θαλάμους ανάπτυξης που κυμαίνοταν από 1 μέχρι 8 g/h. Για την αμμωνία διαπιστώθηκε ότι στους θαλάμους πάχυνσης (40-1700 g/h), οι εκπεμπόμενες οσμές ήταν περίπου 5 φορές μεγαλύτερες σε σχέση με τους θαλάμους ανάπτυξης (10-250 g/h). Στη μονάδα κομποστοποίησης διαπιστώθηκε αδυναμία καταπολέμησης των οσμών με τη χρήση βιοφίλτρων (κυρίως λόγω αδυναμίας ελέγχου υγρασίας), οι οποίες χαρακτηρίστηκαν από εξαιρετικά υψηλές τιμές εκπεμπόμενης αμμωνίας (σταθερά πάνω από 30 ppmV). Όλα τα δεδομένα μέτρησης αφού επεξεργάστηκαν κατάλληλα για όλη την εγκατάσταση εισήχθησαν σε μια τροποποιημένη έκδοση του μοντέλου AERMOD, όπου και διαπιστώθηκε αυξημένη πιθανότητα ύπαρξης οσμών σε απόσταση έως και 500 m περιμετρικά της μονάδας. Δεδομένου ότι η επεξεργασία των οσμών από τους χοιροτροφικούς θαλάμους είναι δύσκολα εφικτή (εξαιτίας του πολύ μεγάλου αριθμού αυτών και της τεράστιας έκτασης που καταλαμβάνουν) εξετάστηκε το σενάριο ανύψωσης των καμινάδων εκπομπών των χοιροτροφικών θαλάμων κατά 2m, και τα ποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν σαφή ελάττωση της πιθανότητας ύπαρξης των οσμών,ενώ σε αποστάσεις μεγαλύτερες των 300 m από τα όρια της μονάδας φαίνεται να μην προκύπτουν προβλήματα οχλήσεων. Ωστόσο, τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν αφορούσαν το είδος της όχλησης που προκαλεί η κάθε ένωση. Παρατηρήθηκε λοιπόν για όλα τα δυνατά σενάρια (μέγιστες εκπομπές απόρριψης, ελάττωση ύψους αεραγωγών απόρριψης, 20% ελάττωση εκπομπών) ότι η αμμωνία και το υδρόθειο συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο. Έτσι, για την αμμωνία καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι είναι πιο εύκολο να ελαττωθεί η πιθανότητα ανίχνευσης αυτής σε σχέση με τον βαθμό όχλησης που προκαλείται από την παρουσία της. Αυτό οφείλεται αφενός στο σχετικά υψηλό όριο ανίχνευσης της αμμωνίας και αφετέρου στην «επιμονή» της οσμής αυτής. Αντίθετα για το

υδρόθειο παρατηρήθηκε ότι εμφανίζει μεγαλύτερες πιθανότητες ανίχνευσης αλλά μικρότερο βαθμό όχλησης.

Επίσης για τον ακριβέστερο χαρακτηρισμό των οχληρών ουσιών που προέρχονται από χοιροτροφικές, διεξήχθησαν πειράματα αέριας χρωματογραφίας, όπου όλες οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα στην αέρια φάση με ειδικές ίνες προσυγκέντρωσης των αέριων δειγμάτων με τη μέθοδο της μικροεκχύλισης στερεάς φάσεως. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι οι κύριες ενώσεις που συμβάλουν στη δημιουργία των οσμών είναι οι ινδόλες,οι σκατόλες, τα πτητικά λιπαρά οξέα, οι κρεσόλες και τα οργανικά σουλφίδια. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι η ίνα CAR/PDMS εμφάνισε μια αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα στον εντοπισμό των πτητικών λιπαρών οξέων και των οργανικών σουλφίδιων, ενώ η ίνα PDMS/DVB ειδικεύτηκε στην ανίχνευση των ινδολών,μέθυλο-ινδολών (σκατολών), πυρριδινών και κρεσολών. Οι τελευταίες ενώσεις μάλιστα φαίνεται να είναι ιδιαίτερα επίμονες αφού ανιχνεύτηκαν σε όλα τα στάδια της παραγωγωγικής διαδικασίας, εν αντιθέσει με τα πτητικά λιπαρά οξέα τα οποία ανιχνεύτηκαν μόνο στους χοιροτροφικούς θαλάμους. Τα οργανικά σουλφίδια άρχισαν να δημιουργούνται στις δεξαμενές συλλογής περιττωμάτων και εξακολουθούσαν να υπάρχουν μέχρι και τη μονάδα κομποστοποίησης. Ωστόσο, όλες αυτές οι παρατηρήσεις θα ήταν περισσότερο χρήσιμες αν συνοδευόταν με αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων αυτών των ενώσεων ώστε να γνωρίζουμε επακριβώς το ποσοστό υπέρβασης του κατωφλίου οσμής κάθε μιας από αυτές και σε συνδυασμό με τις τιμές των ήδη μετρημένων ο φιών αμμωνίας και υδρόθειου να μπορούσαμε να χαρακτηρίσουμε πλήρως τις οσμές. Μάλιστα, με τα δεδομένα αυτά θα μπορούσαμε να συγκρίνουμε ποια ένωση ευθύνεται περισσότερο στην ύπαρξη των οσμών ανά διαφορετικό σημείο δειγματοληψίας. Αν μάλιστα τα δεδομένα αυτά μπορούσαν να εισαχθούν στο μοντέλο διασποράς, θα μπορούσαμε με χρήση αυτού να αποφανθούμε αν οι ενώσεις αυτές φέρουν πιθανότητες να μυρίζουν σε περιοχές όπου η αέρια χρωματογραφία δεν δύναται να φέρει αποτελέσματα, λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων των οσμηρών αυτών συστατικών.

Βιβλιογραφία

- Adid, F., Bagreev, A., and Bandosz, T.J.1999.Effect of surface characteristics of wood-based activated carbons on adsorption of hydrogen sulphide. *J.Colloid.Interface.Sci*.214, 407-415.
- AIHA, 1989. *Odor Thresholds for Chemicals with Established Occupational Health Standards*. American Industrial Hygiene Association, 2700 Prosperity Avenue, Suite 250, Fairfax, Virginia 22031.
- Amoore, J. E. 1985. *The perception of hydrogen sulfide odor in relation to setting an ambient standard.* Olfacto-Labs, Berkeley, CA: prepared for the California Air Resources Board
- ASCE,1989. *Sulfide in wastewater collection and treatment systems* .American Society of Civil Engineering- Manuals and reports on engineering practice. 69,324.
- Arogo, J., Westerman, P.W., and Heber, A.J. 2003. A review of ammonium emissions from confined swine feeding operations. *Trans. ASAE.46,805–817.*
- Augusto, F., Koziel, J.A., and Pawliszyn,J. 2001. Design and validation of portable SPME devices for rapid field air sampling and diffusion based calibration. *Anal.Chem.* 73,481-486.
- Bandocz,T.J., Bagreev,A., Adib,F., and Turk,A.2000. Unmodified versus caustic-impegnated carbons for control of hydrogen sulphide emissions from sewage plants. *Envir.Sci.Technol.* 34, 1069-1074.
- Bjerre, H.L., Hvitved-Jacobsen, T., and Schlegel, S. 1998. Biological activity of biofilm and sediment in the Emscher River. *Water Sci.Technol.*37(1), 9-16.
- Boon,A.G, and Lister, A.R .1975.Formation of sulfide in rising main sewers and its prevention by injection of oxygen. *Prog.Water Tech.*7(2),289-300.
- Boon, A.G.1995.Septicity in sewers: causes, consequences and containment. *Water Sci.Techn.* 31(7),237-253.
- Cariou,S., and Guillot,J.M .2006. Double-layer tedlar bags: a means to limit humidity evolution of air samples and to dry humid air samples. *Annals of Bioanal. Chem.* 384,468-474.
- Cooper, P.F, and Wheeldom ,D.H .1991. Complete treatment of sewage in a two-fluidised bed system. In: *Biological fluidized bed treatment of water and wastewater*, Ellis Horwood Ltd.,London.
- Everett, D.H and Powl ,J.C. 1976. Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the Henry's Law region. *J.Chem.Soc.Farad.Trans.*72, 619-636.
- Gostelow,P., Parsons,S.A. and Stwetz,R.M .2001. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Res.* 35,579-597.
- Gregg, S.J and Sing, K.S.W .1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York.
- Hobson,J.1995.The odour potential–a new tool for odour management. *Water Environ.Manag*. 9,458-463.
- Hvitved-Jacobsen,T.,Vollertsen,J. and Nielsen,P.H .1998a. A process and model concept for microbial wastewater transformations in gravity sewers. *Water Sci.Technol.*37(1),233-241.
- Hvitved-Jacobsen,T.,Vollertsen,J. and Tanaka,N. 1998b.Wastewater quality changes during transport in sewers-an integrated aerobic and anaerobic model concept for carbon and sulfur microbial transformations. *Water Sci.Technol*.38(10),257-264.
- Hvitved-Jacobsen,T.,Vollertsen,J. and Nielsen, P.H .2001. Sulfur transformations during sewage transport. In: *Environmental technologies to treat sulfur pollution – principles and engineering*, IWA Publishing, London, pp.131-151.

- Hwang, Y., Matsuo, T., Hanaki, K. and Suzuki, N.1995. Identification and quantification of sulfur and nitrogen containing odors compounds in wastewater. *Water Res.*29(2),711-718.
- Kai,P. *Production and Emission of Odor and Gases from Pig Housing*. 2005. Ph.D. Dissertation. Danish Institute of Agricultural Sciences, Horsens, Denmark.
- Karageorgos,P., Kotsifaki,C. and Kalogerakis, N**.**2007. *Use of oxidants for odour control in municipal wastewater treatment plants***.** In 10th International conference on environmental science and technology (CEST-2007). September 2007, Kos Island, Greece.
- Karageorgos,P., Latos,M., Lazaridis, M. and Kalogerakis, N.2008. *Combating unpleasant odours in the municipal wastewater treatment plant of Chania*. In 9th International Conference on Protection and Restoration of the environment (PRE-9). June 2008, Kefalonia Island, Greece.
- Karageorgos,P., Latos,M., Lazaridis, M. and Kalogerakis, N.2009. *Identification of odorous emissions at a piggery facility in rethymno-Crete*. In 2nd International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE). June 2009, Mykonos Island, Greece.
- Karageorgos,P., Latos,M., Kotsifaki,C., Lazaridis,M. and Kalogerakis,N. 2010a. Treatment of unpleasant odors in municipal wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.* 61(10), 2635-2644.
- Karageorgos,P., Latos,M., Mpasiakos,C.,Chalarakis,E.,Dimitrakakis,E., Daskalakis,C.,Psillakis,E.,Lazaridis,M. and Kalogerakis,N.2010b. Characterization and dispersion modeling of odors from a piggery facility. *J. Environ. Quality* (accepted for publication).
- Keener,K.M., Zhang,J., Bottcher,R.W. and Munilla,R.D.2000.Evaluation of thermal desorption for the measurement of artificial swine odorants in the vapor phase. *Trans.ASAE*. 43,1229-1239.
- Kim-Yang,H.,Davies,S.,Von Bermuth,R.D. and Kline, E.A. 2001. *A Comparison of sampling methods for the characterization of odorous compounds in livestock facilities using gas chromatography-mass spectrometry*. American Society of Agricultural Engineers :St.Joseph,Michigan, ASAE Meeting paper No.01-4037
- Koziel,J.A., Jia,M. and Pawliszyn,J.1999.Field air analysis with SPME device. *Anal.Chim.Acta.* 400,153-162.
- Koziel,J.A, Lingshuang,C.,Wright,D.W and Hoff,J.S. 2006. Solid phase microextraction as a novel air sampling technology for improved, GC-Olfactometry-Based assessment of livestock odors, *J. Chrom. Scien.* 44,451-457.
- Latos,M., Karageorgos,P., Mpasiakos,C., Kalogerakis,N. and Lazaridis,M.2010a. Dispersion modeling of odors emitting from pig farms: winter-spring measurements. Glob. Nest J.10(1), 46-53.
- Latos,M., Karageorgos,P., Kalogerakis,N. and Lazaridis,M. 2010b. Dispersion of odorous gaseous compounds emitted from wastewater treatment plants. *Wat.Air.Soil.Poll.* (accepted for publication)
- Le, P.D., Aamink, A.J, Becker, P.M. and Verstegen, M.W. 2005. Odor from animal production facilities: Its relationship to diet. *Nutr. Res. Rev.*18,3-30.
- Livermore, A. and Laing, D.G.1998.The influence of chemical complexity on the perception of multicomponent odor mixtures. *Percept. Psychophys*. 60,650-661.
- Matos, J.S and de Sousa, E.R.1996.Prediction of dissolved oxygen concentration along sanitary sewers. *Water Sci.Technol.* 34(5-6),525-532.
- Mc Ginn, S.M, Jansen, H. and Coates, T. 2003. Atmospheric ammonia, volatile fatty acids and other odorants near beef feedlots. *J. Environ. Quality*.32,1173-1182.

- Nagata, Y. 1990. Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method, *Bull. Japan Environ. Sanit. Center*. 17,77-89.
- Ni, J.Q. and Heber, A.J.2001. *Sampling and measurement of ammonia concentration at animal facilities*. American Society of Agricultural Engineers: Sacramento,USA. ASAE Meeting paper No.01-4090.
- Nicell, J. and Henshaw,P. 2007. Odor Impact Assessments Based on Dose-Response Relationships and Spatial Analyses of Population Response. *Wat. Pract.* 1,1-14.
- Nicell, J.2003.Expressions to Relate Population Responses to Odor Concentration. *Atmosph. Environ.* 37,4955-4964.
- O'Neill,D.H and Philips,V.R.1992. A review of the control of odor nuisance from livestock buildings. *J.Agric.Eng.Res*. 53(1), 23-50.
- Pawliszyn,J.1997.*Applications in Solid Phase Microextraction - Theory and Practise.* Wiley-VCH:New York.
- Pomeroy, R.D and Parkhurst,J.D.1977.The forecasting of sulfide build-up rates in sewers. *Prog.Water.Techn.* 9(3),621-628.
- Razote,E., Edna,J., Maghirand,R. and Chobpattana,W. 2002.Dynamic air sampling of volatile organic compounds using solid phase microextraction. *J.Env.Sci.Health*. 37(4),365-378.
- Schauberger, G. and Piringer, M. 2004. Assessment of the odour concentration in the near-field of small sources. *Environ. Odor Manag. VDI-Berichte*. 1850,343-352.
- Schlegelmilch, M., Streese, J. and Stegmann,R.2005. Odour management and treatment technologies: An overview. *Waste Manag*.25,928–939.
- Shareefdeen,Z., Herner,B.,Webb, D. and Wilson,S.2003.Biofiltration eliminates nuisance chemical odors from industrial air streams. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30,168-174.
- Schiffman,S.S, Bennett, J.L. and Raymer, J.H.2001.Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. *Agric.Forest Meteorol.* 108,213-240.
- Schiffman,S.S.1998. Livestock odors: Implications for human health and well being. J. Anim. Science. 76,1343-1355.
- Smith, M.E. 1973. *Recommended Guide for the Prediction of the Dispersion of Airborne Effluents*. ASME. New York.
- Steins, M. and Mars,P.1977.Catalytic oxidation of hydrogen sulfide. Influence of pore structure and chemical composition of various porous substances. *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev*. 16,35-41.
- Suffet, I.H., Burlingame, G.A., Rosenfeld, P.E. and Bruchet, A. 2004.The value of an odor-quality-wheel classification scheme for wastewater plants. Water Sci Technol. 50(4), 25-32
- Tchobanoglous,G. and Burton,F.L.1991.*Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Mettcalf and Eddy Inc., McGraw Hill Inc., New York.
- Thistlethwayte,D.K.B and Goleb,E.E.1972.*The composition of sewer air*. In:Proc.6th International Conference on Water Pollution Research, Israel,June 1972,281-289.
- Turk,A., Rago,O. and Karamitsos,H. 1992. Activated carbon systems for removal of light gases. *Ann.N.Y.Acad.Sci*. 661,221-227.
- U.S. EPA. 2004. *AERMOD: Description of the model formulation.* EPA-454/R-03-004. U.S. Environmental Protection Agency, RTP, NC.
- U.S E.P.A. 1985. *Design Manual for Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants*. EPA/625/1-85/018, U.S Environmental Protection Agency, Washington,DC.

- Vincent, A., and Hobson J. 1999. *Odour Control*. CIWEM Monographs on Best Practices 2. Terence Dalton, London.
- WEF.1995.*Odor Control in Wastewater Treatment Plants*. WEF Manual of Practice No.22, Water Environment Federation, Alexandria,VA.
- Winegar, E.D. and Schmidt, C.C. 1998. Jerome 631-X portable hydrogen sulfide sensor : laboratory and field evaluation. In: *Report to Arizona Instrument Corporation*,pp15.
- Winter, P. and Duckman, S.C. 2000.Analysis of volatile odour compounds in digested sewage sludge and aged sewage sludge cake. *Water Sci. Technol*. 41(6), 73-80.
- Yang,Y. and Allen,E.R. 1994. Biofiltration Control of hydrogen sulfide: Design and Operational Prameters. *J.Air and Water Manag.Assoc.* 44,863-868.
- Yongsiri,C.2004. *Emission and fate of hydrogen sulfide in sewer networks*. Ph.D. Dissertation, Aalborg University, Denmark.
- Zhang,L., De Scryver,P. and Schegel,S.2008.Chemical and Biological Technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. *Water Res.* 42, 1-12.
- Στάμου, Α.Ι.2004.*Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων*.Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.