

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ**

ΜΕΓΑΛΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

Χανιά 2003

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΑΔΩΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ**

Η διατριβή υπεβλήθη για την μερική ικανοποίηση των απαιτήσεων για την απόκτηση
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

ΣΥΓΓΡΑΦΕΑΣ: ΜΕΓΑΛΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ

**© Copyright υπό Μεγάλου Κωνσταντίνου
2003**

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	3
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	4
1.1 ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	4
1.1.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΣΤΑΔΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	5
1.1.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	6
1.2 ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ	8
1.2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	8
1.2.2 ΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	8
1.2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	11
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	12
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	12
2.1 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ-ΓΕΝΙΚΑ	12
2.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ.....	12
2.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	15
2.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	18
2.5 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ.....	21
2.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	23
2.7 ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ UASB.....	24
2.8 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ UASB	27
2.9 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΤΥΠΟΥ UASB ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20°C.	29
2.10 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΕΚΡΟΩΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ.	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	33

ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ/ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ.....	34
3.1 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ	34
3.1.1 ΣΚΟΠΟΣ.....	34
3.1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ (ΜΑΡΚΑΝΤΩΝΑΤΟΣ, 1990).....	34
3.2 ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	36
3.2.1 ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	36
3.2.2 ΑΠΟΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ.....	37
3.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ/ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ	38
3.4 ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΑ ΜΕΣΑ.....	39
3.4.1 ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ	39
3.4.2 ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΑ ΜΕΣΑ	43
3.5 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	45
3.6 ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	48
3.6.1 ΦΩΣΦΟΡΟΣ (P)	48
3.6.2 ΑΖΩΤΟ (N)	49
3.7 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ.....	51
3.8 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ.....	53
3.9 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΚΑΙ ΑΖΩΤΟΥ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ-ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ-ΑΜΜΩΝΙΟΥ (MAGNESIUM-AMMONIUM-PHOSPHATE)	56
3.9.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΤΟΥ MAGNESIUM-AMMONIUM-PHOSPHATE	56
3.9.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ STRUVITE	57
3.9.3 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ ΤΟΥ MAGNESIUM-AMMONIUM-PHOSPHATE	57
3.9.4 Χημικές Αντιδράσεις Σχηματισμού του MAP	60
3.9.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ STRUVITE	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	63
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	64
4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	64
4.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	64
4.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ	66
4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	67
4.2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	67

4.2.2 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	68
4.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ	71
4.2.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΤΟΥ MAGNESIUM-AMMONIUM- PHOSPHATE (MAP)	74
4.2.4.2 Πειραματική Διαδικασία Πειραμάτων Χημικής Κατακρήμνισης του Struvite.....	75
4.2.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.	76
4.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	82
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	83
5.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ (UASB) ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20°C	83
5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ	89
5.2.1 pH	90
5.2.2 ΟΛΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (TSS)	91
5.2.3 TOC	93
5.2.4 DOC	95
5.2.5 COD.....	96
5.2.6 COD SOLUBLE	98
5.2.7 ΘΟΛΟΤΗΤΑ	100
5.2.8 ΟΛΙΚΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ.....	102
5.2.9 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ.....	104
5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΤΟΥ STRUVITE..	106
5.3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	107
5.3.1.1 Εύρεση της τιμής pH στην οποία επιτυγχάνεται η ελάχιστη διαλυτότητα του MAP.	107
5.3.1.2 Εύρεση της βέλτιστης αναλογίας Mg:NH ₄ :PO ₄	111
5.3.1.3 Χαρακτηριστικά της υπερκείμενης φάσης ενός δείγματος που έχει υποστεί κατακρήμνιση MAP σε pH=10.....	113
5.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	118
5.4.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΩΣ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)	119
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	127
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	128
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	130
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	131
ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	131
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	134

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	136
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ	137
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΤΟΥ MAGNESIUM-AMMONIUM-PHOSPHATE.....	147
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	150
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: ΚΑΜΠΥΛΕΣ COD ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	154



Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Οφείλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την ανάθεση της εργασίας και την πολύτιμη καθοδήγηση που μου προσέφερε από τη στιγμή παραλαβής του θέματος έως και τη στιγμή παράδοσής του.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές Βασίλη Κουϊκόγλου και Θωμά Κοντογιάννη για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και την αξιολόγηση της ερευνητικής μου εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την υπεύθυνο Χημικό του εργαστηρίου κα. Κουκουράκη Ελισάβετ και τη διδακτορική φοιτήτρια κα. Κλώντζα Ελευθερία για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειραματικού τμήματος της παρούσας εργασίας.





Η εργασία αφιερώνεται στους γονείς μου,
Ιωάννη και Χρυσούλα



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η βελτιστοποίηση της κροκίδωσης εκροής αναερόβιου αντιδραστήρα επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Τα λύματα προέρχονται από την έξοδο της πρωτοβάθμιας καθίζησης της μονάδας βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Ο αντιδραστήρας, ο οποίος χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, είναι τύπου UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed) και λειτουργεί σε θερμοκρασία 20°C και υδραυλικό χρόνο παραμονής 14h. Υπό τις συνθήκες αυτές, επιτυγχάνεται σημαντική απομάκρυνση της οργανικής ύλης των αστικών λυμάτων.

Η κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα πραγματοποιείται με χρήση των μεταλλικών αλάτων $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$ και $FeCl_3$ και ερευνάται η απόδοσή τους με βάση την απομάκρυνση των περισσοτέρων χαρακτηριστικών των λυμάτων. Αποδοτικότερα κροκιδωτικά αποδεικνύονται τα $Al_2(SO_4)_3$ και $AlCl_3$, $FeCl_3$ με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0$ και $B=0,5$. Με προσθήκη δόσης 0,5mmol/l των κροκιδωτικών που αναφέρθηκαν, οι τιμές των περισσότερων παραμέτρων που εξετάζονται μειώνονται σημαντικά. Οι τιμές COD των επεξεργασμένων λυμάτων κυμαίνονται μεταξύ 36-72 mg/l, του ολικού οργανικού άνθρακα μεταξύ 14-33 mg/l, των ολικών αιωρούμενων στερεών μεταξύ 6-20 mg/l, της θολότητας μεταξύ 2,5-4,5 NTU και του ολικού φωσφόρου μεταξύ 0,1-1,3 mg/l.

Επιπλέον, πραγματοποιούνται πειράματα χημικής κατακρήμνισης του μικτού άλατος Φωσφορικού Αμμωνίου Μαγνησίου, του οποίου η ορυκτολογική ονομασία είναι struvite και αποτελεί ένα άριστης ποιότητας λίπασμα. Τα πειράματα έχουν ως στόχο την ταυτόχρονη απομάκρυνση των αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων. Η

κατακρήμνιση με αναλογία $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ 1:1:1 και 1,1:1:1 κρίνεται αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου, της θολότητας, του ολικού οργανικού άνθρακα και του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου. Η τελική συγκέντρωση όμως των φωσφορικών ιόντων δεν κυμαίνεται σε ικανοποιητικά όρια και αποτελεί το σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου.

Τέλος, σωματίδια με μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 1-3 μm και σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 0,45 μm , αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής ύλης που περιέχεται στην εκροή του αναερόβιου αντιδραστήρα, αλλά και στα λύματα μετά την χημική επεξεργασία τους με κροκιδωτικά μέσα. Το συμπέρασμα αυτό διαμορφώθηκε ύστερα από μετρήσεις του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου που έγιναν σε δείγματα ύστερα από τη διήθησή τους με φίλτρα μεμβράνης, με διάφορα μεγέθη πόρων.

Optimization of coagulation process of anaerobically treated primary municipal wastewater

Megalou Konstantina

Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece

Department of Production Engineering and Management

Laboratory of Environmental Engineering and Management

Abstract

This work investigated the optimal conditions of coagulation process, when applied to anaerobically treated municipal wastewater.

Municipal wastewater was collected from the Chania Sewage Treatment Plant and then was treated by a lab-scale UASB reactor. The reactor (total volume=6,5l) was operated at 20°C temperature and 14h hydraulic retention time (HRT). Under these conditions, a significant amount of organic matter is removed.

Coagulation was investigated by means of a Jar Test apparatus. The coagulants used were $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 and FeCl_3 and their efficiency under various degrees of pre-hydrolysis and various doses was examined. Best results were obtained when $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 and FeCl_3 at values of B equal to 0 and 0,5, were used as coagulants at dose 0,5mmol/l. Remaining COD values after coagulation and settling were between 36-72mg/l and TOC values ranged between 14-33mg/l while TSS, turbidity and phosphorus levels were between 6-20mg/l, 2,5-4,5NTU and 0,1-1,3mg/l, respectively.

Moreover, Magnesium-Ammonium-Phosphate precipitation was applied directly to the anaerobic effluent in order to study the simultaneous removal of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. MAP precipitation in stoichiometric ratio $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$ and 1,1:1:1, yielded very effective removals for COD, TOC, ammonium nitrogen, phosphorus and turbidity. But phosphorus final concentration was not ranged in satisfying levels. MAP is a valuable fertilizer for agricultural uses.

Finally, chemical oxygen demand was measured after filtration of the anaerobic effluent and the chemically treated anaerobic effluent with the coagulants that proved the best results. Membrane filters with different pore sizes were used and it was concluded that a big percentage of the organic matter is consisted of particles with size range between 1-3 μm and smaller than 0,45 μm .

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανοδική πολιτισμική πορεία του ανθρώπου υπήρξε πάντα συνδεδεμένη με το υδάτινο περιβάλλον, όμως ο άνθρωπος θεωρούσε αδιανόητη τη διατάραξη της ισορροπίας του. Έτσι, για αιώνες, ερωτήματα σχετικά με την προστασία και τη διαχείριση του υδάτινου περιβάλλοντος δεν απασχόλησαν την ανθρωπότητα.

Όμως, η αλματώδης πληθυσμιακή αύξηση, η εκβιομηχάνιση και η υπερκατανάλωση αποτέλεσαν τα βασικά αίτια της ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος, που σήμερα αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα οικολογικά προβλήματα.

Τα έργα αποχέτευσης και οι μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων αποτελούν ένα μέρος της συνολικής κοινωνικής προσπάθειας για τη λήψη άμεσων και δραστικών μέτρων κατά της ραγδαία αυξανόμενης ρύπανσης των υδάτων. Σκοπός είναι η όσο το δυνατόν γρηγορότερη, αποδοτικότερη και οικονομικότερη απομάκρυνση των νερών που έχουν χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους (απόβλητα) και είναι ακάθαρτα και επιβλαβή για το περιβάλλον και η κατάλληλη επεξεργασία τους ώστε να διατεθούν ακίνδυνα στο περιβάλλον.

Στον τομέα επεξεργασίας αστικών λυμάτων, εξετάζεται συνεχώς η ανάπτυξη διεργασιών επεξεργασίας οι οποίες θα συνδυάζουν μεγάλες αποδόσεις με χαμηλό κεφάλαιο επένδυσης, χαμηλό λειτουργικό κόστος και απλές λειτουργικές απαιτήσεις.

Η αναερόβια επεξεργασία αποτελεί μια ιδανική λύση για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των αστικών λυμάτων. Στις αναερόβιες διεργασίες καταναλώνεται λιγότερη ενέργεια συγκριτικά με άλλες διεργασίες, ενώ επιπλέον παράγεται ενέργεια με τη μορφή του βιοαερίου και επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση της οργανικής ύλης που περιέχεται στα λύματα.

Όμως, η ποιότητα των ρευμάτων εξόδου των αναερόβιων συστημάτων δεν ανταποκρίνεται στα όρια που έχουν τεθεί για την επαναχρησιμοποίησή τους ή την διάθεσή τους σε υδάτινους αποδέκτες. Για αυτόν τον λόγο,

έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας των λυμάτων που έχουν ήδη υποστεί αναερόβια επεξεργασία.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η βελτιστοποίηση της κροκίδωσης, όταν αυτή εφαρμόζεται στην εκροή αναερόβιου αντιδραστήρα επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται συλλέγονται από την μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται για την βιολογική επεξεργασία των αστικών λυμάτων είναι αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed). Η κροκίδωση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας διάφορα κροκιδωτικά μέσα και ελέγχεται η αποδοτικότητά τους ως προς την απομάκρυνση των χαρακτηριστικών των λυμάτων.

Στο κύριο μέρος της εργασίας γίνεται περιγραφή της αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων και της διεργασίας της χημικής κατακρήμνισης και κροκίδωσης. Ακολουθεί περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Μετά την ολοκλήρωση του κυρίου μέρους, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που έχουν διαμορφωθεί και η βιβλιογραφία που έχει χρησιμοποιηθεί.

Τέλος, ακολουθούν παραρτήματα με τις τιμές των μετρήσεων και τους υπολογισμούς που έγιναν για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 1

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

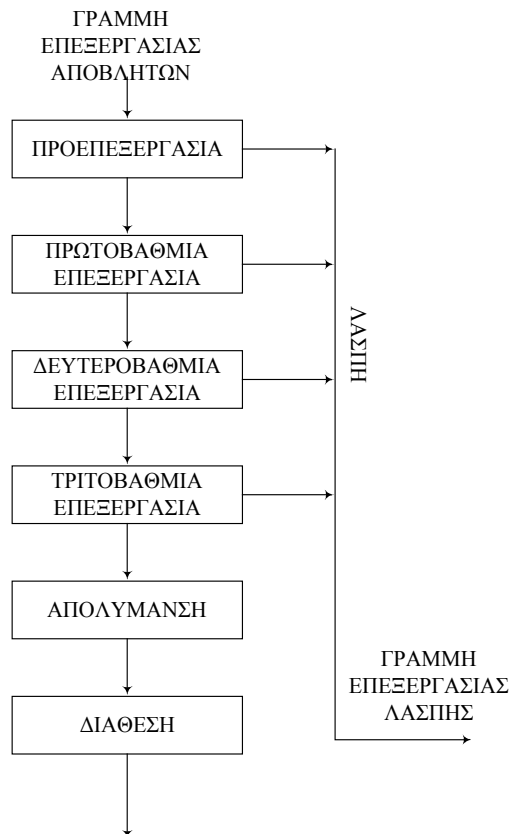
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

1.1 Στάδια Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων

Οι γραμμές επεξεργασίας στα κέντρα επεξεργασίας αποβλήτων είναι δύο (Στάμου, 1994). Η πρώτη αφορά την επεξεργασία των αποβλήτων, δηλαδή την απομάκρυνση ουσιών, επιβλαβών για τον τελικό αποδέκτη.

Η δεύτερη αφορά την επεξεργασία της λάσπης, δηλαδή την επεξεργασία των επιβλαβών ουσιών που απομακρύνθηκαν στην πρώτη γραμμή.

Η διαδικασία επεξεργασίας των αποβλήτων ακολουθεί μια σειρά από διάφορα στάδια, τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Στάμου, 1994)

Ο διαχωρισμός στα παραπάνω στάδια είναι καθαρά συμβατικός, διότι πολλές διεργασίες είναι δυνατόν στην πράξη να ανήκουν σε πολλά στάδια.

1.1.1 Περιγραφή των σταδίων επεξεργασίας αστικών λυμάτων

1. Προεπεξεργασία

Σκοπός της προκαταρκτικής επεξεργασίας είναι να προστατευθούν οι επόμενες κύριες διαδικασίες επεξεργασίας.

Περιλαμβάνει την απομάκρυνση του μεγάλου σχετικά μεγέθους στερεών των αποβλήτων και την εξισορρόπηση της παροχής των αποβλήτων. Η απομάκρυνση των στερεών γίνεται με εσχάρωση, άλεση και εξάμμωση.

2. Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Σκοπός της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με καθίζηση ή επίπλευση, αλλά και των κολλοειδών στερεών με χημική επεξεργασία και καθίζηση.

3. Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Σκοπός της δευτεροβάθμιας (ή βιολογικής) επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των οργανικών ουσιών των αποβλήτων με βιολογικές διεργασίες. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί οι οποίοι βιοαποδομούν τις οργανικές ουσίες και στη συνέχεια απομακρύνονται από τα απόβλητα με καθίζηση ή κάποια άλλη διεργασία. Η δευτεροβάθμια επεξεργασία πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους, όπως μέθοδος ενεργού ιλύος, βιολογικά φίλτρα κ.ά.

4. Τριτοβάθμια επεξεργασία

Σκοπός της τριτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση ορισμένων ρυπαντικών ουσιών που δεν απομακρύνονται στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας. Η απομάκρυνση αυτή αποσκοπεί στην προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος από ορισμένες ουσίες ή στην προετοιμασία των αποβλήτων για επαναχρησιμοποίηση. Στην τριτοβάθμια επεξεργασία, περιλαμβάνονται φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες. Στις φυσικές διεργασίες, περιλαμβάνονται η απομάκρυνση της αμμωνίας με εκρόφηση, των ολικών στερεών με διήθηση και των διαλυμένων στερεών με ηλεκτροδιάλυση ή αντίστροφη ώσμωση. Στις χημικές διεργασίες

περιλαμβάνεται η απομάκρυνση των νιτρικών και της αμμωνίας με ιοντοεναλλαγή, του φωσφόρου με χημική επεξεργασία και καθίζηση και των διαλυμένων οργανικών ουσιών, χλωρίου και βαρέων μετάλλων με ενεργό άνθρακα. Από τις βιολογικές διεργασίες η σημαντικότερη είναι η νιτροποίηση-απονιτροποίηση, η οποία χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των ενώσεων του αζώτου.

5. Απολύμανση

Σκοπός της απολύμανσης είναι η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών των αποβλήτων ώστε να αποφεύγεται η μετάδοση ασθενειών μέσω του νερού του τελικού αποδέκτη. Η απολύμανση γίνεται με χρήση χημικών ουσιών ή με φυσικά μέσα. Το πιο συνηθισμένο μέσο απολύμανση είναι το χλώριο.

6. Διάθεση

Η τελική διάθεση των επεξεργασμένων αποβλήτων μπορεί να γίνει σε κάποιο υδάτινο φορέα ή στο έδαφος. Μπορεί επίσης να αποβλέπει και στην επαναχρησιμοποίησή τους.

1.1.2 Διεργασίες που χρησιμοποιούνται στα στάδια επεξεργασίας αστικών λυμάτων

Το κάθε στάδιο μπορεί να περιλαμβάνει φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες απομάκρυνσης των διαφόρων ουσιών από τα απόβλητα (Στάμου, 1994, Metcalf & Eddy, 1991).

Φυσικές Διεργασίες

Στις φυσικές διεργασίες, η απομάκρυνση γίνεται με την εκμετάλλευση των φυσικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι εξής φυσικές διεργασίες:

- Κοσκίνιση
- Ανάμιξη

- Συσσωμάτωση
- Καθίζηση
- Διήθηση
- Επίπλευση
- Μεταφορά αερίων

Χημικές διεργασίες

Στις χημικές διεργασίες, η απομάκρυνση των διαφόρων ουσιών πραγματοποιείται με την προσθήκη χημικών ουσιών και χημικές αντιδράσεις. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι διεργασίες:

- Κατακρήμνιση
- Προσρόφηση
- Απολύμανση

Βιολογικές διεργασίες

Στις βιολογικές διεργασίες, η απομάκρυνση των ρυπαντών από τα λύματα πραγματοποιείται με την βιολογική δράση διαφόρων μικροοργανισμών και βακτηριδίων. Στις βιολογικές διεργασίες επιτυγχάνεται απομάκρυνση της οργανικής ύλης καθώς και των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα.

1.2 Αστικά Λύματα

1.2.1 Ορισμός Αστικών Λυμάτων

Τα υγρά απόβλητα που καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων διακρίνονται ανάλογα με την προέλευσή τους, στις παρακάτω κατηγορίες (Στάμου, 1994):

- i. Οικιακά λύματα, από περιοχές κατοικίας και υπηρεσιών και προέρχονται κυρίως από τις λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού και τις εμπορικές δραστηριότητες.
- ii. Βιομηχανικά υγρά απόβλητα, τα οποία απορρίπτονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική δραστηριότητα και διοχετεύονται στο αποχετευτικό σύστημα χωρίς ή μετά από μερική επεξεργασία.
- iii. Επιφανειακά νερά απορροής, δηλαδή τα νερά της βροχής μαζί με τα προϊόντα έκπλυσης των δρόμων που καταλήγουν στο αποχετευτικό σύστημα.
- iv. Νερά διήθησης-εισορής που δέχεται το αποχετευτικό σύστημα λόγω της απουσίας απόλυτης στεγανότητά τους και τα οποία προέρχονται από τον υδροφόρο ορίζοντα και τα νερά επιφανειακής απορροής.

Για τον υπολογισμό της παροχής που δέχονται τα κέντρα επεξεργασίας αστικών λυμάτων, πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν όλες οι παραπάνω κατηγορίες υγρών αποβλήτων.

1.2.2 Τα χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων

Τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες (Στάμου, 1994):

- Φυσικά
- Χημικά
- Βιολογικά

Τα χημικά χαρακτηριστικά των λυμάτων είναι πολύ πιο σημαντικά από τα φυσικά τους χαρακτηριστικά και δίνουν μια πιο αντιπροσωπευτική εικόνα του γενικού χαρακτήρα τους.

Επιπλέον, οι μικροοργανισμοί που περιέχονται στα λύματα έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των αποβλήτων και γιατί μπορεί να προκαλέσουν εξάπλωση ασθενειών μέσω του νερού. Τα χαρακτηριστικά παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 1.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικά Αστικών Λυμάτων (Σακελλαρόπουλος, 1999, Στάμου, 1994)

Χαρακτηριστικά Αστικών Λυμάτων				
Φυσικά	Χημικά			Βιολογικά
	<u>Οργανικά</u>	<u>Ανόργανα</u>	<u>Αέρια</u>	
Στερεά	Πρωτείνες	Αζωτο	Οξυγόνο	Βακτηρίδια
Θερμοκρασία	Υδατάνθρακες	Φώσφορος	Μεθάνιο	Μύκητες
Χρώμα	Λιπίδια	PH	Υδροθείο	Πρωτόζωα
Οσμή	Επιφανειακά ενεργές ουσίες	Αλκαλικότητα		Άλγη
	Φαινόλες	Χλωριούχα		Ιοί
	Φυτοφάρμακα	Ενώσεις θείου		

1.2.3 Σύσταση αστικών λυμάτων

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται μια τυπική σύσταση αστικών λυμάτων. Ανάλογα με τη συγκέντρωση των φυσικών, χημικών και βιολογικών συστατικών τα λύματα χαρακτηρίζονται ως ισχυρά, μεσαία και αδύνατα. Ο πίνακας χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των λυμάτων και όχι ως βάση για τον σχεδιασμό μονάδων επεξεργασίας.

Πίνακας 1.2: Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων (Metcalf & Eddy, 1991).

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/l)		
	<i>Ισχυρά</i>	<i>Μεσαία</i>	<i>Αδύνατα</i>
Ολικά Στερεά	1200	720	350
BOD ₅	400	220	110
COD	1000	500	250
TOC	290	160	80
Ολικό Άζωτο	85	40	20
Ολικός Φώσφορος	15	8	4
Χλωρικά	100	50	30
Θειικά	50	30	20
Αλκαλικότητα	200	100	50
Λίπη-Έλαια	150	100	50

Κεφάλαιο 2

ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

2.1 Αναερόβια Επεξεργασία-Γενικά

Η αναερόβια επεξεργασία εφαρμόζεται εδώ και 100 χρόνια. Ενώ πολλοί θεωρούν την αναερόβια επεξεργασία ως μια ξεπερασμένη μέθοδο, είναι χωρίς αμφιβολία μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Πρώτα από όλα, η αναερόβια επεξεργασία είναι μια φυσική διαδικασία στην οποία μια ποικιλία από διαφορετικά είδη μικροοργανισμών μετατρέπουν την οργανική ύλη των λυμάτων σε βιοαέριο, το οποίο είναι μια εξαιρετική πηγή ενέργειας. Ο αριθμός των παθογόνων μικροοργανισμών των λυμάτων ελαττώνεται καθώς και η ποσότητα της οργανικής ύλης. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η παραγωγή βιοστερεών. Η ποσότητά τους είναι μικρότερη από ό,τι στις αερόβιες διεργασίες και συνεπώς μειώνεται η ανάγκη για επεξεργασία ιλύος.

2.2 Διεργασία Αναερόβιας Χώνευσης

Η μετατροπή των σύνθετων οργανικών ουσιών, που περιέχονται στα λύματα, σε βιοαέριο, πραγματοποιείται με την μεσολάβηση διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών. Τέσσερα διαφορετικά στάδια είναι αναγκαία για την πραγματοποίηση της αναερόβιας χώνευσης (Van Haandel & Lettinga, 1994, Διαμαντόπουλος, 2002).

1. Υδρόλυση

Σ' αυτή τη διαδικασία, πολύπλοκα σωματίδια μετατρέπονται σε διαλυτές ουσίες με μικρότερο μοριακό βάρος. Η διαδικασία απαιτεί την μεσολάβηση ενζύμων, τα οποία εκκρίνονται από τα βακτήρια της ζύμωσης. Οι πρωτεΐνες μετατρέπονται μέσω πολυ-πεπτιδίων σε αμινο-οξέα, οι υδρογονάνθρακες σε διαλυτά μονο- και δισακχαρίδια και τα λιπίδια σε λιπαρά οξέα μεγάλης αλυσίδας καθώς και γλυκερίνη. Στην

πράξη, ο ρυθμός της υδρόλυσης μπορεί να ελέγξει τον συνολικό ρυθμό της αναερόβιας χώνευσης. Ειδικά, ο ρυθμός μετατροπής των λιπιδίων είναι πολύ μικρός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 20°C.

2. Οξυγένεση

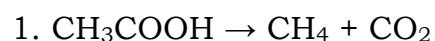
Τα προϊόντα του πρώτου σταδίου προσλαμβάνονται στα κύτταρα των βακτηρίων ζύμωσης και μετά την οξυγένεση, εξέρχονται ως απλές οργανικές ουσίες όπως, πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, γαλακτικό οξύ και ανόργανες ενώσεις όπως διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, αμμωνία και αέριο υδρόθειο. Η οξυγενής ζύμωση πραγματοποιείται από διάφορες ομάδες βακτηρίων, τα περισσότερα από τα οποία είναι υποχρεωτικά αναερόβια. Ωστόσο, ορισμένα είναι μικτής δράσης και μπορούν επίσης να μετασχηματίσουν την οργανική ύλη μέσω οξειδωτικών σταδίων. Το γεγονός αυτό, είναι πολύ σημαντικό για την αναερόβια επεξεργασία, διότι το διαλυμένο οξυγόνο μπορεί να είναι πολύ τοξικό για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς, όπως είναι οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί.

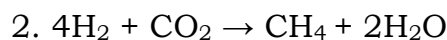
3. Ακετογένεση

Τα προϊόντα της οξυγένεσης μετατρέπονται στα τελικά προϊόντα για την παραγωγή του μεθανίου, σε άλατα του οξικού οξέος, σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Περίπου το 70% του αρχικού COD μετατρέπεται σε οξικό οξύ και το υπόλοιπο κλάσμα μετατρέπεται σε υδρογόνο. Ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση της αρχικής οργανικής ύλης, η μετατροπή του του οξικού οξέος μπορεί να συνοδεύεται από τον σχηματισμό του διοξειδίου του άνθρακα ή υδρογόνου. Γενικά, σχηματίζεται περισσότερο υδρογόνο από ότι διοξείδιο του άνθρακα.

4. Μεθανογένεση

Το στάδιο της μεθανογένεσης αποτελείται από δύο παράλληλες δράσεις. Στην πρώτη, το οξικό οξύ μετασχηματίζεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ στη δεύτερη το υδρογόνο ανάγει το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο.

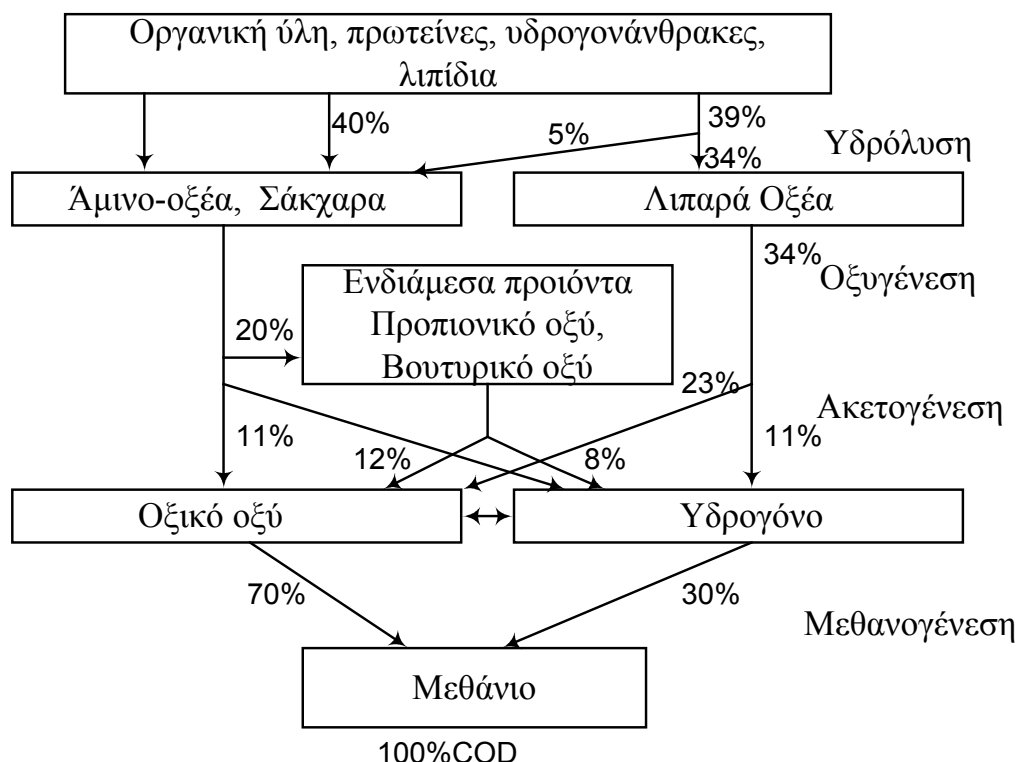




Οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για τις δράσεις αυτές ονομάζονται μεθανογενή βακτηρίδια. Τα βακτηρίδια αυτά είναι αποκλειστικά αναερόβια και πολύ μικρές ποσότητες οξυγόνου μπορούν να αποβούν πολύ επιβλαβείς για αυτά.

Η μεθανογένεση είναι το στάδιο, το οποίο ελέγχει κινητικά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης διότι ο ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογενών βακτηριδίων είναι πολύ μικρότερος από τον αντίστοιχο των οξυγενών βακτηριδίων αν και σε χαμηλές θερμοκρασίες θεωρείται ότι το στάδιο της υδρόλυσης ελέγχει τη διεργασία.

Η ακολουθία των αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται κατά την αναερόβια χώνευση σύνθετων οργανικών ουσιών, παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1. Τα ποσοστά που εμφανίζονται στα διάφορα ρεύματα, εκφράζονται ως Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο.



Σχήμα 2.1: Μετατροπή σύνθετης οργανικής ύλης σε μεθάνιο κατά την αναερόβια χώνευση βιολογικής ιλύος (Van Haandel & Lettinga, 1994).

2.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Αναερόβιας Επεξεργασίας

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών πραγματοποιούνται ουσιαστικές προσπάθειες για την ανάπτυξη τεχνολογιών διαχείρισης και επεξεργασίας λυμάτων. Στο στάδιο βιολογικής επεξεργασίας, η αναερόβια επεξεργασία κερδίζει συνεχώς έδαφος και συμπεριλαμβάνεται στις “καθαρές” τεχνολογίες για τους εξής λόγους (Lema et al., 2001, Seghezze et al., 1998):

- *Μειωμένη παραγωγή πλεονάζουσας βιομάζας.*

Ένα πρώτο και σημαντικό ζήτημα όσον αφορά την αναερόβια τεχνολογία είναι η σημαντικά μειωμένη παραγωγή πλεονάζουσας λάσπης (5-20%) σε σύγκριση με τις αερόβιες διαδικασίες. Σύμφωνα με την παρούσα κατάσταση που επικρατεί στην Ευρώπη και τους περιορισμούς που τίθενται στην γεωργία, οι τεχνολογίες οι οποίες παράγουν μικρότερες ποσότητες πλεονάζουσας λάσπης θα προτιμούνται περισσότερο. Εφόσον, η λάσπη θεωρείται συχνά ως τοξική ή επικίνδυνη, απαιτείται να οδηγείται σε ειδικές μονάδες για επεξεργασία.

- *Υψηλότεροι ρυθμοί φόρτισης.*

Τα αναερόβια συστήματα χαρακτηρίζονται επίσης από τη δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλούς ρυθμούς φόρτισης, οι οποίοι συνήθως ποικίλλουν από 5-20 kg COD/m³d, ενώ στα αερόβια συστήματα κυμαίνονται μεταξύ 0,5-3 kg COD/m³d. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται μια σημαντική μείωση του όγκου του αντιδραστήρα και του διαθέσιμου χώρου που απαιτείται και συνεπώς μικρότερο κόστος εγκατάστασης.

- *Σταθερότητα και λιγότερα λειτουργικά προβλήματα.*

Η αντικατάσταση των αερόβιων διαδικασιών μπορεί να βασιστεί στο γεγονός ότι συνεχίζουν να παρουσιάζουν λειτουργικά προβλήματα και προβλήματα διάθεσης των λυμάτων. Από την άλλη πλευρά, οι

περισσότερες αναερόβιες τεχνολογίες βασίζονται στην ακινητοποιημένη βιομάζα.

- *Επεξεργασία εποχιακών λυμάτων.*

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της αναερόβιας τεχνολογίας είναι η ικανότητά της να επεξεργάζεται λύματα τα οποία παράγονται εποχιακά. Η λάσπη μπορεί να παραμείνει ενεργή για μεγάλα χρονικά διαστήματα με μια μικρή μείωση της διάρκειας ζωής της. Η επανεκκίνηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σύντομο χρονικό διάστημα.

- *Βιομετατροπή και βιοαποδόμηση των xenobiotics.*

Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι ορισμένες οργανικές ουσίες, μη-αποδομήσιμες κάτω από αερόβιες συνθήκες, μπορεί να βιομετατραπούν με αναερόβιες συνθήκες. Επιπλέον, η μικρή ποσότητα των θρεπτικών συστατικών που απαιτούνται για την αναερόβια βιομάζα έχει ως αποτέλεσμα το κόστος από την προσθήκη των θρεπτικών συστατικών να είναι αμελητέο.

- *Εκπομπή πτητικών επικίνδυνων ουσιών.*

Αυστηροί έλεγχοι γίνονται σήμερα στις εκπομπές των πτητικών οργανικών ρυπαντών από τις βιομηχανίες, περιλαμβάνοντας εκπομπές από τους αερόβιους αντιδραστήρες. Πολλοί οργανικοί ρυπαντές είναι πτητικοί και τείνουν να απομακρύνονται από τα λύματα κατά τη διάρκεια της αερόβιας επεξεργασίας πριν από την αποδόμησή τους, με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν στη ρύπανση του αέρα. Αυτό είναι ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της αναερόβιας τεχνολογίας, όταν διεξάγεται μια συνολική περιβαλλοντική ανάλυση.

- *Ενέργεια.*

Η αναερόβια επεξεργασία παράγει ενέργεια με τη μορφή βιοαερίου, ενώ η αερόβια επεξεργασία συνήθως απαιτεί 0,5-2kWh/kg O₂. Το ποσό του οξυγόνου που απαιτείται εξαρτάται από την τεχνολογία που εφαρμόζεται.

Μέρος της ενέργειας που εκλύεται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη θέρμανση του κωνευτή.

▪ *Μια ευέλικτη τεχνολογία.*

Η αναερόβια επεξεργασία είναι μια ευέλικτη τεχνολογία διότι είναι δυνατό να γίνεται επεξεργασία λυμάτων, υψηλής, μεσαίας και χαμηλής ισχύος, υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας, σύνθετων και απλών λυμάτων. Η ικανότητα προσαρμογής της αναερόβιας βιομάζας έχει συχνά αναφερθεί ως ένας σημαντικός παράγοντας για ανάπτυξη αναερόβιων συστημάτων. Σημειώνεται ακόμα η σημαντική απόδοση των αναερόβιων συστημάτων σε υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης και χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, τα αναερόβια συστήματα κυμαίνονται από τα εξαιρετικά απλά με ένα μόνο σύστημα ελέγχου για τη διατήρηση της θερμοκρασίας μέχρι και τα αρκετά σύνθετα, στα οποία απαιτείται ακριβής υδραυλικός έλεγχος και σταθερότητα της διαδικασίας.

Τα βασικότερα μειονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας εν συγκρίσει με την αερόβια επεξεργασία είναι (Hanqing et al., 1997, Seghezzo et al., 1998):

- Απαιτείται μεγάλος χρόνος για την σταθεροποίηση των συστημάτων κατά την έναρξη λειτουργίας τους.
- Επιτυγχάνουν μικρή απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών και παθογενών μικροοργανισμών.
- Η διεργασία αναερόβιας χώνευσης είναι πολύ ευαίσθητη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.
- Απαιτείται επιπλέον επεξεργασία για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης, των θρεπτικών συστατικών και των παθογενών μικροοργανισμών.

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την Αναερόβια Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων

Οι σημαντικότεροι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη διεργασία της αναερόβιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων είναι (Van Haandel & Lettinga, 1994):

- Η θερμοκρασία
- Το pH
- Η συγκέντρωση των θρεπτικών συστατικών στα λύματα
- Η παρουσία τοξικών ουσιών

Ο κυριότερος παράγοντας στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων είναι η θερμοκρασία. Το pH των αστικών λυμάτων παραμένει σταθερό, ενώ μικρές μεταβολές του μπορούν να ρυθμιστούν με προσθήκη χημικών ουσιών. Επίσης, τα θρεπτικά συστατικά, όπως ο φώσφορος και το άζωτο, βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις στα αστικά λύματα, ενώ τοξικές ουσίες σπάνια βρίσκονται σε τέτοιου είδους λύματα.

Η θερμοκρασία αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο για την λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνει και ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Τα βακτηρίδια διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη θερμοκρασιακή κλίμακα στην οποία δρουν. Τα είδη των βακτηριδίων παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 2.1: Θερμοκρασιακές κλίμακες για διάφορα είδη βακτηριδίων (Διαμαντόπουλος, 2002).

Είδος Βακτηριδίων	Θερμοκρασία (°C)
Κρυόφιλα	18-22
Μεσόφιλα	25-40
Θερμόφιλα	55-66

Μεταβολές της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της χώνευσης δεν επηρεάζουν μόνο τον συνολικό ρυθμό της βιοχημικής αντίδρασης, αλλά και τη σύσταση του βακτηριδιακού πληθυσμού. Στην πράξη, προτιμάται η λειτουργία των αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης στη μεσόφιλη (30-35°C) ή θερμόφιλη κλίμακα (30-35°C). Στις θερμοκρασίες αυτές επιτυγχάνεται:

- Μείωση του πληθυσμού των παθογόνων μικροοργανισμών
- Υψηλός ρυθμός ανάπτυξης του βακτηριδιακού πληθυσμού.

Στην τελευταία περίπτωση μειώνεται σημαντικά ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρότερος όγκος αντιδραστήρα.

Οι μεταβολές της θερμοκρασίας επηρεάζουν όχι μόνο τον ρυθμό της διαδικασίας, αλλά και τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης (Van Haandel & Lettinga, 1994). Μείωση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα μείωση του ποσοστού της οργανικής ύλης που αποδομείται ως συνέπεια του αργού ρυθμού υδρόλυσης. Το γεγονός αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η οργανική ύλη απομακρύνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες από τα αστικά λύματα, ακόμα και όταν δεν αποδομείται, διότι προσροφάται και εγκλωβίζεται στην κλίνη ιλύος (Lettinga et al., 2001). Η υδρόλυση της οργανικής ύλης που κατακρατείται στην κλίνη ιλύος είναι το στάδιο που ρυθμίζει όλη τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και για αυτόν τον λόγο απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι κατακράτησης των στερεών, οι οποίοι επιλέγονται σύμφωνα με τη θερμοκρασία που επικρατεί κατά τη χώνευση.

Τα ποσοστά της απομάκρυνσης της οργανικής ύλης είναι σαφώς μικρότερα όταν η διεργασία πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες από ότι στην περίπτωση που η επεξεργασία πραγματοποιείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με τους Haandel & Lettinga, 1994, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι αποδοτικότερη για αστικά λύματα με θερμοκρασία $>15^{\circ}\text{C}$ από ό,τι για λύματα περιοχών με μέση θερμοκρασία ίση με 10°C .

2.5 Συστήματα Αναερόβιας Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων

Την τελευταία δεκαετία έχουν αναπτυχθεί πολλά νέα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Διακρίνονται αντιδραστήρες όπως, ο αναερόβιος αντιδραστήρας UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed), ο αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης (Anaerobic Fluidized Bed-AFB), ο αντιδραστήρας αναερόβιου φίλτρου (Anaerobic Fliter-AF) και ο αντιδραστήρας (Expanded Bed-EB) (Hanqing et al., 1997).

Όλοι οι αντιδραστήρες έχουν σχεδιαστεί ώστε ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time-HRT) να διαφέρει σημαντικά από τον χρόνο κατακράτησης των στερεών (Solids Retention Time-SRT). Τα συστήματα αυτά θεωρούνται πολύ αποδοτικά για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα συμβατικά είδη αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης είναι:

- i. Αντιδραστήρας Χαμηλού ρυθμού
- ii. Αντιδραστήρας Υψηλού Ρυθμού (High-Rate Digester)
- iii. Χωνευτής Σταθερής Κλίνης (Fixed-bed Reactor)
- iv. Χωνευτής Ρευστοστερεάς Κλίνης (Fluidized-bed Reactor)

Ο χωνευτής χαμηλού ρυθμού είναι ιστορικά το πρώτο είδος αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης. Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι η έλλειψη της ανάδευσης και ο σχηματισμός διαφόρων στρωμάτων μέσα στον αντιδραστήρα. Καθώς το βιοαέριο ανέρχεται προς το πάνω τμήμα του αντιδραστήρα, συμπαρασύρει διάφορα σωματίδια, καθώς και λίπη και έλαια, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός στρώματος αφρού. Κάτω από το στρώμα του αφρού, υπάρχουν διαδοχικά το στρώμα του υπερκείμενου υγρού με μικρή συγκέντρωση βακτηριδίων, ένα στρώμα με υψηλή συγκέντρωση αναερόβιων μικροοργανισμών και τέλος στον πυθμένα υπάρχει ένα στρώμα χωνευμένης ιλύος. Ο χωνευτής λειτουργεί κατά τρόπο ασυνεχή (batch) ή ημισυνεχή (semibatch). Ο αντιδραστήρας

αυτού του τύπου εμφανίζει μικρή απόδοση, ενώ απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι παραμονής. Χρησιμοποιείται κυρίως σε μικρές εγκαταστάσεις, ενώ το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας του είναι μικρό.

Στον κωνευτή υψηλού ρυθμού, το μίγμα υφίσταται ανάδευση, ώστε η αναερόβια χώνευση λαμβάνει χώρα σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα. Έτσι, απαιτούνται μικρότεροι χρόνοι παραμονής και μικρότεροι όγκοι αντιδραστήρα. Το είδος αυτό είναι κατάλληλο για συνεχή λειτουργία. Υπάρχουν δύο είδη κωνευτών υψηλού ρυθμού: μιας βαθμίδας και δύο βαθμίδων. Ο κωνευτής μιας βαθμίδας περιλαμβάνει μόνο μια δεξαμενή, ενώ ο κωνευτής δύο βαθμίδων περιλαμβάνει δύο δεξαμενές στη σειρά. Η πρώτη δεξαμενή είναι ο κύριος αντιδραστήρας, όπου πραγματοποιείται η αναερόβια χώνευση ενώ στη δεύτερη δεξαμενή γίνεται ο διαχωρισμός της κωνευμένης ιλύος, μέρος της οποίας ανακυκλώνεται στην πρώτη δεξαμενή.

Οι κωνευτές σταθερής κλίνης είναι αντιδραστήρες στους οποίους έχει προστεθεί ένα πληρωτικό υλικό (packing). Το πληρωτικό υλικό μπορεί να είναι κεραμικό ή πλαστικό και βρίσκεται σταθερά τοποθετημένο μέσα στον αντιδραστήρα. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται πάνω στα τοιχώματα του πληρωτικού υλικού. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών πάνω σε μια ουδέτερη επιφάνεια είναι πολύ αποδοτική, με αποτέλεσμα να απαιτούνται μικρότεροι χρόνοι παραμονής, μικρότεροι όγκοι αντιδραστήρα, αυξάνει η ικανότητα του κωνευτή να αντεπεξέρχεται μεταβολές στην οργανική φόρτιση και την παρουσία τοξικών ουσιών. Το βασικό μειονέκτημα των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης είναι ότι αποφράσσονται οι δίοδοι του πληρωτικού υλικού λόγω της εναπόθεσης της βιολογικής μάζας και έτσι με την πάροδο του χρόνου καθίσταται ένα μέρος του αντιδραστήρα ανενεργό.

Στον κωνευτή ρευστοστερεάς κλίνης η ανάπτυξη των αναερόβιων βακτηριδίων γίνεται πάνω σε σωματίδια άμμου. Όταν η ταχύτητα ροής είναι αρκετά υψηλή, η άμμος με το βιολογικό υλικό γύρω της αιωρείται μέσα στον αντιδραστήρα. Έτσι, η δράση των μικροοργανισμών είναι πολύ

αποδοτική, ενώ δεν παρουσιάζονται προβλήματα εναπόθεσης της βιομάζας και απόφραξης του αντιδραστήρα.

2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των Αναερόβιων Συστημάτων Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων

Η απόδοση των αναερόβιων συστημάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αστικών λυμάτων εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Hanqing et al., 1997):

- Τα χαρακτηριστικά (συγκέντρωση οργανικής ύλης, θερμοκρασία κ.ά.) των αστικών λυμάτων.
- Τις διακυμάνσεις που υπάρχουν στη σύσταση και τον ρυθμό ροής των λυμάτων.
- Την ποσότητα και την συγκέντρωση της αναερόβιας βιομάζας.
- Την επαφή οργανικής ύλης και βιομάζας.
- Τον υδραυλικό χρόνο παραμονής των αστικών λυμάτων στον αντιδραστήρα.

2.7 Αναερόβιος Αντιδραστήρας UASB

Οι καινούριες επεκτάσεις των αναερόβιων διαδικασιών για την επεξεργασία των λυμάτων, πρέπει να αποδοθούν στην επιτυχία της ιδέας του αντιδραστήρα UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed).

Οι αντιδραστήρες τύπου UASB αποτελούν τα πιο διαδεδομένα και επιτυχημένα, *υψηλού ρυθμού*, αναερόβια συστήματα που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. (Lettinga, 2001, McCarty, 2001, Singh & Viraraghavan, 1998). Τα αναερόβια συστήματα χαρακτηρίζονται “υψηλού ρυθμού” όταν ικανοποιούνται δύο συνθήκες.

1. Υψηλή κατακράτηση ιλύος υπό συνθήκες υψηλής οργανικής φόρτισης.
2. Κατάλληλη επαφή μεταξύ των υγρών αποβλήτων και της κατακρατούμενης ιλύος.

Η επιτυχία των αντιδραστήρων UASB αποδίδεται στη διατήρηση μεγάλης συγκέντρωσης ιλύος στο εσωτερικό τους, γεγονός το οποίο επιτρέπει την εφαρμογή μεγάλων ρυθμών οργανικής φόρτισης και την διατήρηση μεγάλων χρόνων κατακράτησης των στερεών για μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής. Ως αποτέλεσμα, επιτυγχάνεται ικανοποιητική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ακόμα και στις περιπτώσεις που οι αντιδραστήρες λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Singh & Viraraghavan, 1998).

Αν και προτάθηκε αρχικά για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου σε μεσόφιλες θερμοκρασίες, ο αντιδραστήρας UASB ικανοποιεί τα κύρια χαρακτηριστικά που απαιτούνται ώστε να θεωρείται ένα σύστημα, απλό και αποδοτικό. Πιο συγκεκριμένα επιτυγχάνεται (Foresti, 2002):

- Υψηλή συγκέντρωση βιομάζας μέσα στον αντιδραστήρα ώστε να αποκαθίστανται μεγάλοι χρόνοι παραμονής των μικροοργανισμών.
- Ανάπτυξη συσσωματωμάτων βιομάζας (granules) ή πυκνής ιλύος που αποτελείται από διαφορετικά είδη και ομάδες μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνα για τη μετατροπή της οργανικής ύλης σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.
- Χαμηλή απαίτηση σε θρεπτικά συστατικά και μικρή παραγωγή ιλύος.
- Υψηλή σταθερότητα ως προς τις διακυμάνσεις στη σύνθεση και συγκέντρωση του εισερχόμενου δείγματος.
- Ικανότητα να διευθετεί υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rates- OLR).

Επιπλέον, το κόστος κατασκευής, εγκατάστασης και λειτουργίας είναι πολύ μικρότερα από τα αντίστοιχα των μονάδων αερόβιας επεξεργασίας διότι, ο αντιδραστήρας δεν απαιτεί εξοπλισμό για συντήρηση και έλεγχο της διαδικασίας (Foresti, 2002). Μάλιστα, εάν οι συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι ικανοποιητικές, τότε οι αναερόβιες διαδικασίες είναι αυτο-ελεγχόμενες.

Η ικανοποιητική απόδοση του αντιδραστήρα UASB στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων, σε μεσόφιλες θερμοκρασίες και υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης, παρακίνησε τους ερευνητές να χρησιμοποιήσουν τον ίδιο αντιδραστήρα για την επεξεργασία αστικών λυμάτων στις αρχές της δεκαετίας του '80. Τα πρώτα αποτελέσματα από την εφαρμογή των αντιδραστήρων UASB στην επεξεργασία αστικών λυμάτων ήταν αλληλοσυγκρουόμενα. Σε πολλές περιπτώσεις, η αναμενόμενη απόδοση δεν επιτεύχθηκε και η δυσπιστία για την αναερόβια επεξεργασία ενισχύθηκε λόγω των δυσάρεστων οσμών που παρουσιάστηκαν σε ορισμένες μονάδες.

Στην πραγματικότητα, υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των οικιακών λυμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων. Αν και τα αστικά λύματα θεωρούνται ως λύματα χαμηλού οργανικού φορτίου (low

strength), η σύνθεσή τους είναι αρκετά πολύπλοκη λόγω του μεγάλου κλάσματος των λιπαρών οξέων, πρωτεϊνών, απορρυπαντικών και άλλων άγνωστων ενώσεων.

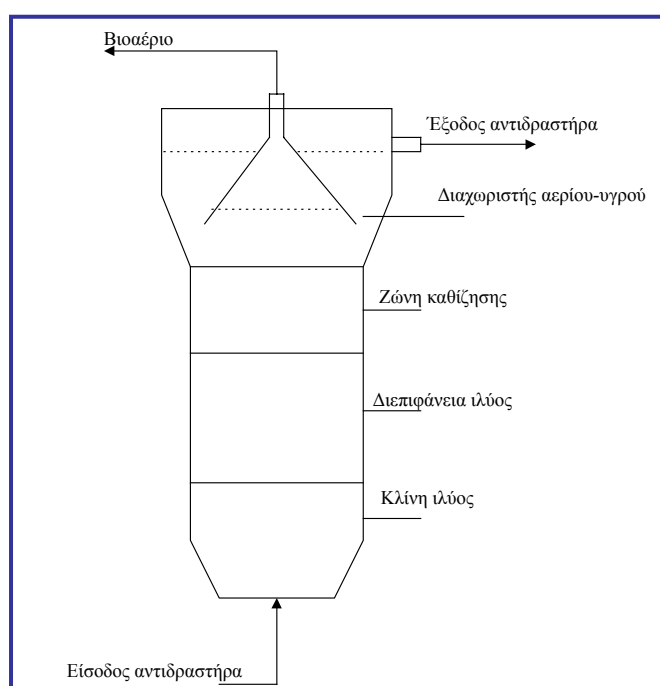
Αυτά τα χαρακτηριστικά θέτουν περιορισμούς στην αναερόβια διαδικασία, ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης του COD και στους μέγιστους ρυθμούς οργανικής και υδραυλικής φόρτισης που πρέπει να εφαρμοστούν. Αυτοί οι περιορισμοί επιβάλλουν την ανάγκη για επιπλέον επεξεργασία των ρευμάτων εξόδου σε πολλές περιπτώσεις, εκτός από την ιδιαίτερη προσοχή που πρέπει να δοθεί για την αποφυγή υδραυλικής υπερφόρτωσης και για τον έλεγχο των οσμών.

Μια άλλη σημαντική διαφορά αναφέρεται ως προς το χαμηλό ποσό του μεθανίου που μπορεί να ανακτηθεί από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης σε ορισμένες περιπτώσεις. Το γεγονός αυτό συμβαίνει σε περιοχές με τροπικό κλίμα, όπου οι αντιδραστήρες μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, συνήθως υψηλότερες από 20°C.

2.8 Περιγραφή του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου UASB σχεδιάστηκε το 1970 από τον καθηγητή Lettinga και την ομάδα του στο Πανεπιστήμιο Wageningen στην Ολλανδία.

Ένα απλοποιημένο σχήμα του αντιδραστήρα UASB παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB (Lettinga et al., 2001).

Το εσωτερικό του αντιδραστήρα UASB περιλαμβάνει τέσσερα διαφορετικά τμήματα που είναι (Van Haandel & Lettinga, 1994):

- Η κλίνη ιλύος (sludge bed)
- Η διεπιφάνεια ιλύος (sludge blanket)
- Η ζώνη καθίζησης (settling compartment)
- Ο διαχωριστής αερίου-υγρού

Η εισαγωγή των λυμάτων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα γίνεται από το κατώτερο τμήμα του. Τα λύματα εισάγονται στη ζώνη ιλύος όπου βρίσκονται οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί. Εκεί, η οργανική ύλη βιοαποδομείται και μετατρέπεται σε CH_4 και CO_2 .

Τα λύματα συνεχίζουν την ανοδική τους πορεία και εισέρχονται στην ζώνη καθίζησης. Επιπλέον, το βιοαέριο κινείται ανοδικά, συμπαρασύροντας κατά την κίνησή του μικρή ποσότητα βιομάζας. Η βιομάζα διαχωρίζεται από το βιοαέριο στη ζώνη καθίζησης και επιστρέφει στην κλίνη ιλύος. Με τον τρόπο αυτό, επιτυγχάνεται επιπλέον αποδόμηση της οργανικής ύλης των λυμάτων στη ζώνη καθίζησης.

Το βιοαέριο διαχωρίζεται από το υγρό ρεύμα στον διαχωριστή αερίου-υγρού και εξέρχεται από το ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα.

Το επεξεργασμένα λύματα εξέρχονται από τον αντιδραστήρα και συλλέγονται σε δοχείο από όπου γίνονται οι δειγματοληψίες.

2.9 Λειτουργία του Αναερόβιου Αντιδραστήρα τύπου UASB σε θερμοκρασία 20°C.

Μετά από το αβέβαιο ξεκίνημα στις αρχές της δεκαετίας του '80, οι αναερόβιοι αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται οριστικά πλέον στις τροπικές περιοχές για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων (Hanqing et al., 1997). Αυτό σημαίνει ότι εάν είναι σωστά σχεδιασμένοι και λειτουργούν ικανοποιητικά τότε μπορεί να θεωρηθούν αξιόπιστοι και σταθεροί μετά την αρχική περίοδο λειτουργίας (start-up period).

Ο πρώτος αντιδραστήρας (με όγκο 64m³) κατασκευάστηκε στην Κολομβία στη χρονική περίοδο 1982-1983 και λειτούργησε σε θερμοκρασία 25°C. Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά και το σύστημα αναερόβιας επεξεργασίας θεωρήθηκε αξιόπιστο.

Στη συνέχεια οι αντιδραστήρες τύπου UASB χρησιμοποιήθηκαν σε πολλές άλλες χώρες με τροπικό κλίμα, όπως η Ινδία, η Κολομβία, η Βραζιλία και το Μεξικό. Η μέση θερμοκρασία στις παραπάνω χώρες είναι υψηλή κατά τη διάρκεια όλου του χρόνου (20-35°C), ενώ τα λύματα θεωρούνται χαμηλής ισχύος.

Στους πίνακες που ακολουθούν συνοψίζονται τα αποτελέσματα από την αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων με αντιδραστήρες UASB, πιλοτικής και πλήρους κλίμακας που χρησιμοποιήθηκαν σε χώρες με τροπικό κλίμα.

Πίνακας 2.2: Αποτελέσματα αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων με αντιδραστήρες πιλοτικής κλίμακας, σε χώρες με τροπικό κλίμα (Mahmoud, 2002).

Αντιδραστήρας	Όγκος	Θερμοκρασία	HRT	CODt εισόδου	%Απομάκρυνση	Βιβλιογραφία
	l	°C	hr	(mg/l)	CODt	
UASB	106	20-23	4	424	60	Vieira and Souza (1986)
UASB	120	20	18	550	55-75	Lettinga et al. (1980)
UASB	118	20	8	500	75	Grin et al. (1983)
UASB	160	20	6	1076	64	Mergaert et al. (1992)
UASB	106	21-25	4,7	265	50	Vieira (1988)
UASB	106	35	4	300	65	Vieira (1988)
UASB	8	20	10	350-500	60-75	Singh and Viraraghavan (1998)

Πίνακας 2.3: Αποτελέσματα αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων με αντιδραστήρες πλήρους κλίμακας, σε χώρες με τροπικό κλίμα (Mahmoud, 2002).

Αντιδραστήρας	Όγκος	Θερμοκρασία	HRT	CODt εισόδου	%Απομάκρυνση	Βιβλιογραφία
	m ³	°C	hr	(mg/l)	CODt	
UASB	64	24-26	4-6	267	65	Schellinkhout et al. (1985)
UASB	120	-	4,7-9	315-265	50-70	Vieira (1988)
UASB	1200	20-30	6	563	74	Draaijer et al. (1992)
UASB	6600	25	5,2	380	60-80	Schellinkhout & Collazos (1992)
UASB	67,5	23	7	402	74	Vieira et al.(1994)
UASB	810	30	9,7	563	67	Florenzio et al. (2001)

Οι αντιδραστήρες UASB έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την επεξεργασία αστικών λυμάτων σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος υψηλότερες των 20°C (Foresti, 2002). Τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD κυμάνθηκαν μεταξύ 55-80% σε ρυθμούς οργανικής φόρτισης συνήθως μικρότερους από 3 kg COD.m⁻³.d⁻¹ και υδραυλικούς χρόνους παραμονής από 4 έως 18 ώρες. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής καθορίζεται σύμφωνα με τους εξής παράγοντες:

- Την ποιότητα του δείγματος στην έξοδο, το οποίο προορίζεται για επεξεργασία σε άλλες μονάδες.
- Τις επικρατούσες θερμοκρασιακές συνθήκες. Σε περιοχές όπου η μέση θερμοκρασία κυμαίνεται στους 25°C ή υψηλότερα, έχει εφαρμοστεί υδραυλικός χρόνος παραμονής μικρότερος από 6h χωρίς καμία σημαντική αρνητική επίδραση στην απόδοση του αντιδραστήρα.

Επιπλέον, η περίοδος αρχικής λειτουργίας του αντιδραστήρα θεωρείται ένα κρίσιμο βήμα για την σταθερή λειτουργία των αναερόβιων αντιδραστήρων σύμφωνα με τους σχεδιασμένους χρόνους οργανικής φόρτισης. Ένα από τα πιο σημαντικά σημεία είναι η ανάγκη εμβολιασμού του αντιδραστήρα με υψηλής ποιότητας μεθανογενούς ιλύος. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί ότι η περίοδος έναρξης (start-up period) μπορεί να διαρκέσει μέχρι και 6 μήνες, εάν δεν προστίθεται ιλύς.

Επίσης, ο σχηματισμός συσσωματωμάτων βιομάζας έχει μελετηθεί σε αντιδραστήρες UASB, οι οποίοι επεξεργάζονται αστικά λύματα. Είναι πιθανόν ότι η εισαγωγή του ρεύματος εισόδου από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα είναι ο κύριος παράγοντας που ευνοεί τη διαδικασία σχηματισμού συσσωματωμάτων βιομάζας και η οποία εξαρτάται από τις ταχύτητες που κυριαρχούν στην κλίνη ιλύος (sludge bed).

Υπάρχουν ακόμα ορισμένα σημεία που αφορούν στη συμπεριφορά των αναερόβιων αντιδραστήρων και τα οποία πρέπει να διευκρινιστούν, όπως είναι η σύνθεση του ρεύματος εξόδου.

2.10 Επεξεργασία των εκροών αναερόβιων αντιδραστήρων.

Η ποιότητα των ρευμάτων εξόδου των αναερόβιων αντιδραστήρων, οι οποίοι επεξεργάζονται αστικά λύματα, σπάνια είναι σύμφωνη με τις προδιαγραφές της νομοθεσίας. Εκτός από το κλάσμα των σωματιδίων και της διαλυμένης οργανικής ύλης που απομένει, τα κυριότερα σημαντικά συστατικά είναι τα θρεπτικά συστατικά και οι παθογενείς μικροοργανισμοί (pathogens), τα οποία δεν απομακρύνονται ικανοποιητικά στους πιο συνηθισμένους αναερόβιους αντιδραστήρες.

Μέθοδοι υστερο-επεξεργασίας (post-treatment methods) πρέπει να εφαρμοστούν στα ρεύματα εξόδου των αναερόβιων συστημάτων, ώστε το επεξεργασμένο νερό να πληροί τα κριτήρια επαναχρησιμοποίησης (reuse criteria) ή/και τα όρια διάθεσης των ρευμάτων εξόδου σε υδάτινους αποδέκτες (discharge limits). Τα συστήματα επεξεργασίας θα πρέπει να είναι (Foresti, 2002, Hanqing et al., 1997):

- Συμπαγή
- Χαμηλού κόστους
- Να εξαρτώνται από τις τοπικές συνθήκες

Η έρευνα για τα καταλληλότερα συστήματα υστερο-επεξεργασίας συνεχίζεται. Διάφορες βιολογικές, χημικές, φυσικοχημικές διεργασίες ή συνδυασμός τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη επεξεργασία των ρευμάτων εξόδου αναερόβιων αντιδραστήρων. Πιθανά συστήματα χαμηλού κόστους είναι: βιολογικά περιστροφικά συστήματα (bio-rotors), αμμόφιλτρα, αερόβιες λίμνες, βιολογικά φίλτρα, εδαφική επεξεργασία, υγρότοποι κ.ά. Υψηλής τεχνολογίας συστήματα για τα ρεύματα εξόδου περιλαμβάνουν: διαδικασίες μεμβρανών, specific forced oxygenation, compact (micro-)aerobic processes κ.ά. (Van Lier & Lettinga, 1999). Στην παρούσα εργασία, θα μελετηθεί η αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης και της χημικής κατακρήμνισης, ως μέθοδοι επεξεργασίας του ρεύματος εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία 20°C.

Κεφάλαιο 3

ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ/ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ

ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ/ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ**3.1 Χημική Κατακρήμνιση****3.1.1 Σκοπός**

Η χημική κατακρήμνιση, σε συνδυασμό με καθίζηση, αποτελεί σήμερα μια από τις βασικότερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται για τη χημική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Η χημική κατακρήμνιση πραγματοποιείται με προσθήκη χημικών ουσιών στα λύματα, ώστε να επιτευχθεί μεταβολή της φυσικής κατάστασης των διαλυμένων και αιωρούμενων σωματιδίων και να διευκολυνθεί η απομάκρυνσή τους από τα λύματα με καθίζηση (Metcalf & Eddy, 1991).

3.1.2 Ιστορική αναδρομή (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Η χημική κατακρήμνιση ανακαλύφθηκε το 1762 στην Αγγλία και εφαρμόστηκε ως μια κανονική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων με χρησιμοποίηση υδροξειδίου του ασβεστίου είτε μόνο του είτε μαζί με άλλες χημικές ουσίες, όπως υποχλωριώδες ασβέστιο ή νάτριο, θειϊκό αργίλιο κλπ (Αγγλία 1870, ΗΠΑ 1890-1900). Με την ανάπτυξη των βιολογικών διεργασιών άρχισε να εγκαταλείπεται η χημική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων λόγω του μεγάλου κόστους των χημικών ουσιών.

Στην περίοδο 1930-1936 έγιναν ορισμένες προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων χημικών μεθόδων, ενώ σήμερα το ενδιαφέρον για την χημική κατακρήμνιση έχει ανανεωθεί. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανάγκη για πιο αποτελεσματική απομάκρυνση των οργανικών ουσιών και των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται στα λύματα και είναι οι

κύριοι παράγοντες που ευθύνονται για την εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού.

Η χημική κατακρήμνιση και η διεργασία της κροκίδωσης χρησιμοποιούνται εδώ και πάρα πολλά χρόνια για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης, των θρεπτικών συστατικών και άλλων ρυπαντικών ουσιών από τα υγρά απόβλητα.

Πρόκειται για δύο διαφορετικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση διαφόρων ενώσεων από το νερό, αν και στη διεργασία της κροκίδωσης συμπεριλαμβάνεται η χημική κατακρήμνιση.

Η κροκίδωση βασίζεται κυρίως στην αποσταθεροποίηση κολλοειδών διαλυμάτων, ενώ η χημική κατακρήμνιση βασίζεται στη δημιουργία ενός αδιάλυτου ιζήματος.

3.2 Κολλοειδή διαλύματα

3.2.1 Κολλοειδή σωματίδια

Ως κολλοειδή (διαλύματα) χαρακτηρίζονται τα υλικά (στερεά, υγρά ή αέρια) που έχουν διαχυθεί σε πολύ λεπτό καταμερισμό, μέσα σε ένα μέσο (π.χ. νερό) (Μαρκαντωνάτος, 1990). Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι συσσωματώματα ατόμων ή μορίων που είναι μεγαλύτερα από τα μεμονωμένα άτομα ή μόρια όμως αρκετά μικρά ώστε να παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες που σχετίζονται με αυτή. Το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 0,001-1 μm (Metcalf & Eddy, 1991).

Τα κολλοειδή προσελκύουν στην επιφάνειά τους διάφορα ιόντα κατά τρόπο εκλεκτικό με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται στην πράξη ομόσημα ηλεκτρισμένα με ένα δυναμικό πεδίο γύρω τους.

Σε σχέση με το νερό υπάρχουν δύο τύποι κολλοειδών σωματιδίων (Μαρκαντωνάτος, 1990):

- Τα υδρόφιλα κολλοειδή, τα οποία διασκορπίζονται εύκολα στη μάζα του νερού και η σταθερότητά τους εξαρτάται κυρίως από τη συγγένειά τους με αυτό και λιγότερο από τα μικρά ηλεκτρικά φορτία –συνήθως αρνητικά- που έχουν.
- Τα υδρόφοβα κολλοειδή, τα οποία δεν έχουν χημική συγγένεια με το νερό και η σταθερότητά τους οφείλεται στις ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις.

Όταν ένα κολλοειδές σωματίδιο φορτιστεί με ηλεκτρικά φορτία τότε προσελκύονται και προσκολλώνται στην επιφάνειά του ιόντα με αντίθετο φορτίο, που σχηματίζουν ένα συμπαγές στρώμα (στρώμα Stern).

Γύρω από το συμπαγές αυτό στρώμα σχηματίζεται ένα πιο χαλαρό στρώμα, το οποίο εκτείνεται έως τα όρια επίδρασης του δυναμικού

πεδίου. Όταν το κολλοειδές βρεθεί σε ηλεκτρικό πεδίο, κινείται προς τον ετερόνυμο πόλο, παρασύροντας ένα νέφος ιόντων. Το δυναμικό στην επιφάνεια του νέφους ονομάζεται ζ-δυναμικό. Εφόσον, το ζ-δυναμικό είναι αρκετά ισχυρό, οι ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις που παράγονται κρατούν σε απόσταση τα κολλοειδή σωματίδια και το διάλυμα παραμένει σταθερό.

Για να επιτευχθεί συνένωση των κολλοειδών σωματιδίων, το διάλυμα πρέπει να αποσταθεροποιηθεί με ελάττωση του ζ-δυναμικού.

3.2.2 Αποσταθεροποίηση κολλοειδών διαλυμάτων

Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διαλυμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους εξής τρόπους (Μαρκαντωνάτος, 1990, Licsκό, 1997):

- Με προσθήκη χημικών ουσιών, οι οποίες ελευθερώνουν ιόντα αντίθετου φορτίου ως προς το φορτίο των κολλοειδών. Το αποτέλεσμα είναι ότι εξουδετερώνονται τα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή σωματίδια, που υπάρχουν συνήθως στα υγρά απόβλητα. Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως άλατα αργιλίου ή σιδήρου.
- Με προσθήκη ηλεκτρολυτών ή ισχυρών οξέων και βάσεων, που προκαλούν ελάττωση των ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των κολλοειδών και επομένως ελάττωση του ζ-δυναμικού και διευκόλυνση της κροκίδωσης.
- Με τη προσθήκη οργανικών πολυηλεκτρολυτών, που προσροφώνται στα κολλοειδή σωματίδια και προκαλούν γεφύρωση των κολλοειδών και στη συνέχεια συσσωμάτωσή τους.
- Με εγλωβισμό σε ίζημα υδροξειδίων μετάλλων (π.χ. Al, Fe), το οποίο καθώς καθιζάνει συμπαρασύρει και τα αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια.

3.3 Διεργασία Κροκίδωσης/Καθίζησης

Η κροκίδωση είναι μια διαδικασία με την οποία επιτυγχάνεται μετατροπή μικρών σωματιδίων σε μεγαλύτερα συσσωματώματα (flocs) όπου προσροφάται η διαλυμένη οργανική ύλη και άλλες ουσίες και απομακρύνονται στα στάδια καθίζησης και διήθησης που ακολουθούν.

Η διαδικασία της κροκίδωσης συνίσταται στα εξής τρία στάδια:

- i. Προσθήκη των χημικών μέσων και διασπορά τους στο υγρό διάλυμα κάτω από συνθήκες ταχείας ανάμιξης, με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του αρχικού διαλύματος κυρίως με την εξουδετέρωση των φορτίων των κολλοειδών σωματιδίων (coagulation).
- ii. Με ενδομοριακές συγκρούσεις, τα αποσταθεροποιημένα πλέον κολλοειδή σωματίδια, προσεγγίζουν το ένα το άλλο και συσσωματώνονται (flocculation).
- iii. Τα μεγάλα συσσωματώματα απομακρύνονται με καθίζηση (sedimentation).

3.4 Κροκιδωτικά Μέσα

3.4.1 Υδρόλυση των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη διεργασία της κροκίδωσης

Τα κυριότερα κροκιδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων είναι άλατα του αργιλίου και του τρισθενούς σιδήρου (Jiang & Graham, 1998). Κατά την προσθήκη τους στο νερό, τα ιόντα του Al και του Fe(III) υδρολύονται και σχηματίζονται διαλυτά μονομερή ή πολυμερή σύμπλοκά τους.

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης των ιόντων Al^{3+} και του Fe^{3+} , μαζί με τις σταθερές ισορροπίας, συνοψίζονται στους πίνακες 3.1 και 3.2 αντίστοιχα.

Πίνακας 3.1: Αντιδράσεις υδρόλυσης των ιόντων Al^{3+} (Jiang & Graham, 1998).

Αντίδραση	$\log K$ (25°C)
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	-4,97
$\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	-4,3
$\text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + \text{H}^+$	-5,7
$\text{Al(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_4^- + \text{H}^+$	-8
$2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-7,7
$3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-13,97
$13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	-98,73
$\text{Al(OH)}_3 (\text{am}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-31,5
$\text{Al(OH)}_3 (\text{c}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-33,5

Πίνακας 3.2: Αντιδράσεις υδρόλυσης των ιόντων Fe^{3+} (Jiang & Graham, 1998).

Αντίδραση	$\log K$ (25°C)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2,2

$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-3,5
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	-6
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-10
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-2,9
$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-6,3
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{am}) \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-38,7
$\text{A-FeOOH}(\text{c}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-41,7

Η υδατική χημεία του Al^{3+} στο νερό μπορεί να ερμηνευτεί, εξετάζοντας πέντε μονομερείς τύπους του (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ και $\text{Al}(\text{OH})_4^-$), τρεις πολυμερείς τύπους του ($\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ και $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$) και ένα στερεό ίζημα ($\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s})$). Στη βιβλιογραφία μπορεί να βρει κανείς διάφορους ακόμα χημικούς τύπους για πολυμερείς μορφές του Al^{3+} . Όμως είναι γενικά αποδεκτό ότι την πιο αποτελεσματική και σταθερή πολυμερή μορφή του Al στο νερό αποτελεί το $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$.

Αντίστοιχα, η υδατική χημεία του τρισθενούς σιδήρου μελετάται ως προς πέντε μονομερή σύμπλοκά του (Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$), ένα διμερές σύμπλοκό του ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$), ένα τριμερές ($\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$) και ένα στερεό ίζημα ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Σύμφωνα με τη διεργασία της κροκιδώσης, η κατάλληλη δόση των κροκιδωτικών του Al^{3+} και Fe^{3+} προστίθεται απ' ευθείας μέσα στο υδατικό διάλυμα.

Το pH του φυσικού νερού κυμαίνεται συνήθως μεταξύ των τιμών 6-8 και η προσθήκη σε αυτό της δόσης των κροκιδωτικών έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία και ανεξέλεγκτη υδρόλυση των μεταλλο-iónτων και συχνά ακόμα την ταχεία κατακρήμνιση των προϊόντων. Στην περίπτωση αυτή είναι αδύνατος ο έλεγχος του τύπου των συμπλόκων που σχηματίζονται και της συμπεριφοράς των κροκιδωτικών μέσων με μεταβολές της θερμοκρασίας και της φύσης του νερού.

Πιθανόν τότε, τα προϊόντα υδρόλυσης των ιόντων Al^{3+} και Fe^{3+} να προσροφούνται στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων ή να αλληλεπιδρούν με συστατικά που βρίσκονται διαλυμένα στο νερό. Τυπικά, όταν η κροκίδωση πραγματοποιείται σε νερά με $pH < 6$, με συγκέντρωση κολλοειδών σωματιδίων πάνω από μια κρίσιμη τιμή και με προσθήκη σχετικά μικρής δόσης κροκιδωτικών του Al^{3+} και Fe^{3+} , ο ρυθμός αλληλεπίδρασης των κροκιδωτικών με τα διαλυμένα συστατικά του νερού είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό κατακρήμνισης των συμπλόκων των υδροξυ-μετάλλων.

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν, σε μονάδες επεξεργασίας νερού η διεργασία της κροκίδωσης πραγματοποιείται με μεγάλες δόσεις κροκιδωτικών και σε μεγάλες τιμές pH ($pH > 6$), ώστε να είναι εφικτός ο έλεγχος των αλλαγών της θερμοκρασίας και της φύσης του νερού και γενικότερα των συνθηκών που επηρεάζουν τη διεργασία αυτή. Ως αποτελέσματα όλων αυτών, είναι η αύξηση των λειτουργικών δαπανών, λόγω της μεγάλης δόσης των κροκιδωτικών που χρησιμοποιούνται και της μεγάλης ποσότητας λάσπης, που παράγεται.

Μια σημαντική και επιτυχημένη μέθοδος βελτίωσης της αποτελεσματικότητας των κροκιδωτικών Al^{3+} και Fe^{3+} , αποτελεί η μερική υδρόλυσή τους πριν την προσθήκη τους στο υδατικό διάλυμα. Με την μέθοδο αυτή, προσχηματίζονται τα ευνοϊκότερα σύμπλοκα των μεταλλο-ιόντων και εξασφαλίζονται οι επιθυμητές συνθήκες κροκίδωσης.

Τα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά χρησιμοποιούνται σε υδατικά διαλύματα με μεγάλο εύρος pH , ενώ επίσης η αποτελεσματικότητά τους επηρεάζεται ελάχιστα από αλλαγές της θερμοκρασίας και της φύσης του νερού. Αυτό σημαίνει ότι, οι μονάδες επεξεργασίας νερού μπορούν να χρησιμοποιούν τα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά χωρίς να είναι αναγκαία η αλλαγή της δόσης του κροκιδωτικού και της τιμής του pH του διαλύματος κατά την κροκίδωση, ώστε η διεργασία της κροκίδωσης

να είναι επιτυχημένη για ένα μεγάλο εύρος συνθηκών των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του νερού.

Αξιοσημείωτο ενδιαφέρον και προσοχή έχει δοθεί τα τελευταία χρόνια στην προετοιμασία των προ-υδρολυμένων κροκιδωτικών του αργιλίου (poly-aluminium chloride) και του σιδήρου (polyferric sulfate).

Αυτά τα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά έχουν αποδειχθεί σε κάποιες περιπτώσεις καλύτερα σε σύγκριση με τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνταν παλιότερα, όπως το θειικό αργίλιο και ο θειικός φώσφορος. Τα πλεονεκτήματα των προ-υδρολυμένων κροκιδωτικών παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Πλεονεκτήματα προ-υδρολυμένων κροκιδωτικών σε σύγκριση με τα συμβατικά κροκιδωτικά (Jiang & Graham, 1998).

<u>Πλεονεκτήματα προ-υδρολυμένων κροκιδωτικών</u>
Χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη περιοχή pH.
Παρουσιάζουν μικρότερη ευαισθησία σε νερό χαμηλής θερμοκρασίας.
Απαιτούνται μικρότερες δόσεις ώστε να επιτευχθεί η ισοδύναμη απόδοση της επεξεργασίας.
Η εναπομένουσα συγκέντρωση των μεταλλο-iónτων είναι μικρότερη.

3.4.2 Κυριότερα κροκιδωτικά μέσα

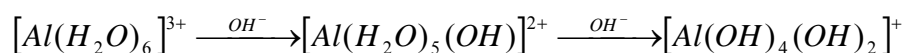
Μέχρι σήμερα, τα κυριότερα ανόργανα κροκιδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι (Jiang & Graham, 1998):

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- AlCl_3
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- FeCl_3

Η αποτελεσματικότητα των παραπάνω κροκιδωτικών δεν οφείλεται μόνο στο μεγάλο σθένος των ιόντων Al^{3+} και Fe^{3+} , αλλά και στη σημαντική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων που επιτυγχάνεται από τα προϊόντα υδρόλυσης των ιόντων αυτών.

Τα άλατα του αργιλίου και του σιδήρου θεωρείται ότι συμβάλλουν με δύο τρόπους στη συσσωμάτωση και κροκίδωση των κολλοειδών σωματιδίων, όταν προστεθούν στο νερό.

- I. Πιο συγκεκριμένα, τα θετικά φορτισμένα μεταλλο-υδροξυ-σύνπλοκα που δημιουργούνται μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων υδρόλυσης των ιόντων Al^{3+} και Fe^{3+} , παραμένουν διαλυμένα και προσροφούνται στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων, με αποτέλεσμα να εξουδετερώνουν το φορτίο τους.
- II. Ο πολυμερισμός των συμπλόκων μπορεί να συνεχιστεί ή ακόμα τα σύνπλοκα να αρχίσουν να συνενώνονται. Στην περίπτωση αυτή προκύπτουν θετικά φορτισμένα μεταλλικά υδροξείδια, τα οποία είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό. Ενδεικτικά, αναφέρεται το ακόλουθο παράδειγμα:



Τα πιο διαδεδομένα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι του AlCl_3 και του FeCl_3 και τα οποία

παρασκευάζονται με ελεγχόμενη υδρόλυση διαλυμάτων AlCl_3 και FeCl_3 . Το είδος των συμπλόκων που σχηματίζονται, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Συγκέντρωση των ιόντων Al^{3+} και Fe^{3+} .
- Βαθμός προ-υδρόλυσης, ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης των υδροξυλίων προς την συγκέντρωση των ιόντων Al^{3+} ή Fe^{3+} ($B = [\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ ή $B = [\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$).
- Διάρκεια υδρόλυσης.
- Συγκέντρωση των ανιόντων στο διάλυμα.
- Συνθήκες ανάμιξης της βάσης με το διάλυμα του κροκιδωτικού.
- Το είδος και η κανονικότητα της βάσης που χρησιμοποιείται για την υδρόλυση.

Άλλα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται είναι αυτά του θειϊκού σιδήρου, το polyaluminium silicate sulphate και το polyalumino-ferric sulphate.

3.5 Απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών των υγρών αποβλήτων

Σύμφωνα με την οδηγία του συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων 91/271/ΕΟΚ (21 Μαΐου 1991), υγρά απόβλητα με μεγάλες συγκεντρώσεις σε άζωτο και φώσφορο, δεν πρέπει να διατίθενται σε υγρούς αποδέκτες διότι επιταχύνουν τον ευτροφισμό.

Το φαινόμενο του ευτροφισμού αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα των τελευταίων ετών. Με τον όρο “ευτροφισμό” καλείται ο εμπλουτισμός των υδάτων με θρεπτικές ουσίες, ιδίως ενώσεις αζώτου ή/και φωσφόρου, που προκαλεί την ταχύτερη ανάπτυξη φυκών και ανωτέρων μορφών φυτικής ζωής, με συνακόλουθη ανεπιθύμητη διαταραχή της ισορροπίας των οργανισμών που ζουν στα ύδατα και υποβάθμιση της ποιότητας των εν λόγω υδάτων.

Ο ευτροφισμός αποτελεί μια φυσική διαδικασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε όλα τα υδατικά συστήματα με το πέρασμα του χρόνου, λόγω της αποσάθρωσης των πετρωμάτων και της διάβρωσης τους εδάφους. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, είναι η συσσώρευση θρεπτικών συστατικών στο νερό.

Τα κύρια αίτια για την εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού σε υδατικά συστήματα (λίμνες, ποταμούς) σήμερα είναι τα εξής (Jiang & Graham, 1998):

- Φυσική απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών από το έδαφος και αποσάθρωση των πετρωμάτων που βρίσκονται σε αυτό.
- Απόθεση στα υδατικά συστήματα ανόργανων λιπασμάτων, που περιέχουν άζωτο και φώσφορο.
- Διάβρωση του εδάφους.
- Απόθεση απορρυπαντικών με μεγάλες συγκεντρώσεις φωσφόρου.

- Απόθεση μερικώς επεξεργασμένων ή μη-επεξεργασμένων λυμάτων που περιέχουν άζωτο και φώσφορο.

Οι επιπτώσεις του φαινομένου του ευτροφισμού στα υδατικά συστήματα μπορεί να είναι (Jiang & Graham, 1998, Forsberg, 1998):

- Μείωση του βάθους των συστημάτων λόγω της σταδιακής εναπόθεσης ιλύος
- Μεταβολή του χρώματος του νερού
- Μείωση της διαύγειας του νερού
- Μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου σε μεγάλα βάθη
- Δημιουργία βιομάζας με την εμφάνιση ειδών ενδεικτικών του φαινομένου του ευτροφισμού

Η διαδικασία του ευτροφισμού, όταν πραγματοποιείται με φυσικό τρόπο, μπορεί να διαρκέσει εκατοντάδες χρόνια. Ωστόσο, ο γρήγορος ρυθμός εναπόθεσης οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών από αγροτικά, αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση δημιουργίας ευτροφικών συνθηκών στα υδατικά συστήματα τα τελευταία χρόνια. Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα, το φαινόμενο του ευτροφισμού οδηγεί σε σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας των υδατικών συστημάτων σε χρονικό διάστημα μόλις λίγων χρόνων (Jiang & Graham, 1998, Sala & Mujeriego, 2001).

Παρά τα οφέλη από τον περιορισμό της διάθεσης των θρεπτικών συστατικών σε υγρούς αποδέκτες, υπάρχει μια συνεχής ανάγκη για παροχή φωσφόρου και αζώτου στη γεωργία και τη βιομηχανία (Doyle, & Parsons, 2002).

Όλα τα παραπάνω οδηγούν τους ερευνητές στην ανάπτυξη μεθόδων επεξεργασίας, οι οποίες θα έχουν ως στόχο την ανάκτηση θρεπτικών συστατικών από τα υγρά απόβλητα. Η απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών επιβάλλεται πλέον από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα και

αποσκοπεί στην αποτροπή εμφάνισης του φαινομένου του ευτροφισμού σε ευαίσθητες περιοχές και παράκτια ύδατα.

Συνεπώς η μελέτη για απομάκρυνση του φωσφόρου και του αζώτου βασίζεται στο μέγεθος του πληθυσμού μιας περιοχής και στην ελάχιστη μείωση των θρεπτικών συστατικών, όπως καθορίζεται από την οδηγία του συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων 91/271/ΕΟΚ (Πίνακας 3.4).

Πίνακας 3.4: Απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου σύμφωνα με την οδηγία των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων 91/271/ΕΟΚ (Doyle, & Parsons, 2002).

Παράμετρος	Ισοδύναμο πληθυσμού (ι.π.)	Συγκέντρωση (mg/l)	Ελάχιστη μείωση (%)
Ολικός φώσφορος	10 000 - 100 000	2	80
	>100 000	1	80
Ολικό άζωτο	10 000 - 100 000	15	70-80
	>100 000	10	70-80

Η παρουσία μεγάλης ποσότητας φωσφόρου στο ρεύμα εξόδου μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων αποτελεί την σημαντικότερη αιτία δημιουργίας του φαινομένου του ευτροφισμού. Η αναλογία αζώτου:φωσφόρου:άνθρακα στα φύκη είναι περίπου 15:1:105 και εάν ένα από αυτά τα συστατικά βρίσκεται σε μικρότερη συγκέντρωση, τότε η ανάπτυξή τους περιορίζεται (Jiang & Graham, 1998). Η απομάκρυνση λοιπόν του φωσφόρου καθίσταται πολύ πιο σημαντική από την απομάκρυνση του αζώτου για την αποτροπή του φαινομένου του ευτροφισμού, διότι σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις η ύπαρξη του φωσφόρου συμβάλλει στην ανάπτυξη φυκών και άλλων μορφών φυτικής ζωής.

Ο μηχανισμός χημικής απομάκρυνσης του φωσφόρου περιλαμβάνει τις διεργασίες χημικής κατακρήμνισης και κροκίδωσης και επηρεάζεται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος, όπως για παράδειγμα το pH.

3.6 Θρεπτικά Συστατικά

3.6.1 Φώσφορος (P)

Ο φώσφορος είναι ένα από τα βασικά συστατικά των ζώντων οργανισμών και περιέχεται στα απόβλητα στις παρακάτω μορφές (Στάμου, 1994):

- 1) Ανόργανος φώσφορος με τη μορφή ορθοφωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) και λιγότερο με των μορφή πολυφωσφορικών ιόντων (π.χ. $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$).
- 2) Οργανικός φώσφορος, σε μικρότερες ποσότητες από ότι ο ανόργανος.

Τα πολυφωσφορικά ιόντα σε υδατικά διαλύματα υδρολύονται σε ορθοφωσφορικά ιόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απ' ευθείας σε διάφορους μικροοργανισμούς. Η διοχέτευση των αποβλήτων που περιέχουν φώσφορο σε συνδυασμό με την παρουσία αζώτου, ευνοεί το φαινόμενο του ευτροφισμού. Ο φώσφορος είναι ο καθοριστικός παράγοντας του φαινομένου του ευτροφισμού και έτσι η απομάκρυνσή του από τα απόβλητα έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία, ιδίως λόγω της αυξανόμενης χρήσης του στην παραγωγή απορρυπαντικών.

Στις διαδικασίες επεξεργασίας, ο φώσφορος είναι απαραίτητος στους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές διαδικασίες και στα αστικά απόβλητα βρίσκεται σε επαρκείς ποσότητες. Στις βιολογικές διαδικασίες τα πολυφωσφορικά ιόντα μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά και έτσι η εκροή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας περιέχει κυρίως ορθοφωσφορικά ιόντα.

Ο Ρ εκφράζεται ως ολικός φώσφορος (οργανικός και ανόργανος) και ως ανόργανος (ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά ιόντα).

3.6.2 Άζωτο (N)

Το άζωτο είναι ένα από τα βασικά συστατικά των ζώντων οργανισμών και περιέχεται στα αστικά απόβλητα στις παρακάτω μορφές (Στάμου, 1994):

- 1) Οργανικό N (πρωτεΐνες, ουρία και αμινοξέα)
- 2) Αμμωνιακό Άζωτο (άλατα NH_4^+ ή NH_3)

Ως προϊόν οξείδωσης των προηγούμενων μορφών, το N μπορεί να υπάρχει ως NO_3^- και NO_2^- .

Οι κύριες μετατροπές που υφίστανται οι παραπάνω μορφές αζώτου κατά τη διοχέτευσή τους σε κάποιο υδάτινο φορέα ή στις διαδικασίες επεξεργασίας είναι οι παρακάτω:

- Μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο από αερόβια ή αναερόβια βακτηρίδια.
- Οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε NO_2^- από ειδικά αερόβια νιτροποιητικά βακτηρίδια (Nitrosomonas).
- Περαιτέρω οξείδωση των NO_2^- σε NO_3^- από ειδικά αερόβια νιτροποιητικά βακτηρίδια (Nitrobacter).
- Αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- και τελικά σε NH_3 και N_2 από αερόβια-αναερόβια βακτηρίδια. Η αναγωγή γίνεται κυρίως σε αέριο N_2 σε αναερόβιες συνθήκες και σε μικρό ποσοστό σε NH_3 .

Στις διαδικασίες επεξεργασίας το άζωτο έχει μεγάλη σημασία γιατί αποτελεί μια από τις κυριότερες θρεπτικές ουσίες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές διαδικασίες. Γενικά στα αστικά απόβλητα βρίσκεται σε επαρκείς ποσότητες, ενώ για πολλά βιομηχανικά απόβλητα πρέπει να προστίθεται.

Από άποψη επίδρασης στο περιβάλλον, η διοχέτευση αποβλήτων που περιέχουν αμμωνιακό άζωτο σε έναν υδάτινο φορέα δημιουργεί απαίτηση

οξυγόνου για την οξείδωσή του σε NO_2^- και NO_3^- κάτω από ορισμένες συνθήκες. Επίσης, η NH_3 είναι τοξική για τα ψάρια, ενώ το NO_3^- χρησιμοποιείται από τα άλγη και διάφορα υδρόβια φυτά του φορέα για την ανάπτυξή τους. Έτσι, μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου σε υδάτινους φορείς, σε συνδυασμό με την παρουσία P, μπορεί να οδηγήσουν σε κατάσταση που ευνοεί την υπερβολική ανάπτυξη των αλγών και των διαφόρων υδρόβιων φυτών δηλαδή την εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού. Τα αποτελέσματα μπορεί να είναι το φράξιμο του φορέα (π.χ. σε ποταμό), εμφάνιση επιπλεόντων, αύξηση της θολότητας, αδυναμία χρήσης του νερού για ύδρευση, συσσώρευση αλγών στις ακτές, δημιουργία αισθητικών προβλημάτων κ.λ.π.

Το N εκφράζεται συνήθως ως οργανικό άζωτο, που μετρείται με τη μέθοδο Kjeldahl, ως ολικό N (TKN), δηλαδή οργανικό N και NH_3 , ως $\text{NH}_4\text{-N}$ και ως NO_3 (κυρίως για πόσιμο νερό). Χρησιμοποιείται ως παράμετρος ρύπανσης αλλά και σχεδιασμού ορισμένων μονάδων επεξεργασίας.

3.7 Απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών με τη διεργασία της κροκίδωσης

Η διεργασία της κροκίδωσης χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση του φωσφόρου. Οι ενώσεις του αζώτου δεν απομακρύνονται με τη διεργασία αυτή.

Γενικά, δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων με τη διεργασία της κροκίδωσης με άλατα του αργιλίου και του σιδήρου (Jiang & Graham, 1998).

- Σχηματισμός μεταλλο-υδροξυ-φωσφορικών συμπλόκων: $\text{Me}(\text{OH})_{3-x}(\text{PO}_4)_x$, όπου Me το Al ή Fe. Τα σύμπλοκα αυτά είτε προσροφούνται στα θετικά φορτισμένα προϊόντα υδρόλυσης των αλάτων του αργιλίου ή του σιδήρου, είτε δρουν ως κέντρα κατακρήμνισης των προϊόντων αυτών.
- Προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στα προϊόντα υδρόλυσης των αλάτων του αργιλίου ή του σιδήρου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται τα κροκιδωτικά $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeCl_3 τα προϊόντα υδρόλυσης που κυριαρχούν είναι τα υδροξείδια $\text{Al}(\text{OH})_3$ και $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ενώ όταν χρησιμοποιούνται τα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά των AlCl_3 , FeCl_3 κυριαρχούν τα πολυμερή σύμπλοκα, τα οποία αντιδρούν με τα φωσφορικά ιόντα.

Ωστόσο, η διεργασία της κροκίδωσης είναι πιο περίπλοκη σε πραγματικά υγρά απόβλητα από ότι σε συνθετικά λύματα. Κατά την προσθήκη αλάτων του αργιλίου και του τρισθενούς σιδήρου σε υγρά απόβλητα, λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις, όπως:

- Υδρόλυση των αλάτων του Al^{3+} ή Fe^{3+} και σχηματισμός πολυμερών και υδροξειδίων των μετάλλων.
- Τα προϊόντα υδρόλυσης ενώνονται με τα φωσφορικά ιόντα ή τα προσροφούν στην επιφάνειά τους.
- Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται κατά την κροκίδωση αποσταθεροποιούν και τους άλλους ρυπαντές που βρίσκονται στα

λύματα με αποτέλεσμα να απαιτείται αύξηση της δόσης των κροκιδωτικών που προστίθεται για την απομάκρυνση του φωσφόρου.

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες στρατηγικές επεξεργασίας που μελετήθηκαν με σκοπό να αυξηθούν τα ποσοστά απομάκρυνσης του φωσφόρου από τα λύματα.

Γενικά, η κροκίδωση, σε συνδυασμό με τη διήθηση, αποδεικνύεται μια απλή και αποτελεσματική μέθοδος απομάκρυνσης μεγάλων ποσοστών του ολικού φωσφόρου.

Επίσης, έχει αναφερθεί ότι με συνδυασμό βιολογικής και χημικής επεξεργασίας είναι δυνατόν να μειωθεί η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών ιόντων έως και 0,01mg/l, ενώ η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου να μειωθεί έως την τιμή 0,5mg/l (Thomas et al., 1996).

Σε ό,τι αναφορά τη χρήση των προ-υδρολυμένων κροκιδωτικών μέσων ως προς την απομάκρυνση του φωσφόρου έχει αναφερθεί ότι όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός προ-υδρόλυσης των κροκιδωτικών τόσο πιο μεγάλη δόση κροκιδωτικού απαιτείται για την απομάκρυνση του φωσφόρου (Diamadopoulos and Vlachos, 1996, Ratnaweera et al., 1992).

Άλλοι ερευνητές (Ratnaweera et al., 1992), πρότειναν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του φωσφόρου με τη διεργασία της κροκίδωσης εξαρτάται από την πυκνότητα του φορτίου των συμπλόκων, που σχηματίζονται κατά την υδρόλυση των μετάλλων.

Τέλος, σύμφωνα με συμπεράσματα άλλων μελετών (Hatton and Simpson, 1985), ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων είναι η ρόφηση των φωσφορικών ιόντων από τα συσσωματώματα που σχηματίζονται κατά την προσθήκη προ-υδρολυμένων και μη-κροκιδωτικών των μετάλλων Al^{3+} ή Fe^{3+} .

3.8 Απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών με τη διεργασία της χημικής κατακρήμνισης

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός βιολογικών διεργασιών επεξεργασίας για την απομάκρυνση του φωσφόρου, όπως επίσης για την ταυτόχρονη απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου. Η απομάκρυνση αυτή αποσκοπεί στην προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος από τις παραπάνω χημικές ουσίες ή στην προετοιμασία των λυμάτων για επαναχρησιμοποίηση.

Είναι γνωστό ότι τα αναερόβια συστήματα δεν παρέχουν ικανοποιητική απομάκρυνση των ενώσεων του αζώτου. Χρησιμοποιούνται λοιπόν φυσικές, χημικές και βιολογικές διαδικασίες για την απομάκρυνσή του, όπως (Altinbas et al., 2002, Siegrist, 1996):

- χλωρίωση στο σημείο θραύσεως (break point chlorination)
- ιοντοεναλλαγή
- air-stripping
- τεχνολογίες με μεμβράνες
- νιτροποίηση-απονιτροποίηση
- κατακρήμνιση του Φωσφορικού Μαγνησίου-Αμμωνίου..

Η απομάκρυνση των ρυπαντών από τα υγρά απόβλητα με τη διεργασία της χημικής κατακρήμνισης βασίζεται στη διαλυτότητα των συμπλόκων που σχηματίζονται σε αυτά.

Τα ιόντα τα οποία θεωρούνται ως τα σημαντικότερα για την απομάκρυνση του φωσφόρου είναι τα ιόντα του αργιλίου, του τρισθενούς σιδήρου, του ασβεστίου και του μαγνησίου. Στον πίνακα 3.5 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι αντιδράσεις ισορροπίας των συμπλόκων, που σχηματίζουν τα φωσφορικά ιόντα με τα ιόντα που αναφέρθηκαν, στα διαλύματά τους.

Πίνακας 3.5: Αντιδράσεις ισορροπίας που σχετίζονται με τη διαλυτότητα των φωσφορικών συμπλόκων με ιόντα Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} και Mg^{2+} (Jiang & Graham, 1998).

Αντίδραση	log K (25°C)
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) (\text{strengite}) \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-26
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) (\text{varsitite}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-21
$\text{CaHPO}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	-6,6
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 (\text{s}) \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	-46,9
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 2\text{OH}^-$	-114
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2 (\text{s}) \rightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 2\text{F}^-$	-118
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 (\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [4\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{OH})_2] + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-}$	-17
$\text{CaHAl}(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{H}^+ + 2\text{HPO}_4^{2-}$	-39
$\text{CaF}_2 (\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	-10,4
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	-12,6
$\text{FeNH}_4\text{PO}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	-13
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4) (\text{s}) \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	-32

Όταν το pH του διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ 5-7, ο φώσφορος κατακρημνίζεται με την μορφή των στερεών FePO_4 και AlPO_4 , τα οποία έχουν την μικρότερη διαλυτότητα. Πιο συγκεκριμένα, η ελάχιστη διαλυτότητα του $\text{FePO}_4(\text{s})$ εμφανίζεται για τιμή $\text{pH}=5$ του διαλύματος, ενώ η ελάχιστη διαλυτότητα του $\text{AlPO}_4(\text{s})$ εμφανίζεται για τιμή $\text{pH}=6$ του διαλύματος. Για μεγαλύτερες τιμές pH ο φώσφορος κατακρημνίζεται με τη μορφή του στερεού $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, διότι παρουσιάζει την ελάχιστη διαλυτότητα από όλα τα άλλα άλατα. Επομένως, εάν στο διάλυμα υπάρχουν ιόντα Ca^{2+} , τότε ο φώσφορος κατακρημνίζεται με τη μορφή του $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Προσθήκη των αλάτων $\text{Al}/\text{Fe}(\text{III})$ σε διαλύματα με pH το οποίο κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 5 και 9, έχει ως αποτέλεσμα την υδρόλυση των ιόντων αυτών. Τα ιόντα Al^{3+} και Fe^{3+} είναι απίθανο να υπάρχουν σ' αυτά τα διαλύματα και συνεπώς ο φώσφορος δεν κατακρημνίζεται με τη

μορφή των $\text{AlPO}_4(\text{s})$ και $\text{FePO}_4(\text{s})$ ή πιθανόν να κατακρημνίζεται με τη μορφή των στερεών αυτών αλλά σε περιορισμένο βαθμό, λόγω των ανταγωνιστικών αντιδράσεων της υδρόλυσης των ιόντων Al^{3+} και Fe^{3+} και των αντιδράσεων κατακρήμνισης των φωσφορικών ιόντων. Στην περίπτωση όμως που στο διάλυμα βρίσκονται ιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+} , η κατακρήμνιση του φωσφόρου επιτυγχάνεται με τα ιόντα αυτά.

Η κατακρήμνιση του Magnesium-Ammonium-Phosphate (MAP) είναι μια χημική διαδικασία, η οποία επιτρέπει την ταυτόχρονη απομάκρυνση αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων υπό αλκαλικές συνθήκες και την ανάκτηση των θρεπτικών αυτών συστατικών με τη μορφή του Magnesium-Ammonium-Phosphate, το οποίο αποτελεί ένα πρώτης ποιότητας λίπασμα αργής αποδόμησης.

3.9 Απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου με χημική κατακρήμνιση του Φωσφορικού-Μαγνησίου-Αμμωνίου (Magnesium-Ammonium-Phosphate)

3.9.1 Σκοπός της χημικής κατακρήμνισης του Magnesium-Ammonium-Phosphate

Η ορυκτολογική ονομασία του *Magnesium-Ammonium-Phosphate* είναι *struvite*. Το *struvite* είναι μια πολύ γνωστή χημική ένωση στον τομέα της αναλυτικής χημείας, η οποία σχηματίζεται με κατακρήμνιση ιόντων μαγνησίου, αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων κάτω από αλκαλικές συνθήκες.

Το *struvite* έχει ίδια σύσταση σε ιόντα Mg, N, P όπως στα λιπάσματα του εμπορίου και για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιείται ως λίπασμα ή ως προσθετικό λιπασμάτων.

Η κατακρήμνιση του MAP έχει μελετηθεί και εφαρμοστεί σε διάφορα είδη υγρών αποβλήτων όπως (Altinbas et al., 2002, Lee et al., 2003):

- Λύματα βυρσοδεψίας
- Ενασταλλάγματα χωματερών
- Στο υπερκείμενο υγρό της διαδικασίας αναερόβιας χώνευσης ιλύος.
- Λύματα χοιροστασίων κ.ά.

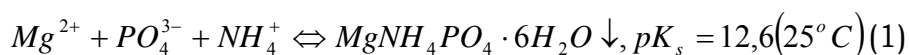
Τα αποτελέσματα χημικής κατακρήμνισης του magnesium-ammonium-phosphate, υπέδειξαν ικανοποιητική απομάκρυνση των αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων, ενώ σύμφωνα με εκτιμήσεις κόστους, το κόστος της διαδικασίας κατακρήμνισης είναι σχεδόν ίδιο με το κόστος της διαδικασίας νιτροποίησης-απονιτροποίησης 1m³ λύματος και ίδιο ή κατά 20% ακριβότερο της διαδικασίας air-stripping (Li et al., 1999).

3.9.2 Ιδιότητες του struvite

Το struvite εμφανίζει τις παρακάτω ιδιότητες (Münch & Barr, 2001):

- Είναι μια ένυδρη κρυσταλλική ουσία (magnesium ammonium phosphate hexahydrate) με χημικό τύπο $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



- Στην πιο απλή του μορφή πρόκειται για μια λευκή κρυσταλλική σκόνη, όμως μπορεί να βρεθεί ακόμα με τη μορφή μεγάλων, αδιάσπαστων κρυστάλλων, πολύ μικρών κρυστάλλων με ορθορομβική δομή, μεγάλων συσσωματωμάτων ή ακόμα με τη μορφή ζελατινώδους μάζας.
- Έχει ειδική βαρύτητα 1,7.
- Είναι πολύ διαλυτό σε όξινα pH και πολύ αδιάλυτο σε αλκαλικά pH.

3.9.3 Χημική Κατακρήμνιση του Magnesium-Ammonium-Phosphate

Η χημική κατακρήμνιση του struvite πραγματοποιείται σε δύο στάδια (Doyle & Parsons, 2002):

- Το στάδιο της πυρηνοποίησης (σχηματισμός των πυρήνων των νέων κρυστάλλων)
- Το στάδιο της ανάπτυξης (στην επιφάνεια των κρυστάλλων)

Η πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα όταν τα ιόντα συνδυάζονται και ενώνονται με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματιστούν μικροί κρύσταλλοι. Το στάδιο αυτό ελέγχουν οι συγκεντρώσεις των ορθοφωσφορικών και αμμωνιακών ιόντων, των ιόντων μαγνησίου και το pH του διαλύματος.

Η ανάπτυξη των κρυστάλλων συνεχίζεται έως να επέλθει ισορροπία των ιόντων στο διάλυμα. Το στάδιο αυτό ελέγχουν μηχανισμοί μεταφοράς και συγκεκριμένα η ανάπτυξη των κρυστάλλων επιταχύνεται ανάλογα με

τον ρυθμό ανάδευσης του διαλύματος. Σε συστήματα, τα οποία τροφοδοτούνται συνεχώς με τα συστατικά ιόντα του struvite, όπως μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, η ανάπτυξη των κρυστάλλων δεν σταματάει ποτέ.

Η κατακρήμνιση του struvite ελέγχεται από τους εξής παράγοντες:

▪ **pH**

Το pH είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος, η οποία ελέγχει τη διαδικασία κατακρήμνισης του struvite. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η διαλυτότητα του struvite μειώνεται καθώς η τιμή του pH του διαλύματος αυξάνεται. Η τιμή του pH στην οποία επιτυγχάνεται η ελάχιστη διαλυτότητα του struvite έχει γίνει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών καθώς αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο για την πρόβλεψη των συνθηκών κατακρήμνισης του struvite. Στον πίνακα 3.6 συγκεντρώνονται οι τιμές του pH του διαλύματος που έχουν προταθεί ως οι τιμές στις οποίες επιτυγχάνεται η ελάχιστη διαλυτότητα του struvite.

Πίνακας 3.6: Τιμές pH που αντιστοιχούν στην ελάχιστη διαλυτότητα του struvite (Doyle & Parsons, 2002).

Βιβλιογραφικές αναφορές	pH
Buchanan JR et al. Thermodynamics of struvite of struvite formation. Trans Am Soc Agric Eng 1994; 37:1301-8.	9.0
Momberg GA, Oellermann RA. The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa. Water Sci Technol 1992; 26:987-96.	8.0-10.6
Booker NA et al. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. Environ Technol 1999; 20:777-82.	9-9.4
Booram CV et al. Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors. Trans Am Soc Agric Eng 1975; 18:340-3.	10.3
Ohlinger KN et al. Predicting struvite formation in digestion. Water Res 1998; 32:3607-14.	10.3
Stumm and Morgan, Aquatic Chemistry. New York: Wiley, 1970.	10.7
Snoeyink VL, Jenkins D. Water chemistry. New York: Wiley, 1980.	10.7

▪ **Βαθμός υπερκορεσμού**

Η χημική κατακρήμνιση του struvite πραγματοποιείται όταν οι συγκεντρώσεις των ιόντων μαγνησίου, των αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων υπερβούν το γινόμενο διαλυτότητας K_{sp} του struvite.

▪ **Θερμοκρασία**

Συνεχής αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα, σταθερή αύξηση της διαλυτότητας του struvite αν και στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 10-65 °C παρατηρείται πτώση της διαλυτότητας. Η μέγιστη διαλυτότητα έχει παρατηρηθεί στους 50 °C. Επιπλέον, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 64 °C, η δομή των κρυστάλλων του struvite αλλάζει, ένα γεγονός το οποίο επηρεάζει αναπόφευκτα και τη διαλυτότητά του.

▪ **Παρουσία άλλων ιόντων στο διάλυμα**

Οι συνθήκες κατακρήμνισης των κρυστάλλων του struvite επηρεάζονται από την αλληλεπίδραση των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα.

Πιο συγκεκριμένα, θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα και ιδιαίτερα η αναλογία $[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$, η οποία όταν είναι μεγάλη ο σχηματισμός των κρυστάλλων του struvite θα αποφευχθεί και θα υπερισχύσει ο σχηματισμός αλάτων του φωσφορικού ασβεστίου. Τροποποιώντας λοιπόν τη χημική σύσταση του διαλύματος και ειδικότερα αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ιόντων Mg στο διάλυμα, μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητική κατακρήμνιση του struvite.

Τα άλατα που σχηματίζονται όταν η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα είναι μεγάλη, είναι τα εξής:

- $CaHPO_4$ (dicalcium phosphate)
- $Ca_3(PO_4)_2$ (tricalcium phosphate)
- $Ca_4H(PO_4)_3$ (octocalcium phosphate)
- Apatites

Ο σχηματισμός αυτών των φωσφορικών αλάτων φαίνεται ότι ακολουθεί τον νόμο των Ostwald Gay-Lussac, σύμφωνα με τον οποίο η λιγότερη

θερμοδυναμικά σταθερή και συνεπώς πιο ευδιάλυτη μορφή ενός πολύμορφου στερεού είναι γενικά η πιο εύκολα καθιζήσιμη μορφή (Battistoni et al., 2001). Η σειρά σχηματισμού λοιπόν των παραπάνω αλάτων είναι: CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, apatites.

Σημειώνεται ότι τα ανθρακικά ιόντα έχουν την τάση να κρυσταλλώνονται ως ασβεστίτης (CaCO_3) όταν η αναλογία $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ είναι μικρότερη από 0,6, διαφορετικά ως δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, όταν ο λόγος $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ είναι μεγαλύτερος από 0,6.

Επιπλέον, τα ιόντα μαγνησίου μπορούν να σχηματίσουν ένα μεγάλο αριθμό υδροξυ-συμπλόκων (όπως $\text{Mg}(\text{OH})_2$) καθώς και φωσφορικών-συμπλόκων (όπως $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) (Doyle & Parsons, 2002). Τα σύμπλοκα παραμένουν σε διαλυμένη μορφή, όμως έχουν ήδη δεσμεύσει ένα ποσοστό των ιόντων Mg και συνεπώς έχουν συμβάλλει στην ελάττωση της ποσότητας του struvite που κατακρημνίζεται.

3.9.4 Χημικές Αντιδράσεις Σχηματισμού του MAP

Η βασική χημική αντίδραση σχηματισμού του MAP είναι η παρακάτω:



Βιβλιογραφικά (Li et al., 1999), για τον σχηματισμό του MAP έχουν προταθεί οι χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν:



3.9.5 Χρήσεις του struvite

Ήδη από τη δεκαετία του '60 έχουν αναφερθεί οι ιδιότητες του struvite και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ως λίπασμα.

Τα χαρακτηριστικά του struvite καθιστούν αυτή την κρυσταλλική ουσία ένα άριστο λίπασμα κάτω από ειδικές συνθήκες, εν συγκρίσει με τα συνήθη λιπάσματα (Doyle & Parsons, 2002). Στα χαρακτηριστικά αυτά συμπεριλαμβάνεται η χαμηλή διαλυτότητά του, η περιεκτικότητά του σε N και P και η χαμηλή συγκέντρωσή του σε βαρέα μέταλλα. Σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτείται εμπλουτισμός του με K για να χρησιμοποιηθεί σε ειδικές καλλιέργειες. Ωστόσο, πειράματα πραγματοποιούνται ακόμα ώστε να τεκμηριωθεί εάν το struvite μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του ως λίπασμα ή ως προσθετικό λιπασμάτων.

Ουσιαστικά, το συστατικό-κλειδί του struvite είναι ο φώσφορος. Παγκοσμίως εκδηλώνεται όλο και περισσότερο ενδιαφέρον για την εύρεση μεθόδων ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησής του.

Η ιδέα ανάκτησης του φωσφόρου γίνεται ολοένα και πιο ελκυστική για τους ερευνητές, διότι πρώτες ύλες πλούσιες σε φώσφορο ολοένα μειώνονται. Επιπλέον, η ανάκτηση του φωσφόρου από τη λάσπη, η οποία προέρχεται από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, μπορεί να μειώσει έως και 49% τον όγκο της παραγόμενης λάσπης. Το γεγονός αυτό θα επηρεάσει άμεσα το κόστος διάθεσης της ιλύος, ενώ θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του αζώτου και φωσφόρου σε αυτή. Σε κάθε περίπτωση βέβαια, το κόστος ανάκτησης του struvite θα πρέπει να αντισταθμίζεται από το κέρδος της πώλησης του ως ένα χρήσιμο προϊόν.

Ενδείκνυται η χρήση του struvite ως λίπασμα για τους εξής λόγους (Kumashiro et al., 2001, Münch & Barr, 2001):

- Τα θρεπτικά συστατικά απελευθερώνονται με μικρότερο ρυθμό κατά τη διάρκεια του έτους εν συγκρίσει με τα διαλυτά λιπάσματα. Με τον τρόπο αυτό τα φυτά απορροφούν το μεγαλύτερο ποσοστό των θρεπτικών συστατικών.
- Απαιτείται λιγότερο συχνή εφαρμογή του.

- Τα φυτά δεν καταστρέφονται ακόμα και όταν το struvite χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες.
- Πρόκειται για ένα προϊόν φιλικό προς το περιβάλλον, ενώ επίσης δεν αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους εξαιτίας της μικρής περιεκτικότητάς του σε άλατα.

Κεφάλαιο 4

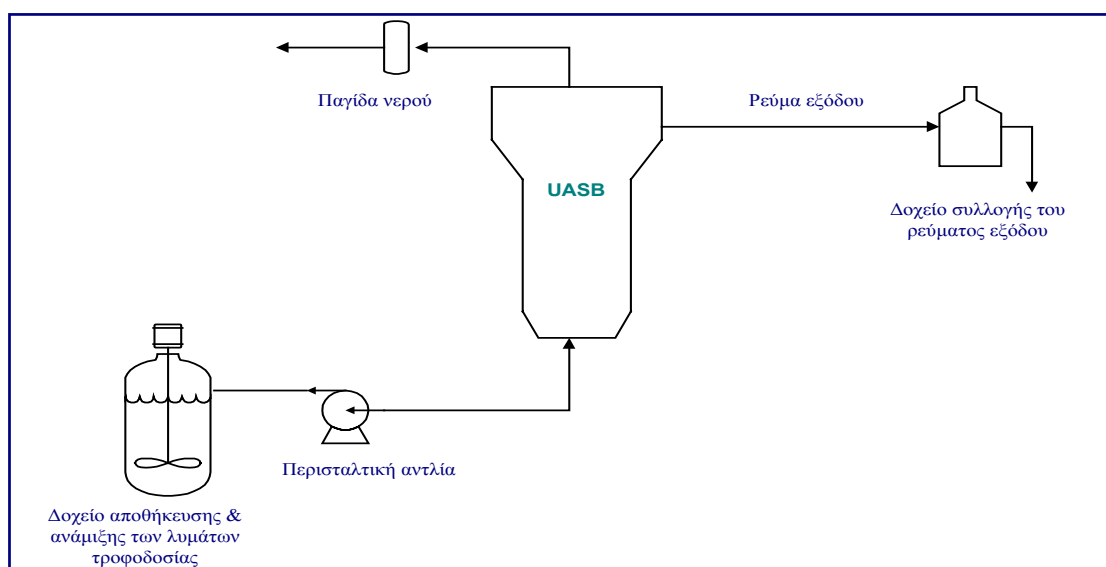
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

4.1.1 Πειραματική Διάταξη Αναερόβιας Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων

Η εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο σχήμα 4.1. Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη και συγκεκριμένα τα τμήματα από τα οποία απαρτίζεται.



Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη αναερόβιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

1. Δοχείο Τροφοδοσίας

Το δείγμα των αστικών λυμάτων μεταφέρονταν σε πλαστικό δοχείο, χωρητικότητας 40l και τροφοδοτούνταν με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Το δοχείο τροφοδοσίας ήταν τοποθετημένο μέσα σε ψυγείο, όπου τα δείγματα διατηρούνταν σε θερμοκρασία 4°C και βρίσκονταν πάντα σε ομογενοποιημένη μορφή με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα.

2. Περισταλτική Αντλία

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα λύματα μεταφέρονταν με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας στον αναερόβιο αντιδραστήρα.

Η αντλία αποτελείται από έναν ρότορα ο οποίος στα δύο του άκρα φέρει δύο κυλίνδρους που μπορούν να περιστρέφονται. Οι κύλινδροι συμπιέζουν κατά την περιστροφή του ρότορα τον ελαστικό αγωγό, μέσα από τον οποίο αναγκάζεται να διέλθει το προς άντληση υγρό. Ο ρυθμός ροής των λυμάτων ρυθμίζεται κατάλληλα.

Η αντλία που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Cole Palmer και το μοντέλο Multiflex L/S με κεφαλές τύπου Easy-Load II. Οι ελαστικοί αγωγοί είναι τύπου TYGON L/S 16 επίσης της εταιρίας Cole Palmer.

3. Αναερόβιος Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την αναερόβια επεξεργασία των αστικών λυμάτων, είναι τύπου UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed).

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από Plexiglass και PVC και έχει όγκο 6,5l. Περιλαμβάνει σε όλο το μήκος του βάνες για τη λήψη δειγμάτων και την εκκένωση περίσσειας λάσπης από το εσωτερικό του τμήμα.

3. Σύστημα Μέτρησης της Θερμοκρασίας

Οι θερμοκρασιακές συνθήκες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επηρεάζουν σημαντικά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και την σταθερότητα του συστήματος.

Η μέτρηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με τη βοήθεια τεσσάρων θερμοστοιχείων, τα οποία είναι προσαρμοσμένα στο κύριο σώμα του αναερόβιου αντιδραστήρα. Το σήμα των θερμοστοιχείων μεταβιβάζονταν σε πίνακα ψηφιακής ένδειξης, απ' όπου γίνονταν η ανάγνωση των τεσσάρων θερμοκρασιών.

4. Σύστημα Εξόδου του Βιοαερίου

Το βιοαέριο που παράγεται κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, εξέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα μέσω ελαστικού αγωγού. Ο αγωγός συνδέεται με μια απλή, γυάλινη παγίδα νερού χωρητικότητας 0,25l.

Το βιοαέριο εισέρχεται μέσα από το νερό και εξέρχεται χωρίς να δέχεται σημαντική αντίσταση λόγω της μικρής ποσότητας νερού που περιέχεται σ' αυτήν. Ο κύριος ρόλος της παγίδας νερού είναι να αποτρέπει την εισροή ατμοσφαιρικού αέρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

5. Σύστημα Εξόδου Επεξεργασμένων Λυμάτων

Στο ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα έχει προσαρμοστεί ένας ελαστικός αγωγός, μέσω του οποίου τα επεξεργασμένα λύματα οδηγούνται έξω από τον αντιδραστήρα. Τα λύματα καταλήγουν σε πλαστικό δοχείο από το οποίο συλλέγονται και χρησιμοποιούνται για περαιτέρω επεξεργασία.

Το πλαστικό δοχείο έχει τοποθετηθεί στο ίδιο ύψος με το σημείο εξόδου των λυμάτων από τον αντιδραστήρα τόσο για την αποφυγή εισαγωγής ατμοσφαιρικού αέρα στο εσωτερικό τμήμα του, όσο και για την αποφυγή επιστροφής του υγρού στον εσωτερικό του χώρο.

4.1.2 Πειραματική Διάταξη Διεργασίας Κροκίδωσης

Τα πειράματα κροκίδωσης πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή jar test F6/5 της εταιρίας VELP SCIENTIFICA.

Η συσκευή έχει τη δυνατότητα ανάδευσης έξι διαφορετικών δοχείων καθώς και τη ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής των μεταλλικών αναδευτήρων. Τα δοχεία που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή των δειγμάτων είναι γυάλινα και έχουν χωρητικότητα μεγαλύτερη από 1l.

4.2 Πειραματική Διαδικασία

4.2.1 Δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για Επεξεργασία

Για την τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν αστικά λύματα από την έξοδο της πρωτοβάθμιας καθίζησης της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων.

Η δειγματοληψία γινόταν μία ή δύο φορές την εβδομάδα και μετά τη συλλογή τους τα δείγματα αποθηκεύονταν σε καταψύκτη στους -20°C . Στη θερμοκρασία αυτή εξασφαλιζόταν η διατήρηση του οργανικού φορτίου των αστικών λυμάτων. Πριν από τη χρησιμοποίησή τους, γινόταν απόψυξη των δειγμάτων για 24 ώρες περίπου. Στη συνέχεια, τα δείγματα μεταφέρονταν σε πλαστικό δοχείο, το οποίο ήταν τοποθετημένο σε ψυγείο όπου διατηρούνταν σε θερμοκρασία 4°C . Με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, τα λύματα τροφοδοτούνταν με σταθερή παροχή στο εσωτερικό του αναερόβιου αντιδραστήρα. Ο πλαστικός σωλήνας, μέσω του οποίου διέρχονταν τα λύματα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, βρίσκονταν μέσα σε υδρόλουτρο, ώστε η θερμοκρασία των δειγμάτων να γίνει ίση με την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα γενικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων διέφεραν ανάλογα με τις δειγματοληψίες και συνεπώς είχαν άμεση σχέση με τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων, απ' όπου συλλέγονταν.

Στον πίνακα που ακολουθεί, συγκεντρώνεται το εύρος τιμών των χαρακτηριστικών των λυμάτων, όπως μετρήθηκαν στο χρονικό διάστημα εκτέλεσης των πειραμάτων της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά του ρεύματος εισόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Παράμετρος	Εύρος Τιμών
pH	7,4-7,9
Αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ /l)	400-460
TSS (mg/l)	64-324
COD (mg/l)	200-956
COD soluble (mg/l)	53-158
DOC (mg/l)	14,3-87,9
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	7,5-10,3
Ολικό Άζωτο (mg/l)	46-50
Θολότητα (NTU)	26-191

4.2.2 Αναερόβια Επεξεργασία

Για την αναερόβια επεξεργασία των αστικών λυμάτων, χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed). Η τροφοδότησή του γινόταν με αστικά λύματα, τα οποία προέρχονταν από την έξοδο της πρωτοβάθμιας καθίζησης της Μονάδας Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων της πόλης των Χανίων.

Τα λύματα μεταφέρονταν σε δοχείο, τοποθετημένο σε ψυγείο, όπου παρέμεναν σε θερμοκρασία 4°C υπό σταθερή μηχανική ανάδευση. Με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, τα λύματα διοχετεύονταν στον αναερόβιο αντιδραστήρα για επεξεργασία. Στο δοχείο αυτό, γινόταν η προσθήκη όξινου ανθρακικού νατρίου προκειμένου να διορθωθεί η αλκαλικότητά τους. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η τιμή της αλκαλικότητας πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1000-3000 mgCaCO₃/l ώστε να εξασφαλίζεται σταθερή λειτουργία και να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση του αντιδραστήρα (Wilcox et al., 1995).

Ο αντιδραστήρας UASB, με όγκο 6,5l, είχε τεθεί σε λειτουργία στο παρελθόν και είχε εμβολιαστεί με ιλύ από τον αναερόβιο κωνευτή της

μονάδας βιολογικής επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, εφοδιάστηκε με ιλύ όγκου 1,5l και συγκέντρωσης 9,75 gVSS/l. Η ιλύς χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία εκκίνησης του αντιδραστήρα, ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών και κυρίως των μεθανογενών, οι οποίοι αναπτύσσονται με μικρότερο ρυθμό σε σχέση με τους υπόλοιπους μικροοργανισμούς. Η λειτουργία του αντιδραστήρα σταμάτησε για 1 χρόνο περίπου. Η εκκίνησή του έγινε ξανά για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας και η λειτουργία του διήρκεσε 4 περίπου μήνες πριν την έναρξη της σειράς των πειραμάτων. Η εκκίνηση του έγινε χωρίς να εμβολιαστεί με νέα ποσότητα ιλύος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ιλύς μπορεί να παραμείνει ενεργής για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα της αναερόβιας τεχνολογίας, γι' αυτό χρησιμοποιείται πολλές φορές για την επεξεργασία λυμάτων τα οποία παράγονται εποχιακά.

Επιπλέον, ελέγχθηκε η απόδοση της αναερόβιας επεξεργασίας όταν η λειτουργία του αντιδραστήρα πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συγκεκριμένα σε θερμοκρασία 20°C. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα διατηρήθηκε στους 20°C, καθ' όλη την περίοδο λειτουργίας του, χρησιμοποιώντας κατάλληλο θερμοστάτη χώρου. Παρατηρήθηκαν μικρές και περιοδικές μεταβολές της θερμοκρασίας, οι οποίες οφείλονταν στις επικρατούσες καιρικές συνθήκες ιδίως κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Οι μεταβολές αυτές αντιμετωπίστηκαν με άνοδο της θερμοκρασίας του δωματίου, όπου ήταν εγκατεστημένος ο αναερόβιος αντιδραστήρας.

Σημειώνεται επίσης ότι, κατά την αρχική περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα, επιλέχθηκε χρόνος παραμονής των μικροοργανισμών 24h, ο οποίος διατηρήθηκε σταθερός για 2 περίπου μήνες. Στη συνέχεια, ο χρόνος παραμονής μειώθηκε σε 20h και διατηρήθηκε για 1 μήνα περίπου. Εφόσον, διαπιστώθηκε η σταθερότητα της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στον αντιδραστήρα σταθεροποιήθηκε σε 14h. Η τιμή του χρόνου παραμονής επιτεύχθηκε με

κατάλληλη ρύθμιση της περισταλτικής αντλίας. Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές της παροχής των λυμάτων στον αναερόβιο αντιδραστήρα για όλους τους χρόνους παραμονής που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 4.2: Ογκομετρική παροχή λυμάτων για διαφορετικούς χρόνους παραμονής.

Χρόνος Παραμονής (h)	Ογκομετρική παροχή (ml/min)
24	4,52
20	5,42
14	7,74

Σε όλο το μήκος του αντιδραστήρα υπήρχαν βάνες απ' όπου γινόταν δειγματοληψία, αλλά και απομάκρυνση μικρής ποσότητας της λάσπης που παραγόταν.

Δείγματα από το ρεύμα εισόδου λαμβάνονταν από το κατώτερο τμήμα του αντιδραστήρα, όπου ήταν προσαρμοσμένη μια βάνα για να είναι εύκολη η δειγματοληψία.

Δείγματα από το ρεύμα εξόδου λαμβάνονταν από σωλήνα, ο οποίος ήταν τοποθετημένος στο πλαστικό δοχείο όπου κατέληγαν τα επεξεργασμένα λύματα έπειτα από την έξοδό τους από τον αναερόβιο αντιδραστήρα.

Τέλος, το βιοαέριο που παράγονταν περιοδικά και σε πολύ μικρές ποσότητες, διοχετεύονταν μέσω ελαστικού αγωγού έξω από τον χώρο του εργαστηρίου. Οι τιμές της ογκομετρικής παροχής του ήταν πολύ μικρές και δεν θα αναφερθούν.

4.2.3 Πειράματα κροκίδωσης

Τα πειράματα κροκίδωσης πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα προερχόμενα από την έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Στόχος των πειραμάτων κροκίδωσης ήταν η επιλογή του βέλτιστου κροκιδωτικού και η βελτίωση των χαρακτηριστικών της εκροής του αντιδραστήρα επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Η κροκίδωση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή jar test. Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,1M[Al^{3+}], $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M[Al^{3+}] και $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M [Fe^{3+}].

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χωρίς τροποποίηση του pH του δείγματος, μετά την προσθήκη των κροκιδωτικών, αλλά με συνεχή έλεγχο του. Οι τιμές του pH του δείγματος κυμάνθηκαν μεταξύ 7,7-8,1 κατά τη διάρκεια της περιόδου εκτέλεσης των πειραμάτων.

Οι μεταβλητές που εξετάστηκαν ήταν η δόση του κροκιδωτικού και ο βαθμός προ-υδρόλυσης. Οι τιμές των μεταβλητών που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.3: Οι μεταβλητές και οι τιμές που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κροκίδωσης.

Μεταβλητή	Τιμή				
Δόση κροκιδωτικού mmol [Me^{3+}]/l	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
Βαθμός προ-υδρόλυσης $\text{B}=\text{OH}/[\text{Me}^{3+}]$	0	0,5	1,0	1,8	

Η συσκευή jar test έχει τη δυνατότητα ανάδευσης έξι διαφορετικών δοχείων και ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής των μεταλλικών αναδευτήρων. Κάθε δοχείο γεμίζονταν με 1l δείγματος, τα οποία λαμβάνονταν από την έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα και υπό

συνθήκες ταχείας ανάδευσης προστίθονταν 0, 1, 2,5, 5, 7,5 και 10 ml από το διάλυμα του κροκιδωτικού.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την ολοκλήρωση της διαδικασίας της κροκίδωσης είναι τα εξής:

1. Ανάδευση του διαλύματος με ταχύτητα 200 στροφές το λεπτό για 5min (ταχεία ανάδευση), ώστε να επιτευχθεί πλήρης διασπορά του κροκιδωτικού στο δείγμα
2. Ανάδευση του διαλύματος με ταχύτητα 45 στροφές το λεπτό για 10min (αργή ανάδευση), ώστε να αρχίσει η δημιουργία και η ανάπτυξη των συσσωματωμάτων
3. Έλεγχος του pH του διαλύματος
4. Ακολουθεί το στάδιο καθίζησης, διάρκειας 30 min, κατά το οποίο πραγματοποιείται κατακρήμνιση των συσσωματωμάτων
5. Συλλογή δείγματος από την υπερκείμενη φάση του διαλύματος και μέτρηση των απαιτούμενων παραμέτρων.

Παρασκευή προ-υδρολυμένων κροκιδωτικών

Αρχικά παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα των κροκιδωτικών $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,1M[Al^{3+}], $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M[Al^{3+}] και $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M [Fe^{3+}].

Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιούνται μετά από τουλάχιστον 24h, ώστε να ολοκληρωθούν πιθανές αντιδράσεις υδρόλυσης και τα διαλύματα να αποκτήσουν σταθερότητα ως προς τα συστατικά τους (Diamadopoulos & Vlachos, 1996). Επιπλέον, τα διαλύματα δεν χρησιμοποιούνται μετά την πάροδο 1 εβδομάδας από την παρασκευή τους, ενώ στην περίπτωση που κάτι τέτοιο έχει συμβεί, παρασκευάζονται νέα διαλύματα.

Τα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά παρασκευάζονται με ελεγχόμενη υδρόλυση των διαλυμάτων των μεταλλικών αλάτων (Diamadopoulos & Benedek, 1984). Η βασικότητα του προ-υδρολυμένου κροκιδωτικού

εκφράζει τον βαθμό προ-υδρόλυσης $B=[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{3+}]$, όπου Me^{3+} : το αντίστοιχο μεταλλικό ιόν.

Σε μια κωνική φιάλη προστίθενται 50ml πρότυπου διαλύματος 0,5M Me^{3+} , ενώ σε μία άλλη φιάλη ετοιμάζονται 200ml διαλύματος NaOH 0,5N και H_2O . Η αναλογία NaOH 0,5N και H_2O στο παραπάνω διάλυμα καθορίζεται σύμφωνα με τον επιθυμητό βαθμό προ-υδρόλυσης. Στη συνέχεια προστίθεται στην κωνική φιάλη το παραπάνω διάλυμα με ρυθμό 120ml/h. Η προσθήκη πραγματοποιείται υπό συνθήκες έντονης ανάδευσης του διαλύματος.

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, λαμβάνονται 250ml διαλύματος προ-υδρολυμένου κροκιδωτικού 0,1M $[\text{Me}^{3+}]$.

Στον πίνακα που ακολουθεί, αναγράφεται η ογκομετρική αναλογία των NaOH 0,5N και H_2O στα 200ml διαλύματος που παρασκευάζεται πριν από την έναρξη της προ-υδρόλυσης, ανάλογα με τον βαθμό προ-υδρόλυσης που θέλουμε να επιτύχουμε.

Πίνακας 4.4: Ποσότητα (ml) NaOH που προστίθεται ανάλογα με τον βαθμό προ-υδρόλυσης για την παρασκευή των προ-υδρολυμένων κροκιδωτικών.

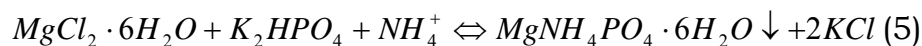
Βαθμός προ-υδρόλυσης	200ml Διαλύματος	
	ml NaOH 0,5N	ml H_2O
B=0	0	0
B=0,5	25	175
B=1	50	150
B=1,8	90	110

4.2.4 Πειράματα χημικής κατακρήμνισης του Magnesium-Ammonium-Phosphate (MAP)

Τα πειράματα κατακρήμνισης του MAP (Magnesium Ammonium Phosphate) πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα προερχόμενα από το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα. Κύριος στόχος των πειραμάτων ήταν η ταυτόχρονη απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου από το δείγμα, αλλά και η βελτίωση των υπόλοιπων χαρακτηριστικών της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν τα χημικά αντιδραστήρια $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και K_2HPO_4 για την προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας ιόντων Mg και P. Το πλεονέκτημα της χρήσης του $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, είναι ότι διαλύεται γρηγορότερα από το MgO, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται μικρότεροι χρόνοι αντίδρασης. Παρ' όλα αυτά, το MgO είναι αρκετά φθηνότερο και συμβάλλει στην άνοδο της τιμής του pH του διαλύματος.

Τα θεωρητικά ποσά των ενώσεων που προστίθενται, υπολογίζονται σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:



Τα ποσά των χημικών ενώσεων που πρέπει να προστεθούν στο δείγμα, προερχόμενο από την εκροή του αναερόβιου αντιδραστήρα, ώστε να πραγματοποιηθεί κατακρήμνιση του MAP, με αναλογία $Mg:NH_4:PO_4=1:1:1$, υπολογίζονται με τρόπο ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του $NH_4^+ - N$ που περιέχεται σ' αυτό. Με τροποποίηση της αναλογίας των ιόντων $Mg:NH_4:PO_4$, τα διαφορετικά ποσά των ενώσεων που προστίθενται υπολογίζονται με τον ίδιο τρόπο.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, 17,5g $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (MB:245g/mol) σχηματίζονται θεωρητικά όταν απομακρύνεται από το διάλυμα 1g $NH_4^+ - N$.

Η κατακρήμνιση του MAP πραγματοποιείται σε συσκευή jar test και για κάθε πείραμα χρησιμοποιείται 1l δείγματος από την εκροή του αναερόβιου αντιδραστήρα.

4.2.4.2 Πειραματική Διαδικασία Πειραμάτων Χημικής Κατακρήμνισης του Struvite

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

1. Ζύγιση των ποσών των χημικών αντιδραστηρίων και συλλογή 1l δείγματος από το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα
2. Προσθήκη του δείγματος σε δοχείο της συσκευής jar test
3. Προσθήκη των αντιδραστηρίων στο δείγμα
4. Ανάδευση του διαλύματος με ταχύτητα 200 στροφές το λεπτό για 5min (ταχεία ανάδευση), ώστε να επιτευχθεί πλήρης διασπορά των χημικών ενώσεων στο δείγμα
5. Ανάδευση του διαλύματος με ταχύτητα 45 στροφές το λεπτό για 10min (αργή ανάδευση), ώστε να αρχίσει η δημιουργία και η ανάπτυξη των κρυστάλλων του struvite
6. Έλεγχος του pH του διαλύματος και προσθήκη διαλύματος NaOH για την προσαρμογή της τιμής του pH στην τιμή όπου επιτυγχάνεται η ελάχιστη διαλυτότητα του struvite
7. Ακολουθεί το στάδιο καθίζησης, διάρκειας 30 min, κατά το οποίο πραγματοποιείται κατακρήμνιση των κρυστάλλων του struvite
8. Συλλογή δείγματος από την υπερκείμενη φάση του διαλύματος και μέτρηση των απαιτούμενων παραμέτρων.

4.2.5 Πειράματα για προσέγγιση της κατανομής των σωματιδίων.

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν στερεά σωματίδια, τα οποία ποικίλλουν σε σχήμα, μέγεθος, πυκνότητα και άλλα χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους στα λύματα και συνεπώς την ικανότητά τους να απομακρύνονται. Η απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από τα υγρά απόβλητα είναι εξαιρετικά ενδιαφέρουσα, διότι πολλές χημικές και βιολογικές ρυπαντικές ουσίες προσροφούνται και ενσωματώνονται σε αυτά. Η απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων λοιπόν, συνδέεται με την απομάκρυνση των ρυπαντικών ουσιών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα.

Το μέγεθος των σωματιδίων αποτελεί ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των στερεών σωματιδίων (Aguilar et al., 2002). Το μέγεθός τους επηρεάζει την ταχύτητα κατακάθισης ή επίπλευσης, την αλληλεπίδρασή τους με άλλα σωματίδια και άλλα φαινόμενα, όπως η υδροδυναμική τους, οι ιδιότητες μεταφοράς και συσσωμάτωσή τους. Το μέγεθος των στερεών σωματιδίων μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας τεχνικές, όπως η μικροσκοπική ανάλυση, αγωγιμομετρικές μέθοδοι, φωτομετρικές μέθοδοι και διήθηση με φίλτρα μεμβράνης (Καστρινάκης, 1999).

Η διήθηση με φίλτρα μεμβράνης είναι μια απλή και εύκολη μέθοδος. Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων των φίλτρων, κατακρατούνται από το φίλτρο τα στερεά σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από το μέγεθος των πόρων των φίλτρων ή αντίθετα απομακρύνονται μαζί με το διήθημα. Σημασία έχει ανεξάρτητα από τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί, το προς ανάλυση δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό, δηλαδή η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του δείγματος να είναι ίδια με την κατανομή μεγέθους του συνόλου των σωματιδίων.

Ένα μεγάλο ποσοστό των στερεών σωματιδίων, τα οποία περιέχονται στο ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα, απομακρύνονται με τη διεργασία της κροκίδωσης και καθίζησης.

Για την ολοκλήρωση της βελτιστοποίησης της διεργασίας της κροκίδωσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την μελέτη της κατανομής των σωματιδίων στο υπερκείμενο υγρό πριν και μετά το τέλος της επεξεργασίας του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα με κροκίδωση. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν διηθήσεις με φίλτρα μεμβράνης, με διαφορετικό μέγεθος πόρων (5 μm , 3 μm , 1 μm και 0,45 μm) και ακολούθησε μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου στα διηθήματα που προέκυψαν.

Σκοπός αυτής της σειράς πειραμάτων είναι να αποκτήσουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την αποτελεσματικότητα των διαφορετικών κροκιδωτικών που χρησιμοποιούνται.

4.3 Αναλυτικές Μέθοδοι

Μετά το πέρας των πειραμάτων κροκίδωσης της παρούσας εργασίας καθώς και για τον έλεγχο της λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, πραγματοποιούνταν οι παρακάτω αναλυτικές μετρήσεις.

1. *pH*

Έλεγχος του pH των λυμάτων γίνονταν τόσο μετά την προσθήκη της δόσης των κροκιδωτικών που χρησιμοποιούνταν, όσο και μετά το τέλος της διαδικασίας κροκίδωσης και συγκεκριμένα μετά την ολοκλήρωση του σταδίου καθίζησης. Επιπλέον, μέτρηση του pH πραγματοποιούνταν στα ρεύματα εισόδου και εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα, ώστε να ελεγχθεί η σταθερότητα του συστήματος.

Οι μετρήσεις του pH γίνονταν σε πεχάμετρο της CRISON, μοντέλο micropH 2002. Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνονταν με πρότυπα διαλύματα με pH=4.00 και pH=7.02.

2. *Αλκαλικότητα (Alkalinity)*

Μετρήσεις της αλκαλικότητας πραγματοποιούνταν στα ρεύματα εισόδου και εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Η αλκαλικότητα των λυμάτων υπολογίζονταν σύμφωνα με το Standard Method 2320B (APHA, AWWA, WEF, 1992) και εκφράζεται ως mg CaCO₃/l.

3. *Θολότητα (Turbidity)*

Μέτρηση της θολότητας πραγματοποιούνταν σε δείγματα που λαμβάνονταν από το ρεύμα εισόδου και το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα καθώς και σε δείγματα που λαμβάνονταν αμέσως μετά το τέλος των πειραμάτων κροκίδωσης.

Οι μετρήσεις της θολότητας των δειγμάτων που αναφέρθηκαν, πραγματοποιήθηκαν σε θολόμετρο Lovibond Turbidity meter. Η βαθμονόμηση του οργάνου γινόταν με πρότυπο διάλυμα φορμαζίνης 0.02 NTU, της ίδιας εταιρίας.

4. Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών σε όλα τα δείγματα, υπολογίστηκε με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται στο Standard Methods ((APHA, AWWA, WEF, 1992).

Για τη διήθηση των δειγμάτων, χρησιμοποιούνται φίλτρα υάλου της εταιρίας GELMAN τύπου A/E.

5. Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου γίνεται σε δείγματα που λαμβάνονταν από τα ρεύματα εισόδου και εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα, καθώς και σε δείγματα, τα οποία λαμβάνονταν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων κροκίδωσης.

Χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο, έγιναν μετρήσεις του διαλυτού COD, μετά από τη διήθησή τους μέσω φίλτρων μεμβράνης της εταιρίας Gelman τύπου GH Polypore με μέγεθος πόρων 0,45μm.

Επιπλέον, μετρήσεις COD πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μετά από την διήθησή τους με φίλτρα μεμβράνης της εταιρίας Gelman με μέγεθος πόρων 5μm, 3μm, 1μm.

Η μέτρηση COD έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο της εταιρίας MERCK. Η διαδικασία βασίζεται στη μέθοδο 5220D (Closed Reflux, Colorimetric Method) του Standard Method (APHA, AWWA, WEF, 1992).

Το δείγμα κωνεύεται στους 150° C για 2 ώρες, παρουσία διχρωμικών ιόντων και ισχυρού θεϊκού οξέος, τα οποία κατά τη διάρκεια της κώνευσης οξειδώνουν την οργανική ύλη. Το χρώμιο μετατρέπεται από εξασθενές σε τρισθενές.

Μετά τη χώνευση στο δείγμα γίνεται μέτρηση της απορρόφησης στο όργανο UV- 1202 Spectrophotometer SHIMADZU.

Επειδή το τρισθενές χρώμιο απορροφά στο ορατό φάσμα, αλλά σε διαφορετικό μήκος κύματος από το εξασθενές, μπορεί να υπολογιστεί εύκολα η ποσότητα του διχρωμικού που απαιτήθηκε για να οξειδώσει την οργανική ύλη.

6. Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)

Στα δείγματα που λαμβάνονταν για τη μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, πραγματοποιούνταν επίσης μέτρηση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) και του Διαλυτού Οργανικού Άνθρακα (DOC).

Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα από το ρεύμα εισόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα, για το οποίο υπολογίζονταν μόνο ο διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC), για την αποφυγή προβλημάτων στον καταλύτη του οργάνου λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών στο δείγμα.

Οι μετρήσεις TOC και DOC πραγματοποιήθηκαν στον αναλυτή οργανικού άνθρακα (TOC Analyser) της εταιρίας SHIMADZU, μοντέλο 5000A. Η μέτρηση του οργανικού άνθρακα βασίζεται στην καταλυτική οξείδωση ποσότητας δείγματος στους 680°C με σφαιρίδια αλουμίνας επικαλυμμένα με πλατίνα.

Ο διαλυτός οργανικός άνθρακας υπολογίζεται μετά από διήθηση των δειγμάτων με φίλτρα μεμβράνης της εταιρίας Gelman τύπου GH Polypro με μέγεθος πόρων 0,45μm.

Επιπλέον, μετρήσεις οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μετά από τη διήθησή τους με φίλτρα μεμβράνης της εταιρίας Gelman με μέγεθος πόρων 5μm, 3μm, 1μm.

7. Φώσφορος (P)

Για τη μέτρηση του φωσφόρου, το δείγμα αρχικά διηθείται με φίλτρα μεμβράνης, με μέγεθος πόρων 0,45μm. Στη συνέχεια, υφίσταται χώνευση για να οξειδωθεί η οργανική ύλη και να αποδεσμευτεί ο φώσφορος με τη μορφή ορθοφωσφορικών ιόντων.

Η χώνευση γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο 4500- P B. του Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1992), η οποία ονομάζεται Sulfuric Acid-Nitric Acid Digestion.

Στη συνέχεια, η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών υπολογίζεται με τη μέθοδο 4500-P.E Ascorbic Acid Method. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με φασματοφωτόμετρο μοριακής απορρόφησης της εταιρίας SHIMADZU, τύπου UV- 1202.

Οι συγκεντρώσεις υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την καμπύλη απορρόφησης-συγκέντρωσης, που δημιουργήθηκε από τιμές απορρόφησης που μετρήθηκαν για διαλύματα με γνωστή συγκέντρωση φωσφόρου και για τα οποία ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε.

8. Άζωτο (N)

Η μέτρηση του οργανικού αζώτου γινόταν σύμφωνα με μέθοδο 4500-Norg B. Macro- Kjeldahl Method (APHA, AWWA, WEF, 1992).

Παρουσία θειϊκού οξέος, θειϊκού καλίου και υδραργύρου ως καταλύτες, το άζωτο των αμινο-ομάδων πολλών οργανικών ενώσεων μετατρέπεται σε θειϊκό αμμώνιο. Σε $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετατρέπεται η ελεύθερη αμμωνία και το αμμωνιακό άζωτο που περιέχεται στα δείγματα. Στη συνέχεια με τη μέθοδο της απόσταξης λαμβάνεται η αμμωνία.

Σύμφωνα με τη μέθοδο 4500- NH_3 E. Titrimetric Method (APHA, AWWA, WEF, 1992), δείγμα αμμωνίας που προκύπτει από τη διαδικασία της χώνευσης αποστάζει σε βορικό οξύ και τέλος το διάλυμα αμμωνίας ογκομετρείται με διάλυμα θειϊκού οξέος.

Κεφάλαιο 5

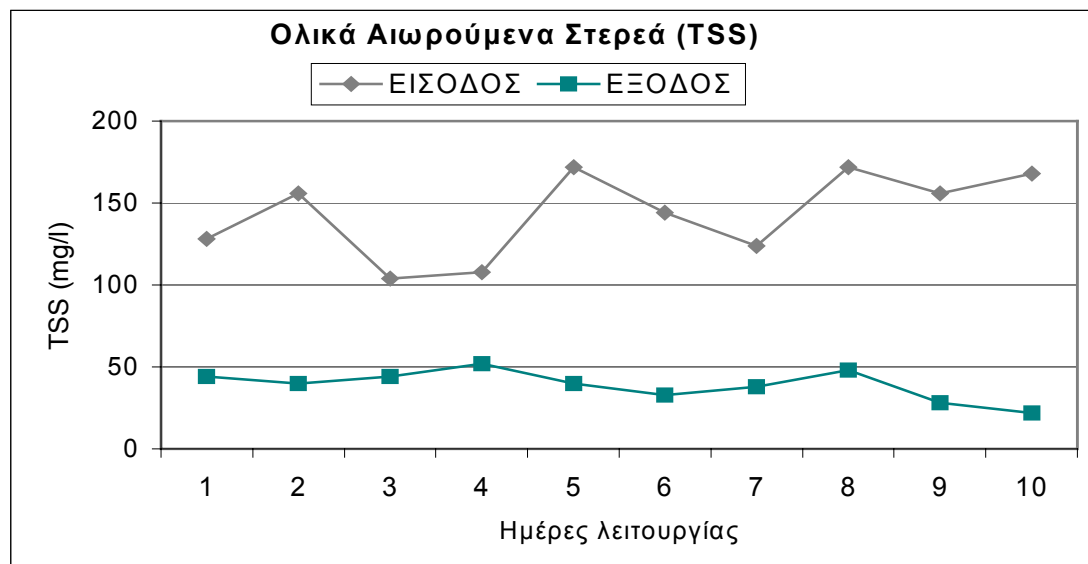
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Λειτουργία του αναερόβιου αντιδραστήρα επεξεργασίας αστικών λυμάτων (UASB) σε θερμοκρασία 20°C

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κροκίδωσης, γίνονταν μετρήσεις των χαρακτηριστικών των ρευμάτων εισόδου και εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB για τον έλεγχο της λειτουργίας του σε θερμοκρασία 20°C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν.

1. Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)



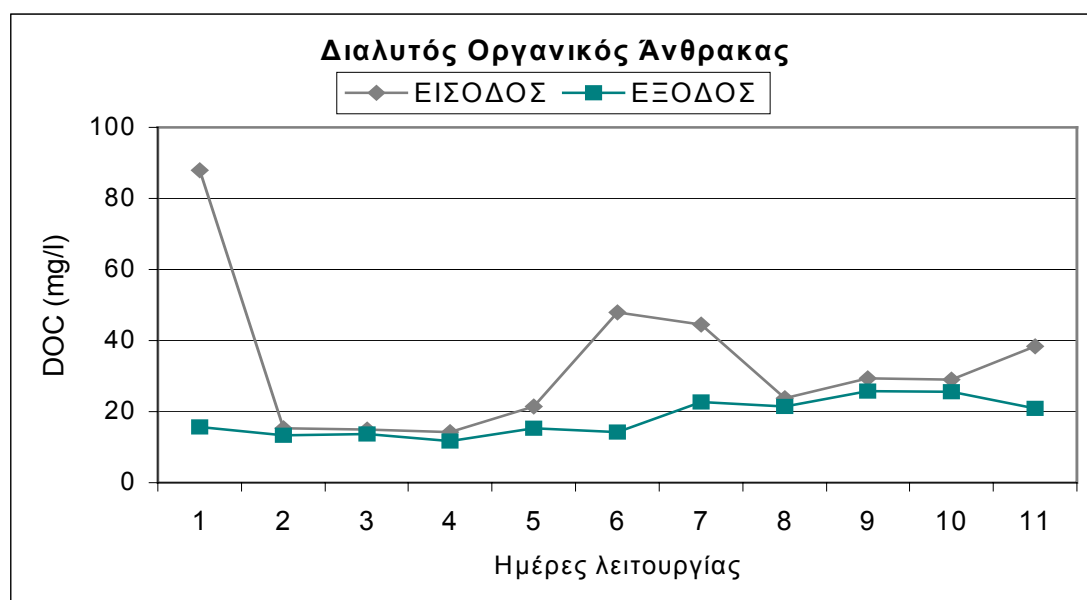
Σχήμα 5.1: Μεταβολή των αιωρούμενων στερεών κατά την αναερόβια επεξεργασία.

Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων στο ρεύμα εισόδου και εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα. Παρατηρείται σημαντική απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων στερεών, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 52-87%. Συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται ικανοποιητική συγκράτηση των στερεών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία

20°C, με αποτέλεσμα οι τιμές της συγκέντρωσης των TSS στο ρεύμα εξόδου να είναι μικρότερες από 50 mg/l.

Αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης των TSS (85%) αναφέρονται και από τους Singh and Viraraghavan, 1998, κατά τη αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων με αντιδραστήρα τύπου UASB, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία 20°C και υδραυλικούς χρόνους παραμονής μεταξύ 10-16 hr. Επίσης, σύμφωνα με τους El-Khateeb and El-Gohary, 2002, επιτυγχάνεται ποσοστό απομάκρυνσης των TSS των αστικών λυμάτων ίσο με 69%, όταν χρησιμοποιείται αντιδραστήρας UASB, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία μεταξύ 15-30°C και υδραυλικό χρόνο παραμονής 8hr.

2. Διαλυτός Οργανικός Άνθρακας (DOC)



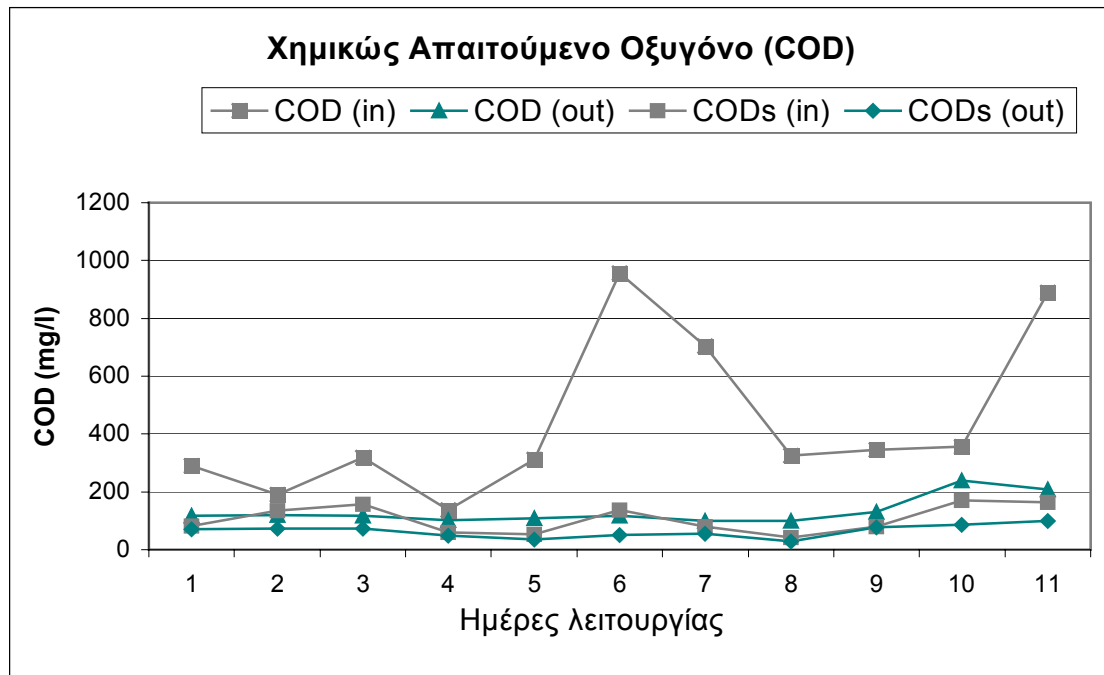
Σχήμα 5.2: Μεταβολή του διαλυτού οργανικού άνθρακα κατά την αναερόβια επεξεργασία.

Στο σχήμα 5.2 απεικονίζονται οι τιμές του διαλυτού οργανικού άνθρακα στο ρεύμα εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα UASB, για διάφορες ημέρες λειτουργίας του.

Η μείωση του DOC που επιτυγχάνεται είναι μικρή για τις περισσότερες ημέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Παρατηρείται επίσης, ότι η μείωση της τιμής του DOC είναι μεγαλύτερη, όταν η τιμή του στο

ρεύμα εισόδου του αντιδραστήρα είναι μεγάλη. Γενικά, δεν επιτυγχάνονται μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης του διαλυτού οργανικού άνθρακα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης του DOC κυμαίνονται μεταξύ 10-49%, όταν ο αναερόβιος αντιδραστήρας λειτουργεί σε θερμοκρασία 20°C.

3. Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)



Σχήμα 5.3: Μεταβολή του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου και του διαλυτού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, κατά την αναερόβια επεξεργασία.

Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται οι τιμές του COD και του διαλυτού COD στο ρεύμα εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα, για τις ημέρες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα κροκίδωσης.

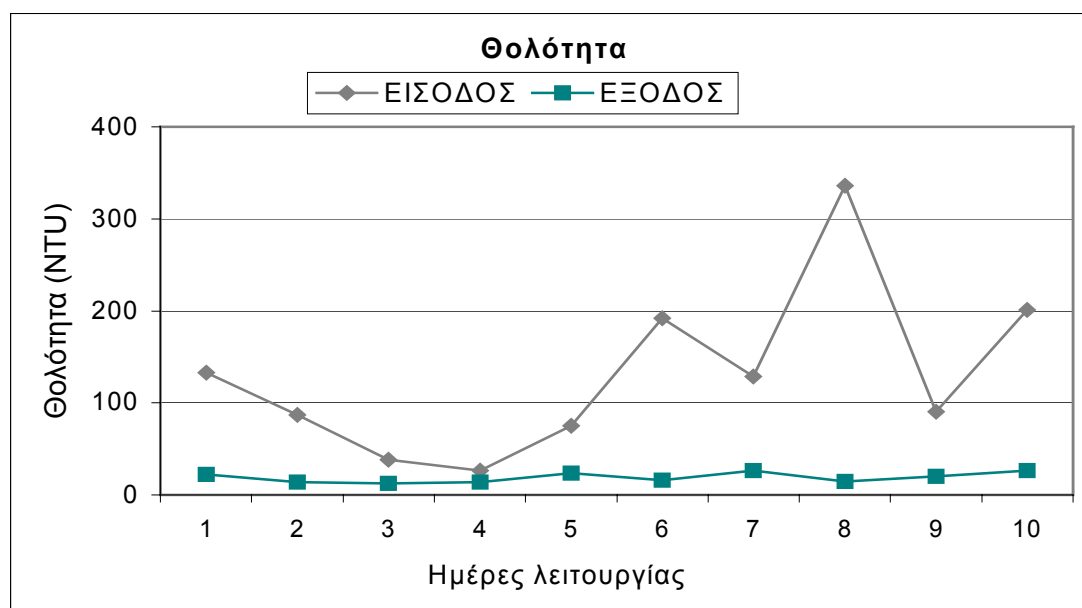
Αρχικά, παρατηρείται διαφοροποίηση στις τιμές του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου του δείγματος που λαμβάνεται από την μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Οι τιμές του COD στο ρεύμα εισόδου κυμάνθηκαν μεταξύ 136-956 mg/l.

Όμως, κατά την αναερόβια επεξεργασία των δειγμάτων επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση του COD των δειγμάτων, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 26-88%. Οι τιμές του COD στο ρεύμα εξόδου

κυμάνθηκαν μεταξύ 100-240 mg/l. Σημαντική είναι και η μείωση του διαλυτού COD, τα ποσοστά απομάκρυνσης του οποίου κυμαίνονται μεταξύ 17-62%. Οι τιμές του διαλυτού COD στο ρεύμα εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα κυμαίνονται μεταξύ 41-170 mg/l και 28-100 mg/l αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία (πίνακας 2.2), κατά την αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων σε θερμοκρασία 20°C, με αντιδραστήρες UASB πιλοτικής κλίμακας, η απομάκρυνση του ολικού COD κυμαίνεται μεταξύ 55-75% για υδραυλικούς χρόνους παραμονής 4-18 hr. Σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού COD, τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 18-85% αναφέρονται και στη μεταπτυχιακή εργασία της Γεωργίου Μ., 2002, όταν η αναερόβια χώνευση των αστικών λυμάτων, πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 35°C. Στην ίδια εργασία, αναφέρονται μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του διαλυτού COD, τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 50-92%. Συνεπώς, η λειτουργία του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία 20°C, κρίνεται ικανοποιητική ως προς την απομάκρυνση του ολικού και διαλυτού COD των δειγμάτων.

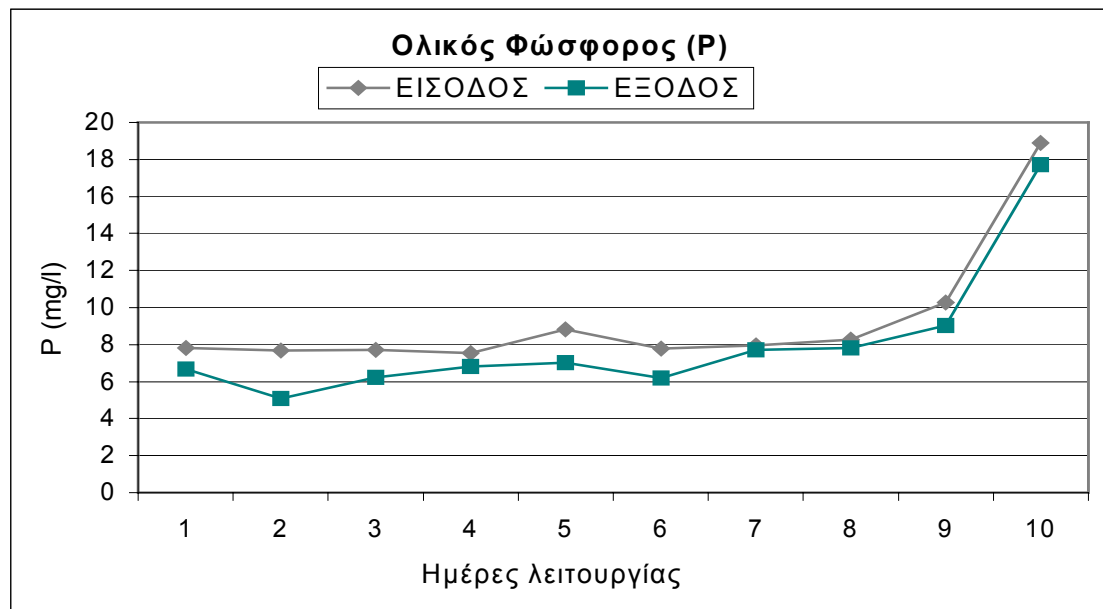
4. Θολότητα (Turbidity)



Σχήμα 5.4: Μεταβολή της θολότητας κατά την αναερόβια επεξεργασία.

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές της θολότητας του ρεύματος εισόδου και εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα. Παρά τη μεγάλη διακύμανση των τιμών της θολότητας στο ρεύμα εισόδου (26-336 NTU), επιτυγχάνονται σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσής της. Οι τιμές της θολότητας στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα κυμαίνονται μεταξύ 12,4-26,3 NTU. Τα ποσοστά απομάκρυνσης της θολότητας κυμαίνονται μεταξύ 48-96%, τα οποία είναι αρκετά μεγάλα και αποδίδονται στη σημαντική κατακράτηση των αιωρούμενων στερεών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

5. Ολικός Φώσφορος (P)



Σχήμα 5.5: Μεταβολή του ολικού φωσφόρου κατά την αναερόβια επεξεργασία.

Στον σχήμα 5.5 απεικονίζονται οι τιμές του ολικού φωσφόρου στο ρεύμα εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα UASB. Οι τιμές του P στο ρεύμα εισόδου και εξόδου κυμαίνονται μεταξύ 7,5-10 mg/l και 5-9 mg/l αντίστοιχα. Εξαιρέση αποτελεί η τελευταία μέτρηση, σύμφωνα με την οποία η τιμή του ολικού P στο ρεύμα εισόδου και εξόδου βρέθηκε ίση με 18,9 mg/l και 17,7 mg/l, αντίστοιχα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης του

ολικού P κυμαίνονται μεταξύ 3-20 %. Συνεπώς κατά την αναερόβια χώνευση, η απομάκρυνση του ολικού P είναι πολύ μικρή.

Η λειτουργία του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB σε θερμοκρασία 20°C, κρίνεται πολύ ικανοποιητική. Κατά την αναερόβια επεξεργασία των αστικών λυμάτων στη θερμοκρασία αυτή επιτυγχάνονται μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης της οργανικής ύλης, της θολότητας, του διαλυτού οργανικού άνθρακα και των αιωρούμενων στερεών. Η απομάκρυνση του ολικού φωσφόρου είναι ελάχιστη κατά την αναερόβια χώνευση.

Η διακύμανση των τιμών των παραμέτρων που μετρήθηκαν και τα ποσοστά απομάκρυνσής τους από το ρεύμα εισόδου κατά την αναερόβια επεξεργασία, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.8. Σημειώνεται ότι, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, προέκυψαν από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κροκίδωσης.

Πίνακας 5.1: Διακύμανση τιμών των σημαντικότερων παραμέτρων που μετρήθηκαν για τον έλεγχο της λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα σε θερμοκρασία 20°C.

Αντιδραστήρας UASB			
Παράμετρος	Ρεύμα Εισόδου	Ρεύμα Εξόδου	Απομάκρυνση Παραμέτρων
	<i>Διακύμανση τιμών</i>	<i>Διακύμανση τιμών</i>	
TSS (mg/l)	104-172	22-52	52-87 %
DOC (mg/l)	14,32-48	11,77-25,82	10-49 %
COD (mg/l)	136-956	100-239,7	26-88 %
COD _{soluble} (mg/l)	41,3-169,7	28-100	17-62 %
Θολότητα (NTU)	26,3-336	12,4-26,3	48-96 %
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	7,5-18,9	5-17,7	3-20 %

5.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων Κροκίδωσης

Τα πειράματα κροκίδωσης πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα προερχόμενα από την έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Η κροκίδωση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή jar test. Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Alum) $0,1\text{M}[\text{Al}^{3+}]$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1\text{M}[\text{Al}^{3+}]$ με $B=0, 0,5, 1, 1,8$ και $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ M } [\text{Fe}^{3+}]$ με $B=0, 0,5 1, 1,8$.

Στη συνέχεια εξετάζεται η επίδραση των κροκιδωτικών στα χαρακτηριστικά της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα. Στόχος των πειραμάτων είναι η εύρεση του βέλτιστου κροκιδωτικού και της βέλτιστης δόσης του. Ο όρος “βέλτιστο” κροκιδωτικό αναφέρεται στο κροκιδωτικό εκείνο, το οποίο με την προσθήκη του στο δείγμα των λυμάτων προκαλεί τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις στις τιμές των περισσοτέρων παραμέτρων.

Οι τιμές των παραμέτρων που μετρήθηκαν απεικονίζονται στα σχήματα που ακολουθούν, ενώ παρουσιάζονται αναλυτικά σε πίνακες στο Παράρτημα.

Στα σχήματα, κάθε στήλη αντιστοιχεί σε μια από τις δόσεις που εφαρμόζονται, ενώ κάθε ομάδα στηλών αντιπροσωπεύει τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά από πείραμα με ένα από τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται.

Οι απομακρύνσεις των χαρακτηριστικών του δείγματος, υπολογίζονται αναφορικά με τις τιμές των χαρακτηριστικών πριν την επεξεργασία του ρεύματος εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα με κροκίδωση.

5.2.1 pH

Στο χρονικό διάστημα εκτέλεσης των πειραμάτων κροκίδωσης, η τιμή του pH του ρεύματος εισόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα κυμάνθηκε μεταξύ 7,4-7,8, ενώ του ρεύματος εξόδου κυμάνθηκε μεταξύ 7,7-8,1.

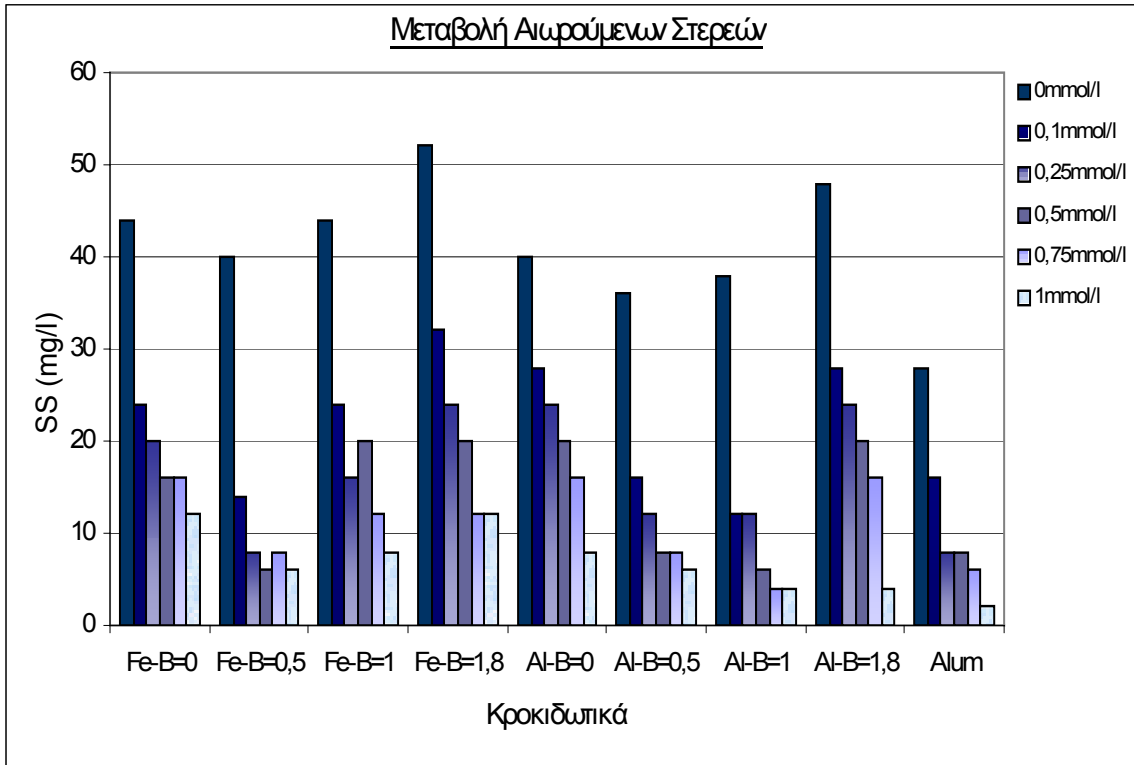
Μετά την προσθήκη των κροκιδωτικών στο δείγμα γινόταν έλεγχος της τιμής του pH του διαλύματος.

Παρατηρήθηκε μικρή πτώση της τιμής του pH του διαλύματος μετά την προσθήκη των κροκιδωτικών, που οφείλεται στον σχηματισμό συμπλόκων υδροξυ-μετάλλων και την απελευθέρωση υδρογονοκατιόντων στο διάλυμα. Η πτώση γινόταν μεγαλύτερη με αύξηση της δόσης του κροκιδωτικού, ενώ με αύξηση του βαθμού προ-υδρόλυσης το εύρος της μεταβολής είναι μικρότερο.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η τιμή του pH του διαλύματος μετά την κροκίδωση και καθίζηση κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 7,2 και 7,7.

5.2.2 Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)

Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζεται η μεταβολή των αιωρούμενων στερεών στα πειράματα κροκίδωσης που πραγματοποιήθηκαν.



Σχήμα 5.6: Μεταβολή των αιωρούμενων στερεών στα πειράματα κροκίδωσης.

Στο σχήμα 5.6, κάθε στήλη αντιστοιχεί σε μια από τις έξι δόσεις που εφαρμόζονται, ενώ κάθε ομάδα στηλών αντιπροσωπεύει τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά από πείραμα με ένα από τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται. Το ίδιο ισχύει για όλα τα σχήματα που ακολουθούν.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, καθώς αυξάνεται η δόση του κροκιδωτικού που προστίθεται, η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων μειώνεται σημαντικά.

Με τη διεργασία της κροκίδωσης, επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων στερεών. Ιδιαίτερα, με μεγάλες δόσεις κροκιδωτικού, η απομάκρυνση των TSS αναφορικά με τη

συγκέντρωσή τους στο δείγμα πριν από την επεξεργασία με τα κροκιδωτικά μέσα, κυμαίνεται μεταξύ 80-90%.

Όπως παρατηρούμε, με όλα τα κροκιδωτικά επιτυγχάνονται σημαντικές απομακρύνσεις των TSS, ακόμη και στην μικρότερη δόση η οποία εξετάστηκε. Οι απομακρύνσεις στη μικρότερη δόση είναι μεγαλύτερες στη περίπτωση που χρησιμοποιούνται τα κροκιδωτικά Alum, FeCl_3 με βαθμό προ-υδρόλυσης $B=0,5$ και AlCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0,5$ και $B=1$. Καθώς αυξάνεται η δόση, παρατηρείται επιπλέον μείωση της συγκέντρωσης των TSS στο διάλυμα, η οποία δεν είναι αντίστοιχα υψηλή.

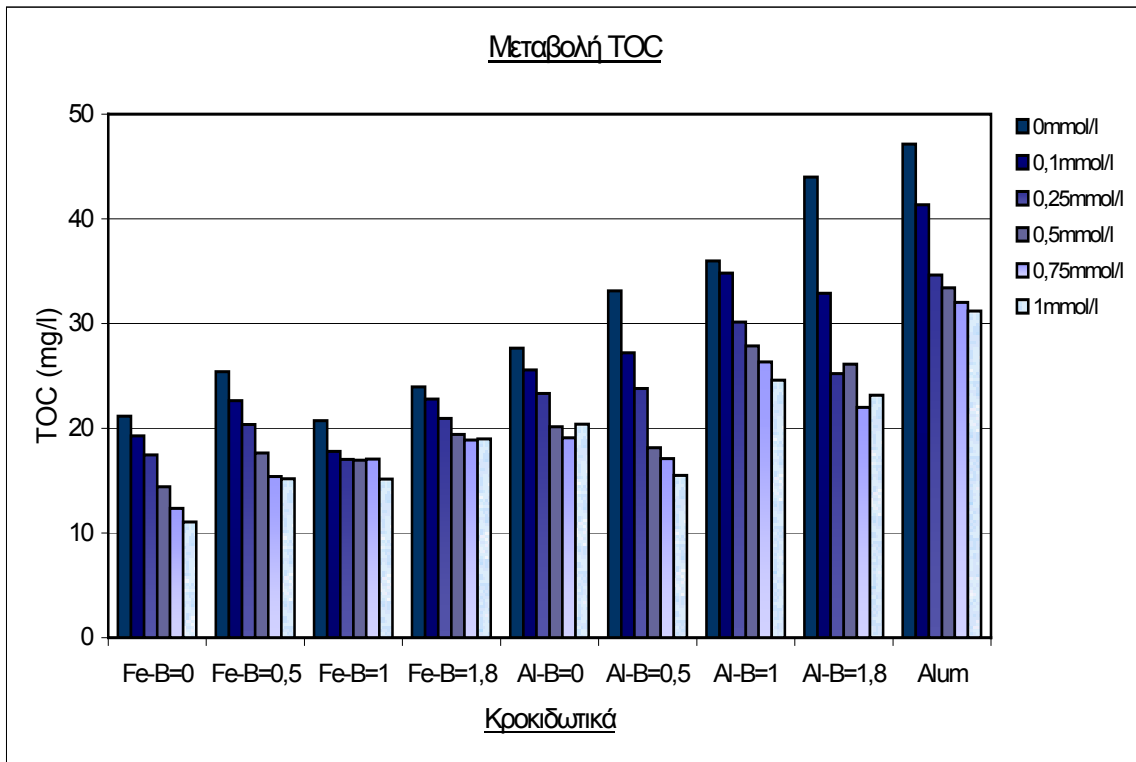
Η μείωση της συγκέντρωσης των TSS καθώς αυξάνεται η δόση του κροκιδωτικού, γίνεται πιο σημαντική με τα κροκιδωτικά, τα οποία δεν επιφέρουν σημαντικές απομακρύνσεις με τη μικρότερη δόση τους (όπως με τα κροκιδωτικά FeCl_3 , με βαθμό προ-υδρόλυσης $B=1$ και $B=1,8$ ή AlCl_3 με $B=1,8$).

Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις των TSS, παρατηρήθηκαν με τα κροκιδωτικά Alum, FeCl_3 με βαθμό προ-υδρόλυσης $B=0,5$ και AlCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0,5$ και $B=1$. Μεταξύ αυτών, τα κροκιδωτικά Alum και AlCl_3 αποδεικνύονται αποτελεσματικότερα. Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται με το Alum σε όλες τις δόσεις.

Ως βέλτιστη δόση των κροκιδωτικών, με τα οποία επιτυγχάνονται οι σημαντικότερες απομακρύνσεις των TSS, χαρακτηρίζεται η δόση $0,5 \text{ mmol/l}$. Στη δόση αυτή, απομακρύνεται το μεγαλύτερο ποσοστό των ολικών αιωρούμενων στερεών, η τελική συγκέντρωση των οποίων κυμαίνεται μεταξύ $6-8 \text{ mg/l}$. Αύξηση της δόσης κατά 50 ή 100% έχει ως αποτέλεσμα, μικρή διαφορά στο επιπλέον % ποσοστό απομάκρυνσης των TSS.

5.2.3 TOC

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή του TOC, για όλα τα κροκιδωτικά και όλες τις δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν.



Σχήμα 5.7: Μεταβολή του TOC στα πειράματα κροκίδωσης

Οι απομακρύνσεις του ολικού οργανικού άνθρακα δεν είναι ικανοποιητικές με όλα τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν.

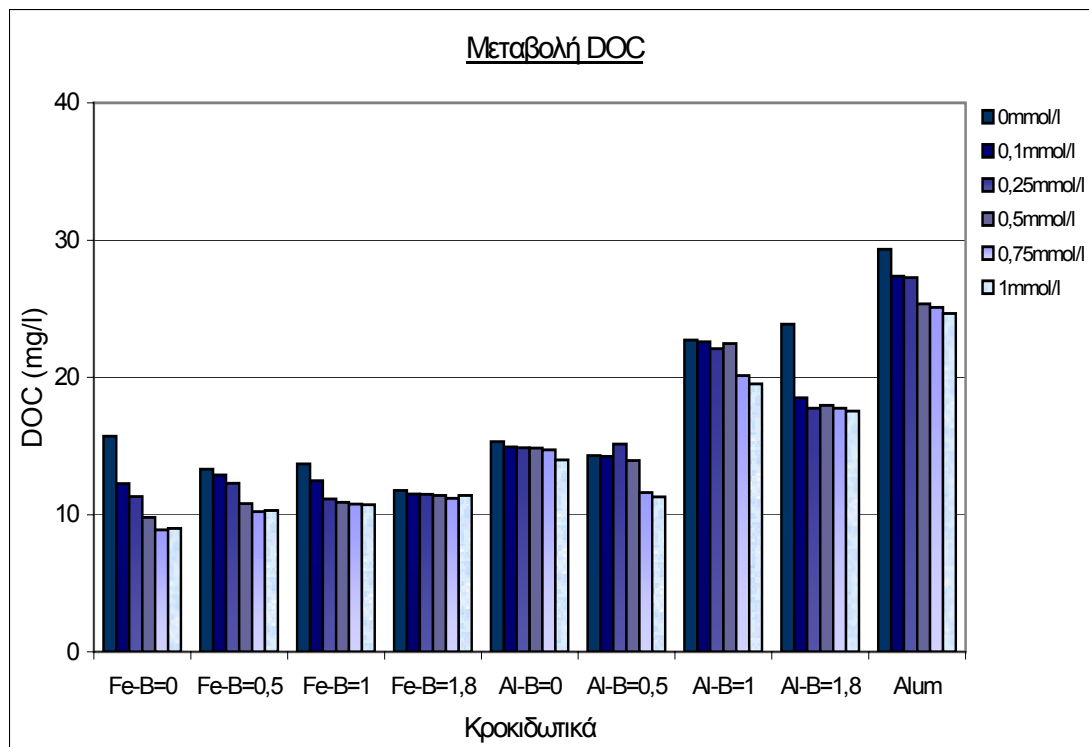
Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις του TOC επιτεύχθηκαν με τα κροκιδωτικά FeCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0$ και $B=0,5$ και AlCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0,5$ και $B=1,8$. Μεταξύ αυτών, αποδοτικότερα εμφανίζονται τα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά AlCl_3 , διότι επιφέρουν μεγαλύτερες απομακρύνσεις ολικού οργανικού άνθρακα. Το Alum επίσης προκαλεί μια σημαντική μεταβολή του ολικού οργανικού άνθρακα, όμως είναι μικρότερη από την μεταβολή που επέρχεται με χρήση των κροκιδωτικών που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Επιπλέον, για τα περισσότερα κροκιδωτικά, οι μεγαλύτερες μεταβολές του ολικού οργανικού άνθρακα παρατηρούνται για δόση κροκιδωτικού 0,5 mmol/l, ενώ αυξάνοντας περαιτέρω τη δόση η απομάκρυνση του TOC δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Συνοψίζοντας, οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις του ολικού οργανικού άνθρακα παρατηρούνται για τα κροκιδωτικά FeCl₃ με βαθμούς προ-υδρόλυσης B=0 και B=0,5 και AlCl₃ με βαθμούς προ-υδρόλυσης B=0,5 και B=1,8 και δόση 0,5 mmol/l.

5.2.4 DOC

Στο σχήμα 5.8, παρουσιάζονται οι τιμές του διαλυμένου οργανικού άνθρακα, οι οποίες μετρήθηκαν με το TOC Analyser, ύστερα από διήθηση των δειγμάτων με φίλτρα μεμβράνης 0,45μm.



Σχήμα 5.8: Μεταβολή DOC στα πειράματα κροκίδωσης

Δεν παρατηρούμε ιδιαίτερες μεταβολές του διαλυμένου οργανικού άνθρακα με τη χρήση των περισσότερων κροκιδωτικών.

Αξιοσημείωτες απομακρύνσεις του DOC παρατηρούνται μόνο στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται τα κροκιδωτικά FeCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0$ και $B=0,5$ και AlCl_3 με βαθμό προ-υδρόλυσης $B=0,5$ κυρίως στις δόσεις 0,75mmol/l και 1 mmol/l και AlCl_3 με $B=1,8$.

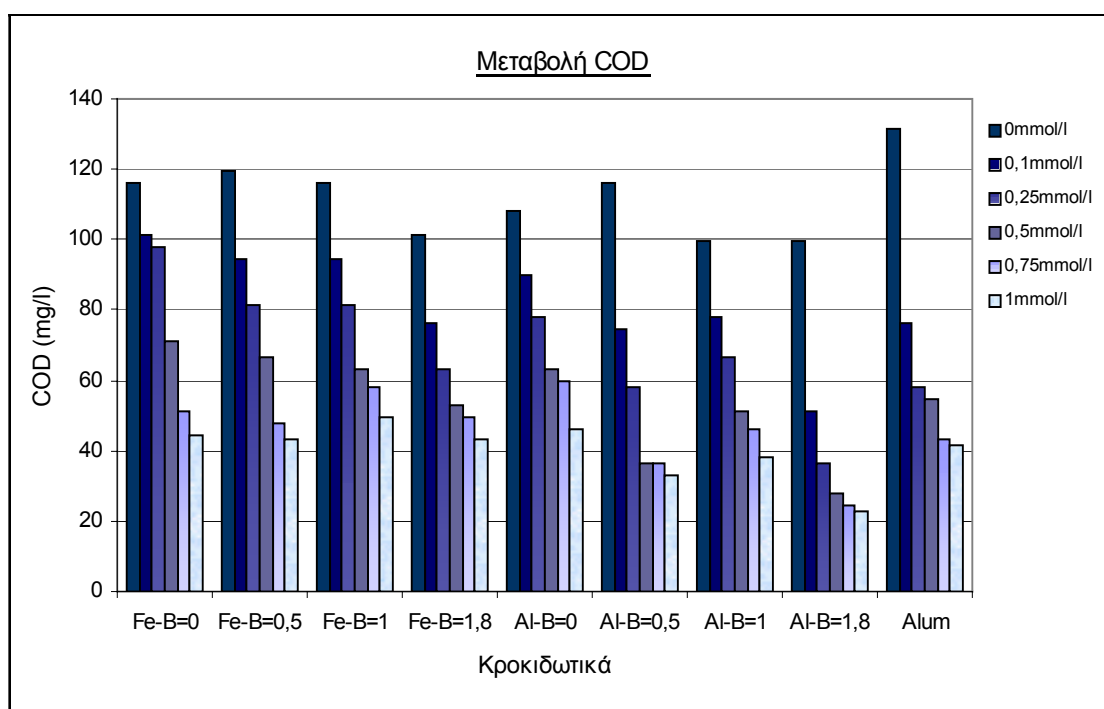
Η μεταβολή του DOC κατά την αύξηση της δόσης του κροκιδωτικού είναι περισσότερο εμφανής με τα κροκιδωτικά FeCl_3 και AlCl_3 με $B=0,5$ και η μεγαλύτερη μεταβολή εμφανίζεται στη δόση 0,5 mmol/l. Με το κροκιδωτικό AlCl_3 με $B=1,8$ η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται με τη

μικρότερη δόση και επιπλέον αύξηση της δόσης του κροκιδωτικού δεν επιφέρει σημαντική απομάκρυνση του DOC.

5.2.5 COD

Το Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο αποτελεί μια παράμετρο, ιδιαίτερα χρήσιμη για τον έλεγχο της απόδοσης της διεργασίας κροκίδωσης.

Οι τιμές του COD του δείγματος, μετά την επεξεργασία του με όλα τα κροκιδωτικά και όλες τις δόσεις που εξετάστηκαν, παρουσιάζονται στο σχήμα 5.9.



Σχήμα 5.9: Μεταβολή του COD στα πειράματα κροκίδωσης

Η μείωση του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου είναι ιδιαίτερα σημαντική κατά τη διεργασία της κροκίδωσης με όλα τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν. Τόσο τα προ-υδρολυμένα όσο και τα κροκιδωτικά που δεν έχουν προ-υδρολυθεί, κρίνονται αρκετά αποτελεσματικά για την απομάκρυνση του COD.

Αποδοτικότερα κροκιδωτικά για την μείωση του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου, αποδεικνύονται τα κροκιδωτικά FeCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0$ και $B=0,5$, AlCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0,5$ και $B=1,8$ και Alum. Μεταξύ αυτών, τα κροκιδωτικά συγκέντρωσης $0,1\text{M}[\text{Al}^{3+}]$ απομακρύνουν τα μεγαλύτερα ποσοστά COD με τις μικρότερες δόσεις 0,1, 0,25 και 0,5 mmol/l.

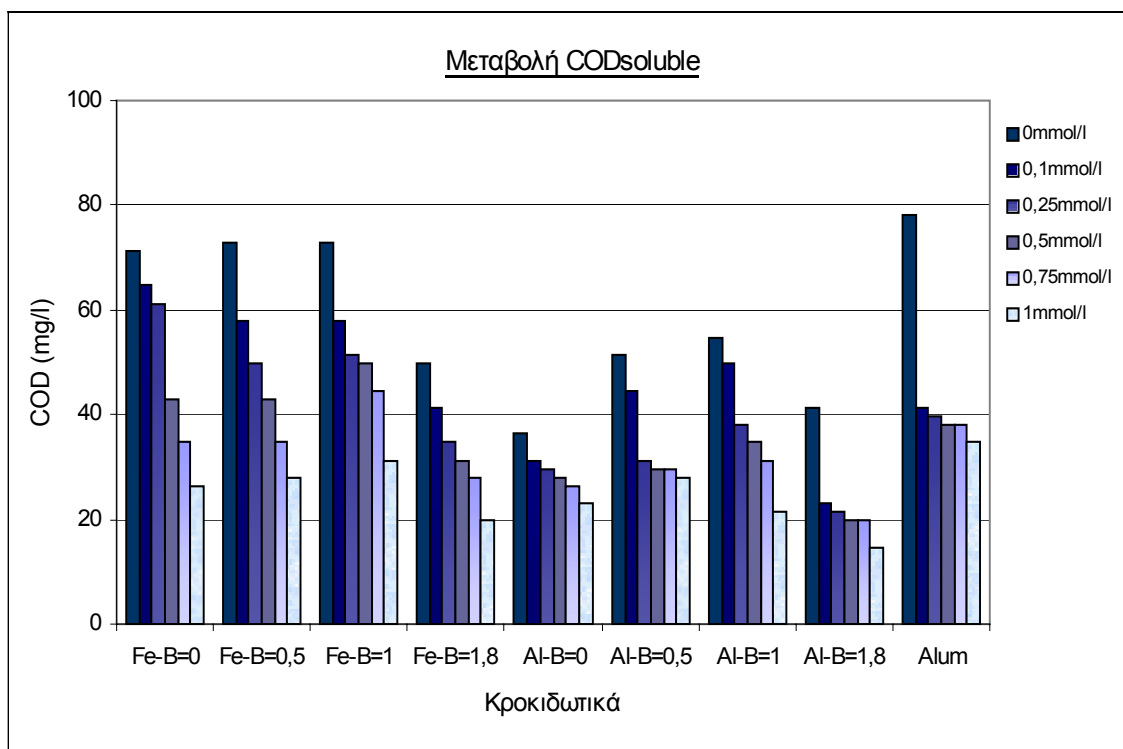
Παρατηρώντας το σχήμα 5.9, ως βέλτιστη δόση για την απομάκρυνση του COD μπορεί να χαρακτηριστεί η δόση 0,5 mmol/l, για όλα τα κροκιδωτικά, προ-υδρολυμένα και μη.

Όσον αφορά τα κροκιδωτικά του Al, με τη δόση 0,5 mmol/l, επιτυγχάνεται πολύ σημαντική μείωση του COD, ενώ με αύξηση της δόσης η μεταβολή δεν διαφέρει σημαντικά.

Με τα κροκιδωτικά του FeCl_3 , σημαντικές απομακρύνσεις παρατηρούνται στις δόσεις 0,5 και 0,75 mmol/l. Η διαφορά στις απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται με τις δόσεις αυτές δεν είναι μεγάλες. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι αύξηση της δόσης κατά 50%, θα έχει ως αποτέλεσμα αύξηση του λειτουργικού κόστους της διεργασίας κατά 25%, η δόση 0,5 mmol/l, κρίνεται ξανά ως η βέλτιστη δόση για όλα τα κροκιδωτικά.

5.2.6 COD soluble

Οι τιμές του διαλυτού COD, απεικονίζονται στο σχήμα 5.10. Το δείγμα έχει διηθηθεί με φίλτρα μεμβράνης 0,45μm.



Σχήμα 5.10: Μεταβολή του διαλυτού COD στα πειράματα κροκίδωσης

Τα κροκιδωτικά FeCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0$ και $B=0,5$, AlCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0,5$ και $B=1,8$ και Alum, κρίνονται ως τα πιο αποτελεσματικά και για τη μείωση του διαλυτού COD, διότι με χρήση τους επιτυγχάνονται οι μεγαλύτερες μειώσεις του διαλυτού COD.

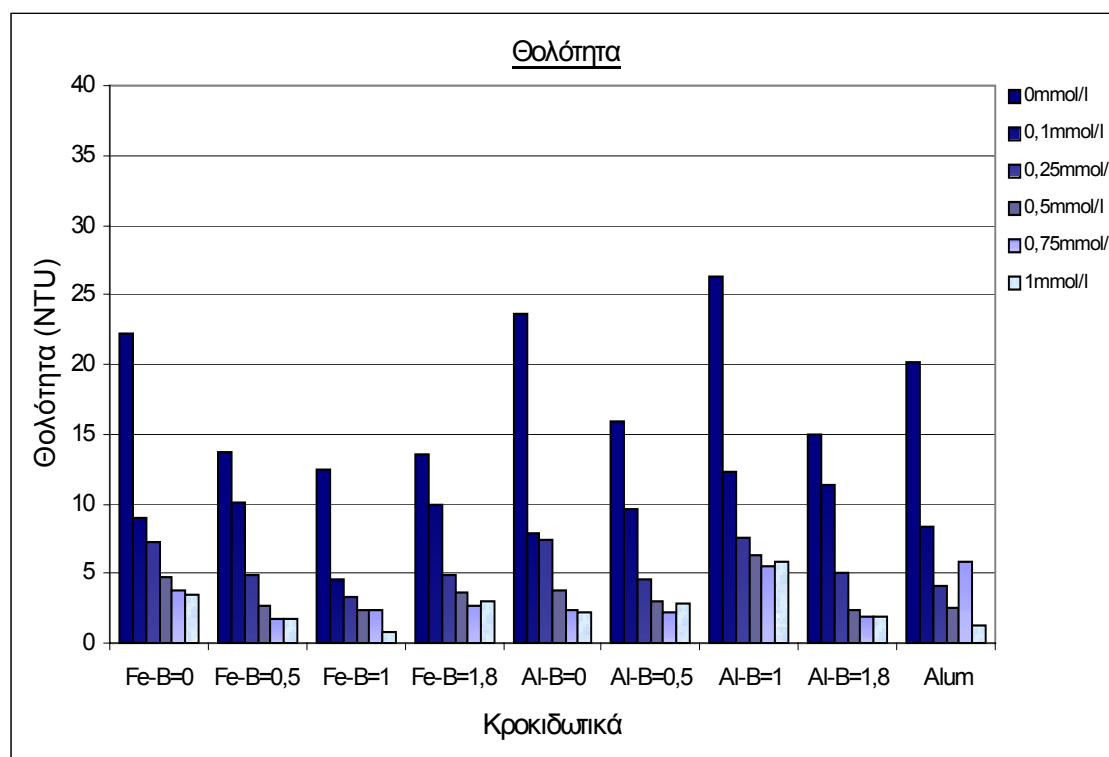
Ενδιαφέρον, προκαλούν οι τιμές του διαλυτού COD, στα πειράματα κροκίδωσης με το κροκιδωτικό $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ $0,1\text{M}[\text{Al}^{3+}]$. Παρατηρούμε ότι, οι τιμές του μειώνονται σημαντικά με την πρώτη και μικρότερη δόση του κροκιδωτικού, ενώ επιπλέον αύξηση της δόσης δεν επιφέρει σημαντικά μεγαλύτερη μείωση. Το γεγονός αυτό σημειώνεται και για το AlCl_3 με βαθμό προ-υδρόλυσης $B=1,8$, ενώ δεν παρατηρείται για κανένα από τα κροκιδωτικά του FeCl_3 .

Ως βέλτιστη δόση, των κροκιδωτικών που φέρουν τα καλύτερα αποτελέσματα στη μείωση του διαλυτού COD, μπορεί να χαρακτηριστεί και πάλι η δόση 0,5 mmol/l για όλα τα κροκιδωτικά. Η μείωση στη δόση αυτή κυμαίνεται με όλα τα κροκιδωτικά στο 40%. Σε μεγαλύτερες δόσεις, η μείωση του διαλυτού COD είτε δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική (κροκιδωτικά Al) είτε είναι πολύ μεγαλύτερη (κυρίως στη δόση 1 mmol/l και στα κροκιδωτικά Fe), οπότε είναι οικονομικά ασύμφορη η προσθήκη μεγαλύτερης δόσης.

5.2.7 Θολότητα

Οι τιμές της θολότητας για το σύνολο των πειραμάτων παρουσιάζονται στους πίνακες του Παραρτήματος 1.

Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζονται οι τιμές της θολότητας του δείγματος που προέρχεται από την έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα, μετά την επεξεργασία του με όλα τα κροκιδωτικά και σε όλες τις δόσεις που εξετάστηκαν.



Σχήμα 5.11: Μεταβολή της Θολότητας στα πειράματα κροκίδωσης

Μεταξύ των κροκιδωτικών που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της θολότητας, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές. Όλα τα κροκιδωτικά επιφέρουν σημαντική απομάκρυνση της θολότητας των δειγμάτων.

Τα κροκιδωτικά Alum, FeCl_3 και AlCl_3 και τα προ-υδρολυμένα των δύο τελευταίων με βαθμό προ-υδρόλυσης $B=0,5$, φαίνεται ότι συμβάλλουν σημαντικά στη μείωση της θολότητας του δείγματος με τη μικρότερη δόση στην οποία χρησιμοποιούνται ($0,1 \text{ mmol/l}$).

Ιδιαίτερα εντυπωσιακή είναι η μείωση της θολότητας με χρήση Alum. Προσθήκη δόσης 0,5 mmol/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ στο δείγμα, έχει ως αποτέλεσμα μείωση της θολότητας, αναφορικά με τη τιμή της θολότητας του ρεύματος εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα, κατά 88%.

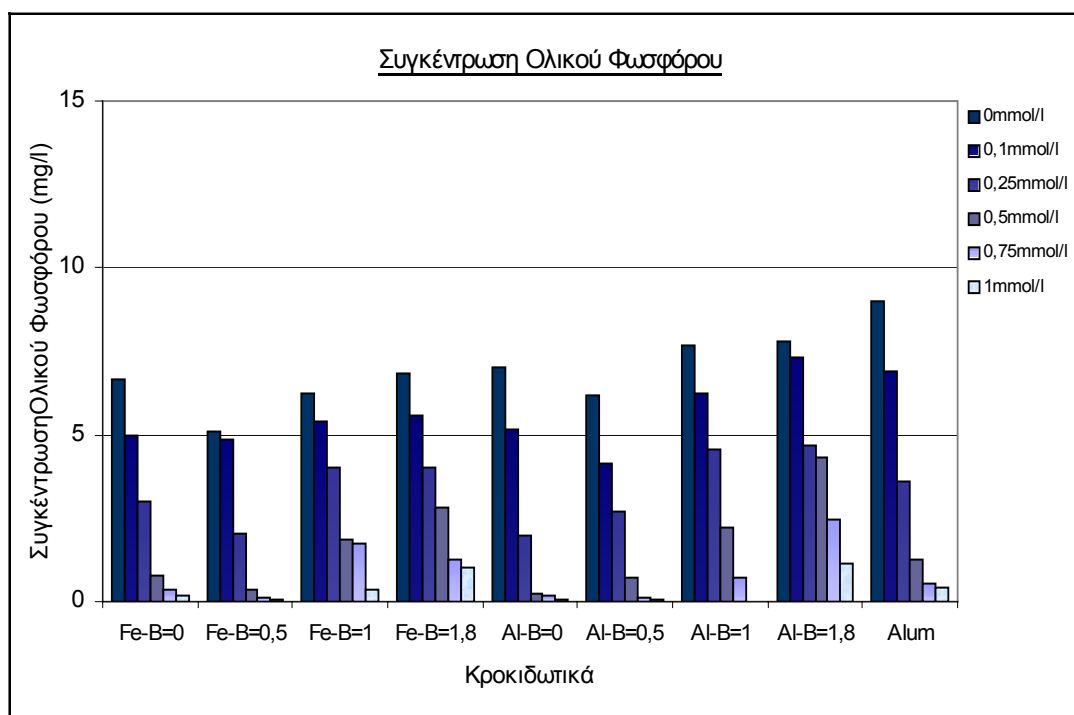
Όταν η δόση των κροκιδωτικών είναι ίση ή μεγαλύτερη από 0,5 mmol/l, η απομάκρυνση της θολότητας του δείγματος κυμαίνεται μεταξύ 80-90%.

Η δόση 0,5 mmol/l αποδεικνύεται ως η βέλτιστη δόση για την απομάκρυνση της θολότητας.

Στη δόση αυτή επιτυγχάνονται μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης της θολότητας. Μεγαλύτερες δόσεις επιφέρουν επιπλέον απομάκρυνση της θολότητας, όχι όμως σημαντικά μεγαλύτερη.

5.2.8 Ολικός Φώσφορος

Οι τιμές του ολικού φωσφόρου μετά τα πειράματα κροκίδωσης και καθίζησης, παρουσιάζονται στους πίνακες του Παραρτήματος 1 και απεικονίζονται στο σχήμα 5.12. Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του ολικού φωσφόρου, διηθούνται αρχικά με φίλτρα μεμβράνης 0,45μm.



Σχήμα 5.12: Μεταβολή Ολικού Φωσφόρου στα πειράματα κροκίδωσης

Παρατηρώντας το σχήμα 5.12, είναι ευδιάκριτη η μείωση της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου κατά την αύξηση της δόσης των κροκιδωτικών.

Ιδιαίτερα σημαντικές απομακρύνσεις του P αναφορικά με το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα, παρατηρείται με τα κροκιδωτικά Alum, FeCl_3 και AlCl_3 και τα προ-υδρολυμένα FeCl_3 και AlCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης B=0,5.

Τα ποσοστά απομάκρυνσης με αυτά τα κροκιδωτικά είναι αρκετά υψηλά και συγκεκριμένα κυμαίνονται μεταξύ 90-100%, ιδιαίτερα στις μεγαλύτερες δόσεις. Παρόλα αυτά, στην μεγαλύτερη δόση (1mmol/l), όλα τα κροκιδωτικά, προ-υδρολυμένα και μη, συμβάλλουν σημαντικά στη μείωση του μεγαλύτερου ποσοστού του ολικού φωσφόρου που περιέχεται στα δείγματα, ποσοστό που προσεγγίζει το 100% για τα περισσότερα κροκιδωτικά.

Οι μικρότερες απομακρύνσεις επιτεύχθηκαν με χρήση των κροκιδωτικών FeCl_3 και AlCl_3 με $B=1$ και $B=1,8$. Παρατηρώντας καλύτερα το παραπάνω σχήμα, συμπεραίνουμε πως αύξηση του βαθμού προ-υδρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα μείωση του ποσοστού του ολικού φωσφόρου που κατακρημνίζεται. Επομένως, όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός προ-υδρόλυσης των κροκιδωτικών τόσο πιο μεγάλη δόση κροκιδωτικού απαιτείται για την απομάκρυνση του φωσφόρου.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η τιμή του pH των δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 7-7,5, το γεγονός που αναφέρεται ίσως οφείλεται στην ανταγωνιστική συμπεριφορά των φωσφορικών ιόντων, των υδροξυλίων, και άλλων ιόντων ως προς τον σχηματισμό συμπλόκων αλουμινίου ή σιδήρου (Diamadopoulos & Benedek, 1984). Τελικά, τα υδροξυλιόντα υπερισχύουν και αντιδρούν με τα ιόντα αργιλίου και σιδήρου, γεγονός που συνεπάγεται μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων.

5.2.9 Βελτιστοποίηση

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων κροκίδωσης που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η διεργασία της κροκίδωσης αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος για τη μείωση του οργανικού φορτίου του ρεύματος εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Ιδιαίτερα, με χρήση των διαλυμάτων των κροκιδωτικών Alum , FeCl_3 και AlCl_3 με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0$ και $B=0,5$, επιτεύχθηκαν οι μεγαλύτερες μειώσεις της συγκέντρωσης των περισσοτέρων χαρακτηριστικών του ρεύματος εξόδου, που μελετήθηκαν.

Παρατηρώντας τα σχήματα, στα οποία απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των χαρακτηριστικών του δείγματος εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα μετά την επεξεργασία με κροκίδωση, είναι εμφανές ότι καθώς αυξάνεται η δόση των κροκιδωτικών, η συγκέντρωσή των χαρακτηριστικών μειώνεται. Η μεγαλύτερη μείωση στη συγκέντρωση όλων των παραμέτρων που εξετάστηκαν, επιτυγχάνεται με προσθήκη της μεγαλύτερης δόσης (1mmol/l).

Λαμβάνοντας υπ' όψιν το γεγονός ότι, το κόστος αγοράς των κροκιδωτικών είναι η κύρια λειτουργική δαπάνη της διεργασίας κροκίδωσης, αύξηση της δόσης συνεπάγεται αύξηση του λειτουργικού κόστους. Η “βέλτιστη δόση” θα είναι η δόση, με εφαρμογή της οποίας ο λόγος %μείωση της συγκέντρωσης παραμέτρου/κόστος κροκιδωτικού, γίνεται μέγιστος.

Εξετάζοντας λοιπόν τη μεταβολή όλων των παραμέτρων για όλες τις δόσεις των κροκιδωτικών, θεωρούμε ως “βέλτιστη δόση” κροκιδωτικού τη δόση $0,5\text{mmol/l}$. Με τη δόση $0,5\text{ mmol/l}$, επιτυγχάνεται ένα σημαντικά μεγάλο ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης των παραμέτρων, με τιμές ικανοποιητικές για τη διάθεσή τους σε υγρούς αποδέκτες. Επιπλέον, με

εφαρμογή μεγαλύτερων δόσεων, δεν πραγματοποιούνται σημαντικά μεγαλύτερες μειώσεις, τόσο όσο να συμφέρει οικονομικά η χρησιμοποίησή τους στη διεργασία της κροκίδωσης.

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές όλων των παραμέτρων που μελετήθηκαν μετά από την επεξεργασία του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα με τη βέλτιστη δόση των κροκιδωτικών που αναφέρθηκαν.

Πίνακας 5.2: Τιμές όλων των παραμέτρων στις βέλτιστες συνθήκες κροκίδωσης του ρεύματος εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Κροκιδωτικά (Δόση: 0,5mmol/l)					
	Alum	FeCl ₃ B=0	FeCl ₃ B=0,5	AlCl ₃ B=0	AlCl ₃ B=0,5
Παράμετροι					
TSS (mg/l)	8	16	6	20	8
TOC (mg/l)	33,4	14,41	17,66	20,13	18,16
DOC (mg/l)	25,36	9,801	10,79	14,86	15,15
COD (mg/l)	54,7	71,3	66,3	63	36,3
CODsol (mg/l)	38	43	43	28	29,7
Θολότητα (NTU)	2,5	4,7	2,7	3,7	3
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	1,3	0,8	0,3	0,2	0,1

5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΤΟΥ STRUVITE

Τα πειράματα κατακρήμνισης του MAP (Magnesium Ammonium Phosphate) πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα προερχόμενα από το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα. Κύριος στόχος των πειραμάτων ήταν η ταυτόχρονη απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου από το δείγμα αλλά και η βελτίωση των υπόλοιπων χαρακτηριστικών της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται ορισμένα από τα χαρακτηριστικά των ρευμάτων εισόδου και εξόδου του αναερόβιου χωνευτή, κατά την περίοδο που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα κατακρήμνισης του struvite.

Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά ρεύματος εισόδου και εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα

Παράμετροι	Τιμές	
	Ρεύμα εισόδου	Ρεύμα εξόδου
pH	7,3-7,5	7,7-7,8
Θολότητα(NTU)	170-200	16-26
COD (mg/l)	500-880	200-208
COD διαλυτό (mg/l)	100-165	76-99
TOC (mg/l)	-	39-47
DOC (mg/l)	26-38	20-24
SS (mg/l)	168-300	22-32
$PO_4^{3-} - P$ (mg/l)	15-19	10-18
$NH_4^+ - N$ (mg/l)	46-50	50-56

Σύμφωνα με τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα, η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην εκροή του αντιδραστήρα είναι πολύ μικρότερη της αντίστοιχης των αμμωνιακών ιόντων. Επιπλέον, δεν έγινε μέτρηση των ιόντων Mg στο δείγμα όμως θα λάβουμε υπ' όψιν ότι η περιεκτικότητά τους στα αστικά λύματα είναι ίση με τη συγκέντρωσή τους στο πόσιμο νερό της πόλης των Χανίων, η οποία είναι περίπου ίση με 12,6 mg/l.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις συγκεντώσεις των $PO_4^{3-} - P$ και $NH_4^+ - N$, σύμφωνα με τα στοιχεία του πίνακα 5.3, η αναλογία $Mg:NH_4:PO_4$ στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα είναι περίπου ίση με 1:13:1, με ελάχιστες διαφορές μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων. Επομένως, η συγκέντρωση των ιόντων $NH_4^+ - N$ είναι περίπου 13 φορές μεγαλύτερη, από την συγκέντρωση των ιόντων Mg και $PO_4^{3-} - P$. Άρα, απαιτείται η προσθήκη, στο δείγμα που λαμβάνεται από την έξοδο του UASB, ιόντων P και Mg για την κατακρήμνιση του MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphate) ώστε να διατηρείται η αναλογία $Mg:NH_4:PO_4=1:1:1$.

5.3.1 Αποτελέσματα Μετρήσεων

5.3.1.1 Εύρεση της τιμής pH στην οποία επιτυγχάνεται η ελάχιστη διαλυτότητα του MAP.

Στα πειράματα κατακρήμνισης του struvite, παρατηρήθηκε πτώση του pH του διαλύματος μετά την προσθήκη των χημικών αντιδραστηρίων $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και K_2HPO_4 .

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η ελάχιστη διαλυτότητα του MAP έχει παρατηρηθεί στο εύρος τιμών pH μεταξύ 8-10 και ότι το pH του δείγματος κυμαίνεται μεταξύ 7,7-7,8, απαιτείται ρύθμιση του pH για την εύρεση της ελάχιστης διαλυτότητας του MAP.

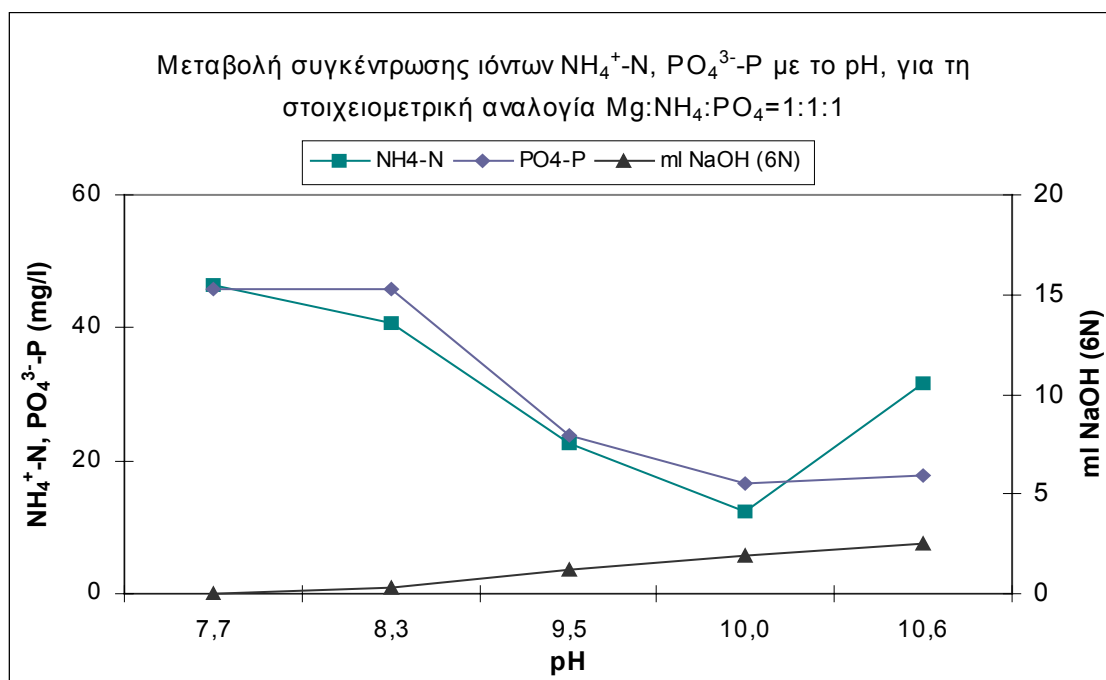
Η ρύθμιση του pH πραγματοποιείται με προσθήκη διαλύματος NaOH 6N κατά το στάδιο αργής ανάδευσης του διαλύματος. Το pH του διαλύματος αυξάνεται από την τιμή 7,6 έως 10,5 και κατά τη διάρκεια της αύξησης γίνεται μέτρηση των ιόντων $NH_4^+ - N$ και $PO_4^{3-} - P$ σε διαφορετικές τιμές pH.

Σημειώνεται ότι στα πειράματα διατηρείται η αναλογία $Mg:NH_4:PO_4=1:1:1$. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του NH_4^+-N και $PO_4^{3-}-P$

Κεφάλαιο 5

αναφέρονται στο πρώτο πείραμα κατακρήμνισης του MAP, στο οποίο έχουν προστεθεί οι ποσότητες των αντιδραστηρίων ώστε να επιτευχθεί η αναλογία $Mg:NH_4:PO_4=1:1:1$ όμως χωρίς να γίνεται ρύθμιση του pH του διαλύματος. Η συγκέντρωση του NH_4^+-N πριν την προσθήκη των χημικών αντιδραστηρίων είναι ίση με 50,4 mg/l, ενώ του $PO_4^{3-}-P$ ίση με 9,56 mg/l.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των συγκεντρώσεων των NH_4^+-N και $PO_4^{3-}-P$, για διαφορετικές τιμές pH του δείγματος, παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 5.13: Μεταβολή συγκέντρωσης του NH_4^+-N και $PO_4^{3-}-P$ για διάφορες τιμές pH.

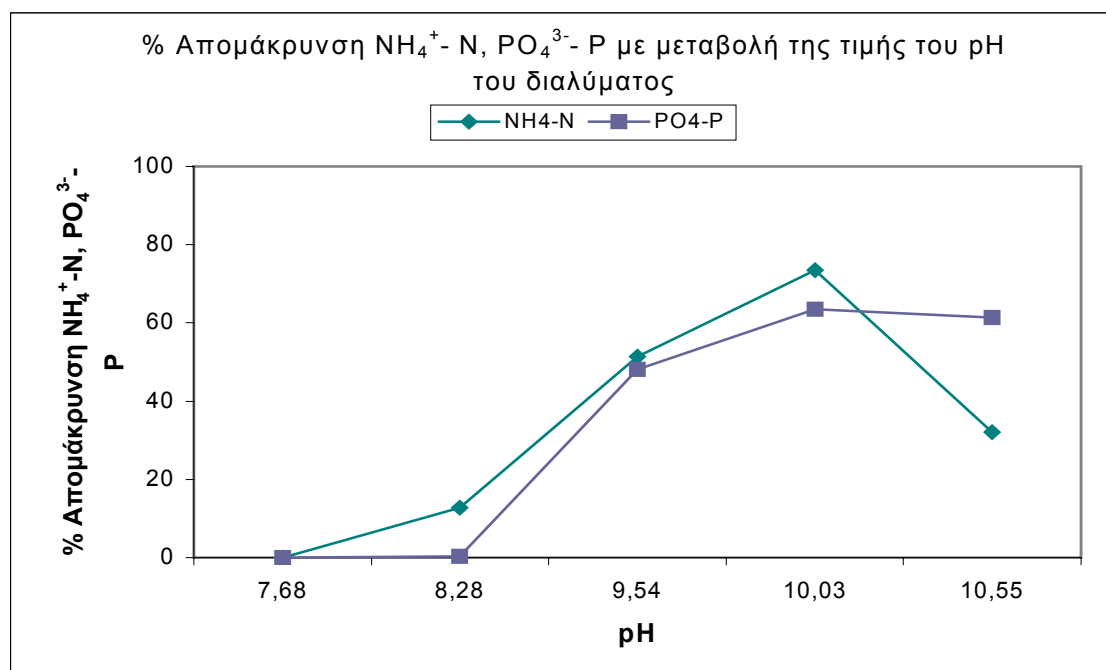
Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, η προσθήκη διαλύματος NaOH (6N) είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση του pH του διαλύματος.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του NH_4^+-N και $PO_4^{3-}-P$ μπορεί να εξεταστεί για τρεις διαφορετικές περιοχές τιμών pH. Τα συμπεράσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.4: Σχολιασμός της μεταβολής της συγκέντρωσης του NH_4^+-N και $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$, όταν μεταβάλλεται η τιμή του pH του διαλύματος.

	pH		
	<u>7,7 - 8,3</u>	<u>8,3 - 10</u>	<u>10 - 10,6</u>
NH_4^+-N (mg/l)	Η μείωση της συγκέντρωσης είναι πολύ μικρή.	Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου μειώνεται απότομα και λαμβάνει την ελάχιστη τιμή στην τιμή pH=10.	Παρατηρείται απότομη αύξηση του αμμωνιακού αζώτου.
$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ (mg/l)	Η μείωση της συγκέντρωσης είναι πάρα πολύ μικρή.	Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων μειώνεται απότομα και η ελάχιστη τιμή της παρατηρείται σε τιμή pH=10.	Παρατηρείται μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων.

Επιπλέον, στο διάγραμμα 5.14 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των NH_4^+-N και $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$, για τις διαφορετικές τιμές pH που εξετάστηκαν. Οι μεταβολές υπολογίζονται ως προς το διάλυμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε κατακρήμνιση του MAP, χωρίς να γίνει ρύθμιση του pH του διαλύματος.



Σχήμα 5.14: Ποσοστά απομάκρυνσης του NH_4^+-N και $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ για διάφορες τιμές pH.

Τα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάστηκαν στα διαγράμματα αφορούν μία σειρά πειραμάτων, στα οποία οι απομακρύνσεις του αμμωνιακού αζώτου και των φωσφορικών ιόντων από το διάλυμα ήταν οι μεγαλύτερες. Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα από επαναληπτικά πειράματα, στα οποία διέφεραν ελάχιστα οι αρχικές τιμές των $NH_4^+ - N$ και $PO_4^{3-} - P$.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι, η ελάχιστη διαλυτότητα του MAP σε δείγμα αστικών λυμάτων, το οποίο έχει υποστεί πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία, επιτυγχάνεται σε περιοχή pH μεταξύ 9,8-10. Η περιοχή αυτή συμφωνεί απόλυτα με το εύρος τιμών pH 8-10, το οποίο αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως η περιοχή ελάχιστης διαλυτότητας του MAP.

Για το εύρος τιμών pH μεταξύ 9,8-10, οι απομακρύνσεις του αμμωνιακού αζώτου ήταν αρκετά μεγάλες και κυμάνθηκαν από 60-73%, ενώ των φωσφορικών ιόντων από 63-79%. Οι απομακρύνσεις υπολογίζονται αναφορικά με το διάλυμα στο οποίο έχουν προστεθεί τα αντιδραστήρια $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και K_2HPO_4 και όχι αναφορικά με το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα.

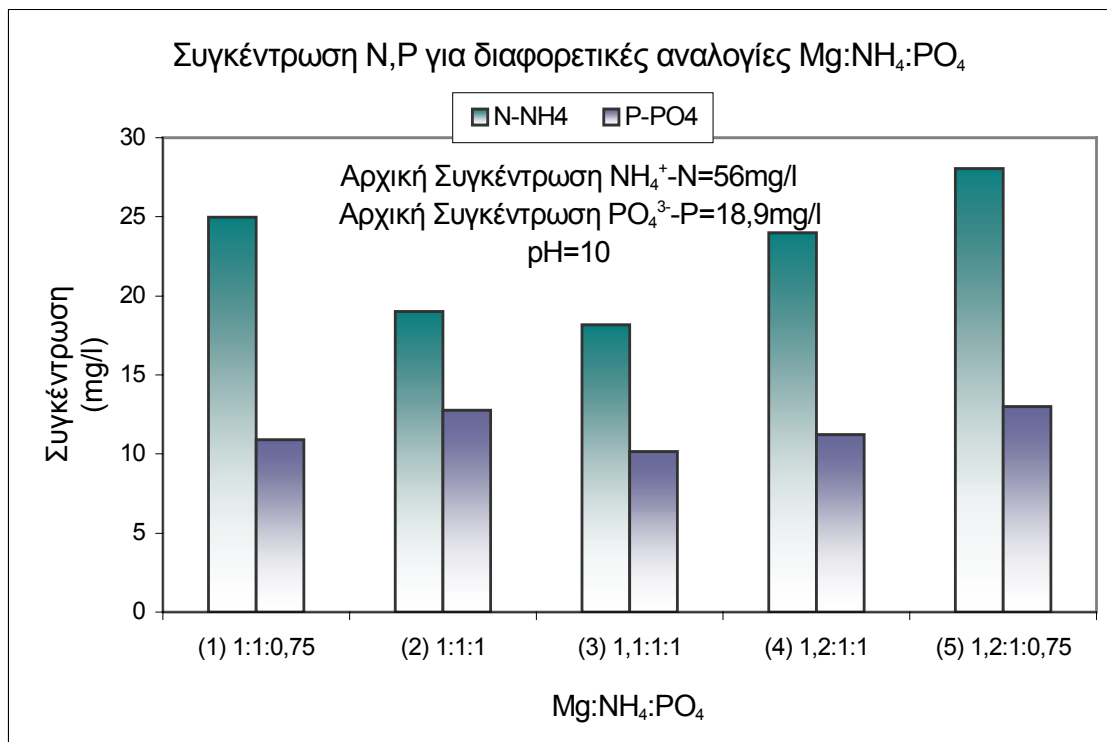
Σε όλα τα πειράματα η τελική συγκέντρωση των $NH_4^+ - N$ πλησίασε την τιμή 15 mg/l όταν η κατακρήμνιση του struvite πραγματοποιείται σε pH=10 και με αναλογία $Mg:NH_4:PO_4=1:1:1$, και συγκεκριμένα η τιμή του κυμάνθηκε μεταξύ 12,4-15,9 mg/l. Η τιμή αυτή προτείνεται από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα ως το όριο σε $NH_4^+ - N$, των λυμάτων πριν τη διάθεσή τους σε υγρούς αποδέκτες.

Αντίθετα, η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 12,6-16,7 mg/l. Συνεπώς, η συγκέντρωσή τους δεν μειώθηκε ώστε να ικανοποιούνται τα επιβαλλόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Κοινότητας.

5.3.1.2 Εύρεση της βέλτιστης αναλογίας $Mg:NH_4:PO_4$.

Η βέλτιστη αναλογία $Mg:NH_4:PO_4$, είναι αυτή για την οποία επιτυγχάνονται οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις του $NH_4^+ - N$ και $PO_4^{3-} - P$.

Τα πειράματα πραγματοποιούνται στο pH ελάχιστης διαλυτότητας (pH=10) και στο διάλυμα προστίθενται διαφορετικές ποσότητες $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και K_2HPO_4 , ανάλογα με την αναλογία $Mg:NH_4:PO_4$ που θέλουμε να επιτύχουμε. Οι τελικές τιμές του N και P για τις διαφορετικές αναλογίες $Mg:NH_4:PO_4$, παρουσιάζονται στο σχήμα 5.15.



Σχήμα 5.15: Συγκέντρωση N,P σε διαλύματα με διαφορετικές αναλογίες $Mg:NH_4:PO_4$.

Οι σημαντικότερες απομακρύνσεις του αμμωνιακού αζώτου παρατηρήθηκαν για τις αναλογίες $Mg:NH_4:PO_4 = 1:1:1$ και $1,1:1:1$.

Αναλυτικότερα, η αρχική συγκέντρωση του $NH_4^+ - N$ ήταν 56 mg/l και τελικά μειώθηκε έως την τιμή 19 mg/l και $18,2 \text{ mg/l}$ για $Mg:NH_4:PO_4 = 1:1:1$ και $1,1:1:1$ αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 5

Η απομάκρυνση του $PO_4^{3-} - P$ κυμάνθηκε περίπου στα ίδια όρια για όλες τις αναλογίες $Mg:NH_4:PO_4$ που εξετάστηκαν, με σημαντικότερη την αναλογία 1,1:1:1.

Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του $PO_4^{3-} - P$ μειώθηκε από την αρχική του τιμή 18,9mg/l στην τιμή 10,1mg/l για $Mg:NH_4:PO_4=1,1:1:1$ και το ποσοστό απομάκρυνσης πλησίασε το 47%.

Οι αρχικές τιμές αναφέρονται στις συγκεντρώσεις των παραπάνω ιόντων στο ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα.


Τελικά, ως βέλτιστες αναλογίες $Mg:NH_4:PO_4$ για την κατακρήμνιση του $NH_4^+ - N$ και $PO_4^{3-} - P$ με τη μορφή του MAP επιλέγονται οι 1:1:1 και 1,1:1:1.

Τα πειράματα που ακολουθούν, πραγματοποιούνται με τις αναφερθείσες βέλτιστες αναλογίες $Mg:NH_4:PO_4$. Σκοπός είναι ο έλεγχος και άλλων χαρακτηριστικών της υπερκείμενης φάσης του λύματος μετά την κατακρήμνιση του struvite.

5.3.1.3 Χαρακτηριστικά της υπερκείμενης φάσης ενός δείγματος που έχει υποστεί κατακρήμνιση MAP σε pH=10.

Για τα πειράματα κατακρήμνισης του struvite χρησιμοποιήθηκε δείγμα από το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Στον Πίνακα 5.5, παρουσιάζονται ορισμένα από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ρεύματος εισόδου και εξόδου του αναερόβιου χωνευτή, κατά την περίοδο στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Πίνακας 5.5  Χαρακτηριστικά ρεύματος εισόδου και εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα

	<u>Ρεύμα εισόδου</u>	<u>Ρεύμα εξόδου</u>
SS(mg/l)	168	22
TOC(mg/l)	-	47,09
DOC(mg/l)	38,31	23,84
COD(mg/l)	518	208
COD διαλυτό(mg/l)	164,67	99,67
$PO_4^{3-} - P$ (mg/l)	17,7	17,4
P(mg/l)	18,9	17,7
$NH_4^+ - N$ (mg/l)	46	56
Θολότητα (NTU)	200,7	26,12
pH	7,5	7,7

Τα πειράματα κατακρήμνισης του MAP πραγματοποιήθηκαν για τις βέλτιστες στοιχειομετρικές αναλογίες $Mg:NH_4:PO_4$ 1:1:1 και 1,1:1:1, σε pH=10.

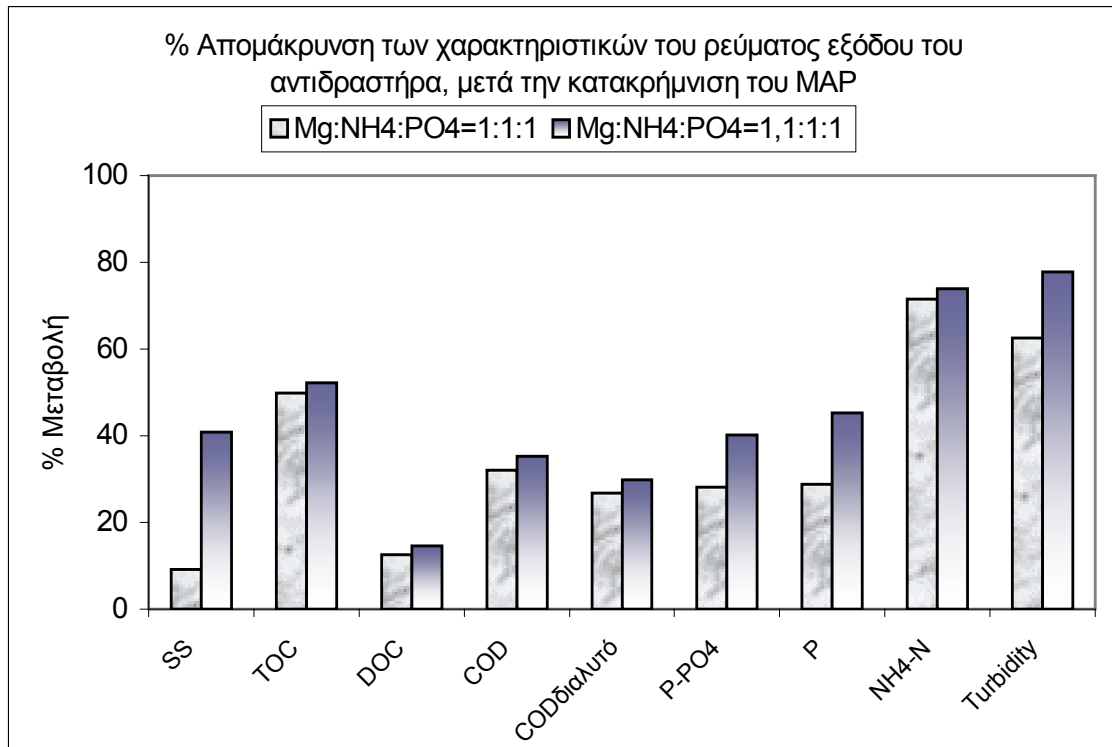
Τα στοιχεία που δίνονται αφορούν δύο αντιπροσωπευτικά πειράματα από το σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Τα αποτελέσματα της μέτρησης των αιωρούμενων στερεών, του TOC, DOC, COD, διαλυτού COD, $PO_4^{3-} - P$, P, $NH_4^+ - N$ και θολότητας παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα μετρήσεων στα πειράματα κατακρήμνισης του MAP, για $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$ και $1,1:1:1$.

Μέτρηση SS		
	SS (mg/l)	% Απομάκρυνση
Ρεύμα εξόδου	22	-
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	20	9,1
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	13	40,9
Μέτρηση TOC		
	TOC (mg/l)	% Απομάκρυνση
Ρεύμα εξόδου	47,09	-
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	23,61	49,9
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	22,5	52,2
Μέτρηση DOC		
	DOC (mg/l)	% Απομάκρυνση
Ρεύμα εξόδου	23,84	-
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	20,86	12,5
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	20,37	14,6
Μέτρηση COD		
	COD (mg/l)	% Απομάκρυνση
Ρεύμα εξόδου	208	-
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	141,3	32,1
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	134,7	35,2
Μέτρηση διαλυτού COD		
	COD (mg/l)	% Απομάκρυνση
Ρεύμα εξόδου	99,7	-
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	73	26,8
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	70	29,8
Μέτρηση PO_4^{3-} -P		
	PO_4^{3-} -P (mg/l)	% Απομάκρυνση
Ρεύμα εξόδου	17,4	-
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	12,5	28,2
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	10,4	40,2
Μέτρηση P		
	P (mg/l)	% Απομάκρυνση
Ρεύμα εξόδου	17,7	-
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	12,6	28,8
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	9,7	45,2
Μέτρηση NH_4^+ -N		
	NH_4^+ -N (mg/l)	% Απομάκρυνση
Ρεύμα εξόδου	56	-
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	15,9	71,6
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	14,6	73,9
Μέτρηση Θολότητας		
	NTU	% Απομάκρυνση
Ρεύμα εξόδου	26,12	-
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	9,8	62,5
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	5,8	77,8

Τα ποσοστά απομάκρυνσης των παραπάνω χαρακτηριστικών από το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου χωνευτή με τη μέθοδο κατακρήμνισης του MAP παρουσιάζονται στο σχήμα 5.16.



Σχήμα 5.16: % Απομάκρυνση των χαρακτηριστικών του ρεύματος εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα, μετά την κατακρήμνιση του MAP σε pH=10.

Παρατηρείται ότι:

- Επιτυγχάνονται σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα, του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ και της θολότητας, όταν γίνεται κατακρήμνιση του MAP με στοιχειομετρική αναλογία $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$ και $1,1:1:1$.
- Τα ποσοστά απομάκρυνσης του DOC, του COD και του διαλυτού COD, των αιωρούμενων στερεών, και του φωσφόρου είναι μικρότερα.
- Η μέθοδος κατακρήμνισης του MAP μπορεί να αποτελέσει μια πολύ σημαντική μέθοδο για την απομάκρυνση του $\text{NH}_4^+\text{-N}$.
- Τα αποτελέσματα που αφορούν στην απομάκρυνση του φωσφόρου δεν είναι ικανοποιητικά. Η συγκέντρωσή του στην υπερκείμενη φάση

του διαλύματος είναι αρκετά μεγαλύτερη από την τιμή 2mg/l, η οποία επιβάλλεται από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία ως το ελάχιστο όριο που πρέπει να έχουν τα λύματα πριν από τη διάθεσή τους σε υγρούς αποδέκτες. Λαμβάνοντας υπ' όψιν το υψηλό pH του διαλύματος (pH=10), το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στη δέσμευση των ιόντων Mg και στον σχηματισμό υδροξυ-συμπλόκων του, ίσως όμως και στον σχηματισμό $Mg_3(PO_4)_2$. Στην περίπτωση αυτή, ο σχηματισμός των κρυστάλλων του MAP επιβραδύνεται και σταματά. Ανάλυση της υπερκείμενης φάσης του διαλύματος ως προς την ύπαρξη και την μορφή των ιόντων Mg, θα έδινε μια πιο εμπεριστατωμένη ερμηνεία για την αναποτελεσματική απομάκρυνση του φωσφόρου από το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα με την κατακρήμνιση του MAP.

- Αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Mg, δεν επιφέρει ιδιαίτερες διαφορές στις απομακρύνσεις, παρά μόνο στην περίπτωση των αιωρούμενων στερεών και του φωσφόρου. Επομένως, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ιόντων Mg, θα μπορούσαμε να επιτύχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων. Το γεγονός αυτό όμως, συνεπάγεται σημαντική αύξηση του κόστους λειτουργίας της διαδικασίας, λόγω της αύξησης της ποσότητας του $MgCl_2$ που θα προστίθεται.
- Το κόστος αγοράς των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, αποτελεί την κύρια λειτουργική δαπάνη της διαδικασίας κατακρήμνισης του MAP. Το κόστος αυτό μπορεί να μειωθεί εάν χρησιμοποιηθούν τα αντίστοιχα χημικά αντιδραστήρια που αποτελούν παραπροϊόντα ή άχρηστες ύλες για χημικές βιομηχανίες. Σημαντικές προσπάθειες πραγματοποιούνται για την αντικατάσταση των αλάτων του μαγνησίου με άλλες οικονομικότερες πηγές των ιόντων αυτών. Οι K. Kumashiro et al., 2001, χρησιμοποίησαν θαλασσινό νερό ως πηγή των ιόντων Mg^{2+} , σε μια πιλοτική μονάδα για την χημική κατακρήμνιση του struvite. Αξιολογώντας τη μέθοδο που χρησιμοποίησαν, τόνισαν ότι το κόστος της διαδικασίας μειώθηκε σημαντικά και ότι το struvite που

παράγεται είναι ένα προϊόν φιλικό προς το περιβάλλον και έχει την ίδια ή καλύτερη ποιότητα ως λίπασμα. Επιπλέον, οι S.I. Lee et al., 2003, χρησιμοποίησαν το αλάτι που παράγεται μετά την εξάτμιση του θαλασσινού νερού γνωστό ως *bittern*, το οποίο περιέχει κυρίως χλωριούχο μαγνήσιο και πολύ μικρά ποσά άλλων ανόργανων συστατικών. Σημειώνουν μάλιστα ότι η περιεκτικότητά του σε ιόντα μαγνησίου είναι 27 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του θαλασσινού νερού. Σύμφωνα με τα συμπεράσματά τους, το *bittern* χαρακτηρίζεται ισοδύναμο του χλωριούχου μαγνησίου και του θαλασσινού νερού ως προς την απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων, όμως λιγότερο αποτελεσματικό ως προς την απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου.

5.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα πειράματα που ακολουθούν, πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της κατανομής των σωματιδίων στο υπερκείμενο υγρό, μετά το τέλος της επεξεργασίας του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα με κροκίδωση.

Πιο συγκεκριμένα, έγινε διήθηση της υπερκείμενης φάσης με φίλτρα μεμβράνης με μέγεθος πόρων 5 μ m, 3 μ m, 1 μ m και 0,45 μ m. Στα διηθήματα έγιναν μετρήσεις του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου.

Σημειώνεται ότι, οι κατανομές σωματιδίων αφορούν στο υπερκείμενο υγρό μετά την επεξεργασία του δείγματος με τα κροκιδωτικά Alum, FeCl₃ και AlCl₃ με βαθμούς προ-υδρόλυσης B=0 και B=0,5 και την εφαρμογή τους με τη δόση που θεωρήθηκε ως βέλτιστη (0,5 mmol/l).

Ίδιες μετρήσεις έγιναν στην υπερκείμενη φάση του δείγματος, στο οποίο έχει εφαρμοστεί κατακρήμνιση του MAP σε pH=10, με βέλτιστες στοιχειομετρικές αναλογίες Mg:NH₄:PO₄ 1:1:1 και 1,1:1:1.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την μελέτη του είδους των σωματιδίων που περιέχονται στο ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα και της συμπεριφοράς τους μετά την προσθήκη διαφορετικών χημικών μέσων.

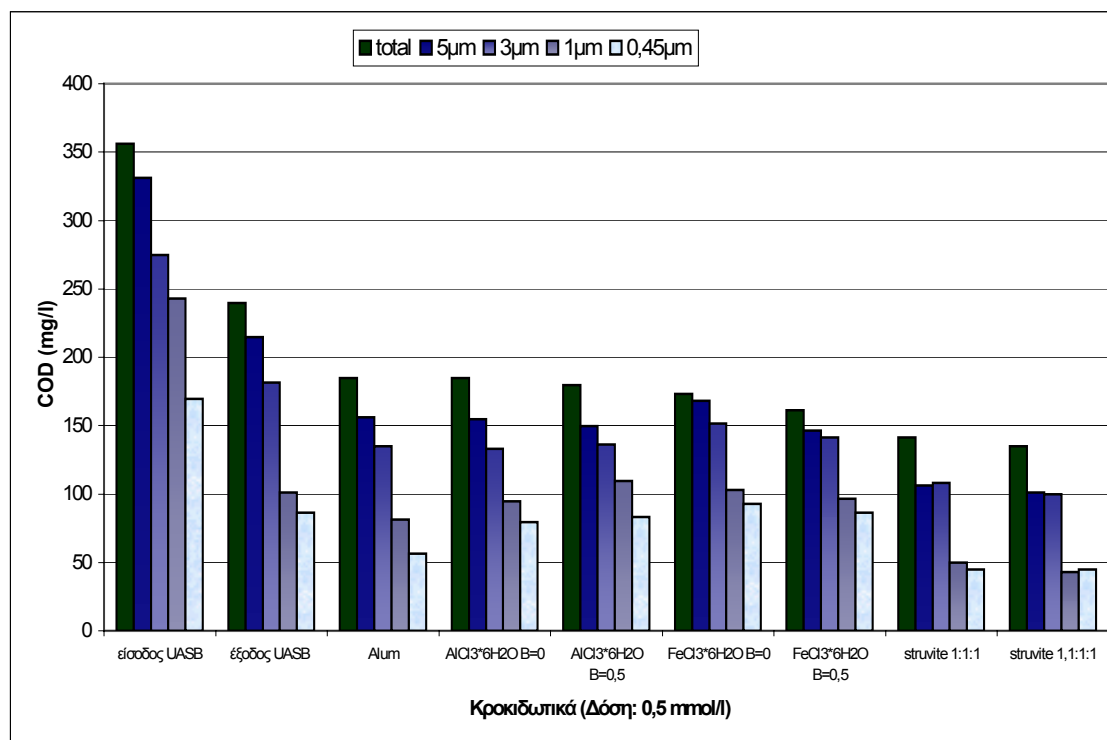
Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα σχήματα που ακολουθούν. Κάθε στήλη αντιστοιχεί σε μια μέτρηση COD δείγματος, το οποίο έχει διοηθηθεί με φίλτρο συγκεκριμένου μέγεθος και κάθε ομάδα στηλών αντιστοιχεί στα αποτελέσματα μετά την εφαρμογή 0,5mmol/l ενός κροκιδωτικού. Σημειώνεται ότι για όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε δείγμα από την έξοδο της πρωτοβάθμιας καθίζησης της μονάδας

επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Τα αποτελέσματα έχουν εξαιρετικό ενδιαφέρον.

5.4.1 Μέτρηση του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων κροκίδωσης και μετά το στάδιο της καθίζησης, πραγματοποιήθηκε διήθηση δείγματος της υπερκείμενης φάσης των διαλυμάτων, με φίλτρα μεμβράνης 5μm, 3 μm, 1 μm και 0,45 μm.

Τα διηθήματα μετρήθηκαν ως προς το Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα. Μετρήσεις έγιναν και για δείγματα των ρευμάτων εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα.



Σχήμα 5.17: Τιμές COD σε δείγματα διηθημένα με φίλτρα μεμβράνης 5μm, 3μm, 1μm και 0,45μm.

Όπως παρατηρούμε, με τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση του ολικού και διαλυτού

Κεφάλαιο 5

COD. Συγκεκριμένα, με τον αναερόβιο αντιδραστήρα απομακρύνεται το 33% του ολικού COD και το 49% του διαλυτού COD.

Μετά την κροκίδωση και την καθίζηση, οι τιμές του ολικού και διαλυτού COD μειώνονται επιπλέον. Οι απομακρύνσεις του ολικού COD, που επιτυγχάνονται με όλα τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται αναφορικά με το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 5.7: % Απομάκρυνση του ολικού COD αναφορικά με το ρεύμα εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα, μετά την κροκίδωση και καθίζηση.

<u>Κροκιδωτικά</u> <u>(Δόση:0,5mmol/l)</u>	<u>% Απομάκρυνση</u> <u>ολικού COD</u>
Alum	28,5
AlCl ₃ ·6H ₂ O B=0	23
AlCl ₃ ·6H ₂ O B=0,5	25
FeCl ₃ ·6H ₂ O B=0	27,8
FeCl ₃ ·6H ₂ O B=0,5	32,7
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1:1:1	41
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1,1:1:1	43,8

Επιπλέον, έπειτα από διήθηση των δειγμάτων με φίλτρα με μέγεθος πόρων 5μm, 3μm, 1μm και 0,45μm, παρατηρείται ολοένα μεγαλύτερη μείωση της τιμής του COD. Η τιμή COD δείγματος, που έχει διηθηθεί με φίλτρο με μέγεθος πόρων 5μm, είναι σαφώς μικρότερη από την τιμή του ολικού COD. Με διήθηση του δείγματος με φίλτρο με μέγεθος πόρων 3μm, παρατηρείται επιπλέον μείωση της τιμής COD, η οποία είναι πάρα πολύ μικρή συγκρινόμενη με την τιμή COD ύστερα από διήθηση με φίλτρο με μέγεθος πόρων 5μm, ιδιαίτερα στην περίπτωση που έχει πραγματοποιηθεί χημική κατακρήμνιση του struvite. Η μείωση COD γίνεται εμφανώς μεγαλύτερη στην περίπτωση που τα δείγματα διηθούνται με φίλτρα με μέγεθος πόρων 1μm, συγκριτικά με την τιμή COD ύστερα από μέτρηση σε δείγμα, το οποίο έχει διηθηθεί με φίλτρο με μέγεθος

πόρων 3 μ m. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα και σε δείγματα, στα οποία έχει πραγματοποιηθεί κροκίδωση με κροκιδωτικά του σιδήρου καθώς και χημική κατακρήμνιση του struvite. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι σωματίδια με μέγεθος το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 1-3 μ m αποτελούν σημαντικό τμήμα της οργανικής ύλης των δειγμάτων αυτών. Η μείωση της τιμής του COD δείγματος που έχει διηθηθεί με φίλτρο με μέγεθος πόρων 0,45 μ m συγκριτικά με την τιμή COD δείγματος που έχει διηθηθεί με φίλτρο με μέγεθος πόρων 1 μ m, είναι πολύ μικρή και δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Εξαίρεση αποτελεί δείγμα που έχει ληφθεί από το ρεύμα εισόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα, όπου η μείωση αυτή είναι σημαντική. Προφανώς, στην είσοδο υπερισχύουν τα σωματίδια με μέγεθος το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 0,45-1 μ m.

Στη συνέχεια, υπολογίζονται οι τιμές του COD του διαλύματος που περιέχει σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 5 μ m, μεταξύ 3 μ m και 5 μ m, 1 μ m και 3 μ m, 0,45 μ m και 1 μ m και μικρότερο από 0,45 μ m.

Το COD του διαλύματος, το οποίο περιέχει σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 5 μ m, υπολογίζεται με αφαίρεση της τιμής του COD που βρέθηκε χρησιμοποιώντας το φίλτρο των 5 μ m, από την τιμή του ολικού COD, του δείγματος που δεν έχει διηθηθεί. Η τιμή που βρίσκεται συμβολίζεται ως COD>5.

Παρόμοια, υπολογίζονται οι τιμές του COD του διαλύματος που περιέχει σωματίδια με μέγεθος μεταξύ 3 μ m και 5 μ m, 1 μ m και 3 μ m, 0,45 μ m και 1 μ m και μικρότερο από 0,45 μ m.

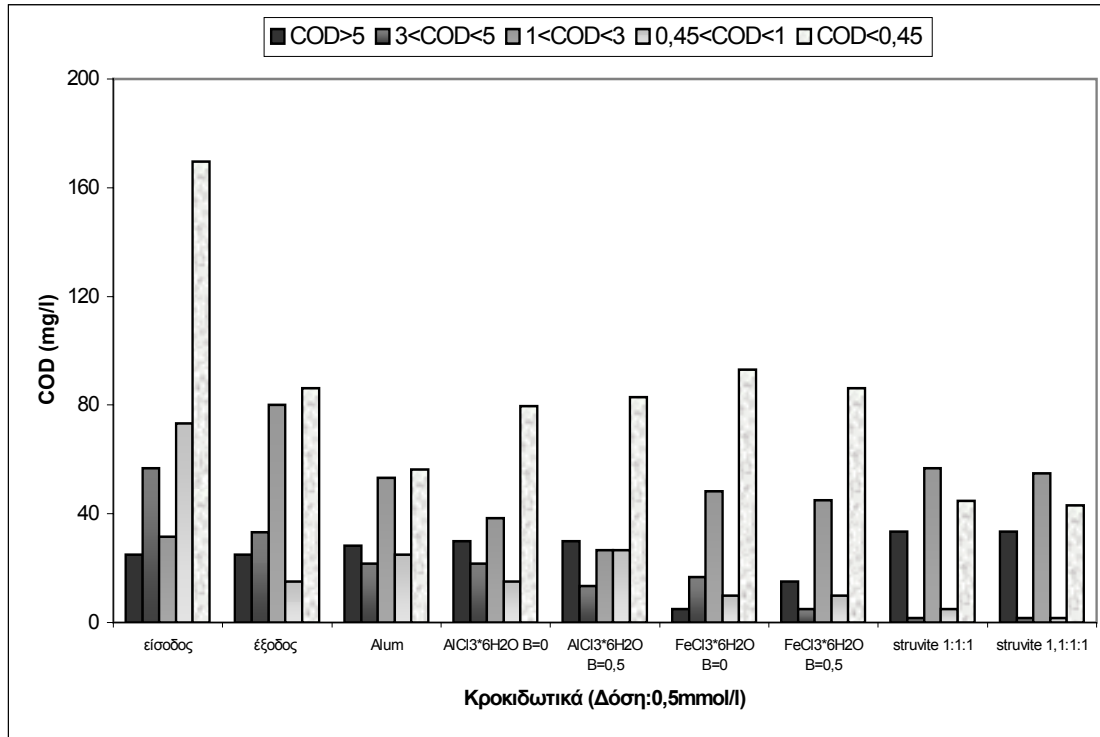
Οι υπολογισμοί και οι συμβολισμοί των παραπάνω κλασμάτων COD, παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Κεφάλαιο 5

Πίνακας 5.8: Συμβολισμός και επεξήγηση των κλασμάτων COD που χρησιμοποιούνται για την μελέτη της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων.

Συμβολισμός	Επεξήγηση	Υπολογίζεται ως η διαφορά:
COD>5	COD του διαλύματος, το οποίο περιέχει σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 5μm.	COD _t -COD ₅
3<COD<5	COD του διαλύματος, το οποίο περιέχει σωματίδια με μέγεθος μεταξύ 3μm και 5μm.	COD ₅ -COD ₃
1<COD<3	COD του διαλύματος, το οποίο περιέχει σωματίδια με μέγεθος μεταξύ 1μm και 3μm.	COD ₃ -COD ₁
0,45<COD<1	COD του διαλύματος, το οποίο περιέχει σωματίδια με μέγεθος μεταξύ 0,45μm και 1μm.	COD ₁ -COD _{0,45}
COD<0,45	COD του διαλύματος, το οποίο περιέχει σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 0,45μm.	COD _{0,45}

Τα κλάσματα του COD υπολογίζονται σύμφωνα με τις παραπάνω διαφορές και οι τιμές τους παρουσιάζονται σε πίνακες στο Παράρτημα 3. Στο σχήμα 5.18 απεικονίζονται οι τιμές των κλασμάτων COD, όπως υπολογίστηκαν για τα ρεύματα εισόδου, εξόδου και για τα δείγματα που ελήφθησαν μετά την κροκίδωση και καθίζηση.



Σχήμα 5.18: Τιμές των κλασμάτων COD, για τα ρεύματα εισόδου, εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα και για δείγματα που ελήφθησαν μετά την κροκίδωση και καθίζηση.

Παρατηρώντας κάθε ομάδα στηλών, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η κατανομή των σωματιδίων διαφέρει σημαντικά μεταξύ του ρεύματος εισόδου και εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα καθώς και μετά την κροκίδωση και καθίζηση.

Σημαντική συνεισφορά στην ολική τιμή του COD, αποδίδεται στην ύπαρξη σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 0,45μm. Το διαλυτό λοιπόν κλάσμα COD, αποτελεί το μεγαλύτερο κλάσμα μεταξύ των άλλων.

Σημαντική διαφοροποίηση παρατηρείται ως προς τη συμμετοχή των σωματιδίων με μέγεθος το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 1-3μm. Παρατηρείται ότι το κλάσμα COD, το οποίο αποδίδεται στην ύπαρξη των σωματιδίων με αυτό το μέγεθος, στο ρεύμα εισόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα είναι πολύ μικρό, ενώ στην έξοδο του αυξάνεται κατά πολύ η τιμή του. Συγχρόνως παρατηρείται μείωση των κλασμάτων COD, λόγω των σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από 3μm, λόγω των αντιδράσεων υδρόλυσης που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας

επεξεργασίας. Παρατηρείται επίσης, σημαντική μείωση των σωματιδίων με μέγεθος μεταξύ 0,45-1 μ m. Πιθανόν, κατά την αναερόβια επεξεργασία ευνοείται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων με μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 1-3 μ m και ο συμπαρασυρμός τους στο ρεύμα εξόδου.

Κατά τη διεργασία της κροκίδωσης η ολική τιμή του COD, όπως και η τιμή του διαλυτού COD, μειώνονται σημαντικά, λόγω της συσσωμάτωσης και καθίζησης των σωματιδίων. Μεταξύ των κροκιδωτικών Al, αποτελεσματικότερο ως προς τη μείωση του ολικού COD αποδεικνύεται το $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με $B=0,5$, ενώ ως προς τη μείωση του διαλυτού COD κρίνεται αποτελεσματικότερο το Alum.

Η κατανομή των σωματιδίων στην υπερκείμενη φάση μετά την κροκίδωση με το Alum, είναι διαφορετική από την περίπτωση που χρησιμοποιούνται τα κροκιδωτικά AlCl_3 .

Παρατηρείται ότι με τα κροκιδωτικά AlCl_3 , επιτυγχάνεται σημαντική μείωση των σωματιδίων με μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 1-3 μ m και η μείωση γίνεται μεγαλύτερη με αύξηση του βαθμού προ-υδρόλυσης, ενώ η μείωση των σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 0,45 μ m δεν ευνοείται ιδιαίτερα.

Αντίθετα με χρήση του Alum ευνοείται περισσότερο η απομάκρυνση των σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 0,45 μ m παρά των σωματιδίων με μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 1 και 3 μ m. Το γεγονός αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα ότι τα σωματίδια με μέγεθος μεταξύ 1 και 3 μ m δεν δημιουργούν συσσωματώματα τα οποία να απομακρύνονται με καθίζηση. Πιθανόν, σωματίδια με μικρότερο μέγεθος να δημιουργούν συσσωματώματα με μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 1-3 μ m. Εναλλακτικά, μεγαλύτερα συσσωματώματα αποσυντίθενται και δημιουργούνται μικρότερα συσσωματώματα με το μέγεθος αυτό, τα οποία όμως δεν καθιζάνουν.

Όσον αφορά στα κροκιδωτικά FeCl_3 , αποτελεσματικότερο ως προς την απομάκρυνση του ολικού και διαλυτού COD κρίνεται το προ-υδρολυμένο FeCl_3 με $B=0,5$.

Με χρήση των κροκιδωτικών FeCl_3 , πραγματοποιείται μείωση των σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από $1\mu\text{m}$. Τα σωματίδια αυτά δημιουργούν συσσωματώματα τα οποία καθιζάνουν, ενώ δεν επιτυγχάνεται ιδιαίτερη απομάκρυνση των σωματιδίων με μικρότερο μέγεθος.

Σημειώνεται ότι με τα κροκιδωτικά FeCl_3 και AlCl_3 , δεν πραγματοποιείται σημαντική απομάκρυνση των σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από $0,45\mu\text{m}$. Ιδιαίτερα, ευνοείται η συσσωμάτωση των σωματιδίων με μέγεθος το οποίο κυμαίνεται μεταξύ $1-3\mu\text{m}$ και η απομάκρυνσή τους από το διάλυμα με καθίζηση. Αντίθετα, το Alum ευνοεί τη μείωση των σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από $0,45\mu\text{m}$. Πιθανότατα, τα σωματίδια με αυτό το μέγεθος να δημιουργούν συσσωματώματα με μέγεθος μεταξύ $1-3\mu\text{m}$ και για αυτό άλλωστε παρατηρείται ότι ο αριθμός των σωματιδίων με μέγεθος $1-3\mu\text{m}$ δεν μειώνεται τόσο όσο όταν πραγματοποιείται κροκίδωση με τα κροκιδωτικά FeCl_3 και AlCl_3 .

Σημαντική μείωση του ολικού και διαλυτού COD, επιτεύχθηκε με χημική κατακρήμνιση του MgNH_4PO_4 , σε $\text{pH}=10$ και αναλογίες $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=1:1:1$ και $1,1:1:1$. Η κατανομή των σωματιδίων στην υπερκείμενη φάση του διαλύματος μετά την κατακρήμνιση του MgNH_4PO_4 είναι διαφορετική εν συγκρίσει με τις προηγούμενες περιπτώσεις που εξετάστηκαν.

Συγκεκριμένα, υπερισχύουν στο διάλυμα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από $5\mu\text{m}$, μεταξύ $1-3\mu\text{m}$ και μικρότερο από $0,45\mu\text{m}$. Επιτεύχθηκε δηλαδή σημαντική απομάκρυνση των σωματιδίων με μέγεθος μεταξύ $3-5\mu\text{m}$ και $0,45-1\mu\text{m}$. Επιπλέον, με κατακρήμνιση του struvite, η μείωση των σωματιδίων είναι αρκετά σημαντική και

συγκεκριμένα είναι μεγαλύτερη εν συγκρίσει με τα πειράματα κροκίδωσης με Alum , AlCl_3 και FeCl_3 . Η αύξηση των σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από $5\mu\text{m}$ ή μεταξύ $1\text{-}3\mu\text{m}$ αναφορικά με το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα, ενισχύουν εδώ την υπόθεση που έγινε ότι τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από $0,45\mu\text{m}$, δημιουργούν συσσωματώματα με μέγεθος είτε μεγαλύτερο από $5\mu\text{m}$ είτε με μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ $1\text{-}3\mu\text{m}$, τα οποία δεν καθιζάνουν.

Σε όλα τα δείγματα, στα οποία έγιναν μετρήσεις του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από $0,45\mu\text{m}$ και μέγεθος με μέγεθος μεταξύ $1\text{-}3\mu\text{m}$ είναι αυτά που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της οργανικής ύλης που περιέχεται σε αυτά.

Κεφάλαιο 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ


- √ Η έναρξη λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 20°C, με υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 14h. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε ικανοποιητικά στη θερμοκρασία αυτή, γεγονός το οποίο τον καθιστά κατάλληλο ώστε να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία αστικών λυμάτων σε περιοχές όπου η μέση θερμοκρασία των λυμάτων κυμαίνεται στους 20°C.
- √ Κατά την αναερόβια επεξεργασία των αστικών λυμάτων επιτεύχθηκε σημαντική απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS (52-87%), του διαλυτού οργανικού άνθρακα (10-49%), του COD (26-88%), του διαλυτού κλάσματος COD (17-62%) και της θολότητας (48-96%). Η απομάκρυνση του ολικού φωσφόρου κατά την αναερόβια χώνευση είναι πολύ μικρή (3-20%).
- √ Βελτιστοποίηση της κροκίδωσης της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με χρήση των κροκιδωτικών Alum, $AlCl_3$ και $FeCl_3$ με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0$ και $B=0,5$. Με προσθήκη δόσης 0,5mmol/l των παραπάνω κροκιδωτικών, μειώνονται σημαντικά οι συγκεντρώσεις των περισσότερων παραμέτρων, ενώ με εφαρμογή μεγαλύτερων δόσεων δεν επιτυγχάνονται σημαντικά μεγαλύτερες απομακρύνσεις.
- √ Με προσθήκη 0,5 mmol/l των κροκιδωτικών Alum, $AlCl_3$ και $FeCl_3$ με βαθμούς προ-υδρόλυσης $B=0$ και $B=0,5$ και μετά το στάδιο της καθίζησης η συγκέντρωση των περισσότερων παραμέτρων μειώνεται αρκετά, ώστε να ικανοποιούνται τα όρια που τίθενται για την διάθεσή των επεξεργασμένων λυμάτων σε υγρούς αποδέκτες. Οι τιμές COD κυμαίνονται μεταξύ 36-72 mg/l, του TOC μεταξύ 14-33 mg/l, των αιωρούμενων στερεών μεταξύ 6-20 mg/l, της θολότητας μεταξύ 2,5-4,5 NTU και του ολικού φώσφορου μεταξύ 0,1-1,3 mg/l.

- √ Η χημική κατακρήμνιση του Magnesium-Ammonium-Phosphate με αναλογία $Mg:NH_4:PO_4$ 1:1:1 και 1,1:1:1, μπορεί να αποτελέσει μια πολύ σημαντική μέθοδο για την απομάκρυνση του NH_4^+-N , της θολότητας, του ολικού οργανικού άνθρακα και του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου. Τα ποσοστά όμως απομάκρυνσης του ολικού φώσφορου δεν κρίνονται ικανοποιητικά και συγκεκριμένα η συγκέντρωσή του μετά την καθίζηση κυμαίνεται σε τιμές παρόμοιες με εκείνες της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα.
- √ Μετρήσεις του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου που έγιναν σε δείγματα της εκροής του αντιδραστήρα UASB καθώς και σε δείγματα μετά τα πειράματα κροκίδωσης, έδειξαν ότι σωματίδια με μέγεθος μεταξύ 1-3 μm και μικρότερο από 0,45 μm αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής ύλης.

Κεφάλαιο 7

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑΞένη Βιβλιογραφία

1. Aguilar M.I., Sáez J., Lloréns M., Soler A. and Ortuño J.F. "Microscopic observation of particle reduction in slaughterhouse wastewater by coagulation-flocculation using ferric sulfate as coagulant and different coagulant aids." Water Research 37.9 (2002): 2233-2241. 
2. Altinbas M., Yangin C. and Ozturk I. "Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters." Water Science and Technology 46.9 (2002): 271-278.
3. APHA, AWWA, WEF. "Standard methods for the examination of water and wastewater." 18th Edition.1992.
4. Battistoni P., De Angelis A., Pavan P., Prisciandaro M., and Cecchi F. "Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization." Wat. Research. 35.9 (2001): 2167-2178.
5. Diamadopoulos E. and Benedek A. "Aluminum hydrolysis effects on phosphorus removal from wastewaters." Journal WPCF 56.11 (1984): 1165-1172
6. Diamadopoulos E. and Vlachos C. "Coagulation-filtration of a secondary effluent by means of pre-hydrolyzed coagulants." Water Science and Technology 33.10-11 (1996): 193-201.
7. Doyle J. D., Parsons S. A. "Struvite formation, control and recovery." Water Research 36 (2002): 3925-3940.
8. El-Khateeb M. A. and El-Gohary F. A. "Combining UASB technology and constructed wetland for domestic wastewater reclamation and reuse." IWA Regional Symposium on Water Recycling in Mediterranean Region, Iraklio, Greece, 26-29 September 2002
9. Foresti E. "Anaerobic treatment of domestic sewage: established technologies and perspectives." Water Science and Technology 2002: 181-186.

10. Forsberg C. "Which policies can stop large scale eutrophication?" Water Science and Technology 37.3 (1998): 193-200.
11. Hanqing Y., Joo-Hwa T. and Wilson F. "A sustainable municipal wastewater treatment process for tropical and subtropical regions in developing countries." Water Science and Technology 35.9 (1997): 191-198.
12. Hatton W. and Simpson A.M. "Use of alternative aluminium based chemicals in coagulation with particular reference to phosphorus removal." Environmental Technology Letters 6 (1985): 225-230.
13. Jiang J. Q. and Graham N. J. D. "Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation-A review." Water SA 24.3 (1998): 237-244.
14. Kumashiro K., Ishiwatari H., Nawamura Y. "A pilot plant study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation." Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes. Noordwijkerhout, The Netherlands, 12-13 March 2001
15. Lee S.I., Weon S.Y., Lee C.W., Koopman B. "Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern." Chemosphere 51 (2003): 265-271.
16. Lema J.M. and Omil F. "Anaerobic Treatment: a key technology for a sustainable management of wastes in Europe." Water Science and Technology 44.8 (2001): 133-140.
17. Lettinga G., Rebac S. and Zeeman G. "Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment." Trends in Biotechnology 19.9 (2001): 363-370.
18. Li X.Z., Zhao Q.L., Hao X.S. "Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation." Waste Management 19 (1999): 409-415.

19. Licskó I. "Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts." Water Science and Technology 36.4 (1997): 103-110.
20. Mahmoud N. J. "Anaerobic pre-treatment of Sewage under low temperature (15°C) Conditions in an integrated UASB-digester system." Thesis Wageningen University, Wageningen, The Netherlands 2002
21. McCarty P.L. "The development of anaerobic treatment and its future." Water Science and Technology 44.8 (2001): 149-156.
22. Metcalf & Eddy. "Wastewater Engineering." Third edition 1991.
23. Münch E. V. and Keith B. "Controlled Struvite Crystallization for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Sidestreams." Water Research. 35.1 (2001): 151-159.
24. Ratnaweera H. C., Ødegaard H. and Fettig J. "Coagulation with prepolymerised aluminium salts and their influence on particle and phosphate removal." Water Science and Technology 26 (1992): 1229-1237.
25. Sala L. and Mujeriego R. "Cultural eutrophication control through water reuse." Water Science and Technology 43.1 (2001): 109-116.
26. Seghezze L., Zeeman G., Van Lier J., Hamelers H. V. & Lettinga G. "A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors." Bioresource Technology 65 (1998): 175-190.
27. Siegrist H. "Nitrogen removal from digester supernatant-comparison of chemical and biological methods." Water Science and Technology 34.1-2 (1996): 399-406.
28. Singh K. S. and Viraraghavan T. "Start-up and operation of UASB reactors at 20°C for municipal wastewater treatment." Journal of Fermentation and Bioengineering 85.6 (1998): 609-614.
29. Stumm W. & Morgan J. "Aquatic Chemistry (2nd Edition)." Ed. John Wiley & Sons 1981.

30. Thomas PR, Allen D. and McGregor DL. "Evaluation of combined chemical and biological nutrient removal." Water Science and Technology 34 (1996): 285-292.
31. Van Haandel A. C. and Lettinga G. "Anaerobic Sewage Treatment. A Practical Guide for Regions with a Hot Climate." John Wiley & Sons Ltd, 1994
32. Van Lier J. B. and Lettinga G. "Appropriate Technologies for Effective Management and Domestic Waste Waters: The Decentralized Approach." Water Science and Technology 1999: 171-183.
33. Wilcox S. J., Hawkes D. L., Hawkes F. R. and Guwy A. J. "A neural network, based on bicarbonate monitoring, to control anaerobic digestion." Water Research 29.6 (1995): 1465-1470.

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Γεωργίου Μ. "Επεξεργασία αστικών λυμάτων από την έξοδο της πρωτοβάθμιας καθίζησης μέσω αναερόβιου αντιδραστήρα UASB ακολουθούμενη από διεργασία κροκίδωσης." Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Χανιά: 2002.
2. Διαμαντόπουλος Ε. "Σχεδιασμός βιολογικών αντιδραστήρων ενεργού ιλύος." Σημειώσεις του μαθήματος "Ανάλυση και Σχεδιασμός Περιβαλλοντικών Διεργασιών" στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος "Συστήματα Παραγωγής", Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης.
3. Καστρινάκης Ε., Επίκουρος καθηγητής Α.Π.Θ. "Μηχανικές Φυσικές Διεργασίες." Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999.
4. Μαρκαντωνάτος Γ. "Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων." Β' Έκδοση (1990)
5. Σακελλαρόπουλος Γ. "Σχεδιασμός Διεργασιών Αντιρρύπανσης." Σημειώσεις μαθήματος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ. 1999.

6. Στάμου Α. Ι., Βογιατζής Ζ. Σ. "Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων." Αθήνα: Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας, 1994.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων κροκίδωσης που έγιναν με διαφορετικά κροκιδωτικά και σε διάφορες δόσεις παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας Π.1.1: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα με $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B=0).

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M $[\text{Fe}^{3+}]$ B=0										
Πριν την Κροκίδωση			Μετά την Κροκίδωση και Καθίζηση							
UASB	Είσοδος	Εξοδος		SS (mg/l)	TOC (mg/l)	DOC (mg/l)	COD (mg/l)	COD _{soluble} (mg/l)	Θολότητα (NTU)	Ολικός Φώσφορος
SS (mg/l)	128	44								
TOC (mg/l)	-	21,15	Δόσεις Κροκιδωτικού							
DOC (mg/l)	87,94	15,7	0,1	24	19,29	12,25	101,3	64,7	9,1	4,95
COD (mg/l)	289,7	116,3	0,25	20	17,48	11,33	98	61,3	7,3	2,998
COD _{soluble} (mg/l)	81,33	71,3	0,5	16	14,41	9,8	71,3	43	4,7	0,764
Θολότητα (NTU)	132,8	22,2	0,75	16	12,36	8,885	51,3	34,7	3,8	0,343
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	7,814	6,68	1	12	11,06	8,981	44,7	26,3	3,4	0,208

Πίνακας Π.1.2: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα με $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B=0,5).

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M $[\text{Fe}^{3+}]$ B=0,5										
Πριν την Κροκίδωση			Μετά την Κροκίδωση και Καθίζηση							
UASB	Είσοδος	Εξοδος		SS (mg/l)	TOC (mg/l)	DOC (mg/l)	COD (mg/l)	COD _{soluble} (mg/l)	Θολότητα (mg/l)	Ολικός Φώσφορος
SS (mg/l)	156	40								
TOC (mg/l)	-	25,41	Δόσεις Κροκιδωτικού							
DOC (mg/l)	15,31	13,32	0,1	14	22,65	12,9	94,667	58	10,1	4,83559
COD (mg/l)	189,7	119,7	0,25	8	20,38	12,29	81,333	49,6667	4,8	2,059961
COD _{soluble} (mg/l)	134,7	73	0,5	6	17,66	10,79	66,3333	43	2,7	0,338491
Θολότητα (NTU)	87	13,7	0,75	8	15,39	10,21	48	34,6667	1,7	0,096712
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	7,68	5,1	1	6	15,18	10,31	43	28	1,8	0,077369

Πίνακας Π.1.3: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα με $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B=1).

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M [Fe^{3+}] B=1										
Πριν την Κροκίδωση			Μετά την Κροκίδωση και Καθίζηση							
UASB	Είσοδος	Εξοδος								
SS (mg/l)	104	44		SS (mg/l)	TOC (mg/l)	DOC (mg/l)	COD (mg/l)	COD _{soluble} (mg/l)	Θολότητα (mg/l)	Ολικός Φώσφορος
TOC (mg/l)	-	20,71	Δόσεις Κροκιδωτικού							
DOC (mg/l)	14,9	13,69	0,1	24	17,79	12,47	94,7	58	4,6	5,39652
COD (mg/l)	318	116,3	0,25	16	17,04	11,15	81,3	51,3	3,3	4,02321
COD _{soluble} (mg/l)	158	73	0,5	20	16,94	10,89	63	49,7	2,4	1,83269
Θολότητα (NTU)	38,5	12,4	0,75	12	17,05	10,76	58	44,7	2,3	1,74081
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	7,72	6,22	1	8	15,13	10,72	49,7	31,3	0,8	0,38201

Πίνακας Π.1.4: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα με $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B=1,8).

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M $[\text{Fe}^{3+}]$ B=1,8										
Πριν την Κροκίδωση			Μετά την Κροκίδωση και Καθίζηση							
UASB	Είσοδος	Έξοδος								
SS (mg/l)	108	52		SS (mg/l)	TOC (mg/l)	DOC (mg/l)	COD (mg/l)	COD _{soluble} (mg/l)	Θολότητα (mg/l)	Ολικός Φώσφορος
TOC (mg/l)	-	23,95	Δόσεις Κροκιδωτικού							
DOC (mg/l)	14,32	11,77	0,1	32	22,78	11,5	76,3	41,3	10,0	5,6
COD (mg/l)	136,3	101,3	0,25	24	20,93	11,49	63	34,7	5,0	3,9
COD _{soluble} (mg/l)	60	49,7	0,5	20	19,43	11,4	53	31,3	3,7	2,8
Θολότητα (NTU)	26,3	13,6	0,75	12	18,87	11,2	49,7	28	2,7	1,3
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	7,54	6,83	1	12	18,99	11,4	43	19,7	3,0	1

Πίνακας Π.1.5: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα με $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B=0).

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M $[\text{Al}^{3+}]$ B=0										
Πριν την Κροκίδωση			Μετά την Κροκίδωση και Καθίζηση							
UASB	Είσοδος	Έξοδος		SS (mg/l)	TOC (mg/l)	DOC (mg/l)	COD (mg/l)	COD _{soluble} (mg/l)	Θολότητα (mg/l)	Ολικός Φώσφορος
SS (mg/l)	172	40								
TOC (mg/l)	-	27,63	Δόσεις Κροκιδωτικού							
DOC (mg/l)	21,45	15,33	0,1	28	25,59	14,92	89,6667	31,3	7,82	5,2
COD (mg/l)	313	108	0,25	24	23,33	14,88	78	29,7	7,35	1,9
COD _{soluble} (mg/l)	53	36,33	0,5	20	20,13	14,86	63	28	3,72	0,23
Θολότητα (NTU)	74,8	23,65	0,75	16	19,11	14,72	59,7	26,3	2,31	0,16
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	8,84	7,03	1	8	20,41	14	46,3	23	2,26	0,063

Πίνακας Π.1.6: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα με $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B=0,5).

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M $[\text{Al}^{3+}]$ B=0,5										
Πριν την Κροκίδωση			Μετά την Κροκίδωση και Καθίζηση							
UASB	Είσοδος	Έξοδος								
SS (mg/l)	144	36		SS (mg/l)	TOC (mg/l)	DOC (mg/l)	COD (mg/l)	COD _{soluble} (mg/l)	Θολότητα (mg/l)	Ολικός Φώσφορος
TOC (mg/l)	-	33,1	Δόσεις Κροκιδωτικού							
DOC (mg/l)	48	14,31	0,1	16	27,22	14,26	74,7	44,7	9,56	4,17
COD (mg/l)	956,3	116,3	0,25	12	23,82	15,15	58	31,3	4,52	2,72
COD _{soluble} (mg/l)	136,3	51,3	0,5	8	18,16	13,93	36,3	29,7	3,07	0,73
Θολότητα (NTU)	191,7	15,93	0,75	8	17,10	11,61	36,3	29,7	2,28	0,10
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	7,78	6,19	1	6	15,49	11,29	33	28	2,82	0,06

Πίνακας Π.1.7: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα με $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B=1).

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M $[\text{Al}^{3+}]$ B=1										
Πριν την Κροκίδωση			Μετά την Κροκίδωση και Καθίζηση							
UASB	Είσοδος	Έξοδος		SS (mg/l)	TOC (mg)	DOC (mg/l)	COD (mg/l)	COD _{soluble} (mg/l)	Θολότητα (mg/l)	Ολικός Φώσφορος
SS (mg/l)	124	38								
TOC (mg/l)	-	35,97	Δόσεις Κροκιδωτικού							
DOC (mg/l)	44,54	22,72	0,1	12	34,83	22,59	78	49,7	12,31	6,267
COD (mg/l)	703	99,7	0,25	12	30,13	22,09	66,3	38	33,5	4,560
COD _{soluble} (mg/l)	79,7	54,7	0,5	6	27,85	22,47	51,3	34,7	6,37	2,195
Θολότητα (NTU)	128,7	26,3	0,75	4	26,35	20,14	46,3	31,3	11,49	0,701
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	7,95	7,708	1	4	24,61	19,52	38	21,3	13,78	0,010

Πίνακας Π.1.8: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα με $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B=1,8).

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M $[\text{Al}^{3+}]$ B=1,8										
Πριν την Κροκίδωση			Μετά την Κροκίδωση και Καθίζηση							
UASB	Είσοδος	Έξοδος		SS (mg/l)	TOC (mg/l)	DOC (mg/l)	COD (mg/l)	COD _{soluble} (mg/l)	Θολότητα (mg/l)	Ολικός Φώσφορος
SS (mg/l)	172	48								
TOC (mg/l)	-	44	Δόσεις Κροκιδωτικού							
DOC (mg/l)	21,45	23,86	0,1	28	32,89	18,5	51,3	23	11,3	7,3
COD (mg/l)	326,3	99,7	0,25	24	25,23	17,75	36,3	21,3	5,065	4,69
COD _{soluble} (mg/l)	28	41,3	0,5	20	26,11	17,96	28	19,7	2,44	4,32
Θολότητα (NTU)	335,8	14,9	0,75	16	22	17,75	24,7	19,7	1,83	2,5
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	8,28	7,805	1	4	23,14	17,53	23	14,7	1,89	1,2

Πίνακας Π.1.9: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από κροκίδωση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα με $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,1M $[Al^{3+}]$										
Πριν την Κροκίδωση			Μετά την Κροκίδωση και Καθίζηση							
UASB	Είσοδος	Έξοδος								
SS (mg/l)	156	28		SS (mg/l)	TOC (mg/l)	DOC (mg/l)	COD (mg/l)	COD _{soluble} (mg/l)	Θολότητα (mg/l)	Ολικός Φώσφορος
TOC (mg/l)	-	47,13	Δόσεις Κροκιδωτικού							
DOC (mg/l)	25,82	29,34	0,1	16	41,34	27,38	76,3	41,3	8,4	6,9
COD (mg/l)	344,7	131,3	0,25	8	34,62	27,27	58	39,7	4,1	3,6
COD _{soluble} (mg/l)	79,7	78	0,5	8	33,39	25,36	54,7	38	2,5	1,3
Θολότητα (NTU)	90,1	20,1	0,75	6	32,03	25,1	43	38	5,9	0,5
Ολικός Φώσφορος (mg/l)	10,29	9,014	1	2	31,19	24,66	41,3	34,7	1,3	0,4

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΤΟΥ MAGNESIUM-AMMONIUM-PHOSPHATE

Πίνακας Π.2.1: Συγκέντρωση των αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα με μεταβολή της τιμής του pH του.

Ρεύμα εξόδου	
pH	7,77
NH ₄ ⁺ -N(mg/l)	50,4
PO ₄ ³⁻ -P(mg/l)	9,56
<u>Mg:NH₄:PO₄=1:1:1</u>	
<u>1.pH=7,7</u>	
NH ₄ ⁺ -N(mg/l)	46,54
PO ₄ ³⁻ -P(mg/l)	45,87
ml NaOH (6N)	0
<u>2.pH=8,53</u>	
NH ₄ ⁺ -N(mg/l)	40,57
PO ₄ ³⁻ -P(mg/l)	45,75
ml NaOH (6N)	0,35
<u>3.pH=9,53</u>	
NH ₄ ⁺ -N(mg/l)	22,62
PO ₄ ³⁻ -P(mg/l)	23,83
ml NaOH (6N)	1,24
<u>4.pH=10,03</u>	
NH ₄ ⁺ -N(mg/l)	12,35
PO ₄ ³⁻ -P(mg/l)	16,73
ml NaOH (6N)	1,9
<u>5.pH=10,56</u>	
NH ₄ ⁺ -N(mg/l)	31,61
PO ₄ ³⁻ -P(mg/l)	17,73
ml NaOH (6N)	2,5

Πίνακας Π.2.2: Συγκέντρωση των αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα για διαφορετικές αναλογίες $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ (pH=10).

Ρεύμα Εξόδου		
	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P(mg/l)}$	$\text{NH}_4^+\text{-N(mg/l)}$
	18,95	56
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$: pH=10=ct		
1. 1:1:1	12,75	19
2. 1:1:0,75	10,9	24,96
3. 1,1:1:1	10,14	18,18
4. 1,2:1:1	11,2	24
5. 1,2:1:0,75	13	28

Πίνακας Π.2.3: Ποσά των $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και K_2HPO_4 που προστίθενται στο διάλυμα ώστε να ικανοποιούνται διαφορετικές αναλογίες $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ (pH=10).

$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ pH=10=ct	pH μετά από καθίζηση	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{gr})$	$\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{gr})$
1. 1:1:1	10	0,812	0,5896
2. 1:1:0,75	10,03	0,812	0,4156
3. 1,1:1:1	10,06	0,8932	0,5896
4. 1,2:1:1	10,09	0,9744	0,5896
5. 1,2:1:0,75	10,06	0,9744	0,4156

Πίνακας Π.2.4: Αποτελέσματα μετρήσεων για $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ 1:1:1 και 1,1:1:1 (pH=10).

Μέτρηση SS	
	SS (mg/l)
Ρεύμα εξόδου	22
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1:1:1$	20
$\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4=1,1:1:1$	13

Μέτρηση TOC	
	TOC (mg/l)
Ρεύμα εξόδου	47,09
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1:1:1	23,61
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1,1:1:1	22,5
Μέτρηση DOC	
	DOC (mg/l)
Ρεύμα εξόδου	23,84
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1:1:1	20,86
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1,1:1:1	20,37
Μέτρηση COD	
	COD (mg/l)
Ρεύμα εξόδου	208
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1:1:1	141,3
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1,1:1:1	134,7
Μέτρηση διαλυτού COD	
	COD (mg/l)
Ρεύμα εξόδου	99,7
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1:1:1	73
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1,1:1:1	70
Μέτρηση PO ₄ ³⁻ -P	
	PO ₄ ³⁻ -P (mg/l)
Ρεύμα εξόδου	17,4
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1:1:1	12,5
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1,1:1:1	10,4
Μέτρηση P	
	P (mg/l)
Ρεύμα εξόδου	17,7
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1:1:1	12,6
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1,1:1:1	9,7
Μέτρηση NH ₄ ⁺ -N	
	NH ₄ ⁺ -N (mg/l)
Ρεύμα εξόδου	56
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1:1:1	15,9
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1,1:1:1	14,6
Μέτρηση θολότητας	
	NTU
Ρεύμα εξόδου	26,12
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1:1:1	9,8
Mg:NH ₄ :PO ₄ =1,1:1:1	5,8

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Πίνακας Π.3.1: Αποτελέσματα μετρήσεων COD και TOC ύστερα από διήθηση του ρεύματος εισόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα, μέσω φίλτρων μεμβράνης με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

Ρεύμα Εισόδου	
	COD (mg/l)
total	356,3
5μm	331,3
3μm	274,7
1μm	243
0,45μm	169,7

Πίνακας Π.3.2: Αποτελέσματα μετρήσεων COD και TOC ύστερα από διήθηση της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα, μέσω φίλτρων μεμβράνης με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

Ρεύμα Εξόδου	
	COD (mg/l)
total	239,7
5μm	214,7
3μm	181,3
1μm	101,3
0,45μm	86,3

Πίνακας Π.3.3: Αποτελέσματα μετρήσεων COD και TOC ύστερα από διήθηση δείγματος, μετά από κροκίδωση με $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, μέσω φίλτρων μεμβράνης με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	
	COD (mg/l)
total	171,3
5μm	156,3
3μm	153
1μm	108
0,45μm	94,7

Πίνακας Π.3.4: Αποτελέσματα μετρήσεων COD και TOC ύστερα από διήθηση δείγματος, μετά από κροκίδωση με $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $B=0$, μεσω φίλτρων μεμβράνης με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ B=0	
	COD (mg/l)
total	184,7
5μm	154,7
3μm	133
1μm	94,7
0,45μm	79,7

Πίνακας Π.3.5: Αποτελέσματα μετρήσεων COD και TOC ύστερα από διήθηση δείγματος, μετά από κροκίδωση με $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $B=0,5$, μεσω φίλτρων μεμβράνης με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ B=0,5	
	COD (mg/l)
total	179,7
5μm	149,7
3μm	136,3
1μm	109,7
0,45μm	83

Πίνακας Π.3.6: Αποτελέσματα μετρήσεων COD και TOC ύστερα από διήθηση δείγματος, μετά από κροκίδωση με $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $B=0$, μεσω φίλτρων μεμβράνης με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ B=0	
	COD (mg/l)
total	173
5μm	168
3μm	151,3
1μm	103
0,45μm	93

Πίνακας Π.3.7: Αποτελέσματα μετρήσεων COD και TOC ύστερα από διήθηση δείγματος, μετά από κροκίδωση με $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $B=0,5$, μέσω φίλτρων μεμβράνης με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
$B=0,5$	
	COD (mg/l)
total	161,3
5μm	146,3
3μm	141,3
1μm	96,3
0,45μm	86,3

Πίνακας Π.3.8: Αποτελέσματα μετρήσεων COD και TOC ύστερα από διήθηση δείγματος, μετά από κατακρήμνιση του $\text{Mg:NH}_4:\text{PO}_4=1:1:1$, μέσω φίλτρων μεμβράνης με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

$\text{Mg:NH}_4:\text{PO}_4$	
1:1:1	
	COD (mg/l)
total	141,3
5μm	44,7
3μm	49,7
1μm	106,3
0,45μm	108

Πίνακας Π.3.9: Αποτελέσματα μετρήσεων COD και TOC ύστερα από διήθηση δείγματος, μετά από κατακρήμνιση του $\text{Mg:NH}_4:\text{PO}_4=1,1:1:1$, μέσω φίλτρων μεμβράνης με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

$\text{Mg:NH}_4:\text{PO}_4$	
1,1:1:1	
	COD (mg/l)
total	134,7
5μm	44,7
3μm	43
1μm	99,7
0,45μm	101,3

Πίνακας Π.3.10: Τιμές COD του διαλύματος που περιέχει σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 5 μm , μεταξύ 3 μm και 5 μm , 1 μm και 3 μm , 0,45 μm και 1 μm και μικρότερο από 0,45 μm .

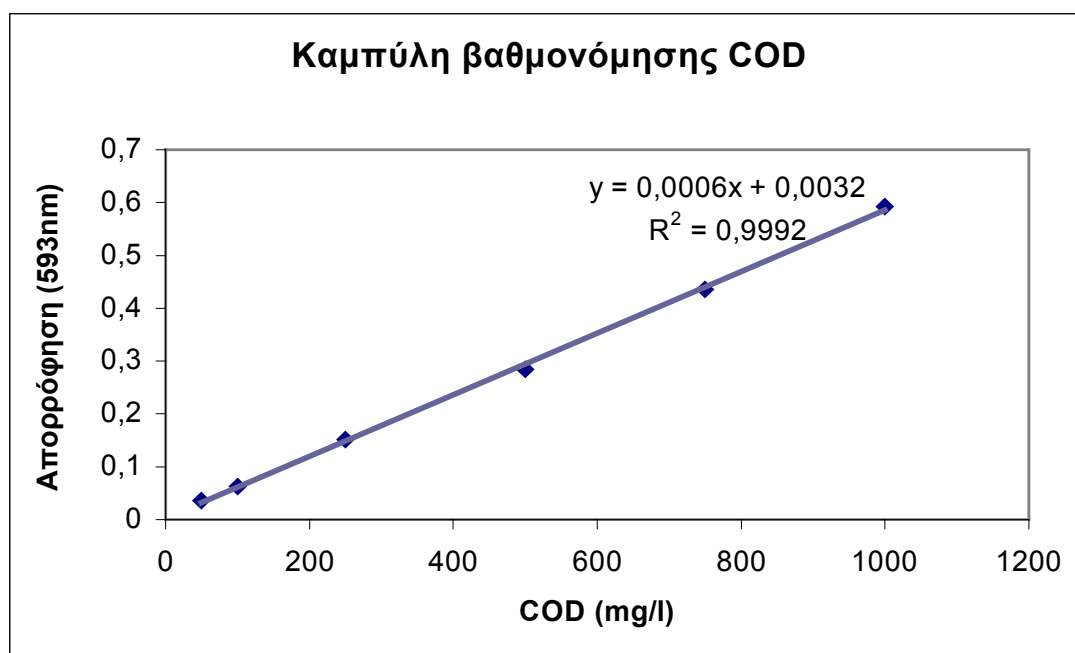
	COD>5	3<COD<5	1<COD<3	0,45<COD<1	COD<0,45
Ρεύμα Εισόδου	25	56,7	31,7	73,3	169,7
Ρεύμα Εξόδου	25	33,3	80	15	86,3
Alum	28,3	21,7	43,3	25	56,3
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ B=0	30	21,7	38,3	15	79,7
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ B=0,5	30	13,3	26,7	26,7	83
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ B=0	5	16,7	48,3	10	93
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ B=0,5	15	5	45	10	86,3
$\text{Mg:NH}_4:\text{PO}_4$ 1:1:1	33,3	1,7	56,7	5	44,7
$\text{Mg:NH}_4:\text{PO}_4$ 1,1:1:1	33,3	1,7	55	1,7	43

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: ΚΑΜΠΥΛΕΣ COD ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

1.Βαθμονόμηση COD

Πίνακας Π.4.1: COD: Σχέση συγκέντρωσης – απορρόφησης

Συγκέντρωση (ppm)	Απορρόφηση (593nm)
0	0
50	0,036
100	0,062
250	0,152
500	0,284
750	0,436
1000	0,593



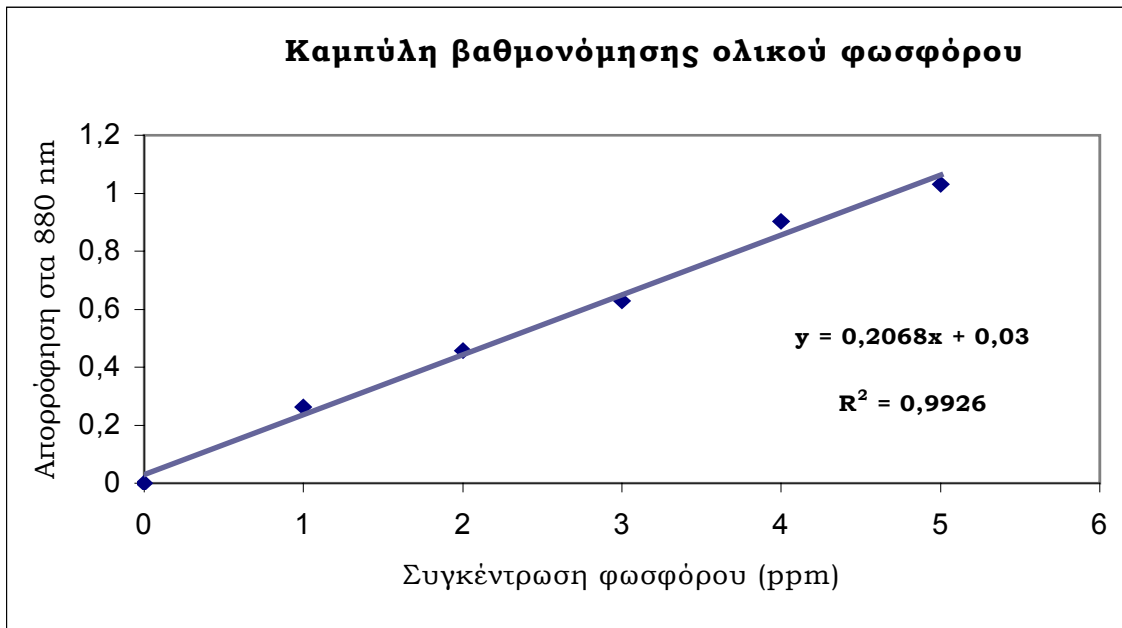
Σχήμα Π.4.1: Καμπύλη βαθμονόμησης COD

2. Βαθμονόμηση Ολικού Φώσφορου

Πίνακας Π.4.2: P:Σχέση συγκέντρωσης – απορρόφησης

Συγκέντρωση (ppm)	Απορρόφηση (880nm)
0	
1	0,264
2	0,457
3	0,628

4	0,903
5	1,08

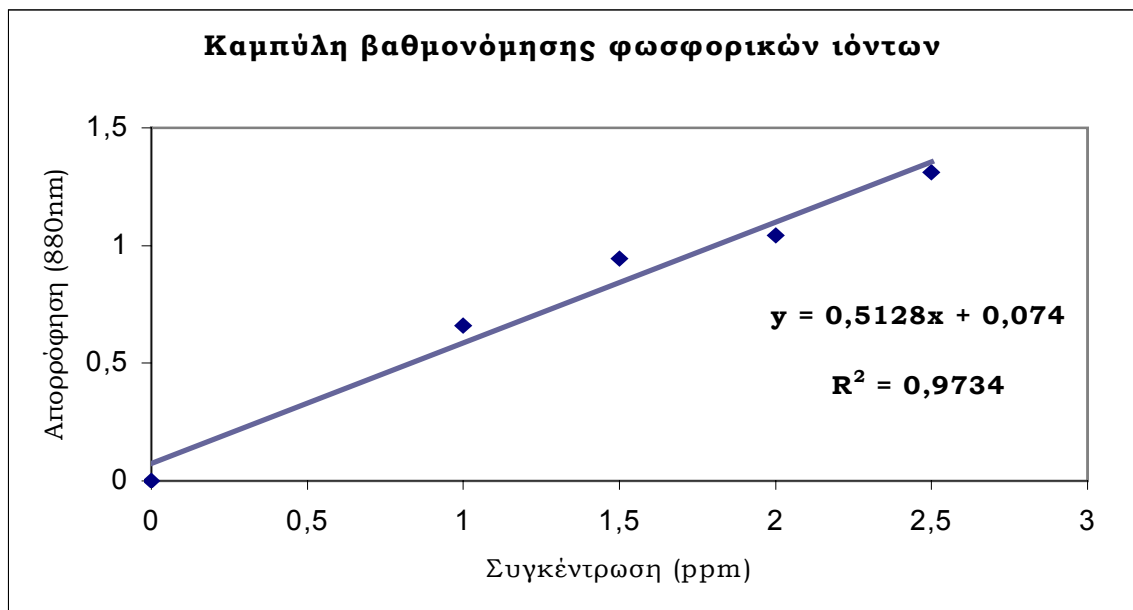


Σχήμα Π.4.2: Καμπύλη βαθμονόμησης P

3. Βαθμονόμηση PO_4^{3-}P

Πίνακας Π.4.3: PO_4^{3-}P : Σχέση συγκέντρωσης – απορρόφησης

Συγκέντρωση (ppm)	Απορρόφηση (880nm)
0	0
1	0,661
1,5	0,945
2	1,044
2,5	1,31



Σχήμα Π.4.3: Καμπύλη βαθμονόμησης PO_4^{3-}P

