

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

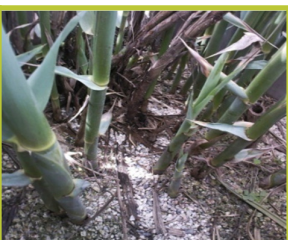
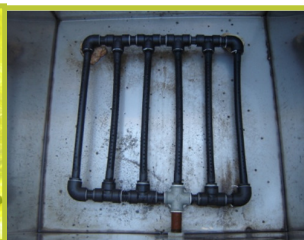
Διδακτορική Διατριβή:

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ
ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ UASB &
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΡΟΣΚΟΛΛΗΜΕΝΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**

Ελευθερία Λουπασάκη

Πολιτικός Μηχανικός

Χανιά, Απρίλιος 2014



ΜΕΛΗ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων) Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Καθηγητής Νικόλαος Καλογεράκης (τριμελής), Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Καθηγητής Διονύσιος Μαντζαβίνος (τριμελής), Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Αναπληρωτής Καθηγητής Θρασύβουλος Μανιός, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας

Επίκουρος Καθηγητής Πέτρος Γκίκας, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Επίκουρος Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Επίκουρος Καθηγητής Νικόλαος Παράνυχιανάκης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Η διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την καθοδήγηση, την άψογη συνεργασία άλλα και την υπομονή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές Νικόλαο Καλογεράκη και Διονύσιο Μαντζαβίνο μέλη της τριμελούς επιτροπής για τις υποδείξεις τους, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής Καθηγητές Θρασύβουλο Μανιό, Πέτρο Γκίκα, Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη και Νικόλαο Παρανυχιανάκη για τη συμμετοχή τους στην επιτροπή.

Τέλος ευχαριστώ θερμά:

Την υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος Ελισάβετ Κουκουράκη για την εκπαίδευση μου σε θέματα εργαστηρίου, την άψογη συνεργασία και την γενικότερη υποστήριξη της.

Τους καλούς μου φίλους Λαμπρινή Πολέντα και Νίκο Μαλαξιανάκη γιατί με τη βοήθεια τους έγινε η μεταφορά των τόνων κατσιγάρου που απαιτήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

Τους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου για το θετικό κλίμα και τη συνεργασία που υπήρχε και ειδικά το Νίκο Βακόνδιο για τις «δύσκολες αποστολές» που ανέλαβε για λογαριασμό μου στο χώρο των πιλοτικών μονάδων.

Την οικογένεια μου για την υποστήριξη τους σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη συστημάτων για την in-situ επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Μελετήθηκε τόσο η επεξεργασία αστικών λυμάτων, όσο και η επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου (κατσίγαρος) αραιωμένων με αστικά λύματα.

Αρχικά μελετήθηκαν ένας τεχνητός υδροβιότοπος κάθετης ροής και τρία συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης με διαφορετικά πληρωτικά υλικά: α) πλαστικά καπάκια μπουκαλιών μέσης διαμέτρου 3,3cm, β) δακτύλιοι Kaldnes τύπου K1 και γ) κύβοι πετροβάμβακα (GEOLAN B-040) διαστάσεων 5cm. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με αστικά λύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε τρεις διαφορετικές συνθήκες φόρτισης και λειτουργίας: α) 140 g COD/m²d (τροφοδοσία κάθε δεύτερη μέρα), β) 83 g COD/m²d (τροφοδοσία κάθε δεύτερη μέρα), και γ) 29 g COD/m²d (τροφοδοσία κάθε μέρα). Η διοχέτευση των λυμάτων τη μέρα τροφοδοσίας δεν ήταν συνεχής, αλλά εναλλασσόταν με διαστήματα ανάπαυσης, μηδενικής ροής. Ο αερισμός των συστημάτων δεν ήταν τεχνητός, αλλά φυσικός λόγω της διακοπτόμενης τροφοδοσίας. Η μέση απομάκρυνση COD ως μάζα κυμάνθηκε μεταξύ 82 και 94 % για τον τεχνητό υδροβιότοπο και τη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα, ενώ για τα άλλα δύο συστήματα η μέση απομάκρυνση ήταν από 64 μέχρι 88%. Αν και δεν γινόταν προεπεξεργασία των λυμάτων τόσο η εκροή του τεχνητού υδροβιότοπου όσο και της μονάδας με τον πετροβάμβακα σχεδόν πληρούσε ακόμα και τα «γενικότερα» όρια διάθεσης στο περιβάλλον, έτσι η απόδοση των μονάδων κρίνεται ικανοποιητική.

Στη συνέχεια αφού επιλέχθηκαν οι δύο καλύτερες μονάδες (τεχνητός υδροβιότοπος και πετροβάμβακας), πραγματοποιήθηκαν πειράματα με υγρά απόβλητα ελαιουργείου αραιωμένα με αστικά λύματα σε φορτίσεις 102 g COD/m²d και 247 g COD/m²d (τροφοδοσία κάθε μέρα). Η αραιώση με αστικά λύματα οδήγησε σε μείωση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου και σε ρύθμιση

του pH και της αλκαλικότητας στα επιθυμητά επίπεδα. Η μέση απομάκρυνση COD ως μάζα κυμάνθηκε μεταξύ 79 και 83 % για τον τεχνητό υγροβιότοπο, ενώ για τη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα ήταν από 67 μέχρι 69%. Για την επεξεργασία της εκροής των μονάδων χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα τρεις μονάδες εργαστηριακής κλίμακας ΠΟΜΑ: ετερογενούς φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Πιο αποτελεσματική ήταν η επεξεργασία με photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση με απομακρύνσεις 55 με 65% ως DOC για τη μικρή φόρτιση και 25 με 30% για τη μεγάλη. Για το σύστημα υγροβιότοπου - ηλεκτροχημικής οξείδωσης η συνολική απομάκρυνση ως COD και για τις δύο φορτίσεις ήταν περίπου 90%, ενώ για το αντίστοιχο σύστημα με τον πετροβάμβακα ήταν περίπου 86%.

Εκτός από τις αερόβιες μεθόδους για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου, αραιωμένων με αστικά λύματα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα και με αναερόβιο αντιδραστήρα τύπου UASB συνολικού όγκου 600L, με μέση φόρτιση COD 3200 mg/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 h, σε συνθήκες ελεγχόμενης θερμοκρασίας 20 °C. Η μέση απομάκρυνση για το COD ήταν 55%, για τα TSS ήταν 78% ενώ για τον P ήταν 36%. Για την επεξεργασία της εκροής του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα τρεις μονάδες εργαστηριακής κλίμακας ΠΟΜΑ: ετερογενούς φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ως DOC σημειώθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και ήταν 35%. Ενώ τα ποσοστά απομάκρυνσης για τις διεργασίες της φωτοκατάλυσης και photo-Fenton ήταν πολύ χαμηλά, 13% και 7% αντίστοιχα.

Τέλος ο αναερόβιος αντιδραστήρας UASB και τα δύο συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης, τεχνητός υγροβιότοπος (TY) και πετροβάμβακας (Π), μπήκαν σε σειρά δημιουργώντας δύο νέα συστήματα (UASB+TY, UASB+Π) για την επεξεργασία του αραιωμένου με αστικά λύματα κασιγάρου. Οι απομακρύνσεις του συστήματος UASB+TY ως μάζα ήταν 62% για το COD και 44% για το DOC. Οι αντίστοιχες απομακρύνσεις για το σύστημα UASB+Π ήταν 41 και 26%. Η επεξεργασία της

εκροής των συστημάτων έγινε με : φωτοκατάλυση, photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση. Οι διεργασίες photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση είχαν την ίδια απομάκρυνση ως προς το DOC και στα δύο συστήματα, 25% περίπου για τον πετροβάμβακα και 19% για τον υγροβιότοπο. Η συνολική απομάκρυνση του συστήματος με τον υγροβιότοπο και την ηλεκτροχημική οξείδωση ως συγκέντρωση COD ήταν 63%, ενώ για το αντίστοιχο σύστημα με τους κύβους πετροβάμβακα ήταν 80%.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων σχεδιάστηκαν και εγκαταστάθηκαν στο χώρο του βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης οι αντίστοιχες πιλοτικές μονάδες.

Abstract

The main objective of this thesis was to examine systems for in-situ wastewater treatment. The treatment of municipal wastewater as well as olive oil mill wastewater diluted with raw municipal wastewater was studied.

Initially, a constructed wetland and three attached growth systems with different media substrates were studied: a) 5 cm cubes of rockwool (GEOLAN B-040), b) type K1 Kaldnes™ rings and c) plastic bottle caps of mean diameter 3.3 cm. All pilot treatment systems were operated in parallel and received raw municipal wastewater intermittently at ambient temperature. Three different types of feed pattern were studied with variations in the organic loading rate and the feeding frequency: a) 140 g COD/m²d (feeding every second day, three times per day), b) 83 g COD/m²d (feeding every second day, three times per day), and c) 29 g COD/m²d (feeding every day, three times per day). The aeration was natural rather than forced, due to the intermittent feeding. The mean COD reduction, as mass rate (mg/d), ranged from 82 to 94 % for the constructed wetland and for the rockwool cubes unit, whereas it ranged from 64 to 88% for the other two systems. Despite the lack of wastewater pretreatment, both the constructed wetland and the rockwool cubes unit effluents almost fulfilled the discharging criteria.

Eventually, the constructed wetland and the rockwool cubes unit, which were shown to be the most efficient systems, were studied for the treatment of olive oil mill wastewater diluted with raw municipal wastewater. The feed pattern was uniform (intermittent, three times per day) and two different organic loading rates were studied (102 g COD/m²d and 247 g COD/m²d). The addition of municipal wastewater resulted in the reduction of olive oil mill wastewater organic load and the adjustment of pH and alkalinity. The mean COD reduction, as mass rate (mg/d), ranged from 79 to 83 % for the constructed wetland and from 67 to 69% for the rockwool cubes unit. The effluents of the systems were treated by three laboratory-

scale advanced oxidation process units: photocatalysis, photo-Fenton and electrochemical oxidation. Photo-Fenton and electrochemical oxidation were the most effective treatments. The mean DOC reduction ranged from 55 to 65% for the low organic loading rate and from 25 to 30% for the high organic loading rate. For the combination of constructed wetland and electrochemical oxidation, the total COD reduction was around 90%, while for the combination of rockwool cubes unit and electrochemical oxidation the total COD reduction was around 86%.

For the treatment of olive oil mill wastewater diluted with municipal wastewater, an upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) was also used besides the aerobic processing methods. The volume of the reactor was 600 L, the mean organic loading rate was 3200 mg COD/L, the hydraulic retention time was 24 h and the temperature was adjusted at 20 °C. The mean COD reduction of the reactor was 55%, the TSS reduction was 78%, while the P reduction was 36%. The effluent of the reactor was treated by three different laboratory-scale advanced oxidation process units: photocatalysis, photo-Fenton and electrochemical oxidation. The highest removal rate as DOC was 35% and was achieved by the electrochemical oxidation method. The removal rates for photocatalysis and photo-Fenton were low, namely 13% and 7%, respectively.

Finally, the anaerobic reactor UASB and the two attached growth systems (the constructed wetland (CW) and the rockwool cubes unit (RC)), were used in series, forming two new systems (UASB+CW, UASB+RC) for the treatment of diluted olive oil mill wastewater. The mean COD and DOC reduction as mass rate for the UASB+CW system was 62 and 44%, respectively. The respective removals for the UASB+RC system were 41 and 26%. The effluent of the systems was treated by three different laboratory-scale advanced oxidation process units: photocatalysis, photo-Fenton and electrochemical oxidation. The photo-Fenton and electrochemical oxidation processes achieved almost the same removal at each system, namely 25% for the rockwool cubes unit and 19% for the constructed wetland. The total removal, as COD, for the system of UASB+CW and

electrochemical oxidation process was 63%, while the removal for the respective system with rockwool cubes was 80%.

The appropriate pilot units were designed, constructed and installed at the treatment plant of the campus of the Technical University of Crete for the completion of the experiments described above.

Πίνακας περιεχομένων

Κεφάλαιο 1^ο Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή	10
--------------------	----

Κεφάλαιο 2^ο Θεωρητικό μέρος

2.1 Υγρά απόβλητα	13
2.1.1 Αστικά λύματα	13
2.1.2 Υγρά απόβλητα ελαιοργείου	15
2.2 Τεχνητός υγροβιότοπος.....	17
2.2.1 Γενικά.....	17
2.2.2 Είδη τεχνητών υγροβιότοπων	19
2.3 Συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	23
2.3.1 Γενικά.....	23
2.3.2 Είδη συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης	24
2.3.3 Λειτουργία συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης.....	25
2.4 Αναερόβιος αντιδραστήρας υψηλού ρυθμού	33
2.4.1 Γενικά για την αναερόβια χώνευση	33
2.4.2 Διεργασία αναερόβιας χώνευσης.....	33
2.4.3 Αντιδραστήρας UASB	36
2.5 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ)	39
2.5.1 Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	40
2.5.2 Οξείδωση photo - Fenton.....	44
2.5.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση	47

Κεφάλαιο 3^ο Πειραματικό Μέρος

3.1 Χαρακτηριστικά λυμάτων.....	52
3.2 Διάταξη πειραματικών μονάδων & υλικά κατασκευής.....	53
3.2.1 Συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης και τεχνητός υγροβιότοπος....	53
3.2.2 Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής τύπου UASB	55
3.2.3 Αντιδραστήρας για τα πειράματα φωτοκατάλυσης και photo-Fenton.....	59
3.2.4 Αντιδραστήρας ηλεκτροχημικής οξείδωσης	60
3.3 Πειραματική διαδικασία	61
3.3.1 Πρώτη φάση πειραμάτων: Επεξεργασία αστικού τύπου λυμάτων με συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης	62

3.3.2 Δεύτερη φάση πειραμάτων: Συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων με συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης και ΠΟΜΑ	64
3.3.2.1 Φωτοκατάλυση.....	65
3.3.2.2 Photo-Fenton	66
3.3.2.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση.....	67
3.3.3 Τρίτη φάση πειραμάτων: Συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων με σύστημα UASB και ΠΟΜΑ.....	68
3.3.4 Τέταρτη φάση πειραμάτων: Ολοκληρωμένη συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων	69
3.4 Αναλυτικές μέθοδοι.....	70
Κεφάλαιο 4ο Αποτελέσματα - Συζήτηση	
4.1 Πρώτη φάση πειραμάτων: Επεξεργασία αστικού τύπου λυμάτων με συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	74
4.1.1 Κύβοι πετροβάμβακα.....	81
4.1.2 Τεχνητός υδροβιότοπος.....	82
4.1.3 Δακτύλιοι Kaldnes.....	84
4.1.4 Καπάκια	85
4.1.5 Συζήτηση	86
4.2 Δεύτερη φάση πειραμάτων: Συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων με συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης και ΠΟΜΑ.....	88
4.2.1 Συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης	88
4.2.1.1 Κύβοι πετροβάμβακα	93
4.2.1.2 Τεχνητός υδροβιότοπος	93
4.2.2 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης.....	94
4.2.2.1 Φωτοκατάλυση.....	95
4.2.2.2 Photo-Fenton	99
4.2.2.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση.....	102
4.2.3 Χημική κινητική διεργασιών.....	106
4.2.3.1 Φωτοκατάλυση.....	107
4.2.3.2 Photo-Fenton	110
4.2.3.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση.....	112
4.2.4 Συζήτηση	114

4.3 Τρίτη φάση πειραμάτων: Συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων με σύστημα UASB και ΠΟΜΑ	120
4.3.1 UASB	120
4.3.2 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης	124
4.3.2.1 Φωτοκατάλυση	125
4.3.2.2 Photo-Fenton	127
4.3.2.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση	128
4.3.3 Χημική κινητική διεργασιών	130
4.3.3.1 Φωτοκατάλυση	130
4.3.3.2 Photo-Fenton	131
4.3.3.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση	132
4.3.4 Συζήτηση	133
4.4 Τέταρτη φάση πειραμάτων: Ολοκληρωμένη συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων	137
4.4.1 Αντιδραστήρας UASB σε σειρά με μονάδα προσκολλημένης ανάπτυξης	137
4.4.2 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης	141
4.4.2.1 Φωτοκατάλυση	141
4.4.2.2 Photo-Fenton	143
4.4.2.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση	145
4.4.3 Χημική κινητική διεργασιών	147
4.4.3.1 Φωτοκατάλυση	147
4.4.3.2 Photo-Fenton	149
4.4.3.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση	152
4.4.4 Συζήτηση	154
<i>Κεφάλαιο 5^ο Συμπεράσματα - Προτάσεις</i>	
5.1 Συμπεράσματα	156
5.2 Προτάσεις	159
<i>Βιβλιογραφία</i>	<i>161</i>
<i>Παράρτημα</i>	<i>180</i>
Α. ΠΡΩΤΗ ΦΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ	181
Β. ΔΕΥΤΕΡΗ ΦΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ	183
Γ. ΤΡΙΤΗ ΦΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ	199
Δ. ΤΕΤΑΡΤΗ ΦΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ	203

Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 2.1: Τεχνητοί υγροβιότοποι	18
Εικόνα 2.2: Τυπική διάταξη τεχνητού υγροβιότοπου FWS (http://www.cefnns.nau.edu/Projects/WDP/resources/treatmentsyst/Wetland.htm) .	19
Εικόνα 2.3: Τυπική διάταξη τεχνητού υγροβιότοπου SFS, οριζόντιας και κάθετης ροής (Morel and Diener, 2006)	21
Εικόνα 2.4: Τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης	34
Εικόνα 2.5: Αντιδραστήρας τύπου UASB.....	37
Εικόνα 2.6: Η μετατροπή του COD για την αναερόβια και την αερόβια διεργασία (http://www.uasb.org)	39
Εικόνα 2.7: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.....	42
Εικόνα 2.8: Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης κόνεως TiO_2 με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός (Πούλιος, 1997)	43
Εικόνα 2.9: Σχηματική απεικόνιση απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης (Βελεγράκη, 2009).....	49
Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ροής συστήματος	53
Εικόνα 3.2: Τα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης	54
Εικόνα 3.3: Πληρωτικά υλικά α) τεχνητός υγροβιότοπος, β) κύβοι πετροβάμβακα, γ) καπάκια, δ) δακτύλιοι Kaldnes	55
Εικόνα 3.4: Διάγραμμα του αντιδραστήρα UASB.....	56
Εικόνα 3.5: Ο αντιδραστήρας UASB	58
Εικόνα 3.6: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου για φωτοκατάλυση, photo-Fenton	59
Εικόνα 3.7: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου : α) φωτογραφία της διάταξης, β) διάγραμμα ροής	61
Εικόνα 4.1: Αποχρωματισμός του δείγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξειδωσης την Β' περίοδο, Α' φάση, σε συνθήκες α) 1% w/v Na_2SO_4 , I=10A, β) 2% w/v Na_2SO_4 , I=10A, γ) 1% w/v Na_2SO_4 , I=18A, δ) 2% w/v Na_2SO_4 , I=18A.....	105
Εικόνα 4.2: Αποχρωματισμός του δείγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξειδωσης την Β' περίοδο, Β' φάση, σε συνθήκες α) 1% w/v Na_2SO_4 , I=10A, β) 2% w/v Na_2SO_4 , I=10A, γ) 1% w/v Na_2SO_4 , I=18A, δ) 2% w/v Na_2SO_4 , I=18A.....	106
Εικόνα 4.3: Αποχρωματισμός του δείγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξειδωσης, Γ' φάση σε συνθήκες α) 1% w/v Na_2SO_4 , I=10A, β) 2% w/v Na_2SO_4 , I=10A, γ) 1% w/v Na_2SO_4 , I=18A, δ) 2% w/v Na_2SO_4 , I=18A.....	129
Εικόνα 4. 4: Αποχρωματισμός του δείγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξειδωσης την Δ' φάση, σε συνθήκες α) 1% w/v Na_2SO_4 , I=10A, β) 2% w/v Na_2SO_4 , I=10A, γ) 1% w/v Na_2SO_4 , I=18A, δ) 2% w/v Na_2SO_4 , I=18A	147

Περιεχόμενα πινάκων

Πίνακας 2.1: Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων (Metcalf and Eddy, 2003)	15
Πίνακας 2.2 : Τυπικές τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών υγρών αποβλήτων τριφασικού ελαιουργείου (Niaounakis and Halvadakis, 2006).	16
Πίνακας 2.3 : Αερόβια συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης με αερισμό για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων	27
Πίνακας 2.4 : Αερόβια συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης χωρίς αερισμό για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων	29
Πίνακας 2.5 : Αναερόβια συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων	30
Πίνακας 2.6 : Αναερόβια ή ανοξικά συστήματα + αερόβια συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων	31
Πίνακας 2.7: Σύγκριση δυναμικών οξειδωσης διαφόρων μέσων (Metcalf and Eddy, 2003).....	40
Πίνακας 2.8: Οξειδωτική ικανότητα ανόδων κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε όξινο περιβάλλον (Karalka <i>et al.</i> , 2008).....	50
Πίνακας 3.1: Διαστρωμάτωση πληρωτικού υλικού Τεχνητού Υγροβιότοπου	54
Πίνακας 3.2: Συνθήκες λειτουργίας συστημάτων κατά την πρώτη φάση πειραμάτων	63
Πίνακας 3.3: Συνθήκες λειτουργίας συστημάτων κατά τη δεύτερη φάση πειραμάτων	64
Πίνακας 3.4: Συνθήκες λειτουργίας συστημάτων κατά την τρίτη φάση πειραμάτων	68
Πίνακας 3.5: Συνθήκες λειτουργίας συστημάτων κατά την τέταρτη φάση πειραμάτων.....	70
Πίνακας 4.1: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD, BOD, DOC και TSS σε mg/L (mg/d) ανά περίοδο και σύστημα	75
Πίνακας 4.2 : Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης TN και $\text{NH}_4^+\text{-N}$ σε mg/L (mg/d) ανά περίοδο και σύστημα	77
Πίνακας 4.3 : Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD, DOC, TSS και TN σε mg/L (mg/d) ανά περίοδο και σύστημα	89
Πίνακας 4.4: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC από επεξεργασία με φωτοκατάλυση	95
Πίνακας 4.5 : Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC με επεξεργασία photo-Fenton.....	99
Πίνακας 4.6 : Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC, COD και TCU από επεξεργασία με ηλεκτροχημική οξείδωση	103
Πίνακας 4.7 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα	108

Πίνακας 4.8 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, για τον τεχνητό υγροβιότοπο, Α' περίοδος.....	109
Πίνακας 4.9 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα.....	110
Πίνακας 4.10 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, για το σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου	111
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξειδωση, για το για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα	112
Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξειδωση, για το για το σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου	113
Πίνακας 4.13: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC ως mg/L ανά διεργασία και συνολικά	116
Πίνακας 4.14: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD ανά διεργασία και συνολικά	117
Πίνακας 4.15: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD, DOC,TSS, TCU, TN, P	120
Πίνακας 4.16: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC από επεξεργασία με φωτοκατάλυση, photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξειδωση	125
Πίνακας 4.17 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, UASB....	130
Πίνακας 4.18 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, UASB	131
Πίνακας 19.19: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξειδωση, UASB	132
Πίνακας 4.20: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC mg/L ανά διεργασία και συνολικά.....	135
Πίνακας 4.21: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD, DOC και TSS ως συγκέντρωση mg/L (ως μάζα mg/d) ανά μονάδα και ανά σύστημα συνολικά	138
Πίνακας 4.22: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC από επεξεργασία με φωτοκατάλυση.....	142
Πίνακας 4.23: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC από επεξεργασία με photo-Fenton	144
Πίνακας 4.24: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC, COD,TCU από επεξεργασία με ηλεκτροχημική οξειδωση	145
Πίνακας 4.25 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα.....	148
Πίνακας 4.26 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, για τον τεχνητό υγροβιότοπο	148
Πίνακας 4.27 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα.....	150
Πίνακας 4.28 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, για τον τεχνητό υγροβιότοπο	150
Πίνακας 4.29 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξειδωση, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα	152
Πίνακας 4.30 : Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξειδωση, για τον τεχνητό υγροβιότοπο	153

Πίνακας 4.31: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC mg/L ανά διεργασία και συνολικά.....	155
Πίνακας 4.32: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD ανά διεργασία και συνολικά	155

Περιεχόμενα σχημάτων

Σχήμα 4.1: Χρονική διακύμανση του COD (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	78
Σχήμα 4.2: Χρονική διακύμανση του BOD (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	78
Σχήμα 4.3: Χρονική διακύμανση του DOC (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	79
Σχήμα 4.4: Χρονική διακύμανση του TSS (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	79
Σχήμα 4.5: Χρονική διακύμανση του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	80
Σχήμα 4.6: Χρονική διακύμανση του TN (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	80
Σχήμα 4.7: Χρονική διακύμανση του COD (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	89
Σχήμα 4.8: Χρονική διακύμανση του DOC (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	90
Σχήμα 4.9: Χρονική διακύμανση του TSS (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	90
Σχήμα 4.10: Χρονική διακύμανση του TN (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	91
Σχήμα 4.11: Χρονική διακύμανση του P (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	91
Σχήμα 4.12: Χρονική διακύμανση του χρώματος (TCU) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης.....	92
Σχήμα 4.13: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης με φωτοκατάλυση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC.....	96
Σχήμα 4.14: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης με φωτοκατάλυση σε όρους DOC (mg/L)	97
Σχήμα 4.15: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης με Photo-Fenton σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC.....	100
Σχήμα 4.16: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης με ηλεκτροχημική οξείδωση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC.....	104

Σχήμα 4.17 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου 1 ^{ης} τάξης, του συστήματος με τους κύβους πετροβάμβακα, για την Α' περίοδο.....	109
Σχήμα 4.18 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου 1 ^{ης} τάξης, του συστήματος με τον υγροβιότοπο, για την Α' περίοδο	109
Σχήμα 4.19 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου 1 ^{ης} τάξης, του συστήματος με τους κύβους πετροβάμβακα, για την Α' περίοδο.....	111
Σχήμα 4.20 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου 1 ^{ης} τάξης, του συστήματος με τον υγροβιότοπο, για την Α' περίοδο	112
Σχήμα 4.21 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου μηδενικής τάξης, του συστήματος με τους κύβους πετροβάμβακα, για την Α' περίοδο.....	114
Σχήμα 4.22 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου μηδενικής τάξης, του συστήματος με τον τεχνητό υγροβιότοπο, για την Α' περίοδο	114
Σχήμα 4.23: Χρονική διακύμανση του COD (mg/L) στο σύστημα UASB	121
Σχήμα 4.24: Χρονική διακύμανση του TSS (mg/L) στο σύστημα UASB	121
Σχήμα 4.25: Χρονική διακύμανση του DOC (mg/L) στο σύστημα UASB	122
Σχήμα 4.26: Χρονική διακύμανση του χρώματος (TCU) στο σύστημα UASB	122
Σχήμα 4.27: Χρονική διακύμανση του TN (mg/L) στο σύστημα UASB.....	123
Σχήμα 4.28: Χρονική διακύμανση του P (mg/L) στο σύστημα UASB	123
Σχήμα 4.29: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB με φωτοκατάλυση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC.....	126
Σχήμα 4.30: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB με φωτοκατάλυση σε όρους φόρτισης DOC mg/L	126
Σχήμα 4.31: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB με photo-Fenton σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC.....	127
Σχήμα 4.32: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB με photo-Fenton σε όρους φόρτισης DOC mg/L	128
Σχήμα 4.33: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB ηλεκτροχημική οξειδωση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC.....	129
Σχήμα 4.34: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB ηλεκτροχημική οξειδωση σε όρους φόρτισης DOC mg/L	129
Σχήμα 4.35 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στη διεργασία της φωτοκατάλυσης	131
Σχήμα 4.36 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στη διεργασία photo-Fenton.....	132
Σχήμα 4.37 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου δευτερης τάξης στη διεργασία της ηλεκτροχημικής οξειδωσης	133
Σχήμα 4.38: Χρονική διακύμανση του COD (mg/d) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένης ανάπτυξης.....	139
Σχήμα 4.39: Χρονική διακύμανση του TSS (mg/d) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένης ανάπτυξης.....	139
Σχήμα 4.40: Χρονική διακύμανση του DOC (mg/d) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένης ανάπτυξης.....	140
Σχήμα 4.41: Χρονική διακύμανση του TN (mg/d) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένης ανάπτυξης.....	140

Σχήμα 4.42: Χρονική διακύμανση του χρώματος (TCU) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένης ανάπτυξης.....	141
Σχήμα 4.43: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων με φωτοκατάλυση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC	143
Σχήμα 4.44: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων με photo-Fenton σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC	144
Σχήμα 4.45: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων με photo-Fenton σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC	146
Σχήμα 4.46 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης του συστήματος με τους κύβους πετροβάμβακα στη διεργασία της φωτοκατάλυσης	149
Σχήμα 4.47 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης του συστήματος με τον υγροβιότοπο στη διεργασία της φωτοκατάλυσης.....	149
Σχήμα 4.48 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης του συστήματος με τον πετροβάμβακα στη διεργασία photo-Fenton.....	151
Σχήμα 4.49 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης του συστήματος με τον υγροβιότοπο στη διεργασία photo-Fenton	151
Σχήμα 4.50 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης του συστήματος με τον πετροβάμβακα στη διεργασία ηλεκτροχημικής οξειδωσης.....	153
Σχήμα 4.51 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου μηδενικής τάξης του συστήματος με τον υγροβιότοπο στη διεργασία ηλεκτροχημικής οξειδωσης.....	153

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων εξακολουθεί να αποτελεί μείζον θέμα για αρκετές περιοχές της χώρας μας. Η λύση του προβλήματος με τη δημιουργία κεντρικών συμβατικών μονάδων ενεργού ιλύος συνήθως καλύπτει επιτυχώς τις ανάγκες των αστικών και περιαστικών περιοχών. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με τις υπόλοιπες περιοχές. Στις ορεινές - ημιορεινές και αγροτικές περιοχές, όπου το γεωγραφικό ανάγλυφο είναι έντονο και οι χιλιομετρικές αποστάσεις μεταξύ των οικισμών μεγάλες, η δημιουργία μίας κεντρικής μονάδας είναι συχνά ασύμφορη από πλευράς κόστους κατασκευής. Αν συνυπολογιστεί και το γεγονός ότι ανάλογα με τις δραστηριότητες κάθε περιοχής παράγεται επιπλέον όγκος 'δύσκολων' υγρών αποβλήτων, όπως είναι τα απόβλητα των ελαιουργείων, τυροκομείων και κτηνοτροφικών μονάδων, καθίσταται σαφές ότι ούτε η λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας θα είναι ικανοποιητική.

Τα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης και οι τεχνητοί υγροβιότοποι με χαρακτηριστικά όπως: η ανθεκτικότητα στις διακυμάνσεις υδραυλικού και ρυπαντικού φορτίου, η απαίτηση σχετικά μικρού χώρου εγκατάστασης και το χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης, μπορούν να αποτελέσουν μέρος της λύσης του προβλήματος, αφού δίνουν τη δυνατότητα επεξεργασίας των αστικών λυμάτων σε τοπικό επίπεδο, αλλά και επαναχρησιμοποίησης της εκροής για άρδευση. Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείου με κύρια χαρακτηριστικά τους το υψηλό ρυπαντικό φορτίο και την περιοδικότητα στην εμφάνιση, που οφείλεται στην εποχικότητα της ελαιοκομικής περιόδου, βρίσκονται διασκορπισμένα στο μεγαλύτερο μέρος της υπαίθρου. Έτσι, για την αποτελεσματικότερη επεξεργασία του συνόλου των λυμάτων, αστικών και αγροβιομηχανικών, μπορεί να απαιτείται ο συνδυασμός των συστημάτων με κάποιο άλλο που να μπορεί να επεξεργάζεται υψηλά ρυπαντικά φορτία, όπως είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής (UASB) αλλά και οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ). Σε κάθε περίπτωση στην επιλογή του συστήματος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο πληθυσμός που πρόκειται να εξυπηρετηθεί, τόσο άμεσα όσο και στο μέλλον, αφού σύμφωνα με την οδηγία 2000/60/EEC ορίζεται ότι το κόστος υπηρεσιών ύδατος (εγκαταστάσεις συλλογής και επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες στη συνέχεια πραγματοποιούν διάθεση της εκροής τους σε επιφανειακά ύδατα) πρέπει να καλύπτεται πλήρως από τους χρηστές.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή στοχεύει:

α) στην εύρεση συστήματος για την in-situ επεξεργασία αστικών λυμάτων

- με τη χρήση συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης ή τεχνητού υγροβιότοπου κάθετης ροής και

β) στην εύρεση συστήματος για την in-situ επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου μαζί με αστικά λύματα,

- με τη χρήση συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης ή τεχνητού υγροβιότοπου κάθετης ροής και προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης.
- με τη χρήση συνδυασμού αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου UASB και προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

- με τη χρήση συνδυασμού αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου UASB συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης ή τεχνητού υγροβιότοπου και προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων σχεδιάστηκαν και εγκαταστάθηκαν στο χώρο του βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης οι αντίστοιχες πιλοτικές μονάδες.

Κεφάλαιο 2^ο

Θεωρητικό μέρος

2.1 Υγρά απόβλητα

2.1.1 Αστικά λύματα

Συμφώνα με την οδηγία 91/271/ΕΟΚ τα αστικά λύματα είναι τα υγρά απόβλητα, που προέρχονται κυρίως από χώρους υγιεινής, κουζίνες, πλυντήρια και γενικά από διαδικασίες καθαριότητας κατοικιών, γραφείων, καταστημάτων κ.α. Στην κατηγορία των αστικών λυμάτων περιλαμβάνονται και αυτά των εστιατορίων, ξενοδοχείων και δημοσίων υπηρεσιών. Στην Ελλάδα κατά μέσο όρο παράγονται 180-200 L/κάτοικο, ανάλογα με το βιοτικό επίπεδο και την κουλτούρα κάθε περιοχής. Τα συστατικά τους είναι οργανικές κυρίως ουσίες σε διάλυση, αιωρούμενα σωματίδια, λίπη, έλαια, πρωτεΐνες, ανόργανες ουσίες, παθογόνοι μικροοργανισμοί, ιοί, διαλυμένα αέρια σε μικρές ποσότητες, όπως η αμμωνία (NH_3) και το υδρόθειο (H_2S), νιτρικά,

νιτρώδη, φώσφορος, θειικά κ.α. Ενώ κάποιες από τις χαρακτηριστικές φυσικές τους ιδιότητες είναι το χρώμα, η οσμή, η θερμοκρασία και η θολότητα.

Η ολοκληρωμένη διαχείριση των αστικών λυμάτων περιλαμβάνει έργα για τη συλλογή, την επεξεργασία και τη διάθεσή τους. Τα αστικά λύματα μιας πόλης συλλέγονται με το σύστημα αποχέτευσης, το οποίο είναι δυνατόν να είναι χωριστικό (όταν δεν δέχεται όμβρια ύδατα) ή παντοροϊκό (όταν δέχεται και όμβρια ύδατα) ή και μερικά χωριστικό (όταν μόνο μερικά τμήματα του δικτύου αποχέτευσης δέχονται όμβρια ύδατα και μερικά δεν δέχονται). Πολλές φορές το σύστημα δέχεται και εισροές από υπόγεια ή επιφανειακά νερά. Μπορεί ακόμα και υπό προϋποθέσεις να δέχεται και κάποιες κατηγορίες βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία όμως έχουν οπωσδήποτε υποστεί κάποιου είδους προεπεξεργασία. Όλο το δίκτυο του συστήματος αποχέτευσης συμβάλλει σε έναν Κεντρικό Αποχετευτικό Αγωγό (Κ.Α.Α.) ο οποίος καταλήγει σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.), όπου τα λύματα υφίστανται επεξεργασία με σκοπό τη δέσμευση και την εξουδετέρωση των ανεπιθύμητων συστατικών τους.

Τα βασικά στάδια στην επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων είναι:

- *Προεπεξεργασία* (απομάκρυνση στερεών σχετικά μεγάλου μεγέθους και εξισορρόπηση παροχής αποβλήτων)
- *Πρωτοβάθμια επεξεργασία* (απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών)
- *Δευτεροβάθμια επεξεργασία* (απομάκρυνση οργανικών ουσιών)
- *Τριτοβάθμια επεξεργασία* (απομάκρυνση ρυπαντικών ουσιών, που δεν απομακρύνθηκαν στα προηγούμενα στάδια)
- *Απολύμανση* (καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών)
- *Διάθεση* (σε υδάτινο αποδέκτη, στο έδαφος, επαναχρησιμοποίηση)
- *Επεξεργασία παραγόμενης ιλύος*

Ο διαχωρισμός των παραπάνω σταδίων είναι συμβατικός, καθώς ανάλογα με τη μέθοδο επεξεργασίας που θα επιλεγεί, είναι δυνατόν μία διεργασία να ανήκει σε παραπάνω από ένα στάδια.

Για τη μελέτη ενός συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι πολύ σημαντική η γνώση όλων των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων, των αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν μεταξύ τους, καθώς επίσης και των μεταβολών που υφίστανται κατά τη διεργασία.

Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση των αστικών λυμάτων διαφέρει από χώρα σε χώρα και συνδέεται άμεσα με τον τρόπο ζωής των κατοίκων της. Στον Πίνακα 2.1 φαίνεται η τυπική βασική σύνθεση των αστικών λυμάτων.

Πίνακας 2.1: Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων (Metcalf and Eddy, 2003)

	Συγκέντρωση – Ισχύς Λυμάτων		
Χαρακτηριστικά (mg/L)	Ασθενή	Μεσαία	Ισχυρά
Ολικά στερεά, TS	390	720	1230
Ολικά αιωρούμενα στερεά, TSS	120	210	400
BOD	110	190	350
COD	250	430	800
Ολικό άζωτο	20	40	70
Ολικός φώσφορος	4	7	12
Χλωρικά	30	50	90
Θειικά	20	30	50
Αλκαλικότητα (ως CaCO ₃)	60-120		
Λίπη	50	90	100
Πτητικές ουσίες (VOC)	<100	100-400	>400

2.1.2 Υγρά απόβλητα ελαιουργείου

Στην λεκάνη της Μεσογείου συγκεντρώνεται το 97 με 99% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου, με το 75-80% να παράγεται στην νότια Ευρώπη. Η μεγαλύτερη ελαιοπαραγωγός χώρα στον κόσμο είναι η Ισπανία, με το 40-44% της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής, ενώ ακολουθούν η Ιταλία με 16-24% και η Ελλάδα με 11-13% αντίστοιχα (στατιστικά στοιχεία από το International Olive Oil Council 2000-2012, <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oil-figures>).

Κατά την ελαιοπαραγωγική διαδικασία δημιουργούνται τόσο στερεά όσο και υγρά απόβλητα. Αν και τα στερεά απόβλητα είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή πυρηνέλαιου και πυρηνόξυλου, τα υγρά απόβλητα αποτελούν σίγουρα πρόβλημα αν διατεθούν ανεπεξέργαστα στο περιβάλλον. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων οφείλονται κυρίως στην υψηλή τους περιεκτικότητα σε οργανικά, σε ολικά αιωρούμενα στερεά, σε φυτοτοξικές και φαινολικές ενώσεις, στο όξινο pH, στο σκούρο χρώμα και στη δυσάρεστη οσμή (Fiorentino *et al.*, 2003; Justino *et al.*, 2012). Άλλο ένα χαρακτηριστικό τους είναι η περιοδικότητα στην εμφάνιση, που οφείλεται στην εποχιακή λειτουργία των ελαιουργείων, αφού η μέγιστη διάρκεια της ελαιοκομικής περιόδου είναι από τα μέσα Νοεμβρίου έως τα μέσα Μαρτίου, ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες κάθε χρονιάς. Στον Πίνακα 2.2 φαίνονται τα γενικά χαρακτηριστικά τους σύμφωνα με την βιβλιογραφία.

Πίνακας 2.2 : Τυπικές τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών υγρών αποβλήτων τριφασικού ελαιουργείου (Niaounakis and Halvadakis, 2006).

Χαρακτηριστικά	Υγρά απόβλητα ελαιουργείου
COD, g/L	40 – 195
Ολικές Φαινόλες (TPh), g/L	3 – 24
Αιωρούμενα Στερεά, g/L	1 – 9
BOD ₅ , g/L	35 – 100
pH	4,5 – 6
Αγωγιμότητα, mS/cm	8 – 16

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου γίνεται κατά κύριο λόγο με βιολογικές μεθόδους, αερόβιες και αναερόβιες, συμπεριλαμβανομένης και της αναερόβιας συν-επεξεργασίας με άλλες εκροές, αλλά και της κομποστοποίησης. Επίσης χρησιμοποιούνται προηγμένες οξειδωτικοί μέθοδοι αντιρρύπανσης, όπως ηλεκτροχημική οξείδωση, υγρή οξείδωση, photo-Fenton, αλλά και φυσικοχημικές μέθοδοι όπως η φυγοκέντρωση, η φίλτρανση, η κροκίδωση και η προσρόφηση (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006). Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως εναλλακτική πηγή ενέργειας (Sampaio *et al.*, 2011) αφού η συν-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου και άλλων αγροτικών αποβλήτων με αναερόβιες διεργασίες συμβάλλει στην παραγωγή

μεθανίου (Gelegenis et al., 2007; Azbar et al., 2008). Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στη βιομηχανία βαφής μάλλινων υφασμάτων, αφού είναι πλούσια σε καφέ και σκούρες πράσινες χρωστικές (Meksi et al., 2012).

Τα ελαιουργεία ανάλογα με τον τρόπο εξαγωγής του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη χωρίζονται σε παραδοσιακά–κλασσικά, όπου το ελαιόλαδο διαχωρίζεται με πίεση, και σε φυγοκεντρικά δύο ή τριών φάσεων. Τα παραδοσιακά ελαιουργεία αν και παράγουν μικρότερο όγκο υγρών αποβλήτων, καθώς χρησιμοποιείται μικρότερος όγκος νερού κατά την παραγωγή, παράγουν πιο ισχυρά απόβλητα.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν μέρος κατά τη λειτουργία ενός ελαιοτριβείου είναι (Γκιζγκής, 2002):

- *Καθαρισμός καρπών* (απομάκρυνση κλαδιών, φύλλων και πλύσιμο με νερό).
- *Άλεση ελαιοκάρπων* (πολτός).
- *Ανάμιξη του πολτού* (ανάμιξη 20 με 40 λεπτά για επιτάχυνση της συσσωμάτωσης των μικρών σταγονιδίων σε μεγαλύτερες και ευκολότερη απομάκρυνση σε επόμενο στάδιο).
- *Διαχωρισμός του ελαίου και του νερού από τον πολτό* (φυγοκέντρωση).
- *Εκχύλιση του ελαιολάδου από το νερό.*

Τα κύρια ρεύματα των αποβλήτων σε ένα φυγοκεντρικό ελαιουργείο προέρχονται από: την έκπλυση των καρπών και του εξοπλισμού, τη φυγοκέντρωση και το νερό που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση και ανάκτηση του ελαιολάδου αλλά και από το νερό που περιέχεται στον καρπό.

2.2 Τεχνητός υγροβιότοπος

2.2.1 Γενικά

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι είναι συστήματα, που προορίζονται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, με την χρήση φυτών που αναφύονται, όπως νεροκάλαμα, βούρλα και ψαθί (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Στα συστήματα αυτά

αναπαρίσταται η λειτουργία των φυσικών υδροβιότοπων, όπου λόγω της πλούσιας μικροβιακής κοινότητας που αναπτύσσεται, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των ρύπων. Τα λύματα που μπορούν να διατεθούν σε ένα τέτοιο σύστημα είναι κατά κύριο λόγο αστικά, αν και έχουν γίνει εφαρμογές και με άλλου είδους υγρά απόβλητα, όπως είναι τα βιομηχανικά απόβλητα (Hadad *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2006), τα απόβλητα ελαιουργείου (Yalcuk *et al.*, 2010; Herounim *et al.*, 2011; Dordio and Carvalho, 2013), αλλά και διάφορα κτηνοτροφικά - αγροτικά απόβλητα (Lee *et al.*, 2004; Dong and Reddy, 2012; Sharma *et al.*, 2013; Borin *et al.*, 2013). Στις ΗΠΑ συχνά χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με φυσικούς υδροβιότοπους για την επεξεργασία πλημμυρικών απορροών, σύμφωνα με την US EPA. Γενικότερο χαρακτηριστικό τους είναι ότι συνήθως εντάσσονται αρμονικά στο τοπίο χωρίς να το διαταράσσουν (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Τεχνητοί υδροβιότοποι

Ένα σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με τεχνητό υδροβιότοπο αποτελείται από: α) διατάξεις προεπεξεργασίας των αποβλήτων, όπως είναι η εσχάρωση και/ή η καθίζηση π.χ. σε δεξαμενές Imhoff, β) τον τεχνητό υδροβιότοπο και γ) δεξαμενές σταθεροποίησης για την τριτοβάθμια επεξεργασία των αποβλήτων, όταν κρίνεται απαραίτητη.

Τα τυπικά μέρη από τα οποία αποτελείται ένας τεχνητός υδροβιότοπος είναι: 1) διατάξεις εισόδου – εξόδου των λυμάτων και 2) λεκάνη στην οποία τοποθετείται: α) το πορώδες μέσο και β) τα φυτά.

Συνήθως οι τεχνητοί υδροβιότοποι φυτεύονται ως μονοκαλλιέργειες (Reed *et al.*, 1995). Τα πιο συνηθισμένα είδη φυτών που χρησιμοποιούνται είναι διάφορα είδη της οικογένειας Cyperaceae, κυρίως του γένους *Carex* spp. (είδη κύπερης) και των γενών *Scirpus*, *Typha* και *Phragmites*, δηλαδή βούρλων, ψαθιού και νεροκαλάμων

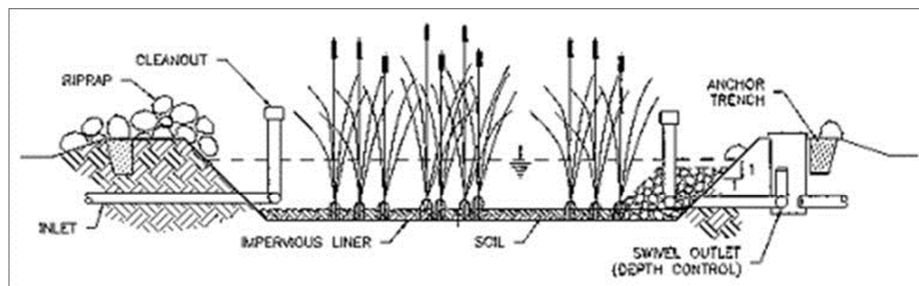
αντίστοιχα (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Τα είδη αυτά υπάρχουν σχεδόν παντού και είναι ανεκτικά στην υγρασία και στις χαμηλές θερμοκρασίες (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Διαφοροποιούνται όμως ως προς το βάθος ριζοβολίας και δεν αναπτύσσονται το ίδιο καλά όλα τα είδη σε διαφορετικά βάθη νερού.

Το μέγεθος του πορώδους μέσου κυμαίνεται μεταξύ χονδρόκοκκου αμμοχάλικου και άμμου. Η μελέτη και η κατασκευή του συστήματος θα πρέπει να εξασφαλίζει ότι το προς επεξεργασία απόβλητο δεν θα διηθηθεί στο έδαφος και δεν θα οδηγηθεί στον υπόγειο υδροφόρο. Έτσι με βάση τη γεωλογική μελέτη της περιοχής, για την στεγανοποίηση της λεκάνης μπορεί να γίνει συμπύκνωση του εδάφους με μηχανικά μέσα, προσθήκη στρώματος αργίλου (compacted clay) ή και τοποθέτηση γεωυφάσματος (synthetic liner).

Η αποτελεσματικότητα του συστήματος εξαρτάται τόσο από το είδος της βλάστησης (Rousseau *et al.*, 2004) και το εδαφικό υλικό, όσο και από τη διάταξη-είδος υδροβιότοπου που θα επιλεγεί. Σημαντικός όμως είναι και ο ρόλος των ιδιαίτερων κλιματολογικών συνθηκών κάθε περιοχής, η ύπαρξη ή όχι ομοιόμορφης ροής στην λεκάνη, αλλά και το αν γίνεται ή όχι περιοδική συγκομιδή της βλάστησης.

2.2.2 Είδη τεχνητών υδροβιότοπων

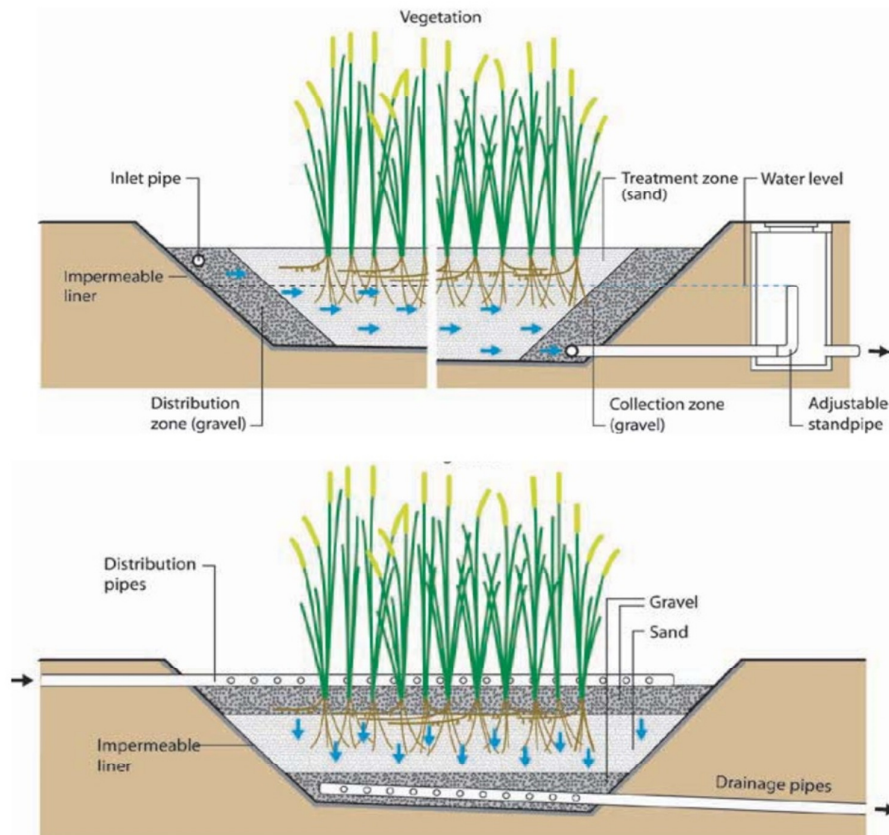
Τα συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, σε αυτά που έχουν ελεύθερη επιφάνεια νερού και επομένως επιφανειακή ροή (Free water surface, FWS) και σε αυτά με συνθήκες υποεπιφανειακής ροής (Subsurface flow, SFS).



Εικόνα 2.2: Τυπική διάταξη τεχνητού υδροβιότοπου FWS
(<http://www.cefn.s.nau.edu/Projects/WDP/resources/treatmentsyst/Wetland.htm>)

Επιφανειακής ροής: Σε αυτή την κατηγορία τεχνητού υδροβιότοπου, η επιφάνεια του νερού εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, που είναι και η κύρια πηγή οξυγόνου του συστήματος. Η λεκάνη περιέχει αναδυόμενα υδροχαρή φυτά και το ύψος του νερού κυμαίνεται μεταξύ 10 και 45 cm (Crites and Tchobanoglous, 1998) (Εικόνα 2.2). Το συνηθισμένο βάθος λειτουργίας είναι τα 30 cm. Σε περιοχές όμως που επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες και μπορεί να σχηματιστεί πάγος το βάθος θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο ή να υπάρχει η δυνατότητα μεταβολής του. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται τόσο πάνω στα «ζωντανά» τμήματα των φυτών που βρίσκονται μέσα στο νερό, όσο και σε στελέχη, φύλλα, και γενικά ξερά τμήματα που έχουν πέσει στο νερό, ενώ το έδαφος εξυπηρετεί μόνο το ριζικό σύστημα των φυτών. Η επεξεργασία επιτυγχάνεται καθώς τα απόβλητα ρέουν στη λεκάνη δια μέσου της βλάστησης. Ταυτόχρονα τα πεσμένα φύλλα στην επιφάνεια του νερού αποτρέπουν τον σχηματισμό αλγών που εμποδίζουν την μεταφορά οξυγόνου από την ατμόσφαιρα στο νερό. Παρόλα αυτά η περιοδική συγκομιδή της ξερής βλάστησης είναι απαραίτητη για τη διατήρηση ελεύθερης ομοιόμορφης ροής και όχι ροής σε «αυλάκια». Η κλίση που πρέπει να έχει ο πυθμένας είναι 0-3% (Crites and Tchobanoglous, 1998) και θα πρέπει να στεγανοποιείται κατάλληλα έτσι ώστε να προστατεύεται ο υπόγειος υδροφόρας.

Υποεπιφανειακής ροής: Σε αυτήν την κατηγορία τεχνητού υδροβιότοπου η λεκάνη πληρώνεται με ένα πορώδες μέσο, συνήθως χαλίκια, και το νερό δεν έρχεται σε άμεση επαφή με την ατμόσφαιρα. Το βάθος της λεκάνης είναι 60 cm με 100 cm, ενώ οι ρίζες των φυτών θα πρέπει να διατρέχουν όλο το πορώδες μέσο. Έτσι επιλέγονται φυτά με μεγάλο βάθος ριζοβολίας π.χ. νεροκάλαμα ή βούρλα, των οποίων το ριζικό σύστημα μπορεί να φτάσει τα 60 cm και 75 cm αντίστοιχα. Η πυκνότητα με την οποία τοποθετούνται αρχικά τα φυτά κυμαίνεται μεταξύ 4 και 9 βλαστών ανά τετραγωνικό (Korkusuz, 2005; Brix and Arias, 2005). Το ύψος του νερού διατηρείται συνεχώς κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και είναι 45 cm με 100cm. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται τόσο πάνω στο ριζικό σύστημα των φυτών, όσο και στη διεπιφάνεια του πορώδους μέσου. Η επεξεργασία επιτυγχάνεται καθώς τα απόβλητα διέρχονται μέσα από το πορώδες μέσο και τις ρίζες των φυτών. Η κλίση του πυθμένα είναι 0-0,5% (Crites and Tchobanoglous, 1998). Η συγκομιδή της ξερής βλάστησης δεν είναι απαραίτητη.



Εικόνα 2.3: Τυπική διάταξη τεχνητού υγροβιότοπου SFS, οριζόντιας και κάθετης ροής
(Morel and Diener, 2006)

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι υποεπιφανειακής ροής χωρίζονται σε δύο επιμέρους κατηγορίες: α) οριζόντιας ροής και β) κάθετης ροής, ανάλογα με το πώς γίνεται η τροφοδοσία του συστήματος, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.3. Στα συστήματα οριζόντιας ροής τα απόβλητα εισάγονται κατά μήκος της μίας πλευράς της λεκάνης του τεχνητού υγροβιότοπου και στη συνέχεια κινούνται οριζόντια διατρέχοντας όλη την επιφάνειά της μέχρι την έξοδο. Αντίθετα, στα συστήματα κάθετης ροής η εισαγωγή των αποβλήτων γίνεται κατακόρυφα σε όλη την έκταση της επιφάνειας της λεκάνης. Στην περίπτωση της κάθετης ροής η τροφοδοσία δεν είναι συνεχής, αλλά διακοπτόμενη, και έτσι εισάγεται αέρας, άρα και οξυγόνο στο πορώδες μέσο. Αν και αυτός είναι ο κύριος τρόπος εισαγωγής οξυγόνου στο σύστημα (Ye *et al.*, 2012), επιπρόσθετα μπορεί να γίνεται εισαγωγή οξυγόνου ή με την ύπαρξη ανοιχτών κάθετων αγωγών (Stefanakis and Tsihrintzis, 2012), ή ακόμα και με εμφύσηση αέρα μέσω κάθετων αγωγών. Η εμφύσηση αέρα μπορεί να είναι συνεχής ή διακοπτόμενη. Σε μονάδα τεχνητού υγροβιότοπου κάθετης ροής, που γινόταν εμφύσηση αέρα, ο διακοπτόμενος αερισμός ήταν πιο αποτελεσματικός

στην απομάκρυνση του αζώτου, έναντι του συνεχούς αερισμού για αναλογία COD/N από 5 έως 10 (Liu *et al.*, 2013). Ακόμα, συγκριτική μελέτη μονάδων κάθετης και οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής για την επεξεργασία αστικών λυμάτων, έδειξε ότι η μονάδα κάθετης ροής ήταν πιο αποτελεσματική, αφού καταλάμβανε μικρότερο χώρο, είχε ελαφρώς καλύτερη ποιότητα εκροής και καλύτερη νιτροποίηση (Abou-Elala *et al.*, 2013). Αντίθετα, η μονάδα κάθετης ροής που αποτελούνταν από δυο διαδοχικές κλίνες κάθετης ροής είχε καλύτερα αποτελέσματα από μονάδα που αποτελούνταν από μια κλίνη, ακόμα και με τη διπλάσια φόρτιση (Langergraber *et al.*, 2009).

Κρίσιμο σημείο κατά τον σχεδιασμό και τη λειτουργία ενός συστήματος υποεπιφανειακής ροής, είναι η κοκκομετρική διαβάθμιση του πορώδους μέσου, για την αποφυγή φραξίματος των πόρων (Rousseau *et al.*, 2004; Brix and Arias, 2005) και τη δημιουργία φαινομένων, όπου η στάθμη του νερού είναι πάνω από την επιφάνεια του εδάφους.

Συγκρίνοντας τα δύο είδη τεχνητών υδροβιότοπων, επιφανειακής και υποεπιφανειακής ροής, συμπεραίνει κανείς ότι :

- Οι υδροβιότοποι υποεπιφανειακής ροής απαιτούν μικρότερο χώρο για την εγκατάστασή τους. Οι μικροοργανισμοί που ευθύνονται για την επεξεργασία των λυμάτων και στις δύο κατηγορίες υδροβιότοπων είναι προσκολλημένης ανάπτυξης. Όμως στους υποεπιφανειακής ροής η διαθέσιμη επιφάνεια για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι πολλαπλάσια, καθώς η λεκάνη είναι πληρωμένη με το πορώδες μέσο (Cooper, 1999).
- Στους υδροβιότοπους υποεπιφανειακής ροής δεν προκύπτουν ζητήματα οσμών, κουνουπιών και προσβασιμότητας του χώρου, αφού η επιφάνεια του νερού (αποβλήτων) είναι συνεχώς κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Όπως επίσης παρέχεται και μεγαλύτερη θερμική προστασία, αφού η επιφάνεια του νερού δεν είναι εκτεθειμένη στις καιρικές συνθήκες.
- Βασικός ανασταλτικός παράγοντας στην εγκατάσταση συστημάτων υποεπιφανειακής ροής σε σχέση με τα επιφανειακής ροής είναι το κόστος κατασκευής. Εν τούτοις τα πλεονεκτήματα μίας μονάδας υποεπιφανειακής ροής μπορούν να αντισταθμίσουν τον παράγοντα κόστος σε μικρές ή μεσαίες μονάδες.

Στην Αμερική χρησιμοποιούνται περισσότερο τα συστήματα επιφανειακής ροής ή υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής, ενώ τα συστήματα υποεπιφανειακής κάθετης ροής χρησιμοποιούνται περισσότερο στην Ευρώπη (Herounim *et al.*, 2011). Συχνά διαφορετικά είδη τεχνητών υδροβιότοπων συνδυάζονται σε μια μονάδα για την αποτελεσματικότερη επεξεργασία των αποβλήτων. Τα συστήματα αυτά ονομάζονται υβριδικά (Vymazal, 2005) και δίνουν την δυνατότητα ταυτόχρονης απομάκρυνσης αμμωνιακών και νιτρικών (Vymazal and Kropfelova, 2011), ενώ συναντώνται κυρίως στην Ευρώπη και στην Ασία (Vymazal, 2013).

Η περιβαλλοντική επίδραση των τεχνητών υδροβιότοπων σε όρους κατανάλωσης πόρων και εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου είναι μικρή. Η απομάκρυνση του ολικού αζώτου μέσω τεχνητού υδροβιότοπου κάθετης ροής είναι από τις μεθόδους με τη μικρότερη δυνατή επίδραση, ενώ και τα δύο είδη υδροβιότοπων έχουν αμελητέα επίδραση στα οργανικά σωματίδια του αέρα (respiratory organics), στην ακτινοβολία και το όζον (Fuchs *et al.*, 2011).

2.3 Συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

2.3.1 Γενικά

Τα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία τόσο βιομηχανικών (Perez *et al.*, 2001; Najafpour *et al.*, 2005; Tziotzios *et al.*, 2005) και αγροτικών υγρών αποβλήτων (Vartak *et al.*, 1997 ; Cheng and Liu, 2002), όσο και αστικών.

Οι συμβατικές αερόβιες και αναερόβιες μονάδες αποτελούν κοινή πρακτική για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων, καθώς είναι τεχνικά άρτιες λύσεις τόσο αναφορικά με την προστασία του περιβάλλοντος, όσο και σε σχέση με τα κόστη κατασκευής και λειτουργίας, τουλάχιστον για τις μεγάλες μονάδες. Αντίθετα, όταν για την εξυπηρέτηση μεγάλων περιοχών δεν είναι δυνατόν να σχεδιαστεί μία κεντρική μονάδα επεξεργασίας, αλλά πολλές μικρότερες, τα συμβατικά συστήματα δεν είναι η καταλληλότερη επιλογή. Τα συστήματα

προσκολλημένης ανάπτυξης αποτελούν μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση, αφού προσφέρουν:

- δυνατότητα για επεξεργασία σε τοπικό επίπεδο και επαναχρησιμοποίηση της εκροής για άρδευση,
- μεγάλη ανοχή σε διακυμάνσεις τόσο του υδραυλικού, όσο και του ρυπαντικού φορτίου,
- εύκολη ενσωμάτωση τους στο τοπίο,
- απαίτηση σχετικά μικρού χώρου για την εγκατάστασή τους, και
- χαμηλό κόστος για τη λειτουργία και τη συντήρησή τους.

Κατά τη διεργασία της προσκολλημένης ανάπτυξης τοποθετείται το πληρωτικό μέσο στην μονάδα, με σκοπό την αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας και επομένως την ένταση της επεξεργασίας. Το κύριο χαρακτηριστικό σε τέτοιου είδους συστήματα είναι το βιοφίλμ, που προσκολλάται και καλύπτει το πληρωτικό υλικό της μονάδας. Το βιοφίλμ αποτελείται από μικροοργανισμούς, βακτήρια, σωματίδια και εξωκυτταρικά πολυμερή (Metcalf and Eddy, 2003).

Διάφορα πληρωτικά υλικά που έχουν δοκιμαστεί είναι: το γυαλί (Zhfei and Graham, 2006; Horan and Lowe, 2007), η τύρφη (Couillard, 1994; Lens *et al.*, 1994; Zhfei and Graham, 2006), τα κονιορτοποιημένα ορυκτά (Lee *et al.*, 2002), ο φυσικός ζεόλιθος και η διογκωμένη άργιλος (He *et al.*, 2007), τα φύλλα πολυστυρένιου (Clifford *et al.*, 2010), οι κύβοι από αφρό πολυουρεθάνης (Kargi and Karapinar, 1997; Wang *et al.*, 2000) και ινώδη υλικά (Zhao and Wang, 1996; Li *et al.*, 2003). Ανάλογα με το πληρωτικό υλικό μπορεί να είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη η πλευρική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου για την ανάπτυξη του βιοφίλμ. Επομένως, η επιλογή του υλικού είναι κρίσιμη για τη διατήρηση υψηλής ποσότητας ενεργής βιομάζας και ποικιλομορφίας του μικροβιακού πληθυσμού (Yu *et al.*, 2008).

2.3.2 Είδη συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης

Τα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης δεν είναι κάτι καινούριο: Τα βιολογικά φίλτρα - trickling filters (μη βυθισμένοι αντιδραστήρες στερεάς κλίνης με πληρωτικό υλικό από πέτρα ή πλαστικό, το οποίο διαβρέχεται συνεχώς με λύματα (Metcalf and Eddy, 2003)), οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι, τα φίλτρα άμμου

διακοπτόμενης ροής, τα συστήματα φίλτρανσης με διήθηση (διαδικασία χαμηλής τεχνολογίας, που βασίζεται στη διαλείπουσα εφαρμογή λυμάτων σε αμμόφιλτρα, που βρίσκονται στο έδαφος ή ακόμα και σε φυσικά εδάφη, για την επεξεργασία πρωτοβάθμιας ή δευτεροβάθμιας εκροής μετά την απολύμανση (Salgot *et al.*, 2006; Mottier *et al.*, 2000), ή ακόμα και οι τεχνητοί υδροβιότοποι υποεπιφανειακής ροής, θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως συμβατικά συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης. Οι νέοι τύποι συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης διαφέρουν κυρίως ως προς το πληρωτικό υλικό. Εκτός από τα διάφορα είδη ορυκτών, όπως είναι ο μπετονίτης, ο ζεόλιθος και η λάβα, υπάρχει και πληθώρα συνθετικών (πλαστικών) υλικών, όπως το πολυστυρένιο, η πολυουρεθάνη, το πολυπροπυλένιο, το PVC, τα γεωφάσματα, τα βιομηχανικά παρα-προϊόντα (π.χ. σκωρία), και απόβλητα όπως λάστιχα, γυαλί ή και ο συνδυασμός τους, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Πρέπει να σημειωθεί ότι το μέγεθος των πόρων ή των διάκενων του πληρωτικού υλικού είναι κρίσιμο για το τι είδους μικροοργανισμοί θα εγκατασταθούν και τελικά θα κυριαρχήσουν στο σύστημα.

Στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης το πληρωτικό υλικό μπορεί να είναι είτε σε σταθερή θέση (στερεά κλίνη) είτε σε αιώρηση (ρευστοστερεά κλίνη). Σε σχέση με τις συμβατικές μονάδες επεξεργασίας, οι αντιδραστήρες στερεάς κλίνης έχουν καλύτερη απόδοση στις υψηλές οργανικές φορτίσεις, λόγω της συνεχούς παραμονής της βιομάζας στη ζώνη της επεξεργασίας, που έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερους χρόνους παραμονής για τους μικροοργανισμούς (Amorim *et al.*, 2005). Εν τούτοις, ένα μειονέκτημα των συστημάτων στερεάς κλίνης είναι ότι τα κενά ανάμεσα στο πληρωτικό υλικό είναι εύκολο να φράξουν λόγω της ανάπτυξης του βιοφίλμ (Wang *et al.*, 2005).

2.3.3 Λειτουργία συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης

Τα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας τους μπορούν να χωριστούν σε αερόβια, αναερόβια και σε αυτά που συνδυάζουν τις αερόβιες με τις αναερόβιες διεργασίες.

Οι αερόβιες διεργασίες συμβαίνουν είτε παρουσία εξαναγκασμένου αερισμού είτε απουσία του. Έτσι μπορούν να χωριστούν σε αερόβιες με αερισμό και σε αερόβιες

χωρίς αερισμό. Τα συστήματα με αερισμό έχουν μεγαλύτερα λειτουργικά κόστη, που οφείλονται στα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας, που δαπανώνται για τον αερισμό. Όμως μέσω του αερισμού παρέχεται ικανοποιητική ανάμιξη και επαφή των λυμάτων με το πληρωτικό μέσο και επομένως και με την προσκολλημένη βιομάζα.

Στα συστήματα χωρίς αερισμό η μεταφορά οξυγόνου γίνεται φυσικά μέσω διάχυσης από τον αέρα. Για την ένταση της διάχυσης του οξυγόνου και την αποτελεσματική βιοαποδόμηση του οργανικού φορτίου, η τροφοδοσία των λυμάτων γίνεται διακοπτόμενα. Η απουσία τεχνητού αερισμού κάνει την ποσότητα του οξυγόνου, που παρέχεται φυσικά, να είναι η κρίσιμη παράμετρος στην απόδοση του συστήματος. Οι μονάδες αυτές είναι κυρίως συστήματα φίλτρανσης, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σχεδόν όλα τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται και στα αεριζόμενα συστήματα.

Στον αντίποδα των αερόβιων διεργασιών βρίσκονται οι αναερόβιες, όπου το ενδιαφέρον για αυτές συνεχώς αυξάνεται, καθώς η απαίτηση για χαμηλή κατανάλωση ενέργειας μπορεί να συμβάλλει στην πρόληψη των κλιματικών αλλαγών. Γενικά οι αναερόβιες διεργασίες παράγουν μεθάνιο, μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, σε αντίθεση με τις συμβατικές αερόβιες, που καταναλώνουν ενέργεια. Τα αναερόβια συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης είναι συνήθως κάποιου είδους φίλτρα σε αναερόβιες συνθήκες. Τα συστήματα αυτά κερδίζουν έδαφος έναντι των αερόβιων, καθώς παράγουν λιγότερα στερεά από τα υπόλοιπα συστήματα και έχουν σχετικά χαμηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής.

Η προσπάθεια βελτιστοποίησης των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης οδήγησε και στο συνδυασμό αερόβιων ή ανοξικών διεργασιών με αερόβιες σε ένα σύστημα.

Στους Πίνακες 2.3, 2.4, 2.5 και 2.6 που ακολουθούν γίνεται μία αναδρομή στη βιβλιογραφία και παρουσιάζονται τα λειτουργικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά διαφόρων συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης ανά κατηγορία, με στόχο να γίνει αντιληπτή τόσο η αποτελεσματικότητά τους, όσο και το εύρος των εφαρμογών, όπου μπορούν να αξιοποιηθούν.

Πίνακας 2.3 : Αερόβια συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης με αερισμό για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Αερόβια – Με αερισμό												
Πληρωτικό υλικό	Αντιδραστήρας	Φόρτιση	Θερμοκρασία	Μέγεθος υλικού/ Ποσότητα/ Ειδική διεπιφάνεια	Ροή	Χρόνος παραμονής	Οργανικά		Θρεπτικά		Χρήση	Βιβλιο- γραφία
							Φορτίο	Απομά- κρυνση/ ρυθμός	Φορτίο	Απομά- κρυνση		
Σκόνη από μπετονίτη ή κλινοπιπλολίτης	HBR (Υβριδικός βιοαντιδραστήρας)	Τεχνητό λύμα	20±3°C	4000mg L ⁻¹	-	6 h	1-2 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	91-93%	1 kg COD m ⁻³ d ⁻¹ C/N : 6.25	44-74% 90%	-	Lee <i>et al.</i> , 2002
Φυσικός ζεόλιθος	BAF (Βιολογικό αεριζόμενο φίλτρο)	Μετά την εσχάρωση	20-25°C 7-10°C	3-5 mm 6.84 m ² g ⁻¹	Κατακόρ υ-φα προς τα επάνω	0.95-1.43 h 0.95-1.43 h	188-422 mg L ⁻¹ COD	88-93% 75-89%	22.3-41.6 mg L ⁻¹ NH ₃ -N	89%	-	He <i>et al.</i> , 2007
Διογκωμένη άργιλος	BAF (Βιολογικό αεριζόμενο φίλτρο)	-	-	1.5-3.5 mm 2.5-4.5 mm	Προς τα κάτω	48-96 h	4.9-13.7 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	83±10%	0.4-1. kg NH ₃ m ⁻³ d ⁻¹	47±32%	Δευτερο- βάθμια ή τριτοβάθ- μια	Moore <i>et al.</i> , 2001
						54-108 h	4.4-12.2 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	77±14%	0.4-0.9 kg NH ₃ m ⁻³ d ⁻¹	39±26%		
Κεραμικά σφαιρίδια	Βυθισμένο αερόβιο βιόφιλτρο	Τεχνητό λύμα	5-35°C	8-10 mm - 390 m ² m ⁻³	-	3.44 h* 1.15 h* 0.62 h*	0.9 kg BOD m ⁻³ d ⁻¹ 2.9 kg BOD m ⁻³ d ⁻¹ 5.5 kg BOD m ⁻³ d ⁻¹	0.08 g/(m ² h) 0.26 g/(m ² h) 0.48 g/(m ² h)	-	-	-	Hu <i>et al.</i> , 1994
Διογκωμένη άργιλος (Filtralite)	BAF (Βιολογικό αεριζόμενο φίλτρο)	Μετά την καθίζηση ή εκροή	24°C	4-8 mm - 1430 m ² m ⁻³	Προς τα κάτω	2.44 h *	3.7-8 kg COD _{tot} m ⁻³ d ⁻¹	35±5% COD _f	0.78±0.12 kg NH ₄ -N m ⁻³ d ⁻¹	91±2%	Δευτερο- βάθμια	Farabe- goli <i>et al.</i> , 2009
Κεραμικό ή ζεόλιθος ή ανθρακικό υπόστρωμα	BAF (Βιολογικό αεριζόμενο φίλτρο)	Τεχνητό λύμα	18 – 28°C	3-5 mm - 4.16-6.58-3.56 m ² g ⁻¹	Προς τα πάνω	0.5-2.5 h	COD load<6 kg m ⁻³ d ⁻¹	88% 85% 87%	Φορτίο αμμωνιακού αζώτου <1.2 kg m ⁻³ d ⁻¹	73% 85% 83%	Τριτοβάθ- μια	Qiu <i>et al.</i> , 2010
Κοκκώδης ενεργός άνθρακας + κύβοι πολυουρεθάνης	FBBR (Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης)	Τεχνητό πρωτοβάθ- μιο λύμα	-	1100 BET m ² g ⁻¹ (+) 10x10x10 mm	-	50 min	8.64 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	93–94 % DOC	17.5-20 mg L ⁻¹ T-N 2.9-3 mg L ⁻¹ T-P	61% T-N 60%T-P	-	Xing <i>et al.</i> , 2011
Γεωύφασμα	-	Πρωτοβάθ- μια εκροή	18-22°C	25x25 cm 90% πορώδες	Οριζό- νια	22.5 h	30-70 mg L ⁻¹ BOD ₅ 75 L d ⁻¹	79-97%	10.9-25 ml/L αμμωνία	92-99%	Συμπλη- ρωματική ή τριτοβάθ- μια	Korkut <i>et al.</i> , 2006
Γεωύφασμα με νηματοειδή δομή	BioCAST	Τεχνητό λύμα	20°C	1500 m ² m ⁻³	-	-	0.95-1.86 g COD m ⁻³ d ⁻¹	98.9%	0.02–0.08 kg N m ⁻³ d ⁻¹ 0.014–0.02 kg P m ⁻³ d ⁻¹	98.3% 94.1%	-	Alimahmo odi <i>et al.</i> , 2012
Θρυμματισμένο γυαλί ή τύρφη ή γεωύφασμα ή Χαλαζιακή άμμο	RBFs (Βιόφιλτρα με ανακυκλοφορία)	Εσχαρωμένα ανεπεξέργα- στα λύματα	-	10.8 m ²	-	-	381±64 mg L ⁻¹ BOD ₅	97% 90% 95% 96%	147.0±72.0 TN 9.2±2.0 TP	78.1% 68.6% 81.2% 74.1% NA NA NA 6.5%	-	Hu and Gagnon, 2006
Ανακυκλωμένο γυαλί	Φίλτρο	Δευτεροβάθ- μια εκροή	-	1.5-2.5 mm 0.5-1.45 mm	Προς τα κάτω	-	51-143 mg L ⁻¹ COD	28.9% 15.8%	-	-	Τριτοβάθ- μια	Horan and Lowe,

Κεφάλαιο 2°
Θεωρητικό Μέρος

				0.2-1 mm				23.2%				2007
Σφαιρίδια από αφρό πολυστυρένιου	Βιολογικό φίλτρο	Ανεπεξέργαστα οικιακά λύματα	-	4.0 mm	Προς τα πάνω	-	0.7 kg BOD m ⁻³ d ⁻¹	Τουλάχιστον 83%	0.023–0.164 kg T-Nm ⁻³ d ⁻¹	>75%	Σε μικρή κλίμακα	Xie <i>et al.</i> , 2004
Πολυουρεθάνη	Μονάδα ενεργού ιλύος	Ανεπεξέργαστα λύματα	18-25°C	10x10x10 mm	Προς τα πάνω	6 h	3.5 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	80%	-	-	-	Wang <i>et al.</i> , 2000
Αφρός πολυουρεθάνης ή βιοαποδομήσιμα πολυμερή σωματίδια πολυκαπρολα-κτόνης	Αντιδραστήρας κινούμενης κλίνης	Τεχνητό λύμα	19 – 27°C	8-10, 3.5-4 mm 900m ² m ⁻³ , 0.346 m ² g ⁻¹	-	14 h	200-401 mg L ⁻¹ COD	90% TOC or 72% TOC	49.8±8.5 mg TN L ⁻¹	42.6% 60.1%	-	Chu and Wang, 2011
Υπόστρωμα από πολυπροπυλένιο	Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης διαλείποντος έργου	Τεχνητό λύμα	20±2°C	350 m ² m ⁻³	-	4h, 6h, 8h	0.5-1.5 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	95-96%	222-55 g m ⁻³ d ⁻¹ TN 27.86-111.43 g m ⁻³ d ⁻¹ TN	60-88% TN 76-90%TP	-	Rahimi <i>et al.</i> , 2011
Επιπλέων πολυστυρένιο	Βιολογικό φίλτρο	Εκροή από τη δευτεροβάθμια καθίζηση	17°C χειμώνας 30°C καλοκαίρι	-	Προς τα πάνω	0.7 -4.4 h	20-90 mg COD L ⁻¹	30%	17.2 mg N L ⁻¹	15-70%	Τριτοβάθμια	Jeong <i>et al.</i> , 2006
Κύλινδροι από πολυβινιλο-χλωρίδιο	Αντιδραστήρας αιωρούμενης ανάπτυξης	Τεχνητό λύμα	18 – 23°C	2.5 mm διαμετρ. 2.5-3.0 mm ύψος 30.7 m ² kg ⁻¹	-	1 h	200 mg COD L ⁻¹	70%	20 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N	50%		Wang <i>et al.</i> , 2005
Δακτύλιοι Pall	-	Πρωτοβάθμια εκροή	18-20°C	90 mm 60 m ² m ⁻³	-	290 min 130 min 90 min	20 kg COD m ⁻² d ⁻¹ 45 kg COD m ⁻² d ⁻¹ 75 kg COD m ⁻² d ⁻¹	84% 80% 79%	4.0 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N 5.7 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N 7.3 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N	85% 65% 38%	-	Gonzalez-Martinez and Duque-Luciano, 1992
Κυκλικά πλαστικά στοιχεία	Βιόφιλτρο διαλείποντος έργου	Πρωτοβάθμια εκροή	-	7mm high, 8 mm diameter 650 m ² m ⁻³	Προς τα πάνω	300 min	2.5 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	80%	28-47 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N	80-100%	Αστικά	Di Iaconi <i>et al.</i> , 2010
Σκωρία	BAF (Βιολογικό αεριζόμενο φίλτρο)	Τεχνητό αστικό λύμα	20 – 26°C	3 – 5 mm 9.98 m ² g ⁻¹	Προς τα πάνω	1 – 5 h	116-245 mg L ⁻¹ COD (0.3-1.5 m ³ m ⁻² h ⁻¹)	84%	32 mg L ⁻¹ NH ₃ -N	91.5%		Feng <i>et al.</i> , 2012
Ελαφριά κεραμικά	BAF (Βιολογικό αεριζόμενο φίλτρο)	Τεχνητό λύμα	20°C	3-5 mm 590 m ² kg ⁻¹	Προς τα πάνω	2.5 -5 h	234-780 mg L ⁻¹ COD	92%	58.6 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N 2.6 mg L ⁻¹ TP	> 62% > 63%		Liu <i>et al.</i> , 2010
Λάβα	ASF (Αερόβιο βυθισμένο φίλτρο)	Μετά την εσχάρωση	20±5°C	3.9±0.7 cm 200 m ² m ⁻³	Προς τα πάνω	3.96-8.31 h	0.45 - 3 kg COD _i m ⁻³ d ⁻¹ 9.4 kg COD _i m ⁻³ d ⁻¹	80% 54%	0.06±0.02 kg NH ₄ ⁺ -N m ⁻³ d ⁻¹	20-90%	Αρχική ή τελική επεξεργασία	Morgan-Sagastume and Noyola, 2008

Πίνακας 2.4 : Αερόβια συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης χωρίς αερισμό για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Αερόβια - Χωρίς αερισμό												
Πληρωτικό υλικό	Αντιδραστήρας	Φόρτιση	Θερμοκρασία	Μέγεθος υλικού/ Ποσότητα/ Ειδική διεπιφάνεια	Ροή	Χρόνος παραμονής	Οργανικά		Θρεπτικά		Χρήση	Βιβλιογραφία
							Φορτίο	Απομάκρυνση/ ρυθμός	Φορτίο	Απομάκρυνση		
Άμμος	Αργό αμμόφιλτρο	Δευτεροβάθμια εκροή	-	0.2mm fine or 0.5 mm coarse -	Κατακόρυφη	-	32±58 mg L ⁻¹ COD	33.4-40.4% 11.7-35%	3.9-4.9 mg TN L ⁻¹	45-67.5%	Τριτοβάθμια	Nakhla and Farooq, 2003
Σκωρία και Floccor RC πλαστικά μέσα	Φίλτρο διήθησης	Εκροή πρωτοβάθμιας καθίζησης, αστικά	9.2 ^o C 10.3 ^o C -	50 and 50 mm - 150.8 and 330.9 m ² m ⁻³	Κατακόρυφη	23.3-95.0 h 23.0-69.0 h -	0.28 kg BOD m ⁻³ d ⁻¹ 0.63 kg BOD m ⁻³ d ⁻¹ 0.85 kg BOD m ⁻³ d ⁻¹	87.7±3.0% 87.2±2.3% 74.5±3.6%	0.05±0.01 kg N m ⁻³ d ⁻¹ 0.08±0.02 kg N m ⁻³ d ⁻¹ 0.11±0.01 kg N m ⁻³ d ⁻¹	45.0±6.7% 32.4±9.1% 8.5±6.5%	-	Gray and Leamer, 1984
Kaldnes K1 και K2 και συσσωματώματα διογκωμένης αργίλου (Filtralite) και άμμος	(Φίλτρο με K1-K2 μέσο) + (Moving bed biofilm reactor με K2) + (Kaldnes-Filtralite-Sand filter)	Εκροή εσχάρωσης	-	- - τουλάχιστον 220 m ² m ⁻³	Κατακόρυφη	2.0 h	20.7-32.7 g COD _s m ⁻² d ⁻¹	71.7-81.5%	-	-	-	Liao <i>et al.</i> , 2003
Συσσωματώματα διογκωμένης αργίλου (Filtralite2-4 TM , FiltraliteP TM)	(Σηπτική δεξαμενή) + (Biofilter με Filtralite2-4 TM) + (Upflow saturated filter με FiltraliteP TM)	Οικιακά λύματα από μεμονωμένες οικίες	-	2-4 mm 0-4 mm - -	-	-	-	97% BOD ₇	67 mg L ⁻¹ NH ₄ -N 2-12 mg L ⁻¹ P	30% N 99.4% P	-	Heisatad <i>et al.</i> , 2006
Χαλίκια : άργιλος, αναλογία (1:3)	Διπλή στήλη	Ανεπεξεργαστα αστικά λύματα	-	άργιλος 425μm χαλίκια 2.0-2.1 cm	Κατακόρυφη	-	457.60 mg L ⁻¹ COD	78.15 - 95.98%	-	-	Αστικά in situ	Oladoja and Ademoriye, 2006
Σκωρία	Φυτεμένες κλίνες διαλείποντος έργου	Εκροή καθίζησης	9.8 – 25.3 ^o C	2.36-10 mm	Οριζόντια	24 h	80.82±31.52 mg COD L ⁻¹ 0.45 m ³ m ⁻² d ⁻¹ HLR	around 60%	32.7±8.4 mg L ⁻¹ NH ₃ -N	50%	Δευτεροβάθμια	Chan <i>et al.</i> , 2008
Ινώδη πληρωτικά υλικά (patentable SB-Type)	Λίμνες σε σειρά	Ανεπεξεργαστα λύματα	-	- - 1236 m ² m ⁻³	Οριζόντια	7.5 d	-	75.6%	-	30.3-95.9% NH ₄ -N	-	Zhao and Wang, 1996

products)												
Terram γεωσυνθετικά φύλλα	Δύο οριζόντιας ροής biofilm reactors	Τεχνητό αστικό λύμα	11°C	- / - / -	Οριζόντια	8.3 h	47 g m ⁻² d ⁻¹ COD _i	45.3 g m ⁻² d ⁻¹ COD _i	4.7 g TN m ⁻² d ⁻¹	56% TN	Μικρές κοινότητες	Rodgers <i>et al.</i> , 2006
Πλαστικά φύλλα	-	Εκροή από RBC	22°C	- / - 105 m ² m ⁻³	Κατακόρυφα	1.5 h*	15.22±3.44 mg L ⁻¹ COD _s	13%	10.19 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N	24%	Τριτοβάθμια	Hsu <i>et al.</i> , 2000
πολυεστέρα-ουρεθάνης σπογγώδεις δίσκοι	Βιοαντιδραστήρας	Τεχνητό ισχυρό αστικό λύμα	-	-	Προς τα κάτω	40 min	2.4 kg COD (m ⁻³ sponge) d ⁻¹	92% DOC	17 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N 3.1 mg L ⁻¹ TP	54.8% TN 87.4% TP	-	Nguyen <i>et al.</i> , 2011
Φλοιός ή τύρφη	Στήλη	Αστικό λύμα χωρίς καθίζηση	28°C	0.150 g cm ⁻³ or 0.075 g cm ⁻³	Κατακόρυφα	93 h or 101 h	312±133 mg/L ⁻¹ COD	63% or 50%	14±15 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N	64% 93%	Άμεση επεξεργασία	Lens <i>et al.</i> , 1994

Πίνακας 2.5 : Αναερόβια συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Αναερόβια												
Πληρωτικό υλικό	Αντιδραστήρας	Φόρτιση	Θερμοκρασία	Μέγεθος υλικού/ Ποσότητα/ Ειδική διεπιφάνεια	Ροή	Χρόνος παραμονής	Οργανικά		Θρεπτικά		Χρήση	Βιβλιογραφία
							Φορτίο	Απομάκρυνση/ ρυθμός	Φορτίο	Απομάκρυνση/ ρυθμός		
BIODEK No. 27030	Κλίνη ανοδικής ροής	Τεχνητό λύμα	35°C	- - 100 m ² m ⁻³		0.7 d	17-18 kg COD _s m ⁻³ d ⁻¹	95%	-	-	-	Kennedy <i>et al.</i> , 1989
PVC κυλινδρικό	Στερεή κλίνη ανοδικής ροής, περιστρεφόμενη	Πρωτοβάθμια εκροή	29°C	170 m ² m ⁻³	Προς τα πάνω	6 h	1.7 kg COD _s m ⁻³ d ⁻¹	65%	-	-	Αστικά in situ	Noyola <i>et al.</i> , 1988
Πολυ (βινυλική αλκοόλη) τζελ	UASB (Αναερόβια κλίνη ανοδικής ροής)	Τεχνητό λύμα	35°C 25°C 15°C	4 mm - -	Προς τα πάνω	2-0.22 h	430 ± 20 mg L ⁻¹ COD	28 kg COD m ⁻³ d ⁻¹ 16 kg COD m ⁻³ d ⁻¹ 6 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	-	-	Επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες	Khanh <i>et al.</i> , 2011
Φύλλα από δίκτυ αφρού πολυουρεθάνης	Φίλτρο ή υβριδικός αντιδραστήρας	Οικιακά λύματα	13°C	- - 500 m ² m ⁻³	Προς τα πάνω	4 h	518±222 mg L ⁻¹ COD	55±8% 34±13%	-	-	Προ-επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες	Elmitwalli <i>et al.</i> , 2002a
Φύλλα από δίκτυ αφρού πολυουρεθάνης	Φίλτρο και υβριδικός αντιδραστήρας	Οικιακά λύματα	13°C	- - 500 m ² m ⁻³	Προς τα πάνω	4 + 8 h 3 + 6 h	461±134 mg L ⁻¹ COD 528±88 mg L ⁻¹ COD	70.6±7.4% 63±7.4%	52±16 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N 8.6±2.5 mg L ⁻¹ PO ₄ -P	16±8.9% NH ₄ ⁺ -N -7.3±13.6 PO ₄ -P	Επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες	Elmitwalli <i>et al.</i> , 2002b

Κεφάλαιο 2°
Θεωρητικό Μέρος

Κύβιο αφρού πολυουρεθάνης	Οριζόντιας ροής στερεά κλίνη	Τεχνητό λύμα	30±1°C	- - -	Οριζόντια	7 h	6.8-18.8 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	COD _{IN} = 5000 mg L ⁻¹ COD _{OUT(sol)} = 135±92 mg L ⁻¹	-	-	-	Amorim <i>et al.</i> , 2005
Κύβιο αφρού πολυουρεθάνης	Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου	Ανεπεξέργαστα λύματα	28±4°C	5 cm	-	8 h	0.2-1.2 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	66%	-	-	Δευτεροβάθμια	Sarti <i>et al.</i> , 2006 ;2007
Καουτσούκ ελαστικών	Στερεά κλίνη	Τεχνητό οικιακό λύμα	30-35°C	1 cm ³ - 5 m ² m ⁻³	Προς τα πάνω - Προς τα κάτω	8h or 12 h 1d -2d -4d	1000 mg L ⁻¹ COD	50% 60%-70%-70%	9.7±5.1 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N 9.6±3.8 mg L ⁻¹ P	- -	-	Reyes <i>et al.</i> , 1999
Ψημένοι πλίνθοι	Φίλτρο	Αστικά λύματα	-	20 mm - 200 m ² m ⁻³	Προς τα πάνω	12 h	350/450 mg L ⁻¹ COD	91%	-	-	-	Bodkhe 2008
Κοίλα σφαιρίδια από μπαμπού	Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες	Οικιακά λύματα	28±1°C	1.5 cm diameter - 2100 m ² m ⁻³	-	48 h 18 h	305.18±36.22 mg L ⁻¹	79% 69%	61.95±5.99 mg L ⁻¹ TN 7.25±0.52 mg L ⁻¹ P	19.22±5.63 N 30.86±4.68 P	Αποκεντρωμένες επεξεργασίες οικιακών λυμάτων	Feng <i>et al.</i> , 2008
κυματοειδή πλαστικά δαχτυλίδια	Ανοδικής ροής αναερόβιο φίλτρο	Τεχνητό οικιακό λύμα	15–17°C	1.5 cm diameter 0.5 cm length	Προς τα πάνω	17.1- 10.0 h	0.99-1.71 g COD _T L ⁻¹ d ⁻¹	Περίπου 80%	-	-	-	Martin <i>et al.</i> , 2010
Κοκκώδης ενεργός άνθρακας	Αναερόβια ρευστοστερεά κλίνη	Τεχνητό λύμα	35°C	10x30 mm (mesh)	Προς τα πάνω	1.33 h	4.2 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	72%	-	-	-	Shin <i>et al.</i> , 2011

Πίνακας 2.6 : Αναερόβια ή ανοξικά συστήματα + αερόβια συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Αναερόβια ή ανοξικά + Αερόβια												
Πληρωτικό υλικό	Αντιδραστήρας	Φόρτιση	Θερμοκρασία	Μέγεθος υλικού/ Ποσότητα/ Ειδική διεπιφάνεια	Ροή	Χρόνος παραμονής	Οργανικά		Θρεπτικά		Χρήση	Βιβλιογραφία
							Φορτίο	Απομάκρυνση/ ρυθμός	Φορτίο	Απομάκρυνση/ ρυθμός		
Πλαστικές σωλήνες διάφορων μεγεθών + ίνες από πολυπροπυλένιο	Αναερόβιο φίλτρο με ανακλαστήρες + αερόβια δευτεροβάθμια επεξεργασία	Αστικά λύματα	4.5 - 23°C	2-4 cm διάμετρος 3-5 cm μήκος	Προς τα πάνω - Προς τα κάτω	15 h + 4 h	400 mg L ⁻¹ COD	78.6±83.0%	43.9-42 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N	46.4-87.3%	-	Bodik <i>et al.</i> , 2003
Λάβα	Βιοαντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης με ανακυκλοφορία (ανοξική+αερόβια κλίνη)	Αστικά λύματα	25°C	0.6 mm - 8.94 m ² kg ⁻¹	Προς τα πάνω - Προς τα κάτω	0.385 h +1.65 h	3.43 kg COD m ⁻³ d ⁻¹ 3.3 kg COD m ⁻³ d ⁻¹	94% 91%	31.2 ± 1.9 mg L ⁻¹ TN 4.4 ± 0.52 mg L ⁻¹ P	78% TN 85% TP	-	Patel <i>et al.</i> , 2006

Κεφάλαιο 2°
Θεωρητικό Μέρος

Λάβα	Διπλός βιοαντιδραστήρας ρευστοστερεάς κίνησης με ανακυκλοφορία	Αστικά λύματα	-	850-1125 μm - 0.48 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Προς τα πάνω - Προς τα κάτω	2.3 h	4.3±0.5 $\text{kg COD m}^{-3} \text{d}^{-1}$	87%	0.51 $\text{kg N m}^{-3} \text{d}^{-1}$ 0.06 $\text{kg P m}^{-3} \text{d}^{-1}$	84.5 ± 1.3% N 55.0 ± 8.0% P	-	Andalib <i>et al.</i> , 2010
Κυματοειδή φύλλα PVC	Κατακόρυφα κινούμενο σύστημα βιοφίλμ (6 δεξαμενές)	Τεχνητό λύμα	11°C	150 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ανοξικές δεξαμενές 240 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ αερόβ. δεξαμενές	-	-	485-877 mg COD L^{-1}	94-96%	75-136 $\text{mg L}^{-1} \text{TKN}$	77-82%	-	Rodgers and Zhan, 2004
Ινώδη μέσα	Αντιδραστήρας βιοφίλμ	Τεχνητό οικιακό λύμα	22–25°C	2472 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	Προς τα κάτω - Προς τα πάνω -	18 h	0.4 $\text{kg COD m}^{-3} \text{d}^{-1}$	94.6%	0.093 $\text{kg N m}^{-3} \text{d}^{-1}$	84% N	Επεξεργασία σε ένα στάδιο	Zhang <i>et al.</i> , 2007
Ινώδη μέσα	Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου	Τεχνητό λύμα	-	- 1236 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	-	24 h	200-1500 mg L^{-1} COD	95.4±3.4%	116±11.3 mg L^{-1} TN 10.5±0.4 mg L^{-1} TP	94.6±4.1% N 73.1±8.3% P	-	Zhang <i>et al.</i> , 2006
Αερόβια επεξεργασία εκροής από αναερόβιο αντιδραστήρα UASB												
Σπογγώδη φύλλα πολυουρεθάνης	UASB + αντιδραστήρας καθοδικής ροής	Εσχαρωμένα ανεπεξέργαστα λύματα	9°C χειμώνας 32°C καλοκαίρι	-	Προς τα πάνω - Προς τα κάτω	6 h + 2.5 h	2.4 $\text{kg COD m}^{-3} \text{d}^{-1}$	90% χειμώνας 94% καλοκαίρι	40.6±27 mg L^{-1} TN	55.9% N	-	Tandukar <i>et al.</i> , 2007
Δίσκοι πολυστυρενίου	UASB + Δύο βιολογικά περιστρεφόμενοι δίσκοι (RBC)	Αστικά λύματα	12°C χειμώνας 19°C καλοκαίρι	59 cm διάμετρος	Προς τα πάνω – Οριζόντια	6 h 3 h	640 mg COD L^{-1} 510 mg COD L^{-1}	88% 84%	44 $\text{mg NH}_3\text{-N L}^{-1}$	43-86% N	-	Castillo <i>et al.</i> , 1997
Πολυουρεθάνη	Βιολογικά περιστρεφόμενοι δίσκοι	Εκροή UASB (αστικά)	21°C	-	-	2.5 h	11 $\text{g COD m}^{-2} \text{d}^{-1}$	67±19 mg L^{-1} COD _i	0.23 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ αμμωνία	87.0±4.0%	Δευτεροβάθμια	Tawfik and Klapwijk, 2010
Άμμος	Αργό αμμόφιλτρο	Εκροή UASB (οικιακά)	-	0.43 mm	Προς τα κάτω	0.14m/h (υδραυλικό φορτίο)	109-256 mg COD L^{-1}	77%			Τριτοβάθμια	Tawfik <i>et al.</i> , 2002
Δίσκοι πολυστυρενίου	Βιολογικά περιστρεφόμενοι δίσκοι δύο σταδίων (RBC)	Εκροή UASB (οικιακά)	12-15°C	0.6 m διάμετρος 0.02 πάχος	Οριζόντια	10 h 2.5 h	6.4 $\text{g COD m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 21.95 $\text{g COD m}^{-2} \text{d}^{-1}$	83±3.2% 73±4.2%	1.1 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ αμμωνία	92%	Δευτεροβάθμια	Tawfik <i>et al.</i> , 2002

2.4 Αναερόβιος αντιδραστήρας υψηλού ρυθμού

2.4.1 Γενικά για την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση απευθύνεται σε ένα μεγάλο εύρος υγρών αποβλήτων όπως είναι τα απόβλητα από: αποστακτήρια, ζυθοποιίες, βιομηχανίες παραγωγής χημικών, φαρμάκων, χαρτιού, ζάχαρης, σφαγεία, γαλακτοβιομηχανίες, στραγγίσματα ΧΥΤΑ, ιλύς βιολογικών καθαρισμών, αστικά απόβλητα και υγρά απόβλητα ελαιουργείων (Metcalf and Eddy, 2003). Γενικά, αυτή η διεργασία προτιμάται για απόβλητα υψηλού ρυπαντικού φορτίου, σε υψηλές θερμοκρασίες (Seghezzo *et al.*, 1998), των οποίων οι ποσότητες μπορεί και να μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια του χρόνου (εποχιακή λειτουργία) (Wolmarans, 2002). Με την αναερόβια χώνευση, συγκριτικά με άλλες μεθόδους επεξεργασίας, επιτυγχάνεται μείωση της παραγόμενης ιλύος (Appels *et al.*, 2008), αλλά και μείωση του χρόνου και του όγκου των μονάδων επεξεργασίας.

2.4.2 Διεργασία αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση αποτελείται από μία σειρά αλυσιδωτών ενεργειών, στις οποίες εμπλέκονται πολλά και διαφορετικά είδη μικροοργανισμών, σε αντίθεση με την αερόβια χώνευση, η οποία είναι κατά κύριο λόγο διεργασία που αποτελείται από ένα στάδιο. Η αναερόβια χώνευση χωρίζεται σε τρία βασικά στάδια: στην υδρόλυση, στη ζύμωση και στη μεθανογένεση (Εικόνα 2.4).

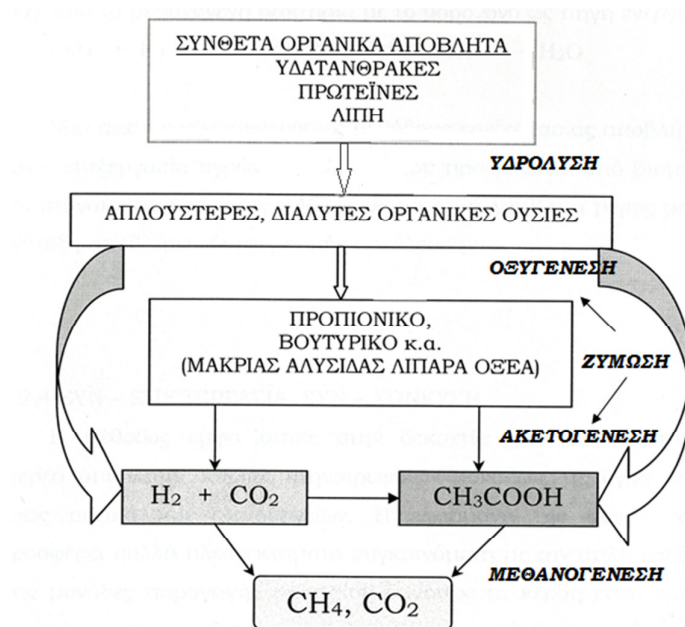
Υδρόλυση: Στο στάδιο αυτό μετασχηματίζονται οι σύνθετες οργανικές ενώσεις σε απλούστερες διαλυτές με μικρότερο μοριακό βάρος. Ο μετασχηματισμός γίνεται με την βοήθεια εξωκυτταρικών ενζύμων, τα οποία εκκρίνονται από τα βακτήρια της ζύμωσης. Έτσι οι πρωτεΐνες μέσω πολυπεπτιδίων διασπώνται σε αμινοξέα, οι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε σάκχαρα και τα λιπίδια σε μακρίας αλυσίδας λιπαρά οξέα αλλά και γλυκερίνη. Πολλές φορές λόγω του χαμηλού ρυθμού μετατροπής των λιπιδίων, ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες κάτω των 20°C, το στάδιο της υδρόλυσης μπορεί να καθορίσει τον συνολικό ρυθμό της αναερόβιας χώνευσης.

Ζύμωση: Αυτό το στάδιο μπορεί να θεωρηθεί ότι χωρίζεται σε δύο επιμέρους φάσεις, την οξυγένεση και την ακετογένεση (Haandel and Lettinga, 1994).

Στην οξυγένεση τα προϊόντα του προηγούμενου σταδίου, μέσω των βακτηρίων της ζύμωσης μετατρέπονται σε απλές οργανικές ενώσεις όπως είναι το οξικό οξύ, το βουτυρικό και το προπιονικό οξύ και σε διάφορες ανόργανες ενώσεις, όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο, η αμμωνία και το αέριο υδρόθειο. Η οξυγένεση γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων βακτηρίων από τα οποία τα περισσότερα είναι αποκλειστικά αναερόβια.

Στην ακετογένεση τα προϊόντα της οξυγένεσης, βουτυρικό και προπιονικό οξύ, μετατρέπονται στα τελικά προϊόντα για την παραγωγή του μεθανίου, που είναι το οξικό οξύ, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο.

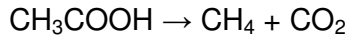
Ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση της αρχικής οργανικής ύλης, ο σχηματισμός του οξικού οξέος μπορεί να συνοδεύεται από τον σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα ή υδρογόνου. Στα απόβλητα επειδή υπάρχουν διάφορων ειδών ρύποι, είναι πιθανόν να συμβαίνουν και οι δύο διαδικασίες ταυτόχρονα. Όμως γενικά σχηματίζεται πιο πολύ υδρογόνο από διοξείδιο του άνθρακα.



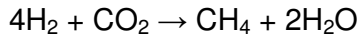
Εικόνα 2.4: Τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης

Μεθανογένεση: Η μεθανογένεση είναι το τελευταίο στάδιο και συχνά είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό ολόκληρης της διαδικασίας χώνευσης. Η παραγωγή του μεθανίου πραγματοποιείται με δύο τρόπους :

1. Με την δράση ακετοτροφικών (acetotrophic) μεθανογενών βακτηρίων



2. Με την δράση υδρογονοτροφικών (hydrogenotrophic) μεθανογενών βακτηρίων



Σε όρους COD το 70% του μεθανίου προέρχεται από το οξικό οξύ, ενώ το υπόλοιπο 30% από το υδρογόνο. Έτσι τα ακετοτροφικά μεθανογενή βακτήρια είναι αυτά που καθορίζουν και τον ρυθμό του τελικού σταδίου.

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία, το υδραυλικό φορτίο, το pH, τα θρεπτικά συστατικά των λυμάτων, αλλά και η τοξικότητα τους.

Η θερμοκρασία είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες, αφού η αύξησή της προκαλεί αύξηση στο ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών, που γενικά είναι αρκετά μικρός. Γενικά προτιμώνται θερμοκρασίες 25–30°C γιατί δημιουργούν καλύτερους βιολογικούς ρυθμούς και πιο σταθερές συνθήκες. Στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός αντίδρασης πέφτει, απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής στερεών, μεγαλύτεροι όγκοι αντιδραστήρα και γενικότερα μπορεί να γίνει επεξεργασία χαμηλότερων φορτίων COD. **Οι διακυμάνσεις στο υδραυλικό φορτίο καθώς και στην τιμή του pH** μπορούν να προκαλέσουν διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ της οξικής ζύμωσης και της μεθανογένεσης. Η διατήρηση σταθερής τιμής του pH, είναι από τις πιο σημαντικές ρυθμίσεις στην αναερόβια διεργασία. Αν και για τα στάδια της υδρόλυσης (Dinamarca, 2003) και της ζύμωσης δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια ιδιαίτερη ανάγκη για τη ρύθμιση του pH, η μεθανογένεση διατηρείται σε υψηλό ρυθμό μόνο όταν το pH είναι στην ουδέτερη περιοχή. Για τιμές του pH μικρότερες από 6.3 και μεγαλύτερες του 7.8 ο ρυθμός της μεθανογένεσης μειώνεται, αφού τα βακτήρια της ζύμωσης (οξυγενή) είναι πολύ πιο ανθεκτικά στις χαμηλές ή υψηλές τιμές του pH και έτσι επικρατεί η οξική ζύμωση της μεθανογενούς, οξινίζοντας το περιβάλλον του αντιδραστήρα. Η προσθήκη κατάλληλης ποσότητας όξινων ανθρακικών αλάτων είναι το πιο

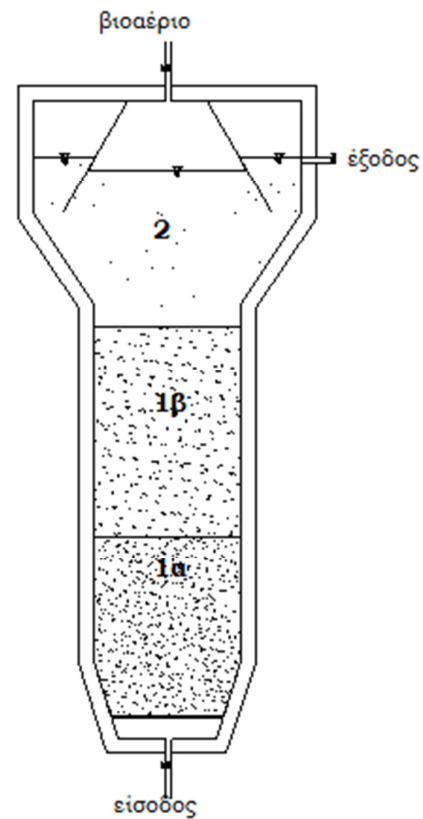
συνηθισμένο μέτρο για την αντιμετώπιση του προβλήματος και την διατήρηση του pH στα επιθυμητά όρια. Στην αναερόβια χώνευση εξ ορισμού δεν απαιτούνται πολλά **θρεπτικά συστατικά**, αφού ο ρυθμός παραγωγής ιλύος είναι περίπου πέντε φορές μικρότερος από ότι στις αερόβιες διεργασίες. Εν τούτοις είναι πιθανό πολλά βιομηχανικά απόβλητα να έχουν έλλειψη θρεπτικών συστατικών και να απαιτείται προσθήκη αζώτου και ή φωσφόρου. **Η τοξικότητα** είναι ένας ακόμη παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την αναερόβια χώνευση. Τοξικές συνθήκες μπορεί να δημιουργηθούν όχι μόνο από τα ιόντα υδρογόνου, αλλά και από πολλές άλλες ενώσεις ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα και οι οργανικές ενώσεις του χλωρίου. Συνήθως όμως δεν συναντώνται σε σημαντικές συγκεντρώσεις τέτοιου είδους ενώσεις στα αστικά λύματα. Οι πιο συνηθισμένες ενώσεις με τοξική δράση είναι το οξυγόνο και τα σουλφίδια. Το οξυγόνο που εισέρχεται στον αντιδραστήρα στη διαλυμένη του μορφή μαζί με τα λύματα, συνήθως δεν αποτελεί πρόβλημα, αφού καταναλώνεται από κάποια οξυγενή βακτήρια χωρίς να επηρεάσει τα μεθανογενή, που είναι αποκλειστικά αναερόβια. Πρόβλημα δημιουργείται όταν στον αντιδραστήρα εκτός από τα λύματα εισέρχεται και αέρας (Haandel and Lettinga, 1994). Οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης οξειδίων του θείου μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση στην αναερόβια διεργασία, αφού τα βακτήρια μείωσης του θειικού οξέως συναγωνίζονται με τα μεθανογενή για το COD. Έτσι, ενώ χαμηλές συγκεντρώσεις σουλφιδίων (λιγότερο από 20mg/L) είναι απαραίτητες για τη βελτιστοποίηση του σταδίου της μεθανογένεσης, υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικές. Μετρήσεις έδειξαν μείωση της μεθανογενούς δραστηριότητας κατά 50% ή και παραπάνω για συγκεντρώσεις H₂S 50 με 250mg/L (Metcalf and Eddy, 2003).

2.4.3 Αντιδραστήρας UASB

Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες : σε αντιδραστήρες χαμηλού ρυθμού και σε αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού. Οι αντιδραστήρες χαμηλού ρυθμού είναι το πρώτο είδος αναερόβιου αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε. Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτού του είδους των αντιδραστήρων είναι η έλλειψη ανάδευσης και ο σχηματισμός διαφόρων

στρωμάτων μέσα στον αντιδραστήρα. Οι αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού εμφανίστηκαν αρκετά αργότερα. Το κύριο χαρακτηριστικό που τους διαφοροποιεί από τους αντιδραστήρες χαμηλού ρυθμού είναι η δημιουργία κατάλληλων συνθηκών, ώστε η αναερόβια χώνευση να λαμβάνει χώρα μέσα σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα να απαιτούνται μικρότεροι χρόνοι παραμονής, αλλά και μικρότεροι όγκοι αντιδραστήρα.

Η αναερόβια **κλίση ανοδικής ροής** (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, **UASB**), σχεδιάστηκε από τον Lettinga και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο Wageningen της Ολλανδίας στη δεκαετία του '70. Είναι το αναερόβιο σύστημα που χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο. Εφαρμογές μεγάλης κλίμακας βρίσκονται κυρίως σε περιοχές με τροπικό ή υποτροπικό κλίμα, ενώ μελετώνται και περιοχές με μέσες ή χαμηλές θερμοκρασίες (Uemura and Harada, 2000; Luostarinen *et al.*, 2007)



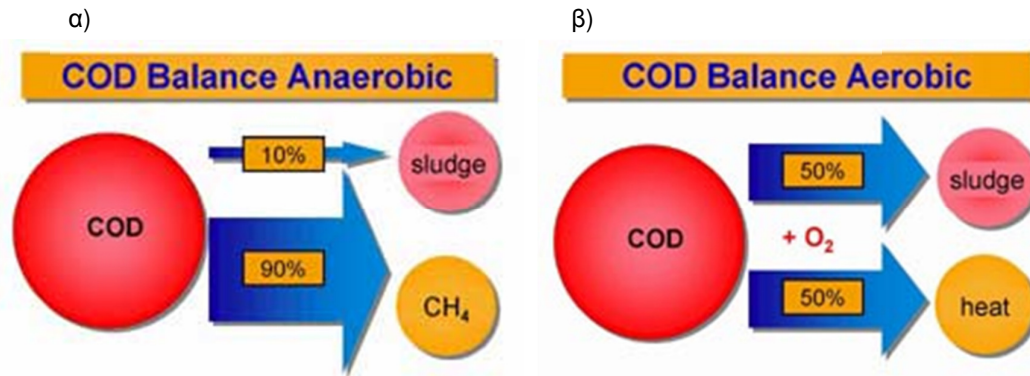
Εικόνα 2.5: Αντιδραστήρας τύπου UASB

Ο αντιδραστήρας UASB χωρίζεται σε δύο κυρίως ζώνες. Στη ζώνη της χώνευσης, που βρίσκεται στο κάτω τμήμα του, και στη ζώνη της καθίζησης που βρίσκεται στο πάνω τμήμα του (Εικόνα 2.5). Η διαφοροποίηση αυτή συμβαίνει κυρίως λόγω της ύπαρξης ενός διαχωριστήρα φάσεων στο πάνω μέρος του που είναι και το κύριο χαρακτηριστικό του.

Τα απόβλητα οδηγούνται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα από την κάτω πλευρά του. Η ταχύτητα ανοδικής ροής των αποβλήτων είναι αρκετά χαμηλή (1,5-2,5 m/h για αστικά υγρά απόβλητα (Shayegan *et al.*, 2005)), έτσι ώστε να συγκρατείται η συσσωματωμένη ιλύς (sludge blanket) στο κάτω τμήμα του αντιδραστήρα (1α). Ακριβώς πάνω από αυτό το στρώμα βρίσκεται ακόμα ένα στρώμα ιλύος με μικρότερα όμως συσσωματώματα (sludge bed) (1β). Στα δύο αυτά πρώτα στρώματα λαμβάνει χώρα η διαδικασία της χώνευσης.

Το τρίτο στρώμα είναι η ζώνη της καθίζησης μέσα στην οποία βρίσκεται και ο διαχωριστήρας. Ο ρόλος του διαχωριστήρα είναι να ξεχωρίσει τις τρεις φάσεις, την υγρή, την στερεά και την αέρια. Αποτελείται από έναν ανεστραμμένο κώνο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.5, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η συγκέντρωση του παραγόμενου βιοαερίου και η απομάκρυνσή του με τη μικρότερη δυνατή ενόχληση της ζώνης καθίζησης. Τα στερεά με μικρό βάρος δεν καθιζάνουν αμέσως, αλλά παρασύρονται προς τα επάνω λόγω της ταχύτητας της ανοδικής ροής των λυμάτων και των φυσαλίδων του βιοαερίου. Η θέση του διαχωριστήρα δημιουργεί μία περιοχή «ηρεμίας», τόσο εξωτερικά όσο και εσωτερικά του, όπου τα στερεά με μικρό βάρος μπορούν να συσσωματωθούν σε μεγαλύτερα και στη συνέχεια να καθιζάνουν στη ζώνη χώνευσης, αντί να απομακρυνθούν άμεσα από τον αντιδραστήρα.

Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες γενικά έχουν χαμηλή ενεργειακή απαίτηση καθώς ένα από τα κύρια παραπροϊόντα τους είναι το βιοαέριο. Το βιοαέριο ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε μεθάνιο έχει υψηλή ή χαμηλή θερμαντική αξία. Έτσι από την αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων μπορούν να ληφθούν σημαντικά ποσά ενέργειας, τέτοια που ακόμα και να υπερκαλύπτουν τις ενεργειακές ανάγκες μίας μονάδας. Χαμηλή όμως είναι και η παραγωγή των αντιδραστήρων αυτών σε βιολογική ιλύ και σε κατανάλωση θρεπτικών συστατικών, αφού έχουν χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης της βιομάζας. Στην Εικόνα 2.6 φαίνεται η σύγκριση αερόβιων και αναερόβιων συστημάτων ως προς την παραγωγή ιλύος και ενέργειας. Η παραγόμενη ιλύς μπορεί να διατηρηθεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς σημαντική μείωση της δραστηότητάς της. Έτσι ένας αναερόβιος αντιδραστήρας μπορεί να έχει γρήγορη επανεκκίνηση και να χρησιμοποιείται για την επεξεργασία εποχιακών αποβλήτων. Παρόλα αυτά σημαντικός χρόνος απαιτείται για την αρχική εκκίνηση του αντιδραστήρα, καθώς ο ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογενών μικροοργανισμών είναι χαμηλός. Προβλήματα όμως μπορεί να δημιουργηθούν και από ενδεχόμενη παραγωγή δυσάρεστων οσμών αν δεν υπάρχει κατάλληλο σύστημα συγκέντρωσης του βιοαερίου λόγω του υδρόθειου που υπάρχει σε αυτό. Τέλος συνήθως υπάρχει ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία της αναερόβιας εκροής, καθώς η ποσότητα του υπολειπόμενου οργανικού φορτίου, αλλά και η ύπαρξη παθογόνων μικροοργανισμών απαγορεύουν την άμεση διάθεση της στο περιβάλλον.



Εικόνα 2.6: Η μετατροπή του COD για την αναερόβια και την αερόβια διεργασία (<http://www.uasb.org>)

2.5 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ)

Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης αφορούν κατά κύριο λόγο στην επεξεργασία σύνθετων οργανικών και ανόργανων ενώσεων, που περιέχονται στα υγρά απόβλητα και είναι δύσκολο να διασπαστούν βιολογικά σε απλούστερες. Οι μέθοδοι αυτές στηρίζονται στη δημιουργία και στη συνέχεια στη χρήση ελεύθερων ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet). Οι ρίζες υδροξυλίου είναι ένα μη εκλεκτικό οξειδωτικό, το οποίο μπορεί να αποδομήσει τις περισσότερες οργανικές ενώσεις σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ανόργανα άλατα. Το υψηλό δυναμικό οξείδωσης των ριζών αυτών (2,8V) καθιστά πρακτικά δυνατή την προσβολή όλων των οργανικών ρύπων των αποβλήτων (Carp *et al.*, 2004), ακόμα και αυτών που δεν οξειδώνονται από τα συμβατικά οξειδωτικά, όπως είναι το οξυγόνο, το όζον και το χλώριο (Metcalf and Eddy, 2003). Οι ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet) με δυναμικό οξείδωσης 2,8V αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Στον Πίνακα 2.7 φαίνονται τα δυναμικά οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων.

Οι κυριότερες ΠΟΜΑ είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση, η διεργασία Fenton και photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η υγρή οξείδωση, ο οζονισμός, οι υπέρηχοι κ.α.. Οι παραπάνω μέθοδοι διαφοροποιούνται κυρίως στο στάδιο παραγωγής των ριζών υδροξυλίου, αφού στη συνέχεια ο τρόπος δράσης των ριζών είναι κοινός σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 2.7: Σύγκριση δυναμικών οξειδωσης διαφόρων μέσων (Metcalf and Eddy, 2003).

Οξειδωτικό μέσο	Δυναμικό ηλεκτροχημικής οξειδωσης, V
Φθόριο	3,06
Ρίζα υδροξυλίου	2,80
Ατομικό οξυγόνο	2,42
Όζον	2,08
Υπεροξειδίο του υδρογόνου	1,78
Υποχλωριώδες οξύ	1,49
Χλώριο	1,36
Διοξειδίο του χλωρίου	1,27
Μοριακό οξυγόνο	1,23

Παρά το σχετικά υψηλό λειτουργικό τους κόστος, η δυνατότητα που δίνουν για αποτελεσματική απομάκρυνση των ρύπων χωρίς παραγωγή νέων, σε συνδυασμό με τους ολοένα και πιο αυστηρούς νόμους για την προστασία του περιβάλλοντος, τις καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικές. Έτσι με βάση τις ΠΟΜΑ ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί για την αποκατάσταση των εδαφών (TCE, PCE), την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από το πόσιμο νερό, την απομάκρυνση φορμαλδεΐδης, φαινολών, αλλά και τη μείωση του COD από βιομηχανικά υγρά απόβλητα (Suty *et al.*, 2004).

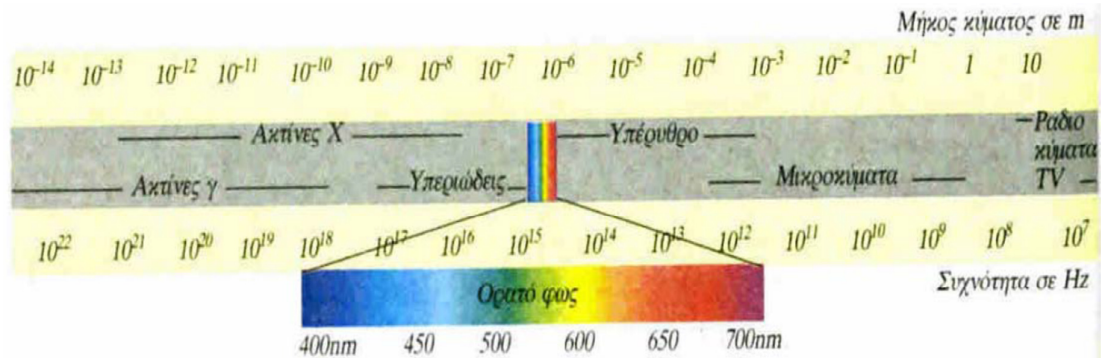
2.5.1 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η έρευνα για την εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι συνεχής τις τελευταίες δεκαετίες, καθώς η ετερογενής φωτοκατάλυση παρουσιάζει πλεονεκτήματα έναντι αντίστοιχων μεθόδων. Η χρήση καταλυτών οι οποίοι είναι χημικά και βιολογικά αδρανείς, το σχετικά χαμηλό κόστος των καταλυτών σε συνδυασμό με ενδεχόμενη ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίησή τους, η δυνατότητα ενεργοποίησης κάποιων καταλυτών ακόμα και με το ηλιακό φως, η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου και για χαμηλές

συγκεντρώσεις ρύπων, η απολυμαντική της ικανότητα, αλλά και το γεγονός ότι διεξάγεται κάτω από ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι μερικά από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου.

Κατά τη διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης το προς επεξεργασία απόβλητο αναμιγνύεται με ένα ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO_2 ή ZnO , οι οποίοι είναι χημικά και βιολογικά αδρανείς) και ακτινοβολείται με φυσικό ή τεχνικό φως. Αποτέλεσμα είναι η πλήρης αποδόμηση των οργανικών ρύπων που υπάρχουν στο σύστημα όπως είναι οι: φαινόλες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, PCB, τασιενεργές ουσίες, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, οργανικά οξέα, χρώματα, πολυμερή, αλειφατικές αλκοόλες, αλκένια, αλκάνια κ.α., αλλά και ανόργανων ιόντων όπως π.χ. NH_3 , NO^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ τα οποία μετατρέπονται στα σχετικά αβλαβή προϊόντα NO^- , SO_4^{2-} και CO_2 . Οι ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet) αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο της διεργασίας, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια του αποβλήτου, και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (Carp *et al.*, 2004). Πρόκειται για μία μέθοδο, η οποία μιμείται πρακτικά τη φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει η φύση, με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός (Πούλιος, 1997).

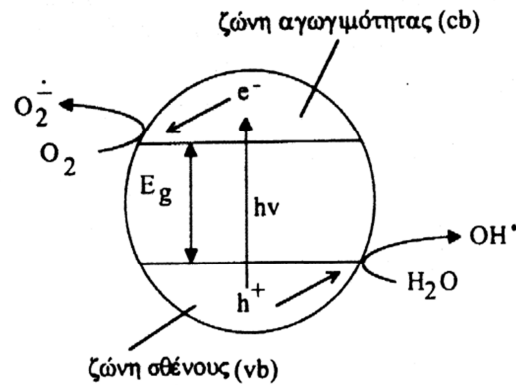
Η αγωγιμομετρική συμπεριφορά των στερεών προσδιορίζεται από τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών της στερεάς φάσης ανάλογα με τη δυνατότητα κίνησης των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν αυτές τις ζώνες, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου (Κίτσιου και Πούλιος, 2007). Οι ζώνες που καθορίζουν την αγωγιμότητα των στερεών είναι: α) η ζώνη σθένους και β) η ζώνη αγωγιμότητας, που βρίσκεται πάνω από την πρώτη, η οποία χωρίς ενεργοποίηση είναι κενή από ηλεκτρόνια. Ανάμεσα στις δύο ζώνες παρεμβάλλεται μία απαγορευμένη ενεργειακή περιοχή, το ενεργειακό χάσμα E_g . Στους μονωτές η ζώνη σθένους είναι πλήρης ηλεκτρονίων και το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μεγαλύτερο από τη θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα αυτά να μην μπορούν να διεγερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους μονωτές το χάσμα είναι της τάξης των 12eV. Για τιμές του E_g ίσες με ~ 1 eV η ζώνη σθένους είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος της πλήρης από e^- , ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κενή. Αυτά τα υλικά χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί.



Εικόνα 2.7: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Στη διεργασία της φωτοκατάλυσης ο ημιαγωγός που θα χρησιμοποιηθεί έχει καθοριστικό ρόλο στην αποδόμηση των ρύπων. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί είναι οι: TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 , SnO_2 . Έχει παρατηρηθεί ότι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ακολουθούμενο από το οξείδιο του ψευδαργύρου, αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων. Το διοξείδιο του τιτανίου συναντάται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές: Anatase ($E_g=3,2$), Rutile ($E_g=3$) και Brookite, από τις οποίες φωτοκαταλυτικά ενεργό είναι μόνο το Anatase. Το TiO_2 , πέρα από τη μεγάλη του δραστικότητα, παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα στη φωτοδιάβρωση (άρα μπορεί να ανακυκλωθεί), έχει χαμηλό κόστος και είναι αδρανές. Αντίθετα, το ZnO , αν και επιδεικνύει κάποιες φορές μεγαλύτερη δραστικότητα από το TiO_2 , δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, διότι παρουσιάζει φωτοδιάβρωση σε χαμηλό pH. Το μειονέκτημα των TiO_2 και ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα ($E_g=3,2\text{eV}$), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίησή τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι μπορούν να αξιοποιήσουν μικρό μόνο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Η ηλιακή ακτινοβολία εκπέμπει σε μήκη κύματος 300-700nm (Εικόνα 2.7). Ωστόσο, ακόμη και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή. (Βελεγράκη, 2009)

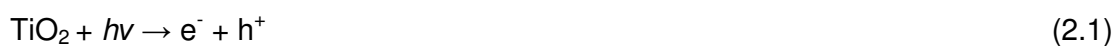
Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και λειτουργεί κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, τα οποία αποτελούν έναν από τους τρεις τρόπους φωτοβολταϊκής μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (επαφή p-n, δίοδος Schottky, φωτοηλεκτροχημικά ηλιακά στοιχεία) (Πούλιος, 1997).

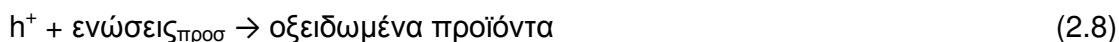


Εικόνα 2.8: Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης κόνεως TiO_2 με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός (Πούλιος, 1997)

Ο φωτισμός ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα ($E_g < h\nu$) δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος, τα ηλεκτρόνια (e^-) και τις οπές (h^+). Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες στο διάλυμα, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Αντίστοιχα, ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος ως μία μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (Εικόνα 2.8). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας, ηλεκτρόνια και οπές αντίστοιχα. Στην περίπτωση που ως ημιαγώγιμο υλικό επιλεγθεί το διοξείδιο του τιτανίου, οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς ρίζες υδροξυλίου (εξισώσεις 2,3). (Πούλιος, 1997)

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπορεί να περιγραφεί από τις επόμενες αντιδράσεις:

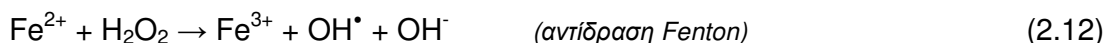




2.5.2 Οξείδωση photo - Fenton

Ανάλογα με τη φύση του καταλύτη οι διεργασίες της φωτοκατάλυσης μπορούν να χωριστούν σε ετερογενείς και ομογενείς. Το πλεονέκτημα των ομογενών διεργασιών έναντι των ετερογενών είναι ότι παρουσιάζουν μικρή αντίσταση στη μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων και έτσι επιτυγχάνονται μεγαλύτερες ταχύτητες αποδόμησης των οργανικών ενώσεων (Μπόκαρη, 2010). Στις ομογενείς διεργασίες ανήκουν οι: η υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με το υπεροξειδίο του υδρογόνου (UV/H₂O₂), η υπεριώδης ακτινοβολία με όζον (UV/O₃) και φωτοαναγωγικές διεργασίες των συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων (διεργασίες Fenton).

Το «αντιδραστήριο Fenton» (Fe⁺²/ H₂O₂) αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, το οποίο είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό για μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Μέσω της οξείδωσης των ιόντων σιδήρου από το υπεροξειδίο του υδρογόνου σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου (εξίσωση 2.12).



Οι παρακάτω αντιδράσεις ακολουθούν την αντίδραση Fenton:



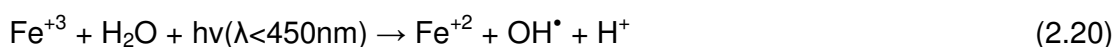
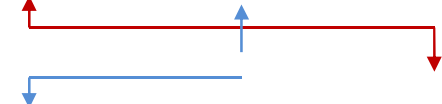
Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ο τρισθενής σίδηρος η εξίσωση 2.12 γίνεται:



Η αντίδραση με τον τρισθενή σίδηρο είναι αρκετά πιο αργή από την αντίστοιχη για το δισθενή, αλλά και η παραγόμενη ρίζα HO_2^\bullet είναι λιγότερο ενεργή από τη ρίζα OH^\bullet .

Κάποια από τα μειονεκτήματα του αντιδραστήριου Fenton είναι η μειωμένη οξειδωτική του δράση, από τη στιγμή που ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή, η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων αντιδραστηρίων αλλά και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης.

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά κατά την ακτινοβολία του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο ή διεργασία photo-Fenton) (Kositzi *et al.*, 2004).



Συνέπεια του φωτισμού είναι:

- δημιουργία επιπλέον ριζών υδροξυλίου, αφού για κάθε μόριο H_2O_2 παράγονται δύο ρίζες OH^\bullet

- μικρότερη ποσότητα λάσπης, λόγω ανακύκλωσης του καταλύτη ($\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$) ως αποτέλεσμα της φωτεινής ακτινοβολίας
- πλήρης οξειδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων.

Η οξειδωση μέσω του αντιδραστηρίου photo-Fenton εξαρτάται κυρίως από το pH, τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων και το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων Fenton ή και photo-Fenton το pH θα πρέπει να είναι κάτω από 4, διότι σε υψηλότερες τιμές ο τρισθενής σίδηρος καθιζάνει ως υδροξείδιο, ενώ σε τιμές χαμηλότερες από 2 εμφανίζεται πρόωρη συμπλοκοποίηση των ιόντων Fe^{+3} από το H_2O_2 (Κίτσιου, 2007). Έτσι η ρύθμιση του pH σε ένα εύρος τιμών από 2 έως 3 είναι ιδιαίτερα σημαντική για την απόδοση της διεργασίας.

Η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων είναι επίσης καθοριστική για την απόδοση της διεργασίας. Η αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου γενικά αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης οξειδωσης, όχι όμως επ' άπειρον. Υπάρχει για κάθε σύστημα μία μέγιστη τιμή συγκέντρωσης πάνω από την οποία η ταχύτητα δεν αυξάνεται. Το ίδιο ισχύει και για το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε συνδυασμό με το σίδηρο. Έτσι για την μέγιστη απόδοση της αντίδρασης photo-Fenton προσδιορίζεται για κάθε σύστημα η βέλτιστη αναλογία των αντιδραστηρίων Fe^{+2} και H_2O_2 .

Για τη διεργασία photo-Fenton μπορεί να χρησιμοποιηθεί φωτεινή ακτινοβολία με μήκος κύματος έως και 600nm, αν και σε μήκη κύματος μικρότερα από 450nm (ορατό, υπεριώδες) οι αντιδράσεις επιταχύνονται. Στη φωτοκαταλυτική οξειδωση (ομογενή ή ετερογενή) η απαραίτητη για την ενεργοποίηση φωτεινή ενέργεια προέρχεται από το κοντινό υπεριώδες και την ορατή περιοχή του φάσματος (300-450 nm). Το γεγονός αυτό καθιστά ικανή την ενεργοποίηση των καταλυτών εξίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια.

2.5.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες βασίζονται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης, όπου βρίσκεται ή διέρχεται το απόβλητο. Με την ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτων μπορεί να επιτευχθεί μερική μείωση της τοξικότητας ή και πλήρης αποδόμηση των ρύπων. Όμως η πλήρης αποδόμηση, δηλαδή η οξείδωση της οργανικής ύλης προς διοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια, απαιτεί μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Για την εφαρμογή ηλεκτροχημικών διεργασιών δείχνουν ενδιαφέρον βιομηχανίες ανάκτησης μετάλλων, επεξεργασίας πόσιμου νερού και επεξεργασίας αποβλήτων από βυρσοδεψία, ηλεκτροεπικαλύψεις, γαλακτοκομικά προϊόντα, επεξεργασία υφασμάτων κ.α. (Δελγιώργης, 2007).

Τα πλεονεκτήματα των ηλεκτροχημικών διεργασιών είναι:

- Καταλληλότητα για πλήθος εφαρμογών (οξείδωση, διαχωρισμός φάσεων, συγκέντρωση ή διάλυση, απολύμανση)
- Ανάκτηση πολύτιμων ή επαναχρησιμοποιήσιμων συστατικών.
- Ευελιξία στην επεξεργασία μικρού ή μεγάλου όγκου αποβλήτων, υψηλού ή χαμηλού οργανικού φορτίου.
- Καλή ενεργειακή απόδοση, καθώς οι ηλεκτροχημικές διεργασίες γενικά, όχι μόνο έχουν μικρότερες θερμοκρασιακές απαιτήσεις, αλλά και τα ηλεκτρόδια και τα ηλεκτρολυτικά κελιά μπορούν να σχεδιαστούν έτσι ώστε να ελαχιστοποιήσουν τις απώλειες ισχύος, που προκαλούνται από τη μη ομογενή κατανομή του ρεύματος, τις πτώσεις της τάσης και τις παράπλευρες αντιδράσεις.
- Δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας, μέσω του εύκολου ελέγχου των μεταβλητών (δυναμικό ηλεκτροδίου και ένταση ρεύματος, παροχή κλπ).
- Τόσο η άμεση όσο και η έμμεση ηλεκτροχημική οξείδωση των ρύπων αποτελούν διεργασίες φιλικές προς το περιβάλλον, αφού το ηλεκτρόνιο είναι ένα κατ' εξοχήν καθαρό προϊόν ή αντιδρών.

Ενώ κάποια από τα μειονεκτήματά τους είναι:

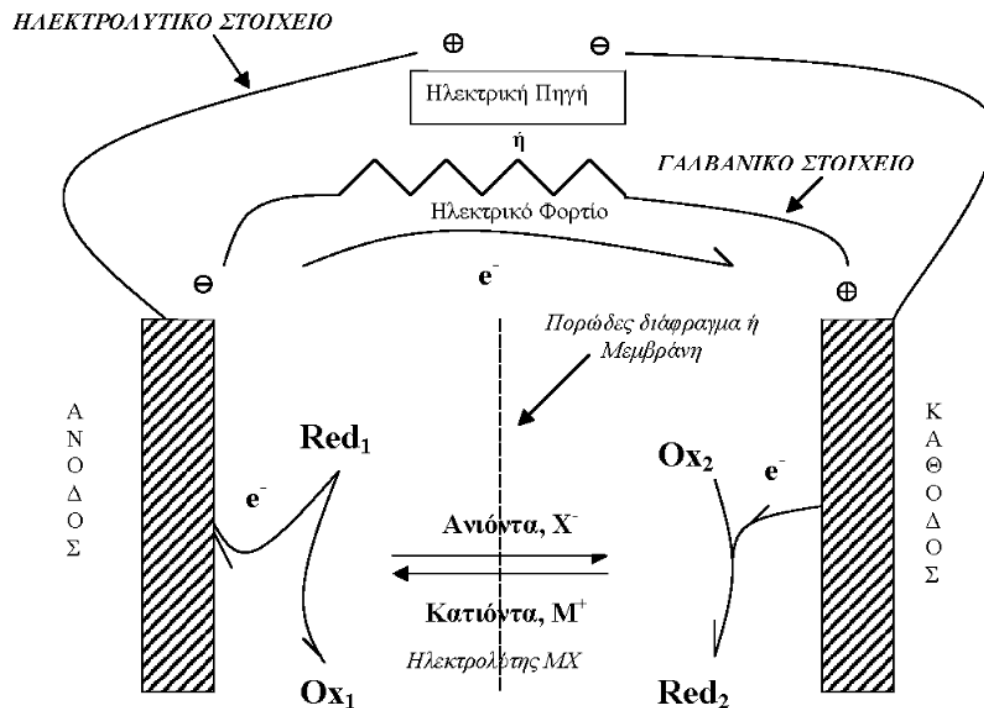
- το υψηλό κόστος, τόσο λόγω των ειδικών ηλεκτροδιακών υλικών, που χρησιμοποιούνται, όσο και της υψηλής κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας,
- ο περιορισμένος χρόνος ζωής των ηλεκτροδίων, και
- η αμφίβολη χημική σταθερότητα των συστατικών του ηλεκτροδίου μακροπρόθεσμα παρουσία δραστικών μέσων.

Οι διεργασίες μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες: στις χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, και στις επακόλουθες φυσικοχημικές δράσεις στο διάλυμα. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων πραγματοποιείται η άμεση ηλεκτροχημική οξειδωση των ρύπων, όπου αρχικά απορροφούνται στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια καταστρέφονται από την αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων που πραγματοποιείται. Στο διάλυμα λαμβάνει χώρα η έμμεση οξειδωση με τη βοήθεια ηλεκτροχημικά παραγόμενων αντιδραστηρίων που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της διεργασίας, όπως είναι το υποχλωριώδες οξύ/ίον, το χλώριο και το όζον, ή με ηλεκτροεπίπλευση μέσω των εκλυόμενων αερίων.

Το στοιχειώδες σύστημα μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι η ηλεκτροχημική κυψέλη ή ηλεκτροχημικό στοιχείο. Στην Εικόνα 2.9 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση μιας απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης όπου διακρίνονται τα βασικά συστατικά της:

- Δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), αποτελούμενα από ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, άνθρακα ή αγώγιμα πολυμερή) ή ημιαγωγούς (TiO_2).
- Δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη ουσιών (Ox1/Red1 και Ox2/Red2), όπου μια ουσία για κάθε ηλεκτρόδιο μεταπίπτει από την οξειδωμένη (Ox) στην ανηγμένη (Red) μορφή της με ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή θετικά φορτισμένων οπών.
- Ένα ηλεκτρολυτικό μέσο, όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιοντική μεταφορά των ευκίνητων ιόντων του ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται/αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρολυτικό μέσο μπορεί να είναι κάποιο υδατικό διάλυμα οξέος, βάσης ή άλατος ή τήγμα άλατος.

- Εξωτερικό κύκλωμα, απαρτιζόμενο από μεταλλικούς συλλέκτες ρεύματος, επαφές και σύρματα, όπως επίσης και πηγή συνεχούς ρεύματος ή ηλεκτρική συσκευή/συσσωρευτή.



Εικόνα 2.9: Σχηματική απεικόνιση απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης (Βελεγράκη, 2009)

Η ροή ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου της κυψέλης εξασφαλίζεται με την κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό μέσο, την ανταλλαγή ηλεκτρονίων (ή σπών) στην επιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και τη ροή ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.9, υπάρχουν δύο τρόποι λειτουργίας μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης: ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο, όταν με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος επάγονται δράσεις στα ηλεκτρόδια, ή ως γαλβανικό στοιχείο, όταν αυθόρμητες χημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις χαρακτηρίζεται ως άνοδος (‘καταβόθρα’ e^-) και είναι ο θετικός πόλος ηλεκτρολυτικού στοιχείου. Το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα αναγωγές χαρακτηρίζεται ως κάθοδος και είναι ο αρνητικός πόλος ηλεκτρολυτικού στοιχείου.

Η απόδοση μίας μονάδας ηλεκτροχημικής οξείδωσης υγρών αποβλήτων επηρεάζεται από: το υλικό της ανόδου, την ένταση του ρεύματος, τον ηλεκτρολύτη, το pH, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του ρύπου. Το υλικό κατασκευής της ανόδου είναι από τις βασικότερες παραμέτρους και θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή σταθερότητα και δραστικότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων.

Πίνακας 2.8: Οξειδωτική ικανότητα ανόδων κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε όξινο περιβάλλον (Karalka *et al.*, 2008).

Υλικό ανόδου	Δυναμικό οξείδωσης, V	Υπέρταση οξυγόνου, V	Οξειδωτική ικανότητα ανόδου
RuO ₂ - TiO ₂ (DSA - Cl ₂)	1,4-1,7	0,18	
IrO ₂ - Ta ₂ O ₅ (DSA - O ₂)	1,5-1,8	0,25	
Ti / Pt	1,7-1,9	0,3	
Ti / PbO ₂	1,8-2	0,5	
Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,7	
p-Si / BDD	2,2-2,6	1,3	

Η αντίδραση των οργανικών ενώσεων με ηλεκτροπαραγόμενες ρίζες υδροξυλίου είναι ανταγωνιστική με την παράπλευρη αντίδραση της έκλυσης O₂. Η ηλεκτροχημική δραστικότητα των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου συνδέεται αντιστρόφως ανάλογα με την αλληλεπίδρασή τους με το υλικό της ανόδου. Έτσι όσο μικρότερη είναι η αλληλεπίδραση (μη ενεργή άνοδος), τόσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτροχημική δραστικότητα των ριζών υδροξυλίου ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων και τόσο χαμηλότερη είναι η ηλεκτροχημική δραστικότητα ως προς την έκλυση O₂ (άνοδος υψηλής υπέρτασης οξυγόνου) (Karalka *et al.*, 2008). Στον Πίνακα 2.8 παρουσιάζεται η οξειδωτική ικανότητα διαφόρων υλικών ανόδου σε όξινο περιβάλλον. Η άνοδος από λεπτό υμένιο διαμαντιού με προσμίξεις βορίου σε υπόστρωμα πυριτίου (Si-BDD, Boron Doped Diamond) έχει τη μεγαλύτερη υπέρταση οξυγόνου, με αποτέλεσμα να παράγονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου στην επιφάνεια της, προκαλώντας έτσι γρηγορότερη καταστροφή των ρύπων. Η επιφάνεια της ανόδου από BDD είναι αδρανής, με την έννοια ότι δεν

παρέχει ενεργά κέντρα για την προσρόφηση των αντιδρώντων ή και των παραπροϊόντων της αντίδρασης.

Κεφάλαιο 3^ο

Πειραματικό Μέρος

3.1 Χαρακτηριστικά λυμάτων

Τα αστικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονταν από το φρεάτιο εισόδου της εγκατάστασης του βιολογικού καθαρισμού που εξυπηρετεί αποκλειστικά το campus του Πολυτεχνείου Κρήτης. Δεν πρόκειται για τυπικά αστικά λύματα, αλλά για πιο ισχυρά με μέσο COD εισόδου 800 mg/L και συχνές φορτίσεις σοκ της τάξης των 2000-3000 mg/L COD. Το pH ήταν 7,5 – 8,0 καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

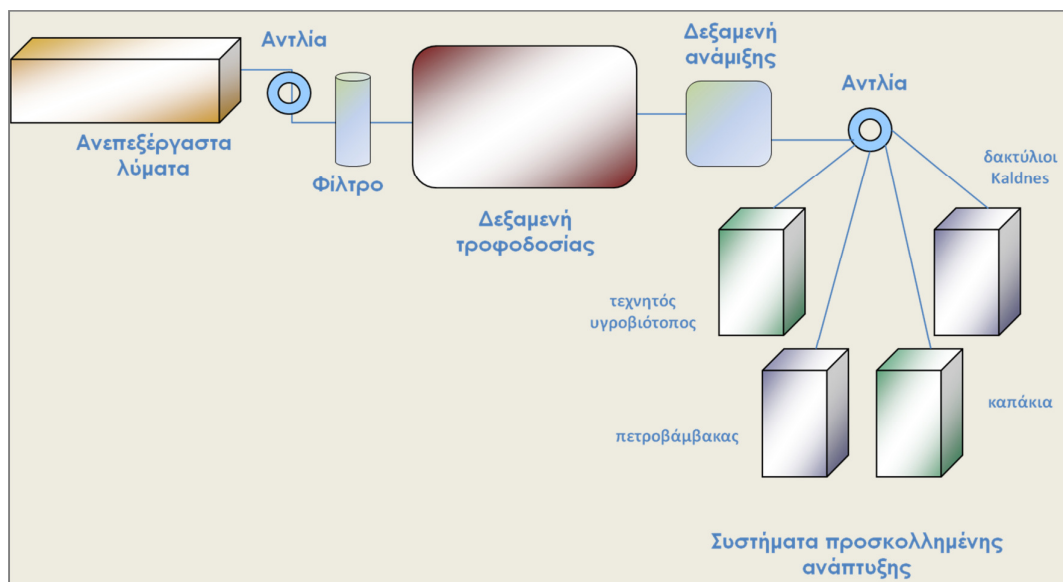
Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων (κασιγάρος) που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονταν από διάφορα τριφασικά ελαιουργεία σε ακτίνα 20 Km γύρω από την πόλη των Χανίων. Λήψεις του απόβλητου έγιναν τόσο στη φάση παραγωγής του κατά τη διάρκεια της ελαιοκομικής περιόδου, όσο και στη φάση αποθήκευσής του από τις δεξαμενές εξάτμισης. Το COD του φρέσκου κασιγάρου κυμαινόταν μεταξύ 85 g/L και 135 g/L, ενώ για τον αποθηκευμένο κασιγάρο η διακύμανση ήταν μεταξύ 40 g/L και 55 g/L.

3.2 Διάταξη πειραματικών μονάδων & υλικά κατασκευής

Για τις ανάγκες των πειραμάτων κατασκευάστηκαν σε πιλοτικά μεγέθη τρεις μονάδες προσκολλημένης ανάπτυξης, ένας τεχνητός υγροβιότοπος και ένας αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής τύπου UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Αντίθετα οι διατάξεις για τα πειράματα φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξειδωσης ήταν εργαστηριακής κλίμακας.

3.2.1 Συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης και τεχνητός υγροβιότοπος

Τα ανεπεξέργαστα αστικά λύματα, αφού αντλούνταν από το φρεάτιο εισόδου του βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης, διοχετεύονταν πρώτα σε φίλτρο-εσχάρα (Biotube της εταιρίας Orenco) και στη συνέχεια σε μία ενδιάμεση δεξαμενή αποθήκευσης-τροφοδοσίας. Η χρήση του φίλτρου αποσκοπούσε στην απομάκρυνση των στερεών με διάμετρο μεγαλύτερη από 4mm για την αποφυγή φραξίματος των σωληνώσεων των συστημάτων. Από τη δεξαμενή αποθήκευσης -τροφοδοσίας χωρητικότητας 1m³ τα λύματα οδηγούνταν σε μία ενδιάμεση δεξαμενή ανάμιξης, χωρητικότητας 100 L και στη συνέχεια στις τρεις μονάδες



Εικόνα 3.10: Διάγραμμα ροής συστήματος

προσκολλημένης ανάπτυξης και στον τεχνητό υγροβιότοπο. Η κάθε μονάδα αλλά και ο υγροβιότοπος αποτελούνταν από μία ανοξείδωτη δεξαμενή επιφάνειας $0,64\text{m}^2$ και διαστάσεων $0,80 \times 0,80 \times 1,20\text{m}$ (ΠxΜxΥ) (Εικόνα 3.1). Η είσοδος των αποβλήτων γινόταν για όλα τα συστήματα από το πάνω μέρος των δεξαμενών, ενώ η εκροή με κατάλληλη αποστραγγιστική διάταξη από κάτω. Το σύστημα αποστράγγισης αποτελούνταν από έξι διάτρητες σωλήνες PVC διαμέτρου 32mm με μέγεθος οπών 5mm



Εικόνα 3. 11: Τα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

και είχε τοποθετηθεί πέντε εκατοστά πάνω από τον πυθμένα των δεξαμενών. Η τελική έξοδος του κάθε συστήματος ήταν δέκα εκατοστά υψηλότερα από την αποστράγγιση. Κάθε δεξαμενή περιείχε διαφορετικό πληρωτικό υλικό.

Στην πρώτη δεξαμενή κατασκευάστηκε ένας τεχνητός υγροβιότοπος κάθετης ροής. Ο υγροβιότοπος αποτελούνταν από δύο διαδοχικές στρώσεις χαλικών, συγκεκριμένης κοκκομετρίας, συνολικού πάχους 60cm (Πίνακας 1). Για τη φύτευση του χρησιμοποιήθηκαν τρεις μίσχοι από καλάμια του είδους *Phragmites Australis*

Πίνακας 3.1: Διαστρωμάτωση πληρωτικού υλικού Τεχνητού Υγροβιότοπου

Στρώσεις	Βάθος m	Υλικό
Επιφανειακή	0,30	λεπτό χαλίκι (γαρμπίλι) 4-8 mm
Αποστράγγισης	0,30	χαλίκι 8-18 mm

Στην δεύτερη δεξαμενή το πληρωτικό υλικό ήταν κύβοι πετροβάμβακα μεγέθους 5cm (GEOLAN B-040) (Εικόνα 3.2 β). Ο πετροβάμβακας είναι ένα μονωτικό υλικό με μεγάλο πορώδες και πλευρική επιφάνεια. Στην τρίτη δεξαμενή τοποθετήθηκαν καπάκια από πλαστικά μπουκάλια νερού μέσης διαμέτρου 3,3cm (Εικόνα 3.2 γ).

Τα καπάκια προερχόταν από μία τοπική βιοτεχνία εμφιάλωσης νερού και είχαν κριθεί ακατάλληλα για χρήση. Στην τέταρτη δεξαμενή τοποθετήθηκαν δακτύλιοι Kaldnes τύπου K1, ένα εμπορικό πληρωτικό υλικό (Εικόνα 3.2 δ). Στις τρεις τελευταίες περιπτώσεις, το στρώμα του πληρωτικού υλικού σε κάθε δεξαμενή είχε πάχος 40cm. Το πορώδες (όγκος των διάκενων) κάθε συστήματος υπολογίστηκε σε 0,4 L ανά L όγκου της μονάδας για τον αφύτευτο τεχνητό υγροβιότοπο, 0,26 L για τον φυτεμένο, 0,72 L για τους κύβους πετροβάμβακα, 0,86 L για τα καπάκια και 0,85 L για τους δακτύλιους Kaldnes.

Δεκαπέντε εκατοστά από τον πυθμένα των δεξαμενών ή 96 L των μονάδων ήταν διαρκώς γεμάτα με λύματα, λόγω της θέσης της τελικής εξόδου των συστημάτων. Ο χρόνος παραμονής των λυμάτων για κάθε σύστημα δίνεται από τον τύπο:

$$(96 \text{ L} * \text{πορώδες} / \text{παροχή (L/d)})$$

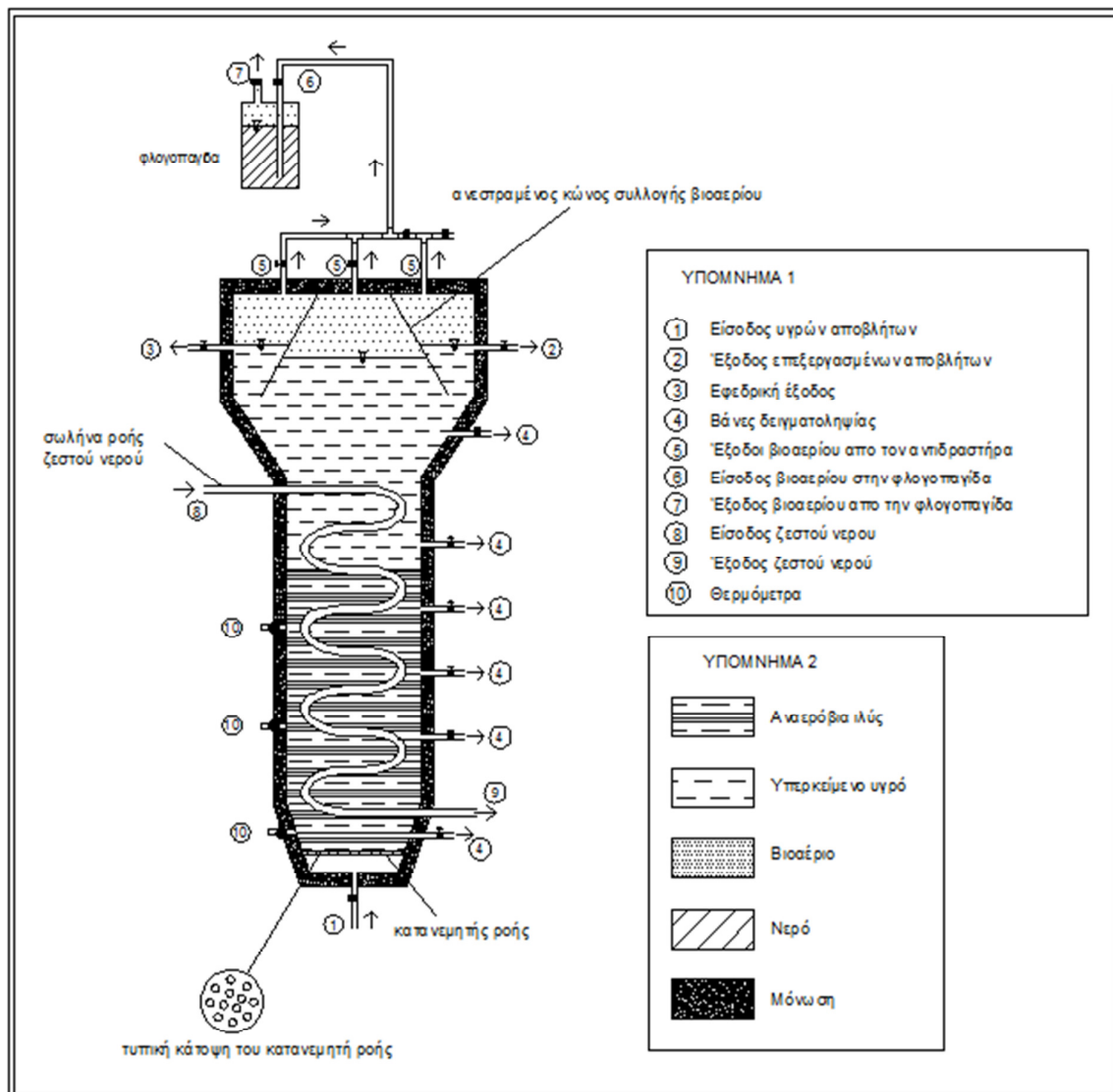


Εικόνα 3.12: Πληρωτικά υλικά α) τεχνητός υγροβιότοπος, β) κύβοι πετροβάμβακα, γ) καπάκια, δ) δακτύλιοι Kaldnes

3.2.2 Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής τύπου UASB

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας υψηλού ρυθμού τύπου Upflow Anaerobic Sludge Bed (UASB) κατασκευάστηκε από ανοξείδωτο χάλυβα και ήταν χωρητικότητας 600 L. Η ακριβής μορφή του φαίνεται στην Εικόνα 3.3.

Η είσοδος των λυμάτων γινόταν από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα (θέση 1). Για να εξασφαλιστεί η κίνηση των λυμάτων σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα, και να αποφευχθεί η δημιουργία 'νεκρών' ζωνών στο εσωτερικό του, τοποθετήθηκε λίγο μετά την είσοδο των λυμάτων μία διάταξη κατανομής της ροής. Η διάταξη αυτή ήταν ένας διάτρητος δίσκος που δεν επέτρεπε στα λύματα να συνεχίσουν αμέσως την ανοδική τους πορεία, αλλά τα ανάγκαζε να κινηθούν πρώτα πλευρικά και μετά προς τα πάνω, περνώντας έτσι μέσα από όλο τον όγκο του αντιδραστήρα.



Εικόνα 3.13: Διάγραμμα του αντιδραστήρα UASB

Η κατεύθυνση της κίνησης των λυμάτων μέσα στον αντιδραστήρα, από κάτω προς τα πάνω, σε συνδυασμό με τη μικρή παροχή άρα και ταχύτητα ροής, οδηγούσαν

στη συσσώρευση της αναερόβιας ιλύος στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, σχηματίζοντας έτσι ένα πηχτό στρώμα λάσπης, μέσα στο οποίο λάμβαναν χώρα όλες οι βιολογικές διεργασίες. Τα λύματα συνεχίζοντας την πορεία τους προς τα επάνω έβγαιναν από το στρώμα της λάσπης και επεξεργασμένα πλέον (υπερκείμενο υγρό) εξέρχονταν από τον αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας είχε δύο εξόδους. Η έξοδος στη θέση 2 ήταν η κύρια, ενώ η έξοδος στη θέση 3 είχε εφεδρικό χαρακτήρα για την περίπτωση που, για οποιονδήποτε λόγο, δεν ήταν εφικτή η χρησιμοποίηση της πρώτης εξόδου. Καθ' ύψος του αντιδραστήρα υπήρχαν ακόμα έξι βάνες εξόδου (θέση 4), των οποίων όμως ο ρόλος ήταν διαφορετικός. Σκοπός αυτών των εξόδων δεν ήταν η απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού, αλλά ο έλεγχος της στάθμης της ιλύος μέσα στον αντιδραστήρα και η δυνατότητα απομάκρυνσης της περίσσειας ιλύος.

Η αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων είναι η μικροβιολογική αποδόμηση της οργανικής ύλης σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι από την επεξεργασία αυτή παραγόταν βιοαέριο, το οποίο συλλεγόταν με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης σχήματος ανεστραμμένου κώνου. Στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα βρισκόταν τρεις εξοδοί για το βιοαέριο (θέση 5). Η δεξιά έξοδος είχε εφεδρικό χαρακτήρα. Η κεντρική έξοδος ήταν η μεσαία, αφού σε αυτή με την βοήθεια του ανεστραμμένου κώνου συλλογής, κατέληγε το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου βιοαερίου. Η αριστερή έξοδος είχε βοηθητικό χαρακτήρα, αφού μέσω αυτής επιτυγχάνονταν όχι μόνο η έξοδος του βιοαερίου που δεν είχε συλλεχθεί από τον ανεστραμμένο κώνο, αλλά και η μείωση στροβιλισμών στο υπερκείμενο υγρό που δημιουργούταν από την ταυτόχρονη έξοδο του βιοαερίου και του υπερκείμενου υγρού.

Το εξερχόμενο βιοαέριο οδηγούνταν σε μία φλογοπαγίδα. Η φλογοπαγίδα ή παγίδα νερού, ήταν ένα δοχείο με μορφή όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.3, που περιείχε νερό, όχι όμως σε όλο τον όγκο του. Το βιοαέριο εισέρχονταν μέσα από ένα σωλήνα στη μάζα του νερού (θέση 6) και από εκεί έβγαινε στον κενό χώρο που υπήρχε στο δοχείο. Στη συνέχεια εξέρχονταν στην ατμόσφαιρα από κατάλληλο άνοιγμα (θέση 7). Η διάταξη αυτή αφ' ενός προστάτευε τον αντιδραστήρα από τυχόν εξάπλωση φωτιάς λόγω ανάφλεξης του βιοαερίου, αφού το βιοαέριο είναι

εύφλεκτο, και αφ' ετέρου απαγόρευε την είσοδο ατμοσφαιρικού αέρα στον αντιδραστήρα καθιστώντας τον έτσι αεροστεγή.

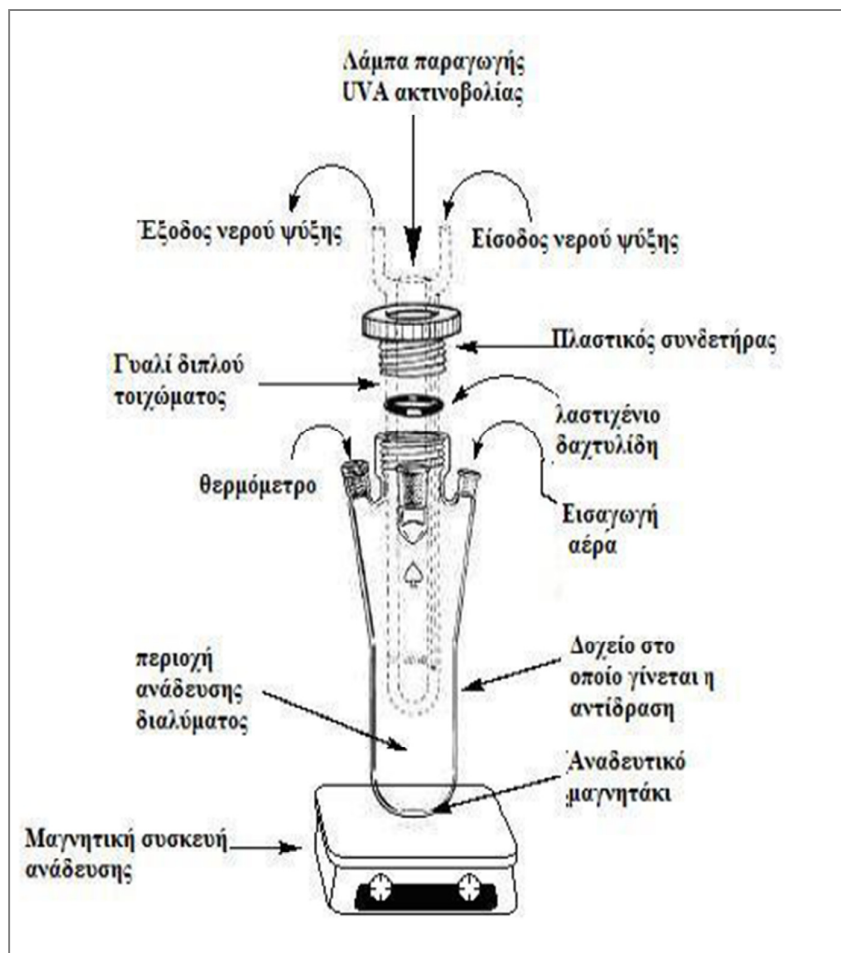
Τα περισσότερα αναερόβια βακτήρια αναπτύσσονται στη μεσοφιλική περιοχή (15 έως 45 °C) με αποτέλεσμα οι περισσότεροι αντιδραστήρες αυτού του είδους να ρυθμίζονται να λειτουργούν σε θερμοκρασίες 30 – 38 °C, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας έχει τη δυνατότητα να λειτουργήσει από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 55 °C. Η ρύθμιση αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός συστήματος που περιλαμβάνει θερμοσίφωνα, κυκλοφορητή νερού και κατάλληλη διάταξη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, μέχρι το ύψος που προβλέπεται να υπάρχει ενεργός ιλύς, τοποθετήθηκε σπείρα σωλήνα για την κυκλοφορία του ζεστού νερού που έχει ως αποτέλεσμα τη θέρμανση του εσωτερικού του αντιδραστήρα. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας του εσωτερικού του αντιδραστήρα γίνεται με τη βοήθεια τριών θερμομέτρων (10) που βρίσκονται στην πλευρική επιφάνεια του αντιδραστήρα. Για την καλύτερη διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα, τοποθετήθηκε και μόνωση γύρω από όλα τα τοιχώματα του, έτσι ώστε να υφίστανται όσο το δυνατόν μικρότερες απώλειες θερμότητας.



Εικόνα 3.14: Ο αντιδραστήρας UASB

3.2.3 Αντιδραστήρας για τα πειράματα φωτοκατάλυσης και photo-Fenton

Για τα πειράματα φωτοκατάλυσης και photo-Fenton χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace Glass (Vineland, NJ, USA) (Εικόνα 3.4). Ο αντιδραστήρας αποτελούνταν από δύο τμήματα, ένα εξωτερικό και ένα εσωτερικό τμήμα. Το εξωτερικό τμήμα ήταν κυλινδρικής διατομής με υποδοχές για θερμόμετρο, σωλήνα παροχής αέριου ρεύματος και για δειγματοληψία. Σε αυτό εισάγονταν το προς επεξεργασία απόβλητο.



Εικόνα 3.15: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου για φωτοκατάλυση, photo-Fenton

Το εσωτερικό τμήμα της συσκευής ήταν επίσης κυλινδρικό με διπλά όμως τοιχώματα όπου κυκλοφορούσε νερό προκειμένου να περιορίζεται η θερμότητα

κατά τα λειτουργία της λυχνίας και να ρυθμίζεται η θερμοκρασία του αντιδραστήρα. Στην εσωτερική κοιλότητα των τοιχωμάτων τοποθετούνταν η λυχνία. Η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε ήταν υπεριώδους ακτινοβολίας UVA με ισχύ 9W (Radium Ralutec 9W/78, 350-400 nm) υψηλής πίεσης υδραργύρου 9W (Osram).

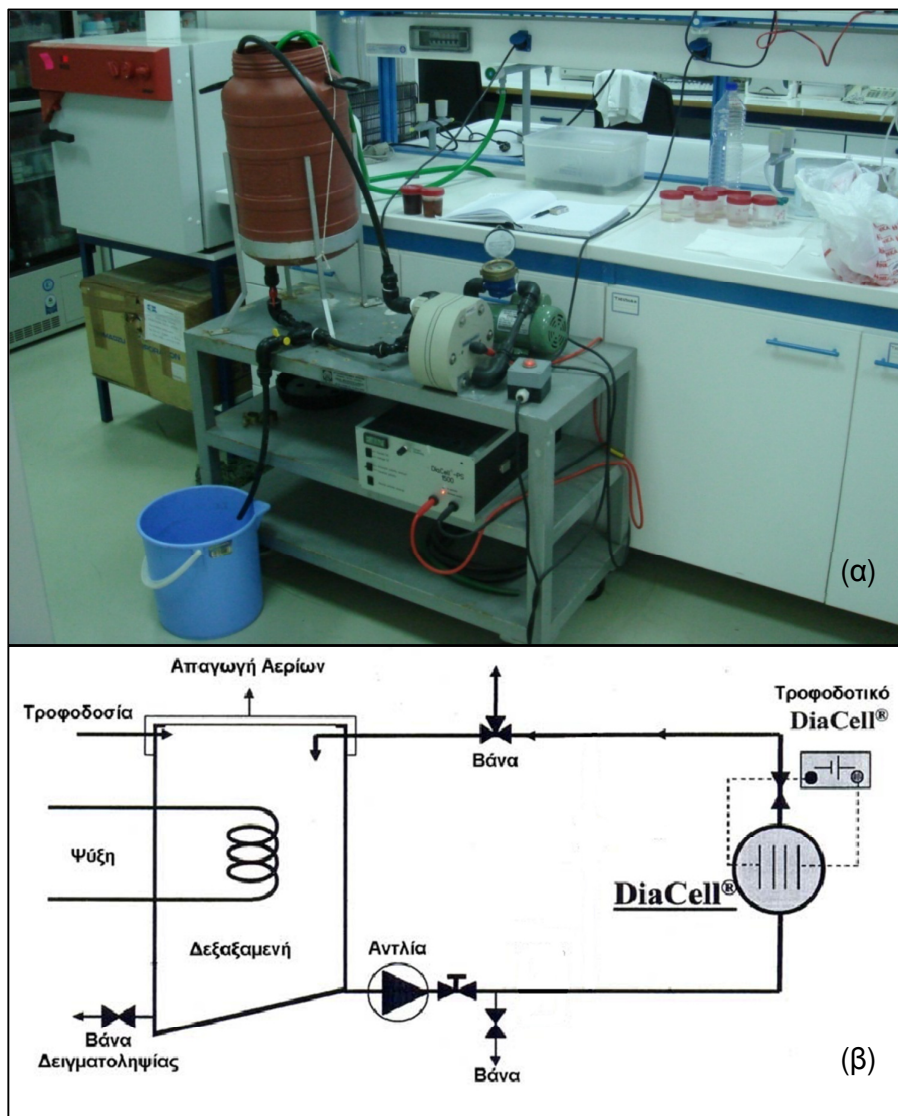
Το εξωτερικό τμήμα της συσκευής ήταν επικαλυμμένο με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε μοναδική πηγή ακτινοβολίας να είναι η ηλεκτρική λυχνία, αλλά και να προκαλείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης από τη λυχνία ακτινοβολίας, αυξάνοντας την απόδοση της διάταξης.

3.2.4 Αντιδραστήρας ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Για τα πειράματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από: α) ένα ηλεκτρολυτικό κελί, β) μία περισταλτική αντλία και γ) μία δεξαμενή χωρητικότητας 30L.

Το ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε ήταν μονού θαλάμου διερχόμενης ροής DiaCell (type 100) της εταιρείας Adamant Technologies (Ελβετία). Η άνοδος και η κάθοδος ήταν από BDD (boron-doped diamond) επιστρωμένο σε μήτρα πυριτίου. Και τα δύο ηλεκτρόδια ήταν κυκλικά με επιφάνεια 70 cm² το καθένα, ενώ η μεταξύ τους απόσταση ήταν 10 mm.

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε συνθήκες διαλείποντος έργου, γαλβανοστατικές με συνεχή θερμοκρασιακό έλεγχο. Σε κάθε πείραμα δείγμα όγκου 10 L τοποθετούνταν στη δεξαμενή της μονάδας και ήταν σε συνεχή ανακυκλοφορία με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας παροχής 600 L/h. Η ψύξη του συστήματος γινόταν με σπείρα από ανοξείδωτο χάλυβα, η οποία βρισκόταν μέσα στη δεξαμενή και ήταν μόνιμα συνδεδεμένη με παροχή νερού βρύσης για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του δείγματος κάτω από τους 35°C. Στην Εικόνα 3.5 φαίνεται το διάγραμμα ροής και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε. Για να διατηρούνται οι επιφάνειες των δύο ηλεκτροδίων ελεύθερες από επικαθίσεις ενδιάμεσων προϊόντων πολυμερισμού, η πόλωση άλλαζε αυτόματα κάθε 20 min.



Εικόνα 3.16: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου : α) φωτογραφία της διάταξης, β) διάγραμμα ροής

3.3 Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις φάσεις πειραμάτων. Κατά την πρώτη φάση μελετήθηκαν τρία συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης με διαφορετικά πληρωτικά υλικά (κύβοι πετροβάμβακα, καπάκια από πλαστικά μπουκάλια νερού, δακτύλιοι Kaldnes τύπου K1) και ένας τεχνητός υγροβιότοπος για την επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Κατά τη δεύτερη φάση, αφού επιλέχθηκαν τα δύο καλύτερα συστήματα της 1^{ης} φάσης (τεχνητός υγροβιότοπος και κύβοι πετροβάμβακα), δοκιμάστηκαν σε

φορτίσεις όπου κασιγάρος αραιωνόταν με αστικά λύματα. Στη συνέχεια έγινε επεξεργασία της εκροής των συστημάτων με: ετερογενή φωτοκατάλυση, photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση.

Κατά την τρίτη φάση έγινε επεξεργασία κασιγάρου με αναερόβιο αντιδραστήρα τύπου UASB, αφού πρώτα αραιώθηκε με αστικά λύματα. Ακολούθησε επεξεργασία της εκροής του αντιδραστήρα με: ετερογενή φωτοκατάλυση, photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση.

Στην τέταρτη φάση ο αναερόβιος αντιδραστήρας UASB συνδυάστηκε με τον τεχνητό υγροβιότοπο (TY) και το σύστημα με τους κύβους πετροβάμβακα (Π), δημιουργώντας δύο νέα συστήματα (UASB+TY, UASB+Π). Στα συστήματα αυτά γινόταν επεξεργασία κασιγάρου αραιωμένου με αστικά λύματα. Ακολούθησε επεξεργασία της εκροής των συστημάτων με: ετερογενή φωτοκατάλυση, photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση.

3.3.1 Πρώτη φάση πειραμάτων: Επεξεργασία αστικού τύπου λυμάτων με συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

Κατά την πρώτη φάση μελετήθηκαν τρία συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης με διαφορετικά πληρωτικά υλικά:

- κύβοι πετροβάμβακα (GEOLAN B-040) διαστάσεων 5cm
- πλαστικά καπάκια μπουκαλιών μέσης διαμέτρου 3,3cm
- δακτύλιοι Kaldnes τύπου K1
- και ένας τεχνητός υγροβιότοπος κάθετης ροής.

Όλα τα συστήματα λειτουργούσαν παράλληλα και η παροχή των λυμάτων δεν ήταν συνεχής αλλά εναλλασσόταν με διαστήματα ανάπαυσης, μηδενικής ροής. Ο αερισμός των συστημάτων δεν ήταν τεχνητός, αλλά φυσικός λόγω της διακοπτόμενης τροφοδοσίας.

Τα συστήματα τέθηκαν για πρώτη φορά σε λειτουργία Ιούνιο και η φάση προσαρμογής και σταθεροποίησής τους κράτησε τέσσερις μήνες. Στο διάστημα

αυτό η τροφοδοσία γινόταν μία φορά την ημέρα με 100 L αραιωμένων λυμάτων μέσου COD 300 mg/L. Οι μετρήσεις αυτής της περιόδου δεν αξιολογήθηκαν για αυτό και δεν περιλαμβάνονται στα αποτελέσματα. Η κανονική λειτουργία διήρκεσε 225 μέρες και χωρίστηκε σε τρεις περιόδους όπου δοκιμάστηκαν διαφορετικές συνθήκες φόρτισης και λειτουργίας με αστικά λύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (πίνακας 3.2).

Πίνακας 3.2: Συνθήκες λειτουργίας συστημάτων κατά την πρώτη φάση πειραμάτων

Περίοδοι λειτουργίας	Διάρκεια	Τροφοδοσία	Μέση φόρτιση ως συγκέντρωση COD		
			(mg/L)	(g/m ² d)	(g/m ³ d)*
A' περίοδος	44 μέρες	30 L ανά 8 h κάθε δεύτερη μέρα	1002	70	175
B' περίοδος	91 μέρες	20 L ανά 8 h κάθε δεύτερη μέρα	1051	50	125
Γ' περίοδος	90 μέρες	10 L ανά 8 h κάθε μέρα	625	30	75

*m³, όγκου αντιδραστήρα εκτός τεχνητού υδροβιότοπου

Κατά τις περιόδους A' και B' κάθε ημέρα τροφοδοσίας διαδεχόταν μία ημέρα ανάπαυσης. Όμως και κατά την ημέρα τροφοδοσίας η παροχή των λυμάτων δεν ήταν συνεχής (24ωρη) αλλά διακοπτόμενη: 30 και 20 L αντίστοιχα κάθε 8 ώρες (τρεις φορές την ημέρα). Κατά την Γ' περίοδο καταργήθηκε η ολόκληρη ημέρα ανάπαυσης, έτσι η τροφοδοσία γινόταν κάθε 8 ώρες με 10 L λυμάτων.

Η παρακολούθηση των συστημάτων γινόταν με δειγματοληψία κάθε 4 ημέρες. Για να ληφθεί το κάθε δείγμα από τις εξόδους των συστημάτων, συγκεντρώνονταν η εκροή κάθε συστήματος από μία ολόκληρη ημέρα τροφοδοσίας (3 επιμέρους δείγματα) και αναμειγνυόταν.

3.3.2 Δεύτερη φάση πειραμάτων: Συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων με συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης και ΠΟΜΑ

Κατά τη δεύτερη φάση των πειραμάτων στόχος ήταν η επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (κατσίγαρος) αραιωμένων με αστικά λύματα. Έτσι δοκιμάστηκαν τα δύο αποδοτικότερα συστήματα της πρώτης φάσης σε συνδυασμό με τη χρήση προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ). Από τα τέσσερα συστήματα ο τεχνητός υγροβιότοπος κάθετης ροής και η μονάδα προσκολλημένης ανάπτυξης με κύβους πετροβάμβακα είχαν τα καλύτερα αποτελέσματα και τη σταθερότερη απόδοση κατά την πρώτη φάση.

Η δεύτερη φάση λειτουργίας διήρκεσε 153 μέρες και χωρίστηκε σε δύο περιόδους, κατά τις οποίες δοκιμάστηκαν διαφορετικές συνθήκες φόρτισης και λειτουργίας. Η φάση προσαρμογής των συστημάτων στο νέο απόβλητο ήταν 10 ημέρες, αφού τα συστήματα ήταν ήδη σε λειτουργία. Η φάση προσαρμογής δεν περιλαμβάνεται στα αποτελέσματα.

Πίνακας 3.3: Συνθήκες λειτουργίας συστημάτων κατά τη δεύτερη φάση πειραμάτων

Περίοδοι λειτουργίας	Διάρκεια	Τροφοδοσία	Μέση φόρτιση ως συγκέντρωση COD		
			(mg/L)	(g/m ² d)	(g/m ³ d)*
Α' περίοδος	46 μέρες	15 L ανά 8 h κάθε μέρα	1452	102	255
Β' περίοδος	107 μέρες	15 L ανά 8 h κάθε μέρα	3541	247	618

*m³, όγκου αντιδραστήρα εκτός τεχνητού υγροβιότοπου

Ο τρόπος λειτουργίας των συστημάτων ήταν ίδιος με αυτόν της πρώτης φάσης και για τις δύο περιόδους: διακοπτόμενη παροχή λυμάτων κάθε οχτώ ώρες, χωρίς αερισμό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μία περίοδος διαφοροποιούνταν από την άλλη ως προς την αραιώση του αποβλήτου (Πίνακας 3.3). Δείγματα

λαμβάνονταν κάθε τέσσερις μέρες με μεθοδολογία ίδια με αυτήν της πρώτης φάσης.

Στη συνέχεια σε κάθε περίοδο λειτουργίας αυτής της φάσης για την επεξεργασία της εκροής των συστημάτων χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα τρεις μονάδες εργαστηριακής κλίμακας ΠΟΜΑ: ετερογενούς φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξειδωσης. Για την ομοιογένεια και τη δυνατότητα σωστής σύγκρισης των αποτελεσμάτων, καταψύχτηκε κατάλληλος όγκος από την εκροή των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης και τεχνητού υγροβιότοπου για το σύνολο των πειραμάτων ΠΟΜΑ.

3.3.2.1 Φωτοκατάλυση

Για τα πειράματα της φωτοκατάλυσης η διαδικασία ήταν η εξής:

Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιούταν 350 ml δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου, όπου μαζί με κατάλληλη ποσότητα καταλύτη (Degusa P25 TiO_2) τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα και αφήνονταν στην ανάδευση και τον αερισμό για 30 min στο σκοτάδι προκειμένου να εξασφαλιστεί η πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη. Έπειτα, αφού είχε επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη, άναβε η λάμπα UVA, προσθέτονταν και το H_2O_2 30% v/v (αν χρειαζόταν) και ο χρόνος του πειράματος ξεκινούσε. Η διάρκεια κάθε πειράματος ήταν τρεις ώρες. Η ανάδευση και ο αερισμός συνεχίζονταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Δείγματα όγκου 8 ml λαμβάνονταν: α) από το αρχικό πριν την προσθήκη του καταλύτη, β) μετά την 30λεπτη ανάδευση ακριβώς πριν ανάψει η λάμπα, που ήταν και ο χρόνος 0, και γ) στα 15, 30, 45, 60, 90, 120 και 180 λεπτά λειτουργίας. Κάθε δείγμα τοποθετούνταν σε συσκευή φυγοκέντρωσης στις 13000 rpm για 10 min για την απομάκρυνση του στερεού καταλύτη έτσι ώστε να είναι δυνατή η ανάλυσή του.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η συγκέντρωση του καταλύτη, η συγκέντρωση του H_2O_2 καθώς και η ακτινοβολία.

Συγκέντρωση καταλύτη: Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη, 0,5 g/L, 1 g/L και 1,5 g/L.

Συγκέντρωση H_2O_2 : Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 , 500 mg/L και 1000 mg/L για την ποσότητα καταλύτη με τη βέλτιστη απομάκρυνση.

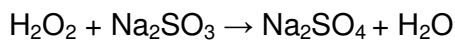
Ακτινοβολία: Σχεδιάστηκε το πείραμα που είχε τη μεγαλύτερη απομάκρυνση χωρίς προσθήκη H_2O_2 να γίνει και στο σκοτάδι για να διαπιστωθεί αν η απομάκρυνση των οργανικών οφείλονταν όχι μόνο στην οξείδωση, αλλά και στην προσρόφηση τους από τον καταλύτη.

3.3.2.2 Photo-Fenton

Για τα πειράματα του photo-Fenton η διαδικασία ήταν η εξής:

Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιούταν 350 ml δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου. Το δείγμα αφού οξινίζονταν με H_2SO_4 5N ώστε το pH του να πάει κοντά στο 3 (όξινο για να μην καταβυθιστεί ο σίδηρος όταν θα προσθέτονταν), τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια προσθέτονταν διαδοχικά κατάλληλες ποσότητες διαλύματος Fe^{2+} και διαλύματος H_2O_2 30% v/v, άναβε η λάμπα UVA και ο χρόνος του πειράματος ξεκινούσε. Η διάρκεια κάθε πειράματος ήταν τέσσερις ώρες. Καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος υπήρχε ανάδευση και αερισμός. Δείγματα όγκου 8 ml λαμβάνονταν: α) από το αρχικό πριν από οποιαδήποτε προσθήκη, β) μόλις προσθέτονταν ο Fe^{2+} και το H_2O_2 ακριβώς πριν ανάψει η λάμπα, που ήταν και ο χρόνος 0, και γ) στα 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 και 240 λεπτά λειτουργίας. Σε κάθε δείγμα που λαμβάνονταν προσθέτονταν κατάλληλη ποσότητα διαλύματος Na_2SO_3 έτσι ώστε να σταματήσει η αντίδραση Fenton και γινόταν έλεγχος για εναπομείναν H_2O_2 με ταινίες Peroxide test.

Το Na_2SO_3 δεσμεύει το H_2O_2 και σταματάει την αντίδραση Fenton σύμφωνα με την αντίδραση:



Για την παρασκευή του διαλύματος διαλύθηκε 1g Na_2SO_3 σε 5 ml νερού. Βάσει υπολογισμών και δοκιμών διαπιστώθηκε ότι απαιτούνται 32 ml του παραπάνω διαλύματος για την εξουδετέρωση H_2O_2 συγκέντρωσης 100 mg/l σε δείγμα όγκου 8 ml. Το διάλυμα Fe^{2+} που προσθέτονταν στο δείγμα ήταν συγκέντρωσης 7,5 g/L.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η συγκέντρωση του Fe^{2+} και η συγκέντρωση του H_2O_2 .

Συγκέντρωση Fe^{2+} : Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe^{2+} , 5 mg/L και 20 mg/L.

Συγκέντρωση H_2O_2 : Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 για κάθε συγκέντρωση Fe^{2+} . Έτσι για συγκέντρωση 5mg/L Fe^{2+} έγιναν πειράματα με 100mg/L, 300 mg/L και 500mg/L H_2O_2 . Ενώ για συγκέντρωση 20mg/L Fe^{2+} έγιναν πειράματα με 200mg/L, 400 mg/L και 600mg/L H_2O_2 .

3.3.2.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Για τα πειράματα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης η διαδικασία ήταν η εξής:

Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιούταν 10 L δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου όπου μαζί με κατάλληλη ποσότητα Na_2SO_4 τοποθετούνταν στη μονάδα και αφήνονταν στην ανακυκλοφορία για 30 min προκειμένου να εξασφαλιστεί η πλήρης διαλυτοποίηση του Na_2SO_4 , (η προσθήκη Na_2SO_4 αποσκοπούσε στην αύξηση της αγωγιμότητας του δείγματος). Έπειτα θέτονταν σε λειτουργία το τροφοδοτικό, ρυθμίζονταν η επιθυμητή ένταση ρεύματος και το πείραμα ξεκινούσε. Η διάρκεια κάθε πειράματος ήταν επτά ώρες. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λειτουργούσε σύστημα ψύξης της μονάδας με κυκλοφορία νερού, έτσι ώστε η θερμοκρασία να μην υπερβεί τους 35 °C για την ασφάλεια του συστήματος. Η ανάδευση μέσω της ανακυκλοφορίας συνεχίζονταν καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Δείγματα λαμβάνονταν: α) από το αρχικό πριν την προσθήκη του Na_2SO_4 , β) μετά την 30λεπτη ανάδευση ακριβώς πριν ανάψει το τροφοδοτικό, που ήταν και ο χρόνος 0, και γ) στα 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 και 420 λεπτά λειτουργίας.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η συγκέντρωση του Na_2SO_4 και κατ' επέκταση η αγωγιμότητα, καθώς και η ένταση του ρεύματος. Για την αύξηση της αγωγιμότητας επιλέχθηκε η προσθήκη Na_2SO_4 και όχι NaCl για την αποφυγή σχηματισμού χλωροπαραγώγων στην εκροή.

Συγκέντρωση Na_2SO_4 : Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις Na_2SO_4 , 1% w/v και 2% w/v.

Ένταση ρεύματος: Για κάθε μία από τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις Na_2SO_4 πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με διαφορετικές εντάσεις ρεύματος 10 και 18Α.

3.3.3 Τρίτη φάση πειραμάτων: Συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων με σύστημα UASB και ΠΟΜΑ

Κατά την τρίτη φάση των πειραμάτων στόχος ήταν η επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (κασιγγαρός) αραιωμένων με αστικά λύματα. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου UASB συνολικού όγκου 600 L. Ο αντιδραστήρας είχε ρυθμιστεί να λειτουργεί στους 20 με 25°C , ενώ η μέση θερμοκρασία περιβάλλοντος για τους τρεις χειμερινούς μήνες ήταν 13 με 15°C , ώστε η απαίτηση για θέρμανση των λυμάτων να είναι όσο γίνεται μικρότερη και για το μικρότερο δυνατό διάστημα. Δεν επιλέχθηκε θερμοκρασία λειτουργίας κάτω από 20°C , γιατί σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι συχνά περιορισμένη η δυνατότητα αποδόμησης μακρών αλυσίδων λιπαρών οξέων. Η παροχή των αποβλήτων ήταν συνεχής όλο το 24ωρο, 0,42 L/min. Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων γινόταν προσθήκη διττανθρακικής σόδας (μαγειρική σόδα) NaHCO_3 1g/L για τη διατήρηση της αλκαλικότητας πάνω από 1000-1200 mg CaCO_3 /L.

Πίνακας 3.4: Συνθήκες λειτουργίας συστημάτων κατά την τρίτη φάση πειραμάτων

Περίοδοι λειτουργίας	Διάρκεια	Τροφοδοσία	Μέση φόρτιση ως συγκέντρωση COD (mg/L)
Εκκίνηση	51 μέρες	600 L σε 24 h 0,42 L/min	2321
Λειτουργία	88 μέρες	600 L σε 24 h 0,42 L/min	3168

Ο αντιδραστήρας τέθηκε για πρώτη φορά σε λειτουργία Φεβρουάριο και η φάση προσαρμογής και σταθεροποίησής του κράτησε 50 μέρες. Για την εκκίνηση του αντιδραστήρα έγινε εμβολιασμός του με ιλύ από τους αναερόβιους χωνευτές της

Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων της πόλεως των Χανίων. Η παροχή ήταν από την αρχή σταθερή στα 0,42 L/min και το μέσο COD εισόδου αυτής της περιόδου προσαρμογής ήταν 2321 mg/L. Η κανονική λειτουργία διήρκεσε 88 μέρες με μέσο COD εισόδου τα 3168 mg/L. Δείγματα λαμβάνονταν κάθε 5 ημέρες με κατάλληλο τρόπο ώστε το δείγμα της εκροής να αντιστοιχεί στο δείγμα της εισροής, δεδομένου ότι ο χρόνος παραμονής ήταν 24 ώρες.

Στη συνέχεια για την επεξεργασία της εκροής του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα τρεις μονάδες εργαστηριακής κλίμακας ΠΟΜΑ: ετερογενούς φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξειδωσης. Για την ομοιογένεια και τη δυνατότητα σωστής σύγκρισης των αποτελεσμάτων, καταψύχτηκε κατάλληλος όγκος από την εκροή του αντιδραστήρα για το σύνολο των πειραμάτων ΠΟΜΑ.

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξειδωσης διεξήχθησαν με μεθοδολογία όμοια με αυτή της Φάσης 2.

3.3.4 Τέταρτη φάση πειραμάτων: Ολοκληρωμένη συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων

Κατά την τέταρτη φάση των πειραμάτων ο αναερόβιος αντιδραστήρας UASB και τα δύο συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης, τεχνητός υγροβιότοπος (ΤΥ) και πετροβάμβακας (Π), μπήκαν σε σειρά δημιουργώντας δύο νέα συστήματα (UASB+ΤΥ, UASB+Π) για την επεξεργασία του αραιωμένου με αστικά λύματα κασιγάρου.

Η λειτουργία του αναερόβιου αντιδραστήρα ήταν συνεχής όλο το 24ωρο με παροχή 0,42 L/min και η θερμοκρασία είχε ρυθμιστεί στους 20 με 25°C, όπως στην τρίτη φάση πειραμάτων.

Η λειτουργία του τεχνητού υγροβιότοπου και της μονάδας με κύβους πετροβάμβακα γινόταν με διακοπτόμενη παροχή λυμάτων 15 L κάθε οχτώ ώρες, χωρίς αερισμό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως και κατά τη δεύτερη φάση πειραμάτων.

Πίνακας 3.5: Συνθήκες λειτουργίας συστημάτων κατά την τέταρτη φάση πειραμάτων

Μονάδα επεξεργασίας	Διάρκεια	Τροφοδοσία	Μέση φόρτιση ως συγκέντρωση COD (mg/L)
UASB	40 ημέρες	600 L σε 24 h 0,42 L/min	2493
Τεχνητός υγροβιότοπος ή κύβοι πετροβάμβακα		15 L ανά 8 h κάθε μέρα	1800

Αυτή η φάση πειραμάτων διήρκεσε 40 ημέρες με μέσο COD εισόδου στον αναερόβιο αντιδραστήρα τα 2493 mg/L, ενώ το μέσο COD εξόδου από τον αντιδραστήρα και επομένως εισόδου στον τεχνητό υγροβιότοπο και στη μονάδα με κύβους πετροβάμβακα ήταν 1800 mg/L.

Στη συνέχεια για την επεξεργασία της εκροής του τεχνητού υγροβιότοπου και της μονάδας με κύβους πετροβάμβακα χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα τρεις μονάδες εργαστηριακής κλίμακας ΠΟΜΑ: ετερογενούς φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξειδωσης. Για την ομοιογένεια και τη δυνατότητα σωστής σύγκρισης των αποτελεσμάτων, καταψύχτηκε κατάλληλος όγκος από τις εκροές των συστημάτων για το σύνολο των πειραμάτων ΠΟΜΑ.

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξειδωσης διεξήχθησαν με μεθοδολογία όμοια με αυτή της Φάσης 2.

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι

Κατά τη διάρκεια των φάσεων λειτουργίας των μονάδων έγιναν μετρήσεις COD, BOD, DOC, TSS, TN, NH_4^+ , P, TCU, αγωγιμότητας, όπως επίσης ήταν υπό παρακολούθηση το pH και η αλκαλικότητα.

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) μετρήθηκε με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων (kit) της εταιρείας Merck που έχουν βασιστεί στη μέθοδο 5220 D (closed reflux, colorimetric method) από το Standard Methods (APHA, AWWA, 1992). Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά kit ανάλογα με τις αναμενόμενες

συγκεντρώσεις των δειγμάτων, α) το 14541.0001 για εύρος τιμών 25-1500 ppm και β) το 14555.0001 για 500-10.000 ppm. Τα δείγματα, αφού προετοιμάζονταν και χωνεύονταν σύμφωνα με τη μέθοδο, τοποθετούνταν σε φασματοφωτόμετρο της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο UV-1202 Spectrophotometer για τη μέτρηση της απορρόφησης.

Το Βιολογικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD) μετρήθηκε μανομετρικά με μετρητές πίεσεως των εταιριών OXITOP και AQUALYTIC. Κατάλληλος όγκος δείγματος τοποθετούνταν μέσα σε σκουρόχρωμες φιάλες, οι οποίες στη συνέχεια εισάγονταν σε επωαστικό θάλαμο στους 20°C υπό ανάδευση. Η κατανάλωση του οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς ελάττωνε τη μερική πίεσή του στο εσωτερικό (headspace) της φιάλης. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) δεσμευόταν από NaOH που είχε τοποθετηθεί μέσα στο πώμα της φιάλης. Με κατάλληλη βαθμονόμηση της συσκευής, η ελάττωση της πίεσης στο headspace της φιάλης μετατρέπονταν σε BOD (mg/l).

Οι μετρήσεις για τον διαλυτό οργανικό άνθρακα DOC έγιναν σε αναλυτή οργανικού άνθρακα (TOC Analyzer) της εταιρίας Shimadzu μοντέλο 5000A. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται από τον αναλυτή βασίζεται στην μέθοδο 5310 από το Standard Methods (APHA, AWWA, 1992), καταλυτική οξειδωση στους 680°C με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνας επικαλυμμένα με πλατίνα, έτσι όλος ο άνθρακας που περιέχεται στο δείγμα οξειδώνεται σε CO₂. Το CO₂ στη συνέχεια παρασύρεται από το φέρον αέριο και οδηγείται σε έναν ανιχνευτή IR. Ανάλογα με τον τύπο του δείγματος υπήρχαν δύο τρόποι μετρήσεων: α) Για δείγματα όπου ο οργανικός άνθρακας ήταν πολύ περισσότερος από τον ανόργανο (εισροές) μετρούνταν ξεχωριστά ο ολικός (TC, Total Carbon), ξεχωριστά ο ανόργανος (IC, Inorganic Carbon) και από την αφαίρεσή τους προέκυπτε ο οργανικός. β) Για δείγματα όπου το ποσοστό του ανόργανου άνθρακα στο δείγμα δεν ήταν πολύ μικρό, απομακρύνονταν πρώτα ο ανόργανος άνθρακας και έπειτα μετρούνταν απευθείας ο οργανικός. Έτσι με οξίνιση του δείγματος 1% HCl 2N και sparging, ο πτητικός άνθρακας (POC, Pureable Organic Carbon) απομακρύνονταν ως CO₂, ενώ ο μη πτητικός – οργανικός (NPOC, Non-Pureable Organic Carbon) μετρούνταν. Όλα τα δείγματα διηθούνταν με φίλτρα μεμβρανών με μέγεθος πόρων 0,45 μm.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά TSS μετρήθηκαν με τη χρήση υαλόφιλτρων τύπου GF/C διαμέτρου 47mm Cat No 1822-047 της Whatman σύμφωνα με τη μέθοδο 2540D του Standard Methods (APHA, AWWA, 1992).

Για το ολικό άζωτο TN χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα αντιδραστήρια (kit) της εταιρείας Merck που έχουν βασιστεί στη μέθοδο ISO 11905-1 για τη χώνευση και ISO 7890/1 για τον καθορισμό του αζώτου. Το kit 1.14763.0001 που χρησιμοποιήθηκε ήταν για εύρος συγκεντρώσεων 0,5-15 ppm. Επειδή όμως οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων ήταν μεγαλύτερες, όλα τα δείγματα όπως και τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης αραιώθηκαν 1:10. Έτσι το εύρος των μετρήσεων ήταν 5-150 ppm. Τα δείγματα, αφού προετοιμάζονταν και χωνεύονταν σύμφωνα με τη μέθοδο, τοποθετούνταν σε φασματοφωτόμετρο της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο UV-1202 Spectrophotometer για τη μέτρηση της απορρόφησης.

Τα αμμωνιακά NH_4^+ μετρήθηκαν με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων (kit) της εταιρείας Merck που έχουν βασιστεί στη μέθοδο 4500-NH₃D (Phenate Method) από το Standard Methods (APHA, AWWA, 1992). Το kit 1.14763.0001 που χρησιμοποιήθηκε ήταν για εύρος συγκεντρώσεων 2-150 ppm. Τα δείγματα, αφού προετοιμάζονταν σύμφωνα με τη μέθοδο, τοποθετούνταν σε φασματοφωτόμετρο της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο UV-1202 Spectrophotometer σε κυψελίδα 1 cm για τη μέτρηση της απορρόφησης.

Ο ολικός φώσφορος TP μετρήθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο 4500-P.B4 για τη χώνευση και την 4500-PE. (Ascorbic Acid Method) για τον καθορισμό του φωσφόρου σύμφωνα με το Standard Methods (APHA, AWWA, 1992). Τα δείγματα αφού χωνεύονταν και προετοιμάζονταν σύμφωνα με τις μεθόδους τοποθετούνταν σε φασματοφωτόμετρο της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο UV-1202 Spectrophotometer στα 880 nm σε κυψελίδα 1 cm για τη μέτρηση της απορρόφησης.

Το χρώμα TCU (True Color Unit) προσδιορίστηκε φασματοφωτομετρικά με τη μέθοδο των Hongve και Akesson (1996). Τα δείγματα διηθούνταν με φίλτρα μεγέθους πόρων 0,45 μm και τοποθετούνταν σε φασματοφωτόμετρο της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο UV-1202 Spectrophotometer στα 410 nm σε κυψελίδα 5 cm για τη μέτρηση της απορρόφησης.

Η αλκαλικότητα ως mg CaCO₃/L προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο 2320B, procedure d (Titration method) σύμφωνα με το Standard Methods (APHA, AWWA, 1992).

Οι μετρήσεις του pH γινόνταν σε πεχάμετρο της CRISON μοντέλο microH2002, ενώ οι μετρήσεις της αγωγιμότητας γινόνταν σε αγωγιμόμετρο της CRISON μοντέλο microcm2202.

Οι πρότυπες καμπύλες όλων των μεθόδων παρατίθενται στο παράρτημα.

Κεφάλαιο 4ο

Αποτελέσματα - Συζήτηση

4.1 Πρώτη φάση πειραμάτων: Επεξεργασία αστικού τύπου λυμάτων με συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την πρώτη φάση λειτουργίας των τεσσάρων συστημάτων μόνο με λύματα. Τα αποτελέσματα είναι ανά περίοδο σε όρους COD, BOD, DOC και TSS, εκφρασμένα σε ποσοστά απομάκρυνσης ως συγκέντρωση, αλλά και ως μάζα (mg/d). Η μέση συγκέντρωση ως COD των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων, ήταν περίπου 1000 mg/L για την Α' και Β' περίοδο λειτουργίας και 625 mg/L για τη Γ' περίοδο λειτουργίας.

Τα ποσοστά απομάκρυνσης υπολογίστηκαν τόσο ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης, όσο και ως προς τη μείωση της μάζας (mg/d), αφού διαπιστώθηκε ότι, ιδιαίτερα κατά τους ανοιξιάτικους και καλοκαιρινούς μήνες, σημαντικό ποσοστό των αποβλήτων χανόταν λόγω εξάτμισης, αλλά και εξατμισοδιαπνοής στον υγροβιότοπο. Έτσι η τελική εκροή των συστημάτων ήταν στην πραγματικότητα συμπυκνωμένη, και τα ποσοστά απομάκρυνσης ως προς τη συγκέντρωση δεν

έδειχναν τη συνολική μείωση που επιτυγχάνονταν μέσω της κάθε επεξεργασίας. Για να εξαλειφτεί αυτή η επίδραση της εξάτμισης/εξατμισοδιαπνοής από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, συλλέγονταν ο συνολικός όγκος των εκροών και γινόταν τα ισοζύγια μάζας, οπότε υπολογίστηκαν τα ποσοστά απομάκρυνσης και ως μάζα ανά ημέρα (mg/d).

Πίνακας 4.1: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD, BOD, DOC και TSS σε mg/L (mg/d) ανά περίοδο και σύστημα

	Δεξαμενή 1	Δεξαμενή 2	Δεξαμενή 3	Δεξαμενή 4
	Τεχνητός υγροβιότοπος	Κύβοι πετροβάμβακα	Καπάκια	Kaldnes™
% απομάκρυνση COD ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)				
Περίοδος Α'	77,4 (82,1)	81,8 (83,5)	62,1 (64,5)	71,2 (76,4)
Περίοδος Β'	83,9 (87,9)	82,9 (85,5)	72,0 (76,3)	69,4 (72,2)
Περίοδος Γ'	79,6 (92,7)	92,7 (94,3)	85,9 (87,9)	73,1 (78,2)
% απομάκρυνση BOD ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)				
Περίοδος Α'	69,8 (76,1)	73,5 (76,0)	52,6 (55,9)	61,5 (68,3)
Περίοδος Β'	76,4 (82,4)	73,8 (77,6)	64,4 (69,4)	63,8 (67,0)
Περίοδος Γ'	53,9 (74,1)	71,2 (74,8)	70,0 (72,1)	59,0 (63,1)
% απομάκρυνση DOC ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)				
Περίοδος Α'	61,2 (69,4)	61,2 (65,0)	43,2 (47,1)	46,6 (55,9)
Περίοδος Β'	58,9 (69,4)	53,0 (60,0)	43,6 (51,0)	39,8 (45,3)
Περίοδος Γ'	48,1 (81,3)	69,4 (76,3)	62,1 (67,9)	60,5 (67,0)
% απομάκρυνση TSS ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)				
Περίοδος Α	83,8 (87,2)	88,0 (89,1)	71,6 (73,4)	80,5 (84,0)
Περίοδος Β'	87,2 (90,4)	88,5 (90,3)	79,8 (83,0)	76,1 (78,4)
Περίοδος Γ'	85,8 (94,9)	94,1 (95,5)	87,7 (89,4)	73,7 (78,8)

Κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας η μέση απομάκρυνση COD στα συστήματα ως συγκέντρωση κυμαινόταν από 62% στην μονάδα με τα καπάκια έως 82% στην μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα. Αν και η απόδοση του τεχνητού υγροβιότοπου σε όρους συγκέντρωσης ήταν χειρότερη από αυτήν της μονάδας με τον πετροβάμβακα, ο υπολογισμός των απομακρύνσεων σε όρους μάζας έδειξε μέση απομάκρυνση για τον υγροβιότοπο 82%, ίση σχεδόν με την αντίστοιχη 84%

για τον πετροβάμβακα. Έτσι, το φαινόμενο της εξατμισοδιαπνοής ήταν καθοριστικής σημασίας για τη συμπύκνωση της εκροής του υγροβιότοπου, όπου ανάλογα με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος παρατηρήθηκε μείωση του όγκου της εκροής σε σχέση με την εισροή έως και 60% κατά τους καλοκαιρινούς κυρίως μήνες.

Η μείωση που παρατηρείται στα υδάτινα αποθέματα ακόμα και σε περιοχές που μέχρι πρότινος δεν αντιμετώπιζαν προβλήματα ξηρασίας, κάνει την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων ως εναλλακτική πηγή νερού ιδιαίτερα ελκυστική. Παρόλα αυτά, ο υψηλός ρυθμός εξατμισοδιαπνοής που σημειώνεται σε αυτές τις περιοχές μπορεί να μειώσει τελικά τη διαθέσιμη ποσότητα νερού από την εκροή ενός τεχνητού υγροβιότοπου. Οι El Hamouri *et al.* (2007) βρήκαν ότι το ποσοστό των υδάτινων απωλειών (αναλογία όγκου νερού που χάνεται προς νερό που εφαρμόζεται στο σύστημα) υπολογίζεται σε 17% και 11% για φύτευση με *Phragmites australis* και *Arundo donax* αντίστοιχα, στις κλιματικές συνθήκες του Μαρόκου. Σε μελέτες που έγιναν με στόχο τη μείωση των υδάτινων απωλειών (Kadlec, 1999, 2006) παρατηρήθηκε ότι οι κυκλικές αλλαγές στις κλιματολογικές συνθήκες μπορεί να επηρεάσουν την εξατμισοδιαπνοή και να επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στο υδάτινο ισοζύγιο ενός τεχνητού υγροβιότοπου και τελικά στην απόδοση του συστήματος. Οι Chazarenc *et al.* (2003) υπολόγισαν τον μέσο ρυθμό εξατμισοδιαπνοής σε πιλοτική μονάδα με καλάμια στην Γαλλία ίσο με 7,73 mm/d. Οι υψηλές τιμές εξατμισοδιαπνοής που παρατηρούνται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες μπορούν να συμβάλουν στην αποτελεσματικότερη λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος, αφού η απώλεια νερού οδηγεί στην αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής των λυμάτων στο σύστημα. Οι Chazarenc *et al.* (2003) και Borin *et al.* (2009) μέτρησαν ρυθμό εξατμισοδιαπνοής ίσο με 26,6 mm/d σε σύστημα στην βόρεια Ιταλία και 32,4 mm/d στην Σικελία. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν και οι Morari και Giardini (2009), οι οποίοι μέτρησαν ρυθμό εξατμισοδιαπνοής 28 mm/d και υδάτινες απώλειες 71% κατά τον δεύτερο χρόνο λειτουργίας ενός τεχνητού υγροβιότοπου κάθετης ροής φυτεμένο με *Phragmites australis* στην Πάντοβα της βόρειας Ιταλίας.

Στη μονάδα τεχνητού υγροβιότοπου που μελετήθηκε, ανάλογα με τις μέσες θερμοκρασίες η ημερήσια απώλεια όγκου εκροής έφτασε ακόμα και στο 60% κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (Γ' περίοδος) που αντιστοιχεί σε ρυθμό

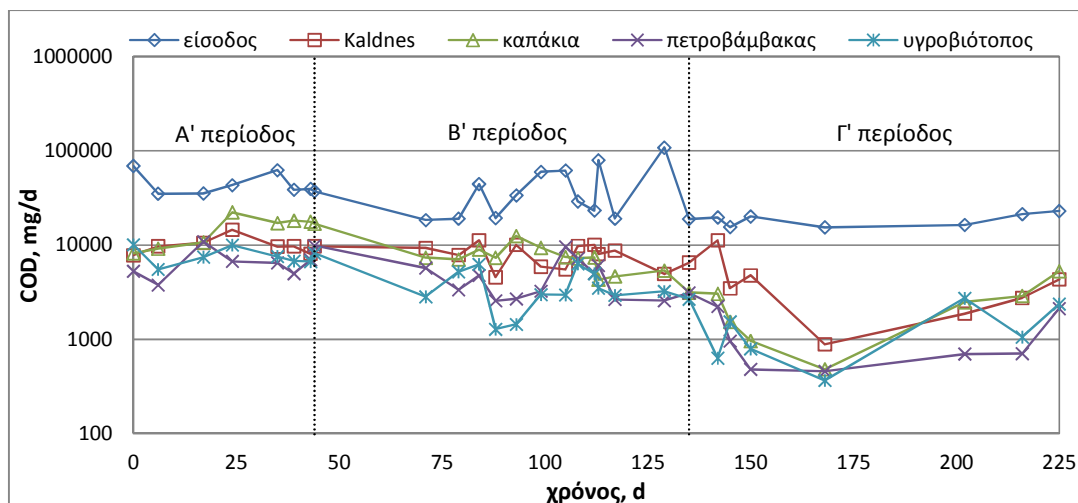
εξατμισοδιαπνοής ίσο με 30 mm/d. Αξίζει να σημειωθεί ότι πρώτον οι ρυθμοί εξατμισοδιαπνοής που αναφέρονται στην βιβλιογραφία αφορούν κυρίως συστήματα οριζόντιας ροής με κορεσμένη κλίνη, ενώ η πιλοτική μονάδα που μελετήθηκε είναι ακόρεστη κλίνη κατακόρυφης ροής, και δεύτερον ότι σε μικρής κλίμακας τεχνητούς υδροβιότοπους ο ρυθμός εξατμισοδιαπνοής συνήθως υπερεκτιμάται ως αποτέλεσμα του φαινομένου “clothesline” (Allen *et al.*, 1992; Pauliukonis and Schneider, 2001).

Τα Σχήματα 4.1, 4.2, 4.3 και 4.4 δείχνουν την απόδοση των συστημάτων σε όρους COD, BOD, DOC και TSS ως μάζα mg/d με τον άξονα Υ σε λογαριθμική κλίμακα. Παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια της πρώτης και δεύτερης περιόδου λειτουργίας υπήρχαν διακυμάνσεις στην ποιότητα των λυμάτων εισόδου για τις παραπάνω παραμέτρους, ενώ κατά την τρίτη περίοδο η ποιότητα της εισροής ήταν πιο σταθερή. Η εκροή και στις τρεις περιόδους λειτουργίας ήταν αρκετά σταθερή σε όρους COD, BOD και TSS, εν αντιθέσει με το DOC όπου παρατηρήθηκαν διακυμάνσεις και γενικά χαμηλότερη ποιότητα εκροής πιθανόν λόγω της διάλυσης των στερεών που περιείχαν τα λύματα.

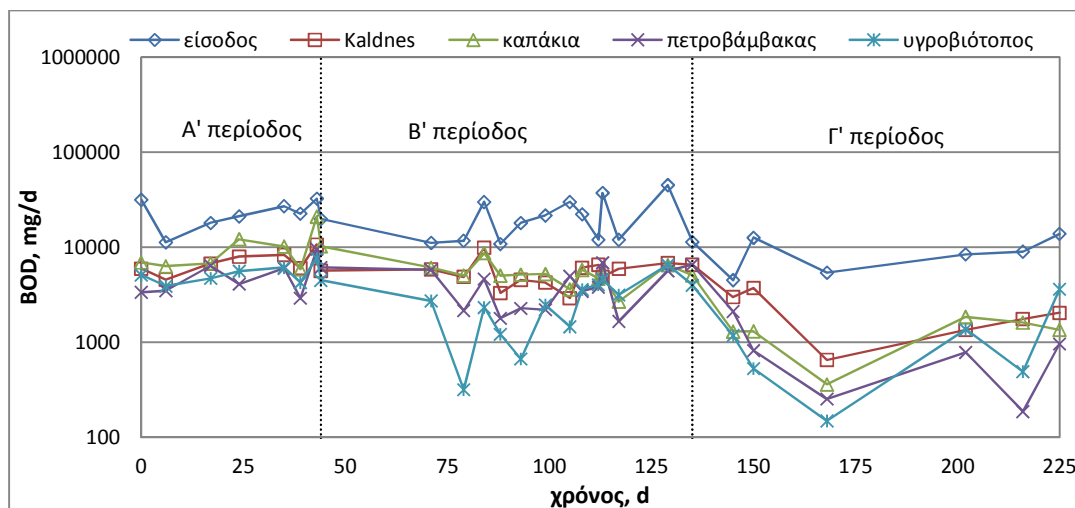
Πίνακας 4.2: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης TN και $\text{NH}_4^+\text{-N}$ σε mg/L (mg/d) ανά περίοδο και σύστημα

	Δεξαμενή 1	Δεξαμενή 2	Δεξαμενή 3	Δεξαμενή 4
	Τεχνητός υδροβιότοπος	Κύβοι πετροβάμβακα	Καπάκια	Kaldnes™
% απομάκρυνση TN ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)				
Περίοδος Α'	38,1 (51,1)	34,9 (41,2)	14,1 (20,0)	21,1 (35,2)
Περίοδος Β'	48,6 (60,0)	35,1 (43,4)	19,4 (28,2)	27,6 (36,5)
Περίοδος Γ'	52,0 (82,8)	48,7 (60,1)	19,8 (32,8)	28,8 (40,5)
% απομάκρυνση $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)				
Περίοδος Α'	36,9 (50,2)	18,5 (26,5)	- (2,7)	4,0 (21,0)
Περίοδος Β'	42,3 (55,2)	17,9 (28,0)	- (7,8)	7,5 (18,7)
Περίοδος Γ'	54,4 (77,1)	42,8 (55,4)	6,47 (19,6)	19,6 (34,2)

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη λειτουργία των συστημάτων ανά περίοδο σε όρους TN και $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Τα αποτελέσματα δίδονται εκφρασμένα ως ποσοστά απομάκρυνσης με βάση τη συγκέντρωση, αλλά και με βάση τη μάζα (mg/d).



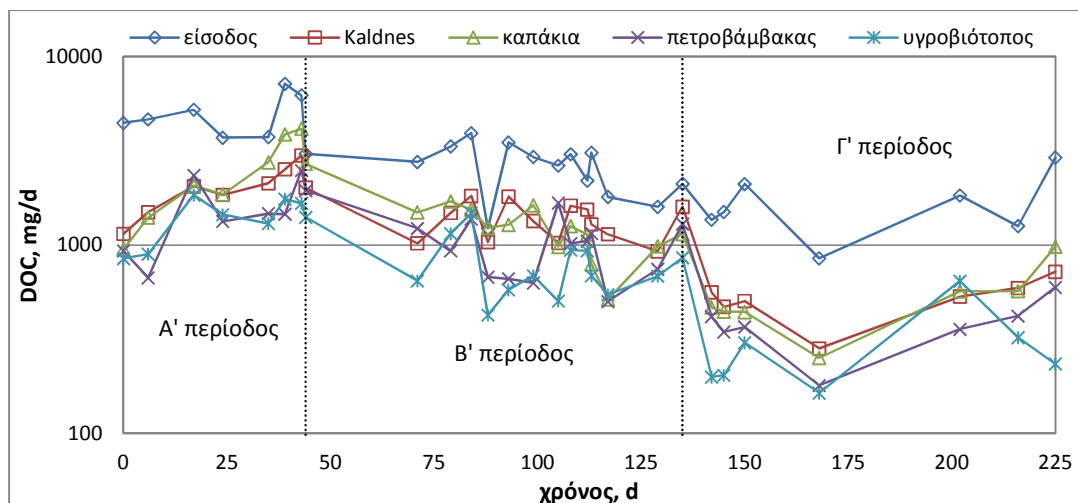
Σχήμα 4.1: Χρονική διακύμανση του COD (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης



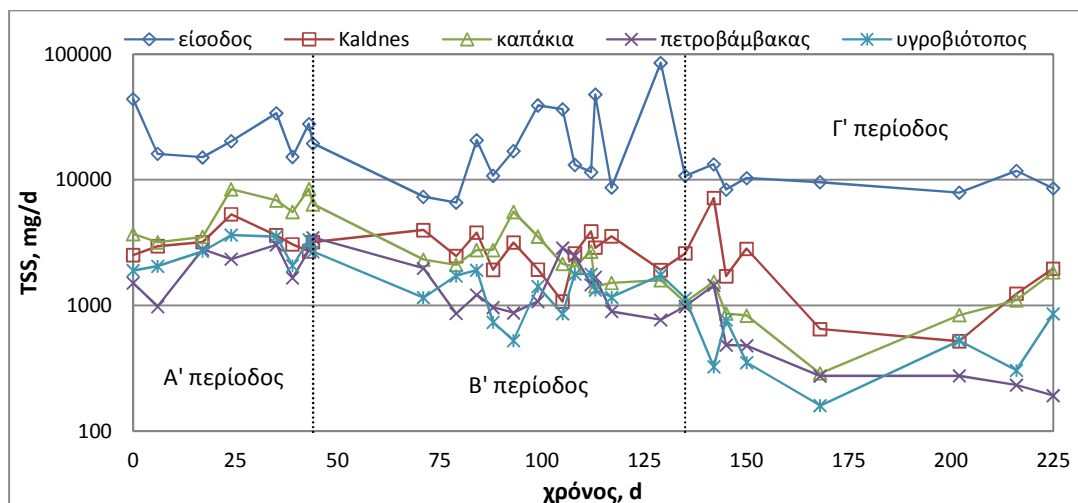
Σχήμα 4.2: Χρονική διακύμανση του BOD (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ως συγκέντρωση του ολικού αζώτου (TN) κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας κυμαίνονταν από 14% για τη μονάδα με τα καπάκια έως 38% για τη μονάδα του τεχνητού υγροβιότοπου. Κατά τη δεύτερη και τρίτη περίοδο λειτουργίας, το χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης ήταν περίπου

20% και αφορούσε στη μονάδα με τα καπάκια, ενώ η μεγαλύτερη απομάκρυνση σημειώθηκε στον τεχνητό υγροβιότοπο και ήταν περίπου 50%. Όταν τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως απομάκρυνση μάζας ανά ημέρα (mg/d) παρατηρήθηκε ότι τα ποσοστά κυμαίνονταν από 30 έως 80%.



Σχήμα 4.3: Χρονική διακύμανση του DOC (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

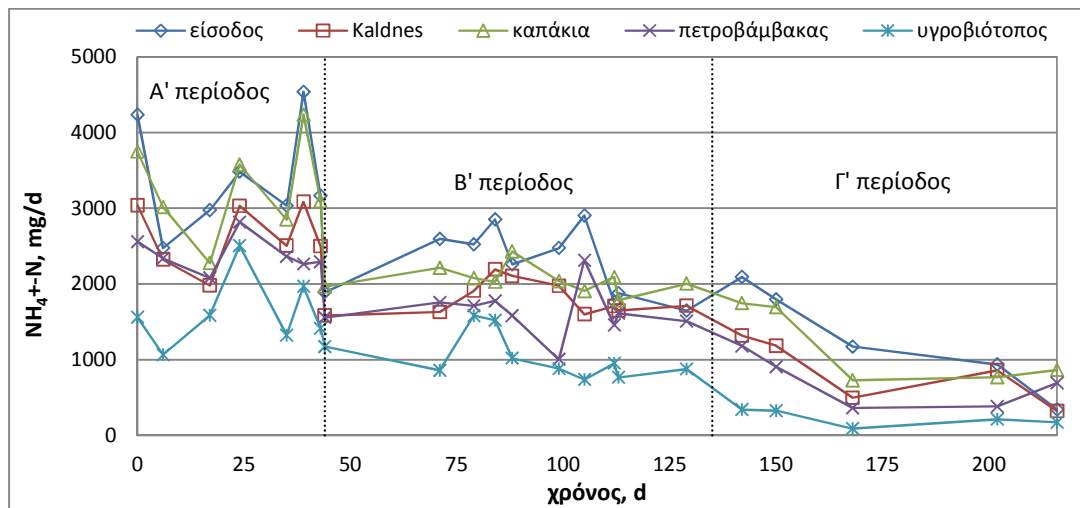


Σχήμα 4.4: Χρονική διακύμανση του TSS (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

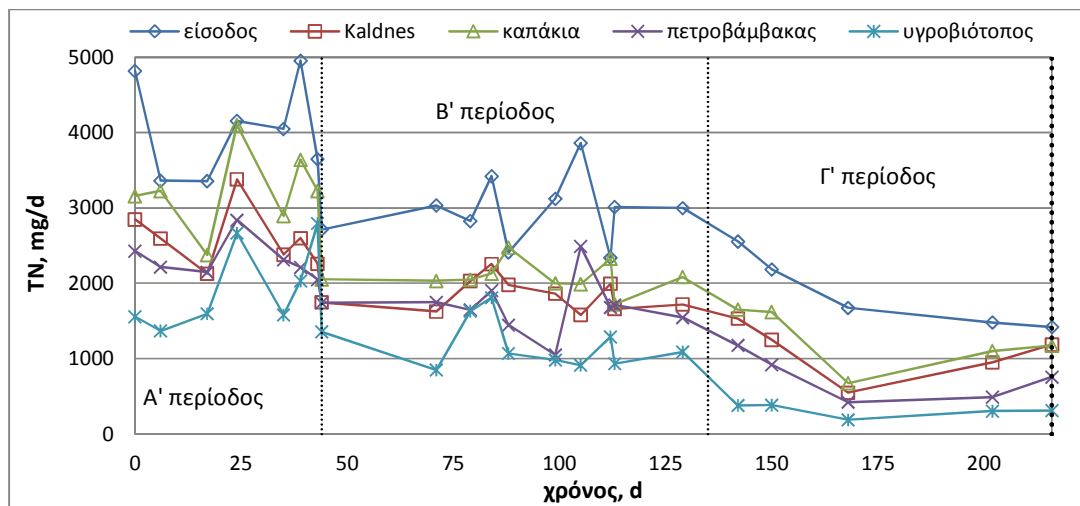
Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 απεικονίζεται η απόδοση των συστημάτων σε όρους TN και NH_4^+-N ως μάζα mg/d. Σχετικά με τις δύο αυτές παραμέτρους καλύτερη απόδοση φαίνεται ότι είχε η μονάδα του τεχνητού υγροβιότοπου. Εν τούτοις, δεν επιτεύχθηκε σταθερή ποιότητα εκροής ανεξάρτητη από τις αντίστοιχες

συγκεντρώσεις στην είσοδο των συστημάτων, όπως στην περίπτωση του οργανικού φορτίου.

Σύμφωνα με τις αναλύσεις το 95% του ολικού αζώτου (TN) στα δείγματα ήταν με τη μορφή της αμμωνίας ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), υποδεικνύοντας την απουσία ή έστω την περιορισμένη παρουσία νιτρικών (NO_3^-) ή νιτρωδών (NO_2^-) ιόντων. Έτσι η απομάκρυνση του ολικού αζώτου οφείλονταν κατά κύριο λόγο στην αφομοίωσή του από τη βιομάζα και τους μικροοργανισμούς και όχι στις διαδικασίες νιτροποίησης – απονιτροποίησης που όπως φαίνεται έλαβαν χώρα σε περιορισμένο βαθμό.



Σχήμα 4.5: Χρονική διακύμανση του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης



Σχήμα 4.6: Χρονική διακύμανση του TN (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

4.1.1 Κύβοι πετροβάμβακα

Κατά τη διάρκεια της πρώτης περιόδου λειτουργίας η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του COD ως μάζα (mg/d) ήταν 84%, ενώ για τις άλλες δύο περιόδους Β' και Γ' οι αντίστοιχες απομακρύνσεις ήταν 86% και 94%. Όπως φαίνεται καλύτερη απόδοση ως προς το COD είχε η μονάδα κατά την Γ' περίοδο λειτουργίας, αφού όχι μόνο ήταν υψηλότερη η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση, αλλά και όλα τα δείγματα ήταν εντός των ορίων για διάθεση στο περιβάλλον με συγκεντρώσεις χαμηλότερες από 125 mg/L και ποσοστιαία απομάκρυνση ως προς τη συγκέντρωση μεγαλύτερη από 75%.

Η απομάκρυνση του BOD στο σύστημα με τον πετροβάμβακα ήταν σχετικά σταθερή. Η υψηλότερη μέση ποσοστιαία απομάκρυνση (ως μάζα) 78% επιτεύχθηκε κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά για την πρώτη και τρίτη περίοδο ήταν 76 και 75%. Παρόλα αυτά η τρίτη περίοδος λειτουργίας είχε καλύτερα αποτελέσματα ως προς τα όρια διάθεσης στο περιβάλλον, αφού στο 83% των δειγμάτων η ποσοστιαία απομάκρυνση ως προς την συγκέντρωση ήταν μεγαλύτερη από 70% και στο 33% των δειγμάτων η συγκέντρωση ήταν χαμηλότερη από 25 mg/L.

Τα αποτελέσματα για τα TSS ήταν παρόμοια με αυτά για το COD. Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση των TSS ως μάζα (mg/d) ήταν 89% για την πρώτη περίοδο, ενώ για τις άλλες δύο περιόδους Β' και Γ' οι αντίστοιχες απομακρύνσεις ήταν 90% και 96%. Ως προς τα όρια διάθεσης στο περιβάλλον το 86% των δειγμάτων της τρίτης περιόδου ήταν εντός των ορίων για διάθεση στο περιβάλλον με συγκεντρώσεις χαμηλότερες από 35 mg/L και ποσοστιαία απομάκρυνση ως προς τη συγκέντρωση μεγαλύτερη από 90%.

Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του DOC ήταν χαμηλότερη σε σχέση με τις προηγούμενες τρεις παραμέτρους. Τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμάνθηκαν και στις τρεις περιόδους μεταξύ 60-65% και 80%.

Η απομάκρυνση για το TN ήταν 41%, 43% και 60% για κάθε μία από τις τρεις περιόδους αντίστοιχα. Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και για το $\text{NH}_4^+\text{-N}$, καθώς η απομάκρυνση ήταν ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με αυτή για το TN.

4.1.2 Τεχνητός υγροβιότοπος

Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του COD ως μάζα (mg/d) για τις περιόδους Α', Β' και Γ' ήταν 82%, 88% και 93% αντίστοιχα. Παρατηρεί κανείς ότι και στη μονάδα του τεχνητού υγροβιότοπου παρά τις φορτίσεις «σοκ» κατά τη διάρκεια της δεύτερης περιόδου, η απόδοση του συστήματος βελτιώθηκε διατηρώντας μία σχετικά σταθερή ποιότητα εκροής (Σχήμα 4.1). Αν και στην τρίτη περίοδο η απόδοση του συστήματος είχε περαιτέρω βελτίωση, εν τούτοις μόνο το 57% των δειγμάτων ικανοποιούσε τα όρια άμεσης διάθεσης στο περιβάλλον με συγκέντρωση χαμηλότερη από 125 mg/L χωρίς να ληφθεί υπόψη η εξατμισοδιαπνοή. Θεωρώντας όμως και την εξατμισοδιαπνοή όλα τα δείγματα είχαν ποσοστιαία απομάκρυνση (ως μάζα, mg/d) μεγαλύτερη από 75%.

Η υψηλότερη μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) για το BOD επιτεύχθηκε κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας των συστημάτων και ήταν 82%. Η μέση απομάκρυνση κατά την πρώτη περίοδο ήταν 76%, ενώ κατά την τρίτη περίοδο ήταν ελαφρώς χαμηλότερη 74%. Παρόλα αυτά κατά την τρίτη περίοδο όλα τα δείγματα είχαν ποσοστιαία απομάκρυνση (ως μάζα, mg/d) μεγαλύτερη από 70%, αν και μόνο το 67% των δειγμάτων είχε συγκέντρωση χαμηλότερη από 25 mg/L χωρίς να ληφθεί υπόψη η εξατμισοδιαπνοή (όρια ασφαλούς διάθεσης στο περιβάλλον).

Το σύστημα λειτούργησε πολύ αποτελεσματικά και για την απομάκρυνση των TSS, όπου η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ήταν περίπου 90% σε όλες τις περιόδους λειτουργίας. Επιπλέον κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας 6 στα 7 δείγματα πληρούσαν τα κριτήρια διάθεσης στο περιβάλλον με ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) μεγαλύτερη από 90%.

Το BOD και τα TSS φάνηκε ότι απομακρύνονται πιο αποτελεσματικά από τα συστήματα του τεχνητού υγροβιότοπου και των κύβων πετροβάμβακα, αφού η ποιότητα εκροής ήταν σταθερή και οι συγκεντρώσεις ήταν σε χαμηλά επίπεδα (Σχήμα 4.2 και Σχήμα 4.4).

Η απομάκρυνση του DOC στον τεχνητό υγροβιότοπο ήταν υψηλότερη σε σχέση με τα άλλα συστήματα. Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση (ως μάζα mg/d) ήταν 69% για τις περιόδους Α' και Β', ενώ ανέβηκε στο 83% κατά την Γ' περίοδο.

Όπως και για το DOC έτσι και για το TN παρατηρήθηκαν υψηλότερες απομακρύνσεις στον τεχνητό υγροβιότοπο συγκριτικά με την απόδοση των άλλων συστημάτων. Κατά τις περιόδους Α', Β' και Γ' η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) ήταν 51%, 60% και 83% αντίστοιχα, ενώ για το $\text{NH}_4^+\text{-N}$ οι απομακρύνσεις κυμαίνονταν μεταξύ 50% και 77%.

Η απομάκρυνση του ολικού αζώτου στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας κυμαίνεται μεταξύ 20% και 30%, ενώ στα συστήματα τεχνητού υγροβιότοπου τα ποσοστά αυτά ανεβαίνουν συνήθως στο 40% με 50% (Lee *et al.*, 2009; Vymazal, 2007). Οι κύριες οδοί απομάκρυνσης του αζώτου στους τεχνητούς υγροβιότοπους ανάλογα με το προς επεξεργασία απόβλητο είναι κυρίως η αποθήκευση του ως ίζημα και η ενσωμάτωση του στη φυτική βιομάζα (Liu *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2013). Η συνεισφορά της φυτικής βιομάζας στην απομάκρυνση του αζώτου μπορεί να φτάσει και το 27% σε τεχνητό υγροβιότοπο κάθετης ροής, χωρίς αερισμό, με αναλογία COD:N ίση με 10:1 (Liu *et al.*, 2013), ενώ λιγότερο από το 10% της απομάκρυνσης $\text{NH}_4\text{-N}$ σε ίδιου τύπου υγροβιότοπο οφείλονταν στη νιτροποίηση, όταν η συνολική απομάκρυνση ήταν 27-48% (Sun *et al.*, 2005). Ο μηχανισμός της νιτροποίησης-απονιτροποίησης για την απομάκρυνση του ολικού αζώτου, μπορεί να ενεργοποιηθεί αν συνδυαστούν δύο διαφορετικοί τύποι τεχνητού υγροβιότοπου (υβριδικά συστήματα, αερόβιες – αναερόβιες συνθήκες), π.χ. οριζόντιας ροής για απονιτροποίηση και κατακόρυφης ροής για νιτροποίηση (Vymazal, 2007, 2013). Εκτός από τους «κλασσικούς» μηχανισμούς για την απομάκρυνση του αζώτου στους τεχνητούς υγροβιότοπους υπό-επιφανειακής ροής που αναφέρθηκαν, έχουν διαπιστωθεί και νέες οδοί απομάκρυνσης, όπως οι διαδικασίες Anammox (anaerobic ammonium oxidation) και Canon (completely autotrophic nitrite removal over nitrate) (Saeed and Sun, 2012).

4.1.3 Δακτύλιοι Kaldnes

Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του COD ως μάζα (mg/d) για τις περιόδους Α', Β' και Γ' ήταν 76%, 72% και 78% αντίστοιχα. Κατά τη δεύτερη περίοδο το σύστημα φαίνεται πως επηρεάστηκε από τις φορτίσεις «σοκ», καθώς η εκροή του συστήματος ήταν χαμηλότερης ποιότητας από αυτήν της πρώτης περιόδου. Αν και κατά την τρίτη περίοδο η μονάδα είχε καλύτερη απόδοση, εν τούτοις σύμφωνα με τα όρια για ασφαλή διάθεση των εκροών στο περιβάλλον μόνο στο 43% των δειγμάτων η συγκέντρωση ήταν χαμηλότερη από 125 mg/L, ενώ στο 57% η ποσοστιαία απομάκρυνση ήταν μεγαλύτερη από 75%. Όμως συνυπολογίζοντας την εξάτμιση, δεδομένου ότι η τρίτη περίοδος ήταν κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, 86% των δειγμάτων είχαν ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) μεγαλύτερη από 75%.

Η απομάκρυνση του BOD και των TSS στη μονάδα με τα Kaldnes ήταν μικρότερη σε σχέση με τις δύο προηγούμενες μονάδες πετροβάμβακα και υγροβιότοπου. Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του BOD ως μάζα (mg/d) για τις περιόδους Α', Β' και Γ' ήταν 68%, 67% και 63% αντίστοιχα, ενώ κατά την τρίτη περίοδο 83% των δειγμάτων είχε ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα, (mg/d) μεγαλύτερη από 75%. Οι αντίστοιχες απομακρύνσεις για τα TSS ήταν 84%, 78% και 79%. Σε όλες τις περιόδους μόνο το 30% περίπου των δειγμάτων είχε ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) μεγαλύτερη από 90%, γεγονός που υποδεικνύει την ακαταλληλότητα του συστήματος για την απομάκρυνση των στερεών. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της τρίτης περιόδου δεν παρατηρήθηκε αύξηση στις απομακρύνσεις των BOD και TSS, όπως συνέβη στις άλλες μονάδες.

Οι απομακρύνσεις που παρατηρήθηκαν για το DOC ήταν πιο χαμηλές σε σύγκριση με τις απομακρύνσεις των υπολοίπων παραμέτρων, αφού κυμαίνονταν μεταξύ 45% και 67%.

Ομοίως χαμηλή ήταν η απομάκρυνση για τα TN και $\text{NH}_4^+\text{-N}$, με το TN να έχει απομακρυνθεί σε ποσοστό 35% έως 40%, ενώ το $\text{NH}_4^+\text{-N}$ απομακρύνονταν σε ποσοστό από 19% έως 34%.

4.1.4 Καπάκια

Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του COD ως μάζα (mg/d) για τις περιόδους Α', Β' και Γ' ήταν 65%, 76% και 88% αντίστοιχα. Αν και σε σχέση με την πρώτη περίοδο, κατά τη δεύτερη περίοδο η μονάδα με τα καπάκια βελτίωσε την απόδοσή της, ταυτόχρονα φάνηκε ότι η «περίοδος επαναφοράς» του συστήματος μετά από φορτίσεις «σοκ» ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τις μονάδες πετροβάμβακα και τεχνητού υγροβιότοπου. Η καλύτερη απόδοση σημειώθηκε κατά τη διάρκεια της τρίτης περιόδου, όπου και η ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) όλων των δειγμάτων ήταν μεγαλύτερη από 75%.

Η απομάκρυνση των BOD και TSS δεν ήταν τόσο υψηλή όσο στη μονάδα του υγροβιότοπου ή του πετροβάμβακα. Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) για το BOD κυμάνθηκε μεταξύ 56% και 72%, ενώ οι υψηλότερες απομακρύνσεις σημειώθηκαν στην τρίτη περίοδο. Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση των TSS ως μάζα (mg/d) για τις περιόδους Α', Β' και Γ' ήταν 73%, 83% και 89% αντίστοιχα. Αν και το 100% των δειγμάτων είχε ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) μεγαλύτερη από 70% για το BOD, το αντίστοιχο ποσοστό για τα TSS ήταν μόλις 43% υποδηλώνοντας ότι ούτε αυτό το σύστημα ήταν κατάλληλο για την απομάκρυνση των στερεών.

Για το DOC η απομάκρυνση ήταν χαμηλή και παρόμοια με αυτή της μονάδας με τα Kaldnes. Η μέση απομάκρυνση κυμάνθηκε μεταξύ 45% και 68%. Για το TN η μονάδα με τα καπάκια σημείωσε τη χαμηλότερη απομάκρυνση από όλες τις μονάδες με τιμές που κυμάνθηκαν μεταξύ 20% και 33%. Αναφορικά με το $\text{NH}_4^+\text{-N}$ κατά την πρώτη και δεύτερη περίοδο οι απομακρύνσεις ήταν μηδενικές (η έξοδος ήταν ίση με την είσοδο ή σε ορισμένες περιπτώσεις και ελαφρώς μεγαλύτερη), ενώ κατά την τρίτη περίοδο η ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) ήταν περίπου 20%.

4.1.5 Συζήτηση

Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι υπήρχαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην απόδοση κάθε συστήματος παρόλο που τα τρία τουλάχιστον συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης είχαν τον ίδιο ενεργό όγκο αντιδραστήρα (ίσα πάχη στρώσης πληρωτικού υλικού). Οι διαφοροποιήσεις που σημειώθηκαν οφείλονται στη διαφορετική πυκνότητα, πορώδες αλλά και όγκο κενών του κάθε υλικού. Για παράδειγμα ο όγκος των κενών για κάθε ένα από τα τέσσερα συστήματα, κύβοι πετροβάμβακα, τεχνητό υδροβιότοπο, δακτύλιοι Kaldnes και καπάκια, ήταν 0,72/L, 0,40/L, 0,85/L και 0,86/L αντίστοιχα. Τα πειράματα έδειξαν ότι οι αντιδραστήρες που είχαν μεγαλύτερο όγκο κενών είχαν και χαμηλότερο επίπεδο επεξεργασίας, καθώς μεγαλύτερη ποσότητα αποβλήτου ερχόταν σε επαφή με μικρότερη επιφάνεια πληρωτικού υλικού. Αντίστοιχα στους αντιδραστήρες που είχαν μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής ήταν πιο πιθανό να επιτευχθεί καλύτερο επίπεδο επεξεργασίας.

Παρά το γεγονός ότι: α) στα συστήματα δεν υπήρχε τεχνητός αερισμός, β) δεν γινόταν κάποιου είδους προεπεξεργασία (π.χ. καθίζηση), γ) το υψηλό οργανικό φορτίο σε ημερήσια βάση και δ) τα μικρά διαστήματα ανάπαυσης ανάμεσα στις φάσεις τροφοδοσίας, όλα τα συστήματα είχαν ικανοποιητική απόδοση σε σύγκριση με αντίστοιχα συστήματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία.

Σε σύστημα τεχνητού υδροβιότοπου διακοπτόμενης τροφοδοσίας (4 ημέρες τροφοδοσία, 10 ημέρες ανάπαυση) για την επεξεργασία αστικών λυμάτων με φόρτιση 4,57 g COD/(m²d) το COD απομακρύνθηκε κατά 81%, ενώ το BOD κατά 96% (Meuleman *et al.*, 2003). Επίσης πειράματα σε παρόμοιο σύστημα με οργανική φόρτιση 12-38 g COD/(m²d) το COD απομακρύνθηκε κατά 92% και το TN απομακρύνθηκε κατά 60% (Prochaska *et al.*, 2007), ενώ σε υψηλότερη οργανική φόρτιση 53 g COD/(m²d) και με μεγαλύτερη περίοδο ανάπαυσης (6 ημέρες) το COD απομακρύνθηκε κατά 67%, ενώ το BOD κατά 71% (Stefanakis and Tsihrintzis, 2009).

Οι δακτύλιοι Kaldnes χρησιμοποιούνται σε αντιδραστήρες κινούμενης κλίνης με αερισμό για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων κυρίως από υδατοκαλλιέργειες (Rusten *et al.*, 2006). Οι Liao *et al.* (2003) χρησιμοποίησαν ένα φίλτρο από

Kaldnes, Filtralite και άμμο σε συνδυασμό με έναν Kaldnes αντιδραστήρα κινούμενης κλίνης για την επεξεργασία αστικών λυμάτων με οργανικό φορτίο 20,7-32,7 g COD_S/(m²d) επιτυγχάνοντας απομάκρυνση του COD κατά 72-82%. Τέλος, οι Strosnider *et al.* (2011) χρησιμοποίησαν τους δακτυλίους Kaldnes σε ένα σύστημα συνεπεξεργασίας αστικών λυμάτων με όξινα στραγγίσματα ορυχείων.

Τα αποτελέσματα από τη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα και τη μονάδα με τα καπάκια δεν ήταν δυνατόν να συγκριθούν με άλλες μελέτες, καθώς τα υλικά αυτά δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε παρόμοια συστήματα.

Τα όρια διάθεσης στο περιβάλλον που αναφέρονται, είναι μία γενικότερη προσέγγιση της νομοθεσίας, καθώς κάποια από αυτά αναφέρονται σε μονάδες επεξεργασίας που εξυπηρετούν ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο από 10.000 άτομα. Τα όρια είναι σημαντικά χαμηλότερα στην περίπτωση μικρότερων μονάδων, καθώς επίσης εξαρτώνται και από τον τύπο αλλά και την ευαισθησία του υδάτινου αποδέκτη. Τα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε μικρές και αποκεντρωμένες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, επομένως τα όρια για τη διάθεση της εκροής στο περιβάλλον θα μπορούσαν να είναι ελαστικότερα από αυτά που εξετάστηκαν. Εν τούτοις η μονάδα του τεχνητού υδροβιότοπου και των κύβων πετροβάμβακα σχεδόν πληρούσαν ακόμα και τα «γενικότερα» όρια διάθεσης στο περιβάλλον.

4.2 Δεύτερη φάση πειραμάτων: Συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων με συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης και ΠΟΜΑ

Η δεύτερη φάση πειραμάτων αφορούσε στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου (κατσίγαρος) αραιωμένων με αστικά λύματα σε πρώτο στάδιο με τα δύο αποδοτικότερα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης της πρώτης φάσης και σε δεύτερο με προηγμένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης.

4.2.1 Συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

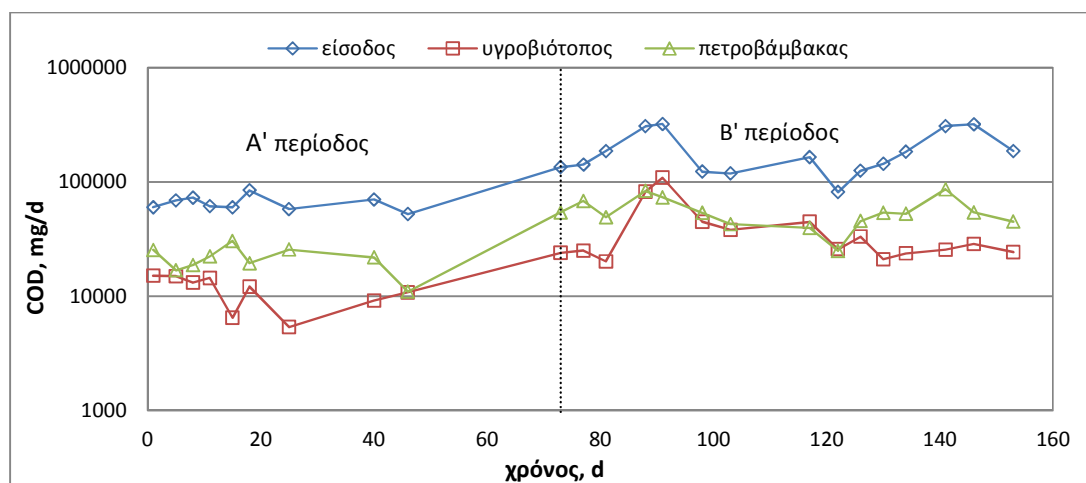
Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για τη λειτουργία των μονάδων πετροβάμβακα και τεχνητού υγροβιότοπου με στόχο την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου (κατσίγαρος) αραιωμένων με αστικά λύματα. Τα αποτελέσματα είναι ανά περίοδο σε όρους COD, DOC, TSS, P και TN εκφρασμένα σε ποσοστά απομάκρυνσης ως συγκέντρωση, αλλά και ως μάζα mg/d. Τα αποτελέσματα δίδονται και ως μάζα (mg/d) για να συνυπολογιστεί στην απόδοση των συστημάτων η συμπύκνωση της εκροής λόγω εξάτμισης ή εξατμισοδιαπνοής, όπως και στην πρώτη φάση πειραμάτων. Στη δεύτερη φάση όμως το ποσοστό συμπύκνωσης της εκροής είναι αρκετά μικρότερο από αυτό της πρώτης φάσης, αφού τα συγκεκριμένα πειράματα έγιναν κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών. Η μέση συγκέντρωση ως COD των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων (απόβλητα ελαιουργείου αραιωμένα με αστικά λύματα) ήταν 1450 mg/L για την Α' περίοδο λειτουργίας και 3540 mg/L για τη Β' περίοδο λειτουργίας.

Τα ποσοστά απομάκρυνσης για τη μονάδα του τεχνητού υγροβιότοπου ήταν μεγαλύτερα από ό,τι για τη μονάδα των κύβων πετροβάμβακα σε όρους COD, DOC, TSS και TN, όχι μόνο ως μάζα (mg/d), αλλά και ως συγκέντρωση. Εξαίρεση αποτέλεσε η απομάκρυνση για τα TSS ως συγκέντρωση (mg/L), όπου η μονάδα με τον πετροβάμβακα είχε ελάχιστα μεγαλύτερες απομακρύνσεις της τάξης του 1-1,5%.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη δεύτερη περίοδο, αν και η μέση φόρτιση είτε ως συγκέντρωση είτε ως μάζα COD υπερδιπλασιάστηκε σε σχέση με την πρώτη περίοδο, η μέση απόδοση των συστημάτων όχι μόνο δεν σημείωσε σημαντική μείωση αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμα και αυξήθηκε, όπως π.χ. για το DOC.

Πίνακας 4.3: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD, DOC, TSS και TN σε mg/L (mg/d) ανά περίοδο και σύστημα

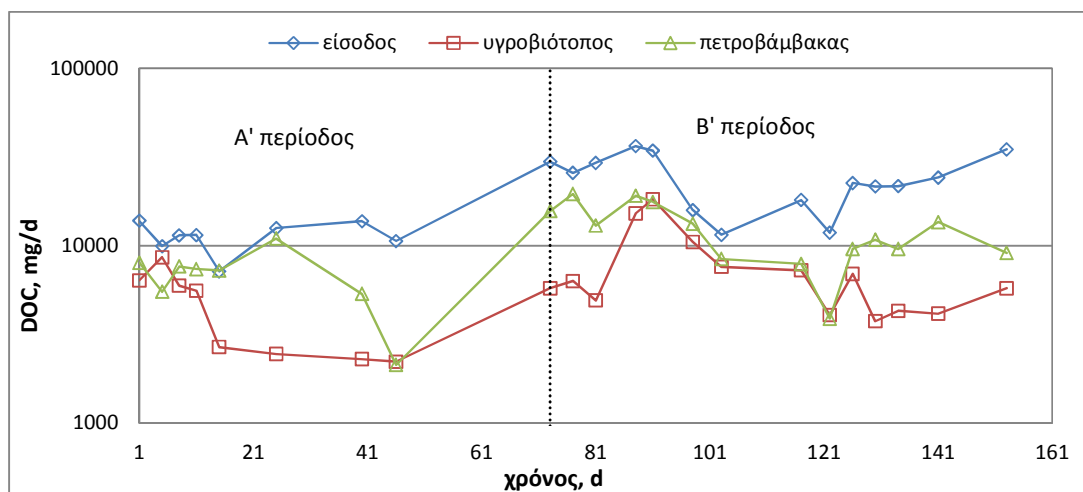
	Δεξαμενή 1	Δεξαμενή 2	Δεξαμενή 1	Δεξαμενή 2
	Τεχνητός υγροβιότοπος	Κύβοι πετροβάμβακα	Τεχνητός υγροβιότοπος	Κύβοι πετροβάμβακα
% απομάκρυνση COD ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)		% απομάκρυνση DOC ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)		
Περίοδος Α'	77,8 (82,6)	67,6 (66,8)	48,1 (59,0)	42,6 (38,5)
Περίοδος Β'	74,8 (78,7)	68,6 (68,6)	60,4 (66,8)	47,5 (47,9)
% απομάκρυνση TSS ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)		% απομάκρυνση TN ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)		
Περίοδος Α'	87,0 (89,4)	89,4 (88,8)	68,3 (75,7)	48,7(42,9)
Περίοδος Β'	82,3 (85,3)	82,9 (83,0)	54,9 (61,3)	44,8 (42,6)



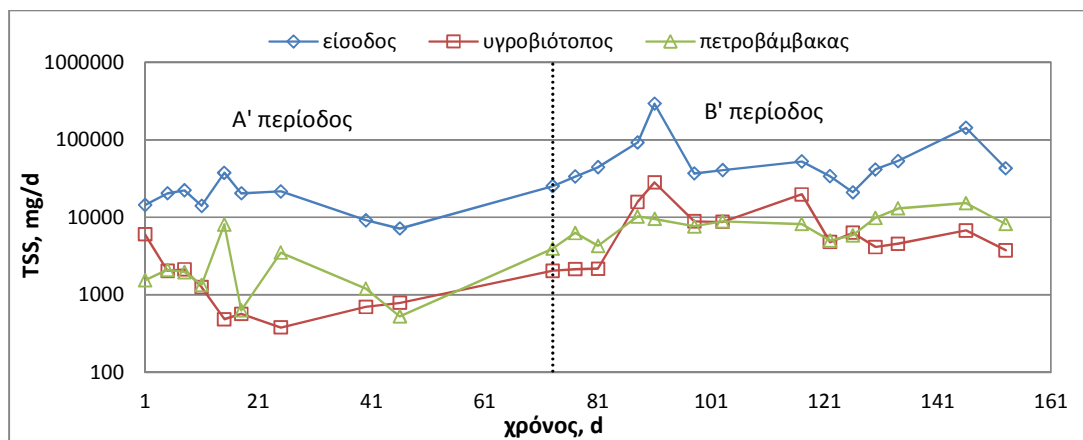
Σχήμα 4.7: Χρονική διακύμανση του COD (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

Τα Σχήματα 4.7, 4.8 και 4.9 δείχνουν την απόδοση των συστημάτων σε όρους COD, DOC και TSS ως μάζα (mg/d) με τον άξονα Υ σε λογαριθμική κλίμακα.

Παρατηρείται ότι οι διακυμάνσεις στην ποιότητα των λυμάτων εισόδου για τις παραπάνω παραμέτρους συνοδεύτηκαν και από αντίστοιχες διακυμάνσεις στην ποιότητα εκροής των συστημάτων. Παρόλα αυτά η μονάδα του τεχνητού υδροβιότοπου φαίνεται ότι είχε ελαφρώς σταθερότερη ποιότητα εκροής σε σχέση με τη μονάδα του πετροβάμβακα μόνο όμως κατά την πρώτη περίοδο.



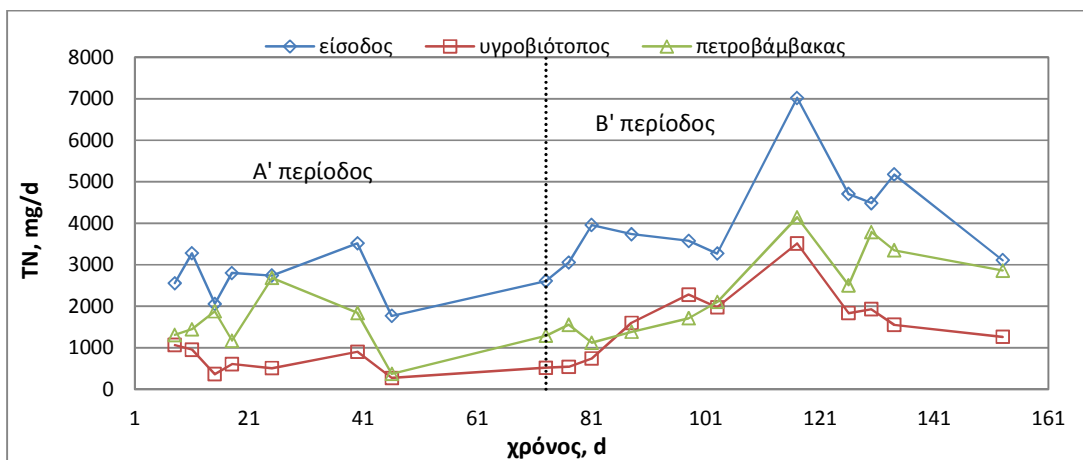
Σχήμα 4.8: Χρονική διακύμανση του DOC (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης



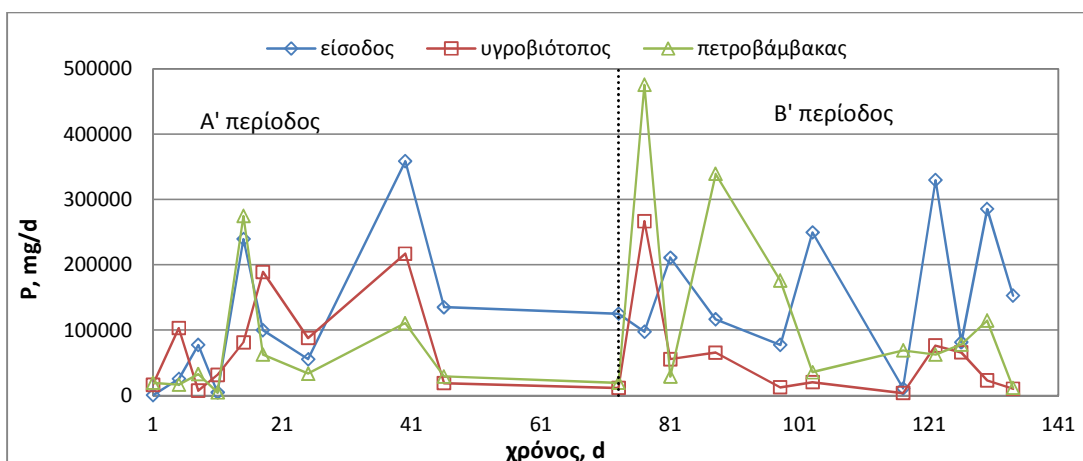
Σχήμα 4.9: Χρονική διακύμανση του TSS (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

Όπως διαπιστώθηκε κατά την πρώτη φάση πειραμάτων στα συστήματα που εξετάστηκαν η απομάκρυνση του αζώτου δεν γινόταν με τη διαδικασία νιτροποίησης – απονιτροποίησης, αλλά μέσω της αφομοίωσής του από τη βιομάζα και τους μικροοργανισμούς. Έτσι στη δεύτερη φάση δεν μετρήθηκαν τα αμμωνιακά ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), τα νιτρικά (NO_3^-) ή τα νιτρώδη (NO_2^-) ιόντα, αλλά μόνο το ολικό άζωτο.

Οι μετρήσεις που έγιναν για το άζωτο (Σχήμα 4.10) σε συνδυασμό με αυτές για τον φώσφορο (Σχήμα 4.11) σκοπό είχαν την παρακολούθηση της καλής λειτουργίας των συστημάτων μέσω της αναλογίας COD:N:P. Όταν η αναλογία είναι περίπου 100:5:1, η απόδοση των συστημάτων είναι μεγαλύτερη, αφού σε αυτή την αναλογία έχει βρεθεί ότι οι βιολογικές διεργασίες πραγματοποιούνται με υψηλότερο ρυθμό (Metcalf and Eddy, 2003). Για την Α' περίοδο η αναλογία ήταν 100 : 4,1 : 0,2, ενώ για την Β' περίοδο η αναλογία των θρεπτικών μειώθηκε ακόμα πιο πολύ στο 100 : 2,5 : 0,1, χωρίς όμως να σημειωθεί σημαντική μείωση στην απόδοση των συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του COD.



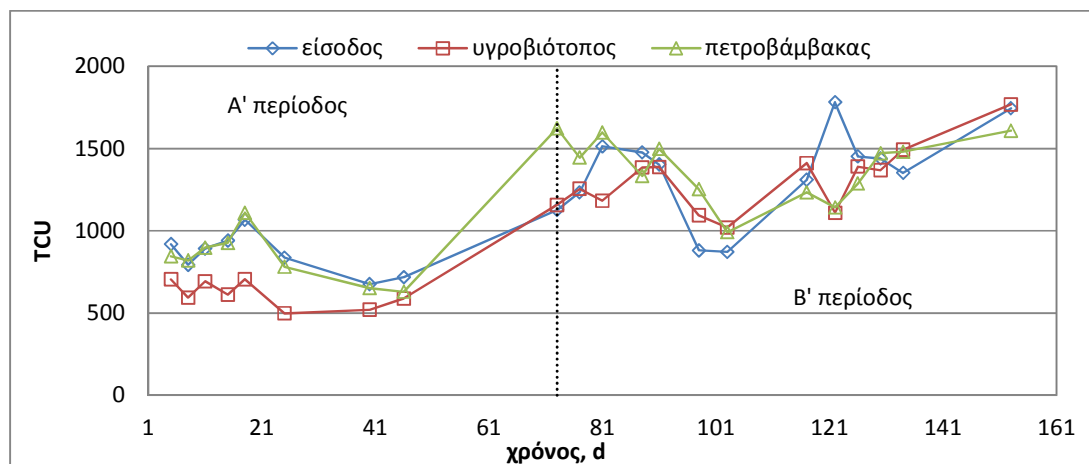
Σχήμα 4.10: Χρονική διακύμανση του TN (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης



Σχήμα 4.11: Χρονική διακύμανση του P (mg/d) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

Στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης που μελετήθηκαν, η εν γένει απομάκρυνση του φωσφόρου δεν γίνεται μέσω κάποιας βιολογικής διεργασίας, αλλά είτε με προσρόφηση στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού (π.χ. κύβοι πετροβάμβακα, χαλίκια υδροβιότοπου) ή με πρόσληψή του από τα φυτά (π.χ. καλάμια υδροβιότοπου) (Vymazal, 2007). Το Σχήμα 4.11 απεικονίζει τη λειτουργία των συστημάτων σε σχέση με την απομάκρυνση του φωσφόρου. Αν και τις περισσότερες φορές η συγκέντρωση του φωσφόρου στην έξοδο των συστημάτων ήταν χαμηλότερη από ό,τι στην είσοδο, παρατηρήθηκε ότι υπήρξαν στιγμές όπου συνέβαινε το αντίθετο. Αυτό μπορεί να οφείλονταν είτε στην αποσύνθεση τμημάτων της βλάστησης του υδροβιότοπου ή στην εκρόφηση του φωσφόρου από τα πληρωτικά υλικά των δύο συστημάτων.

Το Σχήμα 4.12 απεικονίζει τη λειτουργία των συστημάτων σε σχέση με την απομάκρυνση του χρώματος. Παρατηρείται ότι αν και κατά την πρώτη περίοδο στον τεχνητό υδροβιότοπο επιτυγχάνεται κάποιο μικρό ποσοστό απομάκρυνσης του χρώματος, κατά τη δεύτερη περίοδο κανένα από τα δύο συστήματα δεν απομάκρυνε χρώμα από τα λύματα, όπου η αραίωση των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου με αστικά λύματα ήταν μικρότερη.



Σχήμα 4.12: Χρονική διακύμανση του χρώματος (TCU) στα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

4.2.1.1 Κύβοι πετροβάμβακα

Στο σύστημα με τους κύβους πετροβάμβακα η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του COD ως μάζα (mg/d) για τις περιόδους Α' και Β' ήταν 67% και 69% αντίστοιχα. Έτσι αν και κατά τη δεύτερη περίοδο η μέση φόρτιση ως COD υπερδιπλασιάστηκε (Σχήμα 4.7), η ποσοστιαία απομάκρυνση του παρέμεινε σταθερή. Παρόλα αυτά λόγω της υψηλής τιμής του COD στην είσοδο, η πλειοψηφία των δειγμάτων στην έξοδο δεν ήταν εντός των ορίων για διάθεση στο περιβάλλον, αφού είχαν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 125 mg/L, ενώ μόλις το 27-33% των δειγμάτων είχε ποσοστιαία απομάκρυνση ως προς τη συγκέντρωση μεγαλύτερη από 75%.

Για τα TSS η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα (mg/d) ήταν 88% για την Α' περίοδο και 83% για την Β' περίοδο. Εν τούτοις σχετικά με τα όρια διάθεσης στο περιβάλλον κατά την πρώτη περίοδο μόνο στο 44% των δειγμάτων η συγκέντρωση ήταν χαμηλότερη από 35 mg/L και η ποσοστιαία απομάκρυνση ως προς τη συγκέντρωση ήταν μεγαλύτερη από 90%. Τα αντίστοιχα ποσοστά για τη δεύτερη περίοδο ήταν από μηδενικά έως εξαιρετικά χαμηλά, αφού σε κανένα δείγμα η συγκέντρωση δεν ήταν χαμηλότερη από 35 mg/L, ενώ μόλις στο 14% των δειγμάτων η ποσοστιαία απομάκρυνση ως προς την συγκέντρωση ήταν μεγαλύτερη από 90%.

Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα τόσο για το DOC όσο και για το TN ήταν χαμηλή και κυμάνθηκε μεταξύ 40 και 50% και στις δύο περιόδους. Το χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης για το άζωτο ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι σύμφωνα με την πρώτη φάση το σύστημα δεν ήταν το καταλληλότερο για την απομάκρυνσή του. Αλλά και για το DOC ο συνδυασμός της ιδιαιτερότητας του δείκτη (μετράει τον διαλυτό οργανικό άνθρακα) με το συγκεκριμένο λύμα (υψηλό COD και TSS) οδήγησαν σε χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης.

4.2.1.2 Τεχνητός υγροβιότοπος

Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του COD ως μάζα (mg/d) ήταν 83% για την πρώτη περίοδο και 79% για την δεύτερη. Αν και τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν

σχετικά μεγάλα, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του COD εισόδου, η συγκέντρωση του COD στην έξοδο του συστήματος ήταν συνεχώς μεγαλύτερη από 125 mg/L, οπότε κανένα δείγμα δεν ικανοποιούσε αυτό το κριτήριο για άμεση διάθεση στο περιβάλλον. Παρόλα αυτά όμως, 89% των δειγμάτων κατά την πρώτη περίοδο και 53% των δειγμάτων κατά τη δεύτερη είχαν ποσοστιαία απομάκρυνση ως μάζα μεγαλύτερη από 75%.

Για τη μονάδα του τεχνητού υγροβιότοπου ο δείκτης με τη μεγαλύτερη μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ήταν τα TSS, με 89% και 82% για την πρώτη και δεύτερη περίοδο αντίστοιχα. Στην πρώτη περίοδο η εκροή ήταν πιο σταθερή χωρίς απότομες αυξομειώσεις, ενώ στη δεύτερη περίοδο όπου η αρχική συγκέντρωση TSS ήταν κατά μέσο όρο τριπλάσια της πρώτης περιόδου, η ποιότητα της εκροής αποσταθεροποιήθηκε. Σύμφωνα με τα όρια για τη διάθεση των εκροών στο περιβάλλον συγκέντρωση TSS μικρότερη από 35 mg/L είχε το 56% των δειγμάτων κατά την Α' περίοδο και κανένα την Β' περίοδο. Ενώ ποσοστιαία μείωση ως μάζα μεγαλύτερη από 90% είχε το 67% των δειγμάτων κατά την Α' περίοδο και το 50% των δειγμάτων κατά την Β' περίοδο.

Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του DOC για τη μονάδα του υγροβιότοπου ήταν περίπου 50% παραπάνω από την αντίστοιχη για τη μονάδα του πετροβάμβακα σε κάθε περίοδο. Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και ως προς το TN. Έτσι κατά την πρώτη περίοδο η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του DOC ήταν 59%, ενώ κατά τη δεύτερη περίοδο ήταν 67%, ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά για το TN ήταν 76% και 61%.

4.2.2 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης

Οι μέθοδοι της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, του photo-Fenton και της ηλεκτροχημικής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία της εκροής τόσο της μονάδας του τεχνητού υγροβιότοπου, όσο και της μονάδας με τους κύβους πετροβάμβακα.

Η μέση συγκέντρωση της εκροής από τη μονάδα πετροβάμβακα ως COD και DOC ήταν 465 mg/L και 140 mg/L αντίστοιχα για την Α' περίοδο και 1270 mg/L και 220 mg/L για τη Β' περίοδο. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για την εκροή του τεχνητού

υγροβιότοπου ήταν 318 mg/L COD και 125 m/L DOC για την Α' περίοδο και 1022 mg/L COD και 166 mg/L DOC για τη Β' περίοδο.

4.2.2.1 Φωτοκατάλυση

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την επεξεργασία της εκροής των μονάδων πετροβάμβακα και τεχνητού υγροβιότοπου με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης σε όρους ποσοστών απομάκρυνσης DOC.

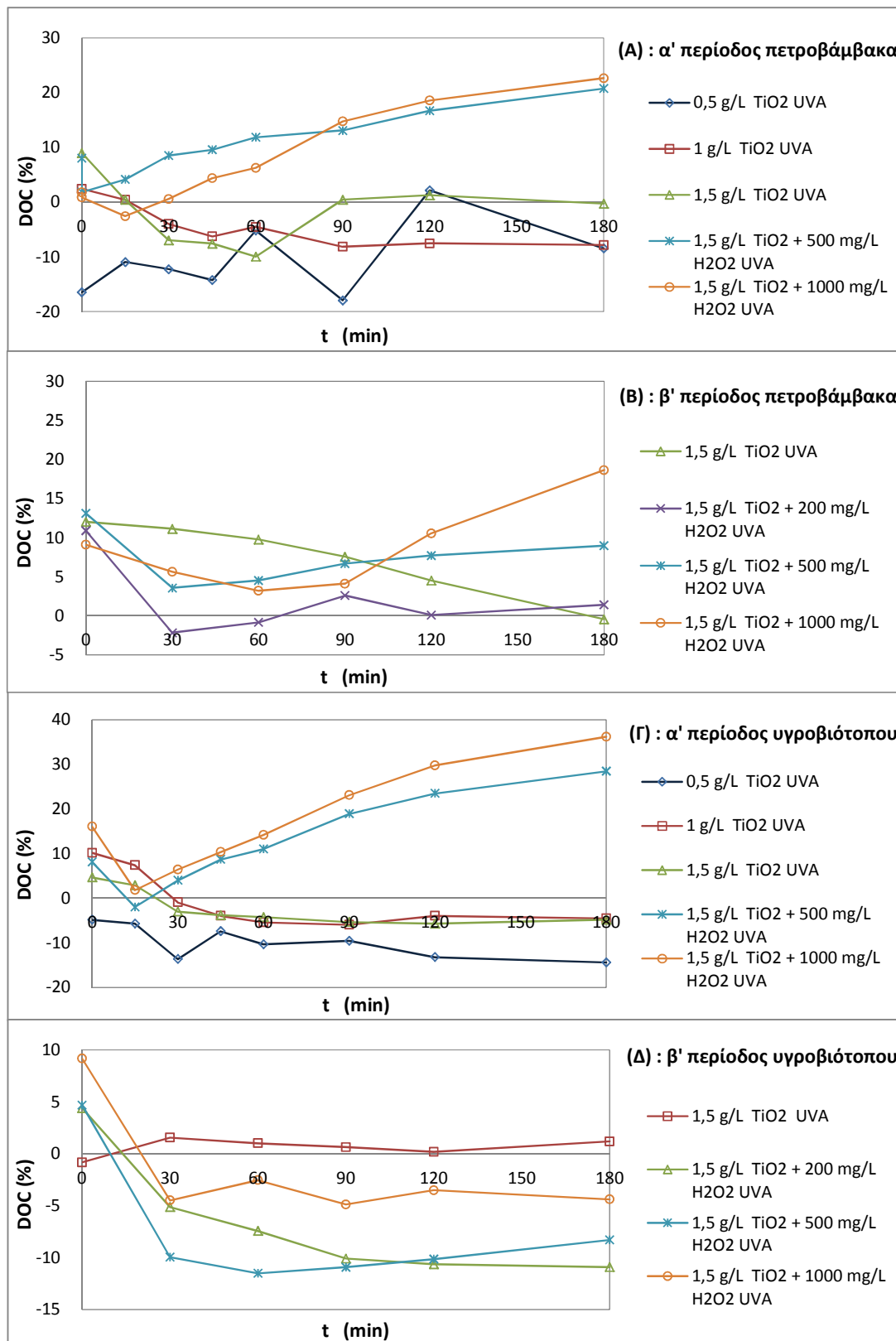
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη, 0,5 g/L, 1 g/L και 1,5 g/L και με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις H₂O₂, 500 mg/L και 1000 mg/L για το 1,5 g/L TiO₂

Πίνακας 4.4: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC από επεξεργασία με φωτοκατάλυση

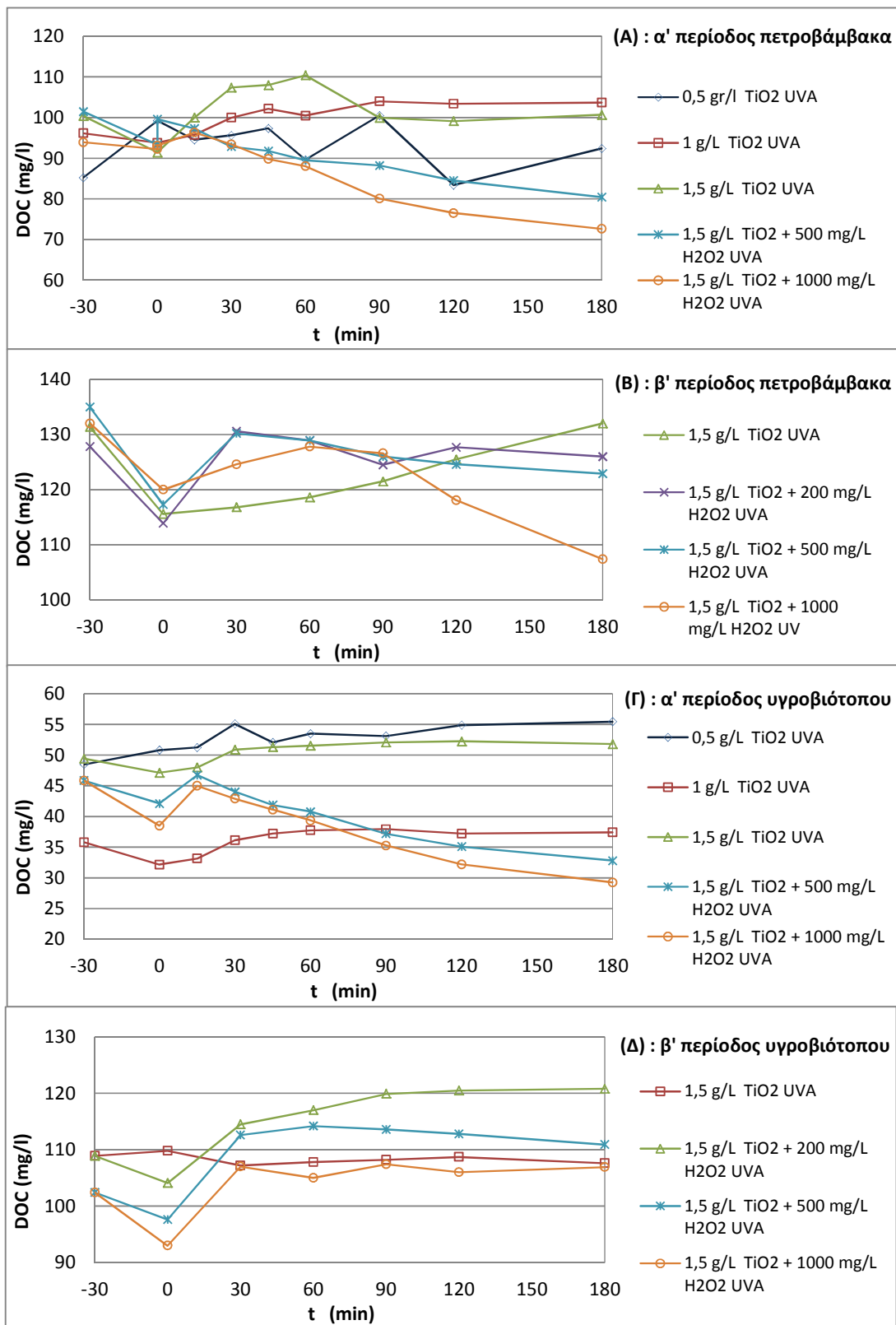
	Κύβοι πετροβάμβακα	Τεχνητός υγροβιότοπος
	ποσοστό απομάκρυνσης %	ποσοστό απομάκρυνσης %
Συνθήκες	Α' Περίοδος	
0,5 g/L TiO ₂ UVA	-	-
1 g/L TiO ₂ UVA	-	-
1,5 g/L TiO ₂ UVA	-	-
1,5 g/L TiO ₂ + 500 mg/l H ₂ O ₂ UVA	20,8	28,4
1,5 g/L TiO ₂ + 1000 mg/l H ₂ O ₂ UVA	22,7	36,2
Συνθήκες	Β' Περίοδος	
1,5 g/L TiO ₂ UVA	-	1,2
1,5 g/L TiO ₂ + 200 mg/l H ₂ O ₂ UVA	1,4	-
1,5 g/L TiO ₂ + 500 mg/l H ₂ O ₂ UVA	9,0	-
1,5 g/L TiO ₂ + 1000 mg/l H ₂ O ₂ UVA	18,6	-

(-) : δεν υπήρξε απομάκρυνση ρύπων

Παρατηρήθηκε ότι και για τις δύο περιόδους λειτουργίας η επεξεργασία της εκροής των μονάδων με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης χωρίς την προσθήκη υπεροξειδίου του οξυγόνου (H₂O₂) δεν είχε κανένα αποτέλεσμα στην απομάκρυνση του DOC,



Σχήμα 4.13: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης με φωτοκατάλυση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC



Σχήμα 4.14: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης με φωτοκατάλυση σε όρους DOC (mg/L)

οπότε δεν πραγματοποιήθηκαν τα αντίστοιχα πειράματα στο σκοτάδι. Αντίστοιχα αποτελέσματα είχαν και οι Gernjak *et al.* (2004) κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου με διοξειδίο του τιτανίου (TiO_2) χωρίς την προσθήκη υπεροξειδίου του οξυγόνου (H_2O_2).

Κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας η μέγιστη απομάκρυνση στη μονάδα του τεχνητού υδροβιότοπου ήταν 36%, ενώ στη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα ήταν 23%. Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, όπου η φόρτιση σε όρους COD υπερδιπλασιάστηκε με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας υγρών αποβλήτων ελαιουργείου, η μέγιστη απομάκρυνση για τη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα διατηρήθηκε κοντά στο 20%, ενώ για τη μονάδα του τεχνητού υδροβιότοπου η απομάκρυνση ήταν μηδενική.

Στην πρώτη περίοδο λειτουργίας για την μονάδα του πετροβάμβακα διαπιστώθηκε ότι ο διπλασιασμός της ποσότητας του H_2O_2 από 500 mg/L σε 1000 mg/L δεν έφερε τα αντίστοιχα αποτελέσματα στην απομάκρυνση του DOC. Οπότε για το σύστημα αυτό η βέλτιστη δόση H_2O_2 ήταν τα 500mg/L. Για τις άλλες περιπτώσεις (Α' περίοδος υδροβιότοπου και Β' περίοδος πετροβάμβακα), όπου ο διπλασιασμός της ποσότητας του H_2O_2 ακολουθήθηκε από σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης, η βέλτιστη δόση H_2O_2 θεωρήθηκε ότι ήταν τα 1000 mg/L.

Η απομάκρυνση του χρώματος TCU έφτασε το 70% στην πρώτη περίοδο και στα δύο συστήματα, όπου δεδομένου της ήδη σχετικά χαμηλής τιμής TCU στην είσοδο η εκροή ήταν ουσιαστικά άχρωμη. Στη δεύτερη περίοδο η μέγιστη απομάκρυνση ήταν 86% και στα δύο συστήματα. Επίσης παρατηρήθηκε ότι χωρίς την προσθήκη H_2O_2 η απομάκρυνση ως προς το χρώμα ήταν περίπου 40% σε κάθε περίπτωση.

Στο Σχήμα 4.13 φαίνεται αναλυτικά η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε συστήματος στις διάφορες χρονικές στιγμές κάθε πειράματος. Στην πλειοψηφία των πειραμάτων παρατηρείται ότι τη χρονική στιγμή μηδέν ένα ποσοστό από το αρχικό DOC (βλέπε και Σχήμα 4.14) είχε ήδη απομακρυνθεί πριν το άναμμα της λάμπας και την προσθήκη H_2O_2 . Η απομάκρυνση αυτή ήταν το αποτέλεσμα της προσρόφησης των ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αρχικής ανάδευσης διάρκειας τριάντα λεπτών. Τις αμέσως επόμενες χρονικές στιγμές το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνονταν ή και μηδενίζονταν, δηλαδή η τιμή του DOC αυξάνονταν και πάλι, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις γινόταν ίση ή ακόμα

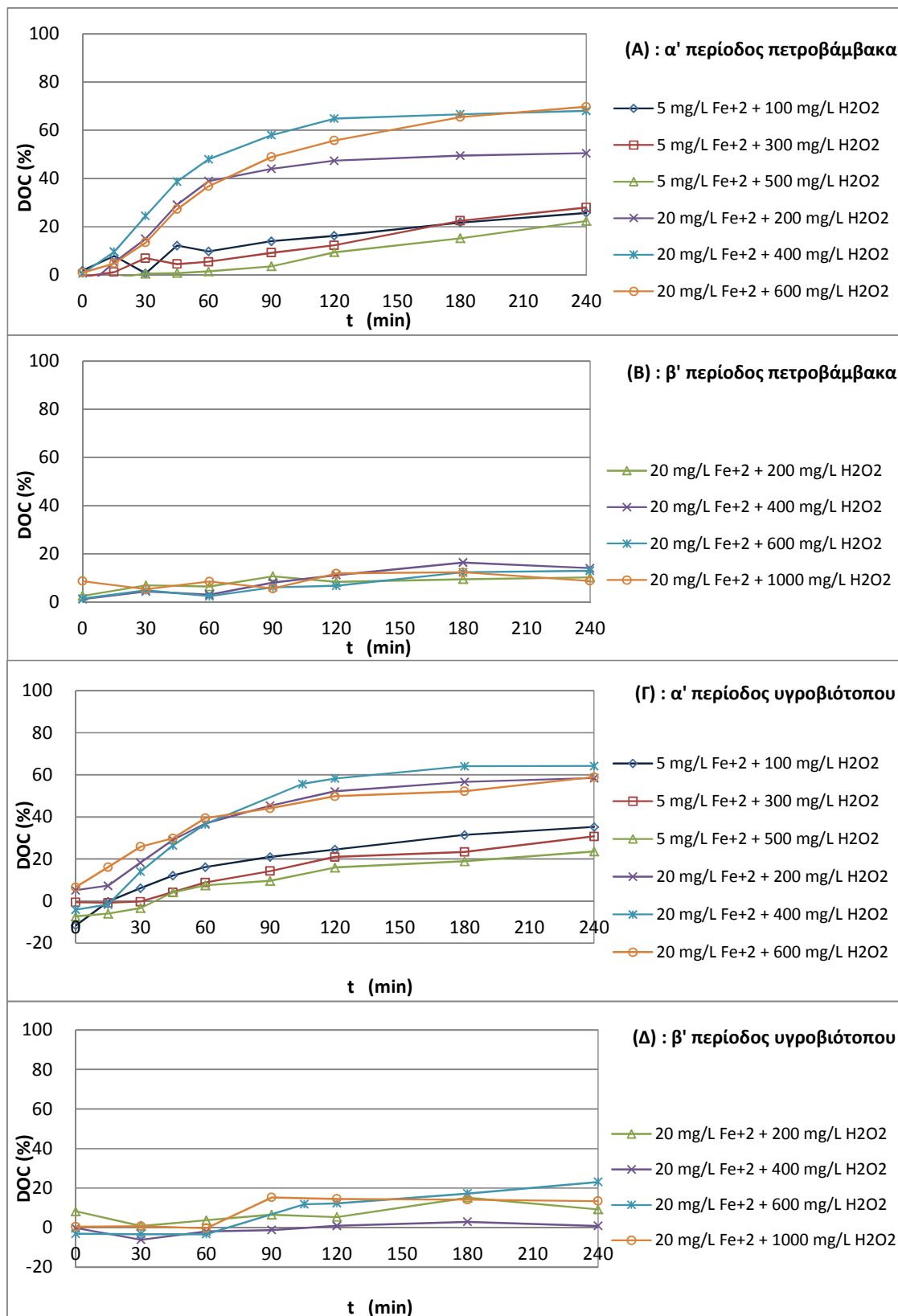
και μεγαλύτερη από την αρχική (Σχήμα 4.14). Οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν στη συγκέντρωση του DOC δικαιολογούνται δεδομένου ότι η επεξεργασία με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης γινόταν στην αδιάθικτη εκροή των συστημάτων και το DOC εξορισμού είναι ο διαλυτός οργανικός άνθρακας. Έτσι εκτός από την εκρόφιση που ενδεχομένως έλαβε χώρα και η διαδικασία διαλυτοποίησης των στερεών σίγουρα συνέβαλε στην αρχικά ανοδική τάση των τιμών του DOC.

4.2.2.2 Photo-Fenton

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την επεξεργασία της εκροής των μονάδων πετροβάμβακα και τεχνητού υγροβιότοπου με τη μέθοδο Photo-Fenton σε όρους ποσοστών απομάκρυνσης DOC.

Πίνακας 4.5: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC με επεξεργασία photo-Fenton

	Κύβοι πετροβάμβακα	Τεχνητός υγροβιότοπος
	ποσοστό απομάκρυνσης %	ποσοστό απομάκρυνσης %
Συνθήκες	Α' Περίοδος	
5 mg/l Fe ⁺² + 100 mg/L H ₂ O ₂	25,8	35,2
5 mg/l Fe ⁺² + 300 mg/L H ₂ O ₂	28,0	30,7
5 mg/l Fe ⁺² + 500 mg/L H ₂ O ₂	22,4	23,6
20 mg/l Fe ⁺² + 200 mg/L H ₂ O ₂	50,5	58,4
20 mg/l Fe ⁺² + 400 mg/L H ₂ O ₂	68,1	64,2
20 mg/l Fe ⁺² + 600 mg/L H ₂ O ₂	69,7	58,9
Συνθήκες	Β' Περίοδος	
20 mg/l Fe ⁺² + 200 mg/L H ₂ O ₂	10,2	9,2
20 mg/l Fe ⁺² + 400 mg/L H ₂ O ₂	14,1	0,8
20 mg/l Fe ⁺² + 600 mg/L H ₂ O ₂	13,0	23,1
20 mg/l Fe ⁺² + 1000 mg/L H ₂ O ₂	8,8	13,5



Σχήμα 4.15: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης με Photo-Fenton σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC

Κατά την πρώτη περίοδο πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe^{2+} ίσες με 5 mg/L και 20 mg/L και με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 για κάθε συγκέντρωση Fe^{2+} . Έτσι για συγκέντρωση 5mg/L Fe^{2+} έγιναν πειράματα με 100mg/L, 300 mg/L και 500mg/L H_2O_2 , ενώ για συγκέντρωση 20mg/L Fe^{2+} έγιναν πειράματα με 200mg/L, 400 mg/L και 600mg/L H_2O_2 .

Και στα δύο συστήματα η απομάκρυνση που επιτεύχθηκε με την προσθήκη 20 mg/L Fe^{2+} ήταν περίπου διπλάσια της απομάκρυνσης που επιτεύχθηκε με την προσθήκη 5 mg/L Fe^{2+} . Η μέγιστη απομάκρυνση στη μονάδα με τον πετροβάμβακα ήταν 28% για προσθήκη 5 mg/L Fe^{2+} και 70% για προσθήκη 20 mg/L Fe^{2+} , ενώ στη μονάδα με τον τεχνητό υδροβιότοπο τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 35% και 64%.

Κατά τη δεύτερη περίοδο πραγματοποιήθηκαν πρώτα τα πειράματα για συγκέντρωση Fe^{2+} ίση με 20 mg/L, όπου παρατηρήθηκαν σημαντικά χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης σε σχέση με τα αντίστοιχα πειράματα της πρώτης περιόδου. Η μέγιστη απομάκρυνση στη μονάδα με τον πετροβάμβακα ήταν 14%, ενώ στην μονάδα με τον τεχνητό υδροβιότοπο ήταν 23%. Έτσι τα αντίστοιχα πειράματα για συγκέντρωση Fe^{2+} ίση με 5 mg/L τελικά δεν πραγματοποιήθηκαν, αφού τα αναμενόμενα αποτελέσματα ήταν αρκετά χαμηλά.

Και για τις δύο μονάδες κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας οι βέλτιστες συνθήκες ήταν τα 20 mg/L Fe^{+2} με 400 mg/L H_2O_2 , αφού περαιτέρω αύξηση του H_2O_2 οδήγησε είτε σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του DOC για τον υδροβιότοπο από 64% σε 59%, είτε σε ελάχιστη αύξηση από 68% σε 70% για τον πετροβάμβακα.

Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας οι βέλτιστες συνθήκες για τη μονάδα με τον πετροβάμβακα ήταν οι ίδιες (20 mg/L Fe^{+2} με 400 mg/L H_2O_2), αφού περαιτέρω αύξηση του H_2O_2 οδήγησε σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του DOC. Αντίστοιχα, για τη μονάδα με τον τεχνητό υδροβιότοπο οι βέλτιστες συνθήκες ήταν 20 mg/L Fe^{+2} με 600 mg/L H_2O_2 .

Η απομάκρυνση ως προς το χρώμα TCU ήταν 81-88% στον υδροβιότοπο και 86-90% στον πετροβάμβακα κατά την πρώτη περίοδο. Αντίστοιχα, κατά τη δεύτερη

περίοδο ήταν σταθερά περίπου 90% στον υγροβιότοπο και 85% στον πετροβάμβακα με σχεδόν άχρωμη εκροή σε κάθε περίπτωση.

Το Σχήμα 4.15 δείχνει την ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε συστήματος στις διάφορες χρονικές στιγμές κάθε πειράματος. Όπως φαίνεται (Σχήμα 4.15, Α και Γ) η κρίσιμη παράμετρος της διεργασίας ήταν η συγκέντρωση του Fe^{2+} , ενώ οι μεταβολές στη συγκέντρωση του H_2O_2 είχαν την έννοια της βελτιστοποίησης. Στα πειράματα, όπου η συγκέντρωση του Fe^{2+} ήταν κοινή στις περισσότερες περιπτώσεις, η τελική απομάκρυνση δεν διέφερε σημαντικά, ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του H_2O_2 που είχε προστεθεί.

Επίσης παρατηρήθηκε ότι μέχρι την πρώτη ώρα της διεργασίας απομακρύνονταν το 60-70% του DOC, ενώ μέχρι τις δύο πρώτες ώρες η επεξεργασία είχε ουσιαστικά ολοκληρωθεί, αφού από τα 120 λεπτά και μετά η συγκέντρωση του διαλύματος μειωνόταν ελάχιστα.

4.2.2.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την επεξεργασία της εκροής των μονάδων πετροβάμβακα και τεχνητού υγροβιότοπου με ηλεκτροχημική οξείδωση σε όρους ποσοστών απομάκρυνσης DOC, COD και TCU.

Σε κάθε περίοδο πραγματοποιήθηκαν πειράματα για δύο εντάσεις ρεύματος 10A και 18A και δύο συγκεντρώσεις Na_2SO_4 1% και 2% w/v. Κατά την πρώτη περίοδο για τη μονάδα του πετροβάμβακα η μέγιστη απομάκρυνση για το DOC ήταν 53%, για το COD 57% και για το TCU 93%, ενώ για τον τεχνητό υγροβιότοπο τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 58%, 56% και 91%. Τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης για τη δεύτερη περίοδο για τον πετροβάμβακα ήταν 32%, 60% και 93%, ενώ για τον υγροβιότοπο ήταν 27%, 62% και 94% .

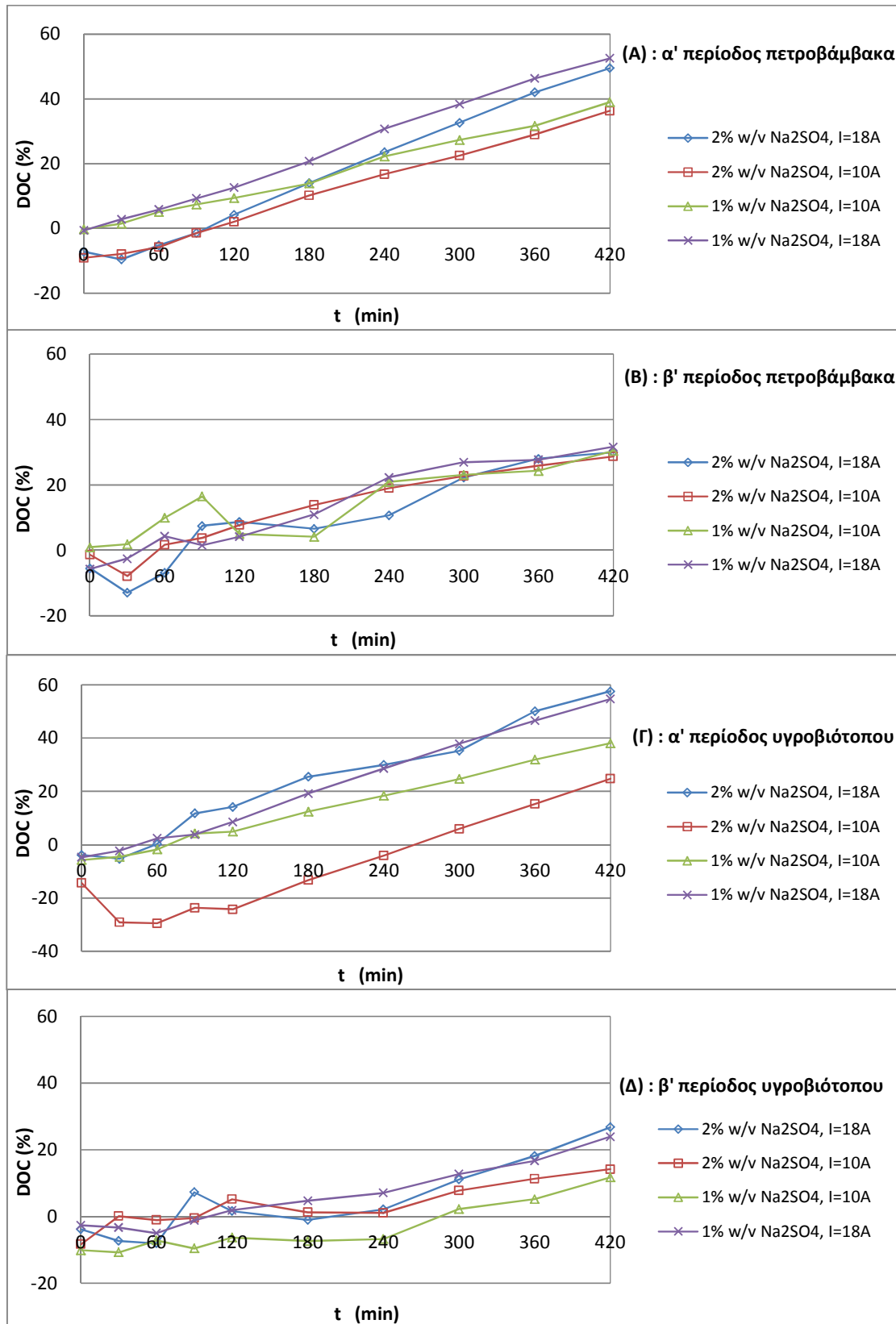
Για την αύξηση της αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε Na_2SO_4 και όχι NaCl για την αποφυγή σχηματισμού παραπροϊόντων οργανο-χλωριωμένων ενώσεων που αυξάνουν την τοξικότητα (Gotsi et al., 2005). Όλα τα πειράματα έγιναν χωρίς ρύθμιση του pH, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η απόδοση της διεργασίας είναι ανεξάρτητη από την αρχική του τιμή (Deligiorgis et al. 2008; Choi et al., 2010)

Στην πρώτη περίοδο στη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στις απομακρύνσεις των DOC, COD και TCU, όταν για την ίδια ένταση ρεύματος διπλασιάστηκε η συγκέντρωση του Na₂SO₄. Έτσι οι βέλτιστες συνθήκες για την πρώτη περίοδο ήταν 1% w/v Na₂SO₄ και I=18A με ενεργειακή κατανάλωση 1,45 KWh/L. Στη δεύτερη περίοδο η απομάκρυνση για το DOC ήταν περίπου 30% σε κάθε περίπτωση, έτσι οι βέλτιστες συνθήκες επιλέχθηκαν βάσει του COD και του TCU και ήταν 1% w/v Na₂SO₄ και I=18A με ενεργειακή κατανάλωση 1,46 KWh/L.

Πίνακας 4.6: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC, COD και TCU από επεξεργασία με ηλεκτροχημική οξείδωση

Συνθήκες	Κύβοι πετροβάμβακα			Τεχνητός υδροβιότοπος		
	ποσοστό απομάκρυνσης %			ποσοστό απομάκρυνσης %		
	DOC	COD	TCU	DOC	COD	TCU
Α' Περίοδος						
2% w/v Na ₂ SO ₄ , I=18A	49,5	55,0	92,0	57,6	56,3	86,6
2% w/v Na ₂ SO ₄ , I=10A	36,3	49,7	91,7	24,8	54,0	87,9
1% w/v Na ₂ SO ₄ , I=18A	52,6	57,4	92,5	54,7	53,4	90,9
1% w/v Na ₂ SO ₄ , I=10A	39,1	47,4	88,6	38,1	49,9	87,8
Β' Περίοδος						
2% w/v Na ₂ SO ₄ , I=18A	30,0	59,4	92,8	26,8	62,4	94,4
2% w/v Na ₂ SO ₄ , I=10A	28,7	55,8	86,8	14,2	40,3	89,6
1% w/v Na ₂ SO ₄ , I=18A	31,7	59,7	90,1	23,9	49,1	81,9
1% w/v Na ₂ SO ₄ , I=10A	30,4	44,3	82,5	11,7	48,3	92,4

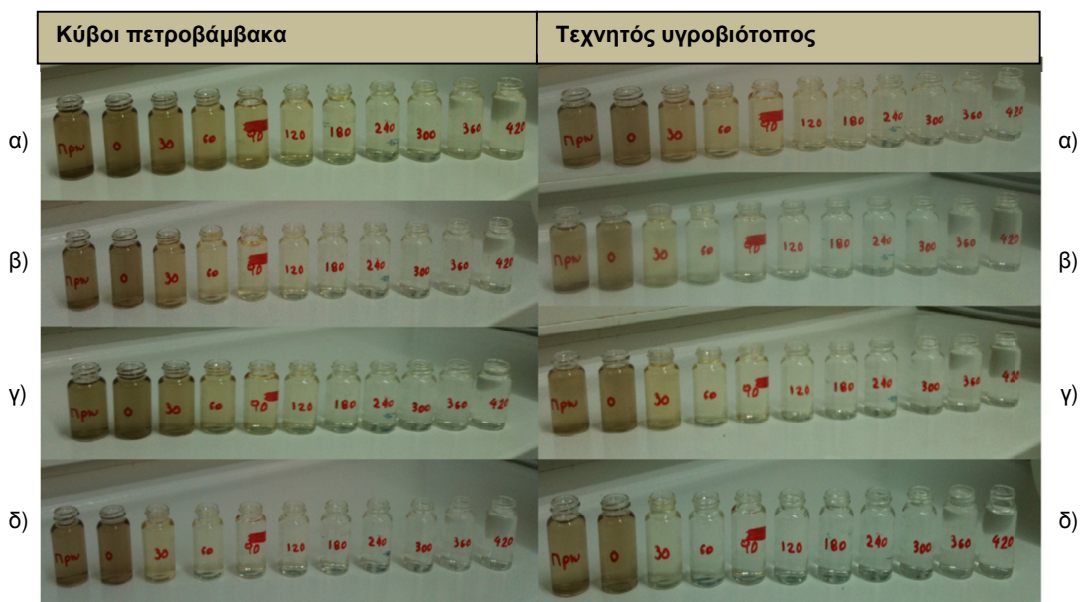
Στη μονάδα του τεχνητού υδροβιότοπου η αύξηση της συγκέντρωσης του Na₂SO₄ συνοδεύτηκε ως επί το πλείστον από αύξηση της απομάκρυνσης κυρίως των COD και TCU. Ως βέλτιστη συνθήκη για την πρώτη περίοδο θεωρήθηκε το 1% w/v Na₂SO₄ και I=18A, αφού ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του Na₂SO₄ δεν συνοδεύτηκε από σημαντική αύξηση των απομακρύνσεων. Η ενεργειακή κατανάλωση ήταν 1,48 KWh/L. Στη δεύτερη περίοδο όμως ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του Na₂SO₄ αύξησε κατά 12% την απομάκρυνση για το COD έτσι ως βέλτιστη συνθήκη επιλέχθηκε το 2% w/v Na₂SO₄ και I=18A με ενεργειακή κατανάλωση 1,10 KWh/L.



Σχήμα 4.16: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης με ηλεκτροχημική οξείδωση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC

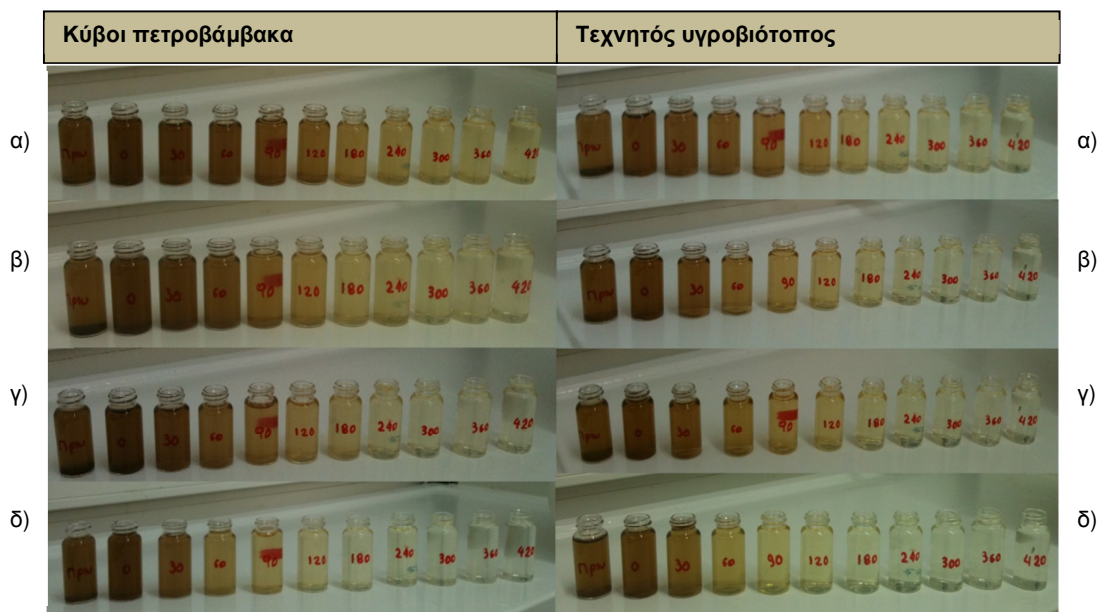
Το Σχήμα 4.16 δείχνει την ποσοστιαία απομάκρυνση DOC κάθε συστήματος στις διάφορες χρονικές στιγμές κάθε πειράματος. Στα περισσότερα πειράματα ηλεκτροχημικής οξειδωσης παρατηρήθηκε ότι μετά τα τριάντα λεπτά ανάδευσης του δείγματος με το Na_2SO_4 και πριν τη διέλευση του ρεύματος αρχικά η συγκέντρωση του DOC αυξήθηκε. Σε ορισμένες περιπτώσεις η άνοδος του DOC συνεχίστηκε και με τη διέλευση του ρεύματος, δημιουργώντας τα αρνητικά ποσοστά απομάκρυνσης που φαίνονται στο Σχήμα 4.16. Δεδομένου ότι η διεργασία γινόταν στην αδιάλυτη εκροή των συστημάτων και το DOC αναφέρεται στον διαλυτό οργανικό άνθρακα, η άνοδος των τιμών του DOC μπορεί να οφείλεται και στη διαλυτοποίηση των στερεών του δείγματος. Στη μονάδα με τον πετροβάμβακα το φαινόμενο παρατηρείται στην υψηλή συγκέντρωση του Na_2SO_4 2%, ενώ στη μονάδα με τον υγροβιότοπο παρατηρείται και στις δύο συγκεντρώσεις Na_2SO_4 .

Στις Εικόνες 4.1 και 4.2 φαίνεται και για τις δύο μονάδες η αλλαγή στο χρώμα των δειγμάτων κατά την εξέλιξη των πειραμάτων. Σε κάθε περίπτωση μετά τα 120min τα δείγματα έχουν σχεδόν αποχρωματιστεί.



Εικόνα 4.17: Αποχρωματισμός του δείγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξειδωσης την Β' περίοδο, Α' φάση, σε συνθήκες α) 1% w/v Na_2SO_4 , $I=10\text{A}$, β) 2% w/v Na_2SO_4 , $I=10\text{A}$, γ) 1% w/v Na_2SO_4 , $I=18\text{A}$, δ) 2% w/v Na_2SO_4 , $I=18\text{A}$

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι αν και τα πειράματα είχαν διάρκεια επτά ώρες, τα συστήματα, εκτός από τη δεύτερη περίοδο του πετροβάμβακα, δεν έδειξαν τάση προς σταθεροποίηση. Παρ' όλα αυτά λόγω του χαμηλού ρυθμού απομάκρυνσης η διαδικασία δεν συνεχίστηκε πέραν των επτά ωρών.



Εικόνα 4.18: Αποχρωματισμός του δείγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξειδωσης την Β' περίοδο, Β' φάση, σε συνθήκες α) 1% w/v Na₂SO₄, I=10A, β) 2% w/v Na₂SO₄, I=10A, γ) 1% w/v Na₂SO₄, I=18A, δ) 2% w/v Na₂SO₄, I=18A

4.2.3 Χημική κινητική διεργασιών

Για κάθε σύστημα μελετήθηκε η χημική κινητική των διεργασιών φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξειδωσης σε κάθε περίοδο. Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων που επιλέχθηκαν ως βέλτιστα. Διερευνήθηκε η προσαρμογή τριών κινητικών μοντέλων, μηδενικής, πρώτης και δεύτερης τάξης.

Ο μηδενικής τάξης ρυθμός αντίδρασης, αν είναι δηλαδή ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων, δίνεται από τη σχέση:

$$r = - dC/dt = k$$

[4.1]

όπου:

k = σταθερά ρυθμού μηδενικής τάξης (mg/L min)

C = συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα (mg/L)

t = χρόνος (min)

Με ολοκλήρωση η σχέση γίνεται :

$$C_0 - C = k t \quad [4.2]$$

Ο ρυθμός αντίδρασης πρώτης τάξης δίνεται από τη σχέση:

$$r = - dC/dt = k_1 C \quad [4.3]$$

όπου:

k_1 = σταθερά ρυθμού πρώτης τάξης (min^{-1})

C = συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα (mg/L)

t = χρόνος (min)

Με ολοκλήρωση η σχέση γίνεται :

$$\ln(C_0/C) = k_1 t \quad [4.4]$$

Ο ρυθμός αντίδρασης δεύτερης τάξης δίνεται από τη σχέση:

$$r = - dC/dt = k_2 C^2 \quad [4.5]$$

όπου:

k_2 = σταθερά ρυθμού δεύτερης τάξης (L/mg min)

C = συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα (mg/L)

t = χρόνος (min)

Με ολοκλήρωση η σχέση γίνεται :

$$1/C_0 - 1/C = k_2 t \quad [4.6]$$

4.2.3.1 Φωτοκατάλυση

Για τη μελέτη της κινητικής της φωτοκατάλυσης στο σύστημα με τον πετροβάμβακα χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 1,5 g/L TiO_2 και 500 mg/L H_2O_2 για την Α' περίοδο και με προσθήκη 1,5 g/L TiO_2 και 1000 mg/L H_2O_2 για τη Β' περίοδο. Στον Πίνακα 4.7 συνοψίζονται τα αποτελέσματα και για τα τρία κινητικά μοντέλα.

Στον Πίνακα 4.8 συνοψίζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου. Για τη μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 1,5 g/L TiO_2 και 1000

mg/L H₂O₂ για την Α' περίοδο. Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας στη μονάδα του τεχνητού υγροβιότοπου σημειώθηκαν σχεδόν μηδενικές απομακρύνσεις με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης. Επομένως δεν έλαβαν χώρα αντιδράσεις φωτοκατάλυσης για να μελετηθεί η κινητική τους.

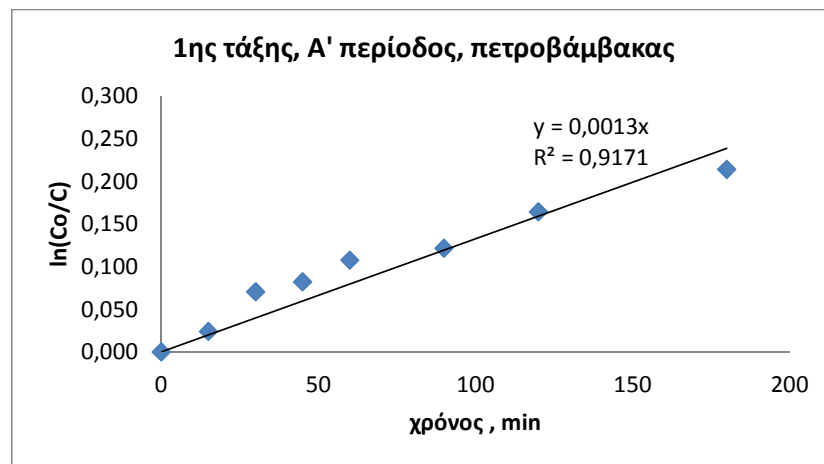
Η ετερογενής φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση μιας ουσίας μπορεί να μελετηθεί, χωρίς σημαντικό σφάλμα, σαν αντίδραση πρώτης τάξης (Κίτσιου, 2007). Στα λύματα όμως, η μείωση ενός δείκτη, π.χ. DOC, εξαρτάται από την ταυτόχρονη αποδόμηση πολλών ουσιών. Η προσαρμογή των κινητικών μοντέλων μηδενικής, πρώτης και δεύτερης τάξης στη λειτουργία κάθε συστήματος έδειξε ότι δεν υπάρχει ευκρινώς καλύτερη προσαρμογή κάποιου μοντέλου στα αποτελέσματα των πειραμάτων, καθώς οι συντελεστές συσχέτισης είναι ανά σύστημα και περίοδο παραπλήσιοι (Πίνακας 4.7 και 4.8). Επίσης παρατηρήθηκε ό,τι οι συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας της μονάδας με τον πετροβάμβακα ήταν πολύ μεγαλύτεροι σε σχέση με τους αντίστοιχους της δεύτερης περιόδου, όπου η αρχική συγκέντρωση του DOC ήταν σχεδόν η διπλάσια.

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα

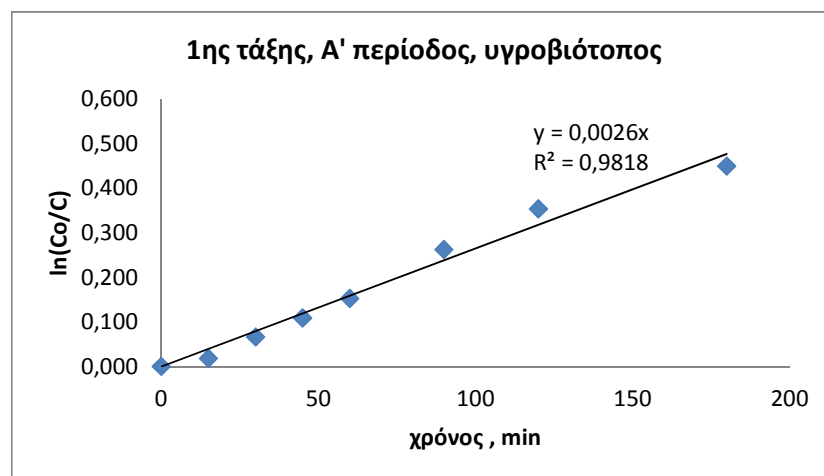
Περίοδος	Μηδενικής τάξης		1 ^{ης} τάξης		2 ^{ης} τάξης	
	A'	B'	A'	B'	A'	B'
Εξίσωση ευθείας	y=0,1217x	y=0,0622x	y=0,0013x	y=0,0005x	y=1E-05x	y=5E-06x
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,1217 mg/L min	0,0622 mg/L min	0,0013 min ⁻¹	0,0005 min ⁻¹	1E-05 L/mg min	5E-06 L/mg min
Συν/σπής συσχέτισης R ²	0,8872	0,5369	0,9171	0,5418	0,9417	0,5458

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, για τον τεχνητό υγροβιότοπο, Α' περίοδος

	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,1019x$	$y=0,0026x$	$y=7E-05x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,1019 mg/L min	0,0026 min ⁻¹	7E-05 L/mg min
Συν/στής συσχέτισης R^2	0,9698	0,9818	0,9829



Σχήμα 4.17 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου 1^{ης} τάξης, του συστήματος με τους κύβους πετροβάμβακα, για την Α' περίοδο



Σχήμα 4.18 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου 1^{ης} τάξης, του συστήματος με τον υγροβιότοπο, για την Α' περίοδο

Η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα, τόσο για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα (Α' περίοδος) όσο και για τον τεχνητό υγροβιότοπο ενδεικτικά απεικονίζεται στα σχήματα 4.17 και 4.18. Τα σχήματα που απεικονίζουν τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα παρατίθενται στο Παράρτημα Β.

4.2.3.2 Photo-Fenton

Για τη μελέτη της κινητικής του photo-Fenton στο σύστημα με τον πετροβάμβακα χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 20 mg/L Fe^{+2} και 400 mg/L H_2O_2 τόσο για την Α' περίοδο, όσο και για τη Β' περίοδο. Στον Πίνακα 4.9 συνοψίζονται τα αποτελέσματα και για τα τρία κινητικά μοντέλα. Για τα μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης οι συντελεστές συσχέτισης ήταν παραπλήσιοι, ενώ για το μοντέλο μηδενικής τάξης ο συντελεστής ήταν ελαφρώς μικρότερος.

Στον Πίνακα 4.10 φαίνονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου. Για τη μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 20 mg/L Fe^{+2} και 400 mg/L H_2O_2 για την Α' περίοδο και με προσθήκη 20 mg/L Fe^{+2} και 600 mg/L για τη Β' περίοδο. Για τη μονάδα του τεχνητού υγροβιότοπου και τα τρία κινητικά μοντέλα που δοκιμάστηκαν είχαν παρόμοια προσαρμογή ανά περίοδο, αφού οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης ήταν σχεδόν ίσοι.

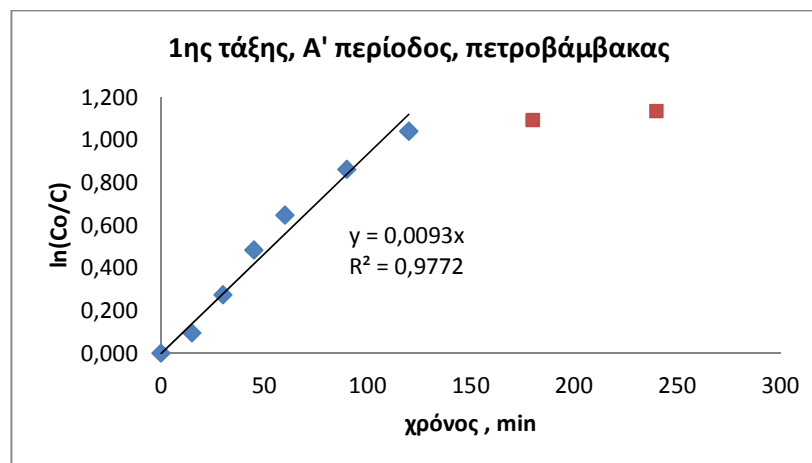
Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα

	Μηδενικής τάξης		1 ^{ης} τάξης		2 ^{ης} τάξης	
Περίοδος	A'	B'	A'	B'	A'	B'
Εξίσωση ευθείας	$y=0,4063x$	$y=0,1053x$	$y=0,0093x$	$y=0,0009x$	$y=0,0002x$	$y=7\text{E}-06x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,4063 mg/L min	0,1053 mg/L min	0,0093 min ⁻¹	0,0009 min ⁻¹	0,0002 L/mg min	7E-06 L/mg min
Συν/στής συσχέτισης R ²	0,9042	0,9360	0,9772	0,9322	0,9863	0,9269

Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, για το σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου

	Μηδενικής τάξης		1 ^{ης} τάξης		2 ^{ης} τάξης	
Περίοδος	A'	B'	A'	B'	A'	B'
Εξίσωση ευθείας	$y=0,2654x$	$y=0,1198x$	$y=0,0078x$	$y=0,0012x$	$y=0,0002x$	$y=1E-05x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,2654 mg/L min	0,1198 mg/L min	0,0078 min ⁻¹	0,0012 min ⁻¹	0,0002 L/mg min	1E-05 L/mg min
Συν/στής συσχέτισης R ²	0,9639	0,9013	0,9845	0,9107	0,9648	0,9172

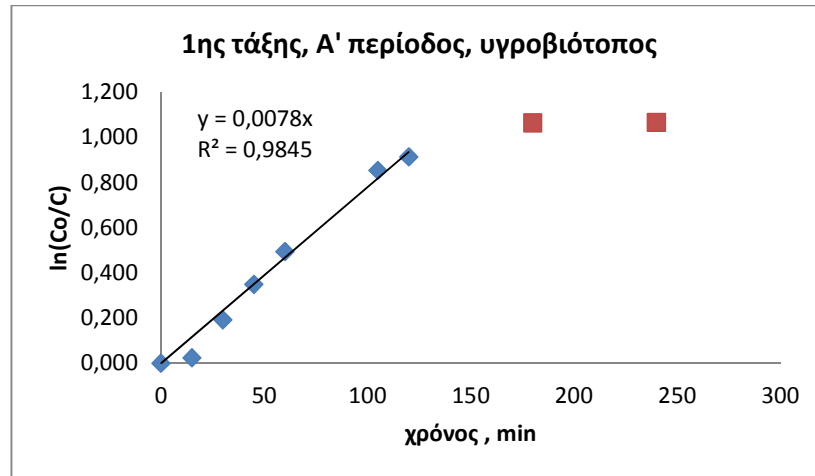
Η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα, τόσο για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα (A' περίοδος) όσο και για τον τεχνητό υγροβιότοπο, ενδεικτικά απεικονίζεται στα Σχήματα 4.19 και 4.20. Τα σχήματα που απεικονίζουν τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα παρατίθενται στο Παράρτημα Β.



Σχήμα 4.19 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου 1^{ης} τάξης, του συστήματος με τους κύβους πετροβάμβακα, για την Α' περίοδο

Για την Α' περίοδο και στα δύο συστήματα κατά τη μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων θεωρήθηκε ότι τα πειράματα είχαν ολοκληρωθεί εντός δύο ωρών και όχι τεσσάρων, που ήταν η πραγματική τους διάρκεια, αφού μετά το πέρας των δύο ωρών δεν σημειώθηκε περαιτέρω αύξηση της απομάκρυνσης DOC (Σχήματα 4.19 και 4.20). Για τη Β' περίοδο στο σύστημα με τους κύβους πετροβάμβακα θεωρήθηκε ότι τα πειράματα είχαν ολοκληρωθεί εντός τριών ωρών και όχι

τεσσάρων, που ήταν η πραγματική τους διάρκεια, αφού μετά το πέρας των τριών ωρών δεν σημειώθηκε περαιτέρω αύξηση της απομάκρυνσης DOC (Σχήμα στο Παράρτημα Β) .



Σχήμα 4.20 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου 1^{ης} τάξης, του συστήματος με τον υδροβιότοπο, για την Α' περίοδο

4.2.3.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Για τη μελέτη της κινητικής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο σύστημα με τον πετροβάμβακα χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 1% w/v Na₂SO₄ και I=18A τόσο για την Α', όσο και για την Β' περίοδο. Στον Πίνακα 4.11 συνοψίζονται τα αποτελέσματα και για τα τρία κινητικά μοντέλα.

Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξείδωση, για το για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα

Περίοδος	Μηδενικής τάξης		1 ^{ης} τάξης		2 ^{ης} τάξης	
	Α'	Β'	Α'	Β'	Α'	Β'
Εξίσωση ευθείας	y=0,125x	y=0,1361x	y=0,0017x	y=0,0011x	y=2E-05x	y=9E-06x
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,125 mg/L min	0,1361 mg/L min	0,0017 min ⁻¹	0,0011 min ⁻¹	2E-05 L/mg min	9E-06 L/mg min
Συν/στής συσχέτισης R ²	0,9959	0,9576	0,9763	0,9652	0,9334	0,9645

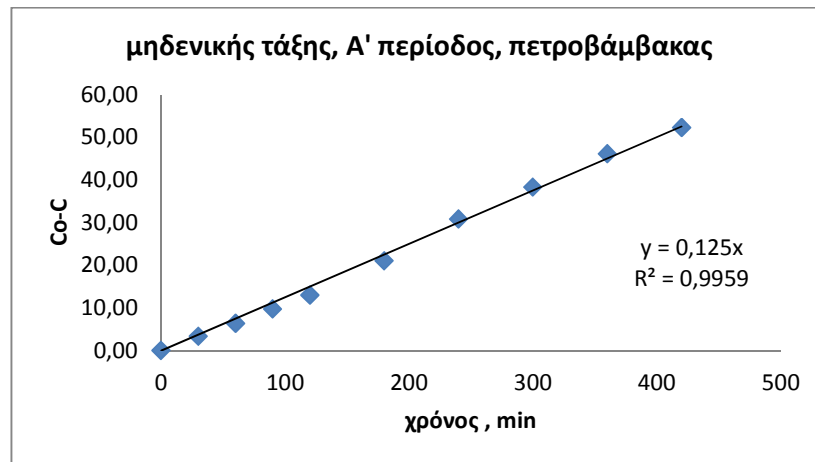
Στον Πίνακα 4.12 συνοψίζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου. Για τη μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 1% w/v Na₂SO₄ και I=18A για την Α' περίοδο και με προσθήκη 2% w/v Na₂SO₄ και I=18A για την Β' περίοδο.

Κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση το COD συχνά φαίνεται να μειώνεται γραμμικά με το χρόνο, υποδηλώνοντας έτσι συμπεριφορά κινητικής μηδενικής τάξης (Grafias *et al.*, 2010; Deligiorgis *et al.*, 2008). Στη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα οι συντελεστές συσχέτισης των τριων κινητικών μοντέλων, σχετικά με το DOC, ήταν παραπλήσιοι και για τις δύο περιόδους, αν και για την πρώτη περίοδο η κινητική μηδενικής τάξης προσομοίαζε καλύτερα στα αποτελέσματα. Για τη μονάδα με τον τεχνητό υγροβιότοπο αν και οι συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων ήταν παραπλήσιοι για κάθε περίοδο, η κινητική μηδενικής τάξης είχε καλύτερη προσαρμογή στα αποτελέσματα και στις δύο περιόδους. Στη δεύτερη περίοδο, αν και η αρχική συγκέντρωση σχεδόν διπλασιάστηκε και στα δύο συστήματα, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του συντελεστή συσχέτισης μόνο στη μονάδα με τον υγροβιότοπο.

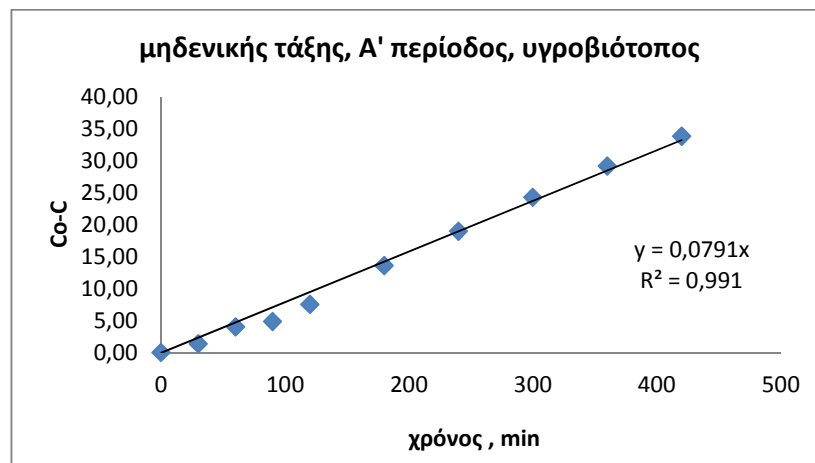
Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξείδωση, για το για το σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου

	Μηδενικής τάξης		1 ^{ης} τάξης		2 ^{ης} τάξης	
Περίοδος	A'	B'	A'	B'	A'	B'
Εξίσωση ευθείας	y=0,0791x	y=0,0553x	y=0,0018x	y=0,0006x	y=4E-05x	y=7E-06x
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,0791 mg/L min	0,0553 mg/L min	0,0018 min ⁻¹	0,0006 min ⁻¹	4E-05 L/mg min	7E-06 L/mg min
Συν/στής συσχέτισης R ²	0,991	0,7478	0,9627	0,7399	0,9069	0,7261

Η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα, τόσο για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα (Α' περίοδος) όσο και για τον τεχνητό υγροβιότοπο ενδεικτικά απεικονίζεται στα Σχήματα 4.21 και 4.22. Τα σχήματα που απεικονίζουν τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα παρατίθενται στο Παράρτημα Β.



Σχήμα 4.21 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου μηδενικής τάξης, του συστήματος με τους κύβους πετροβάμβακα, για την Α' περίοδο



Σχήμα 4.22 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου μηδενικής τάξης, του συστήματος με τον τεχνητό υγροβιότοπο, για την Α' περίοδο

4.2.4 Συζήτηση

Στη δεύτερη φάση πειραμάτων στις μονάδες τεχνητού υγροβιότοπου και κύβων πετροβάμβακα έγινε επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου αραιωμένων με αστικά λύματα χωρίς προεπεξεργασία. Για την επεξεργασία της εκροής των μονάδων χρησιμοποιήθηκαν προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης.

Η αραίωση με αστικά λύματα είναι ένας απλός τρόπος για τη μείωση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου. Η χρήση αστικών λυμάτων για την αραίωση αντί για νερό έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να ρυθμίσει το pH και την αλκαλικότητα στα επιθυμητά επίπεδα, όπως επίσης σε ορισμένες περιπτώσεις και τη συγκέντρωση των θρεπτικών που απαιτούνται (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006; Fezzani and Cheikh, 2008 ; A. Jail *et al.*, 2010).

Έχει παρατηρηθεί ότι στα συστήματα που προηγείται η βιολογική διεργασία της χημικής οξείδωσης, η δυνατότητα βιοαποδόμησης είναι συνήθως μεγαλύτερη από ό,τι αν οι διεργασίες πραγματοποιηθούν με αντίστροφη σειρά (Chatzisyμεon *et al.*, 2009, Mantzavinou and Kalogerakis, 2005). Οι Grafias *et al.* (2010) διαπίστωσαν ότι η επεξεργασία υγρών αποβλήτων πυρηνελαιουργείου πρώτα με σύστημα τεχνητού υδροβιότοπου και στη συνέχεια με ηλεκτροχημική οξείδωση ήταν πιο αποτελεσματική από την επεξεργασία των λυμάτων με τα ίδια συστήματα σε αντίστροφη σειρά.

Αν και κατά τη δεύτερη περίοδο η οργανική φόρτιση διπλασιάστηκε τόσο ως συγκέντρωση, όσο και ως μάζα COD, η μέση απόδοση των συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης όχι μόνο δεν μειώθηκε αντίστοιχα, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε ακόμα και μικρή αύξηση. Και στις δύο περιόδους λειτουργίας παρατηρήθηκαν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης στη μονάδα του τεχνητού υδροβιότοπου από ό,τι στη μονάδα των κύβων πετροβάμβακα.

Από τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης που δοκιμάστηκαν, η ετερογενής φωτοκατάλυση είχε τις χαμηλότερες απομακρύνσεις, ενώ τα ποσοστά απομάκρυνσης από photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση ήταν παραπλήσια. Στην πρώτη περίοδο η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτεύχθηκε με τη μέθοδο photo-Fenton και στα δύο συστήματα, ενώ στη δεύτερη με την ηλεκτροχημική οξείδωση. Οι μέθοδοι photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση φαίνεται να είναι πιο αποδοτικές από την φωτοκατάλυση ακόμα και στην περίπτωση που προηγούνται της βιολογικής διεργασίας (Badawy *et al.*, 2009; Chatzisyμεon *et al.*, 2013). Παρόλα αυτά η ηλεκτροχημική οξείδωση προτιμάται, αφού δεν δημιουργεί προϊόντα - ενώσεις που είναι δύσκολο να αποδομηθούν στη συνέχεια, όπως με τη μέθοδο photo-Fenton (Canizares *et al.*, 2007).

Στον Πίνακα 4.13 παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC ως συγκέντρωση mg/L τόσο ανά διεργασία, όσο και συνολικά ανά σύστημα. Στην πρώτη περίοδο η μεγαλύτερη απομάκρυνση 81% επιτεύχθηκε από το σύστημα υγροβιότοπου - photo-Fenton, ενώ στη δεύτερη περίοδο η μέγιστη απομάκρυνση ήταν 70% στο σύστημα υγροβιότοπου - ηλεκτροχημικής οξείδωσης.

Στον Πίνακα 4.14 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες απομακρύνσεις για το COD μόνο όμως για τα συστήματα υγροβιότοπου - ηλεκτροχημικής οξείδωσης και πετροβάμβακα- ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Για το σύστημα με τον υγροβιότοπο η συνολική απομάκρυνση και στις δύο περιόδους ήταν περίπου 90%, ενώ για τον πετροβάμβακα ήταν περίπου 86%. Στην πρώτη περίοδο η εκροή του συστήματος με τον υγροβιότοπο θα μπορούσε να πληροί τα κριτήρια σχετικά με το χρώμα, αλλά και με το COD, τόσο ως ποσοστό απομάκρυνσης όσο και ως συγκέντρωση, για ασφαλή διάθεση στον περιβάλλον. Στη δεύτερη όμως περίοδο, αν και ως ποσοστό απομάκρυνσης το COD θα μπορούσε να είναι εντός των ορίων, ως συγκέντρωση στην εκροή ήταν μεγαλύτερη από 125 mg/L λόγω της αρχικά υψηλής συγκέντρωσης.

Πίνακας 4.13: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC ως mg/L ανά διεργασία και συνολικά

A' περίοδος					
	απομάκρυνση	συνολική απομάκρυνση		απομάκρυνση	συνολική απομάκρυνση
υγροβιότοπος	48%		πετροβάμβακας	43%	
φωτοκατάλυση	36%	67%	φωτοκατάλυση	21%	55%
photo-Fenton	64%	81%	photo-Fenton	68%	82%
ηλεκτροχημική οξείδωση	55%	77%	ηλεκτροχημική οξείδωση	53%	73%
B' περίοδος					
	απομάκρυνση	συνολική απομάκρυνση		απομάκρυνση	συνολική απομάκρυνση
υγροβιότοπος	60%		πετροβάμβακας	48%	
φωτοκατάλυση	0%	60%	φωτοκατάλυση	19%	58%
photo-Fenton	23%	69%	photo-Fenton	14%	55%
ηλεκτροχημική οξείδωση	24%	70%	ηλεκτροχημική οξείδωση	30%	64%

Στην ηλεκτροχημική οξειδωση υγρών αποβλήτων ελαιουργείου με ηλεκτρόδια BDD μελέτες παραγοντικού σχεδιασμού δείχνουν ότι για COD εισόδου μέχρι 5000 mg/L οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της μονάδας είναι το αρχικό φορτίο COD, ο χρόνος και η ένταση του ρεύματος (Deligiorgis *et al.*, 2008, Chatzisyμεon *et al.*, 2009). Εν τούτοις αν και στη δεύτερη περίοδο η αρχική συγκέντρωση COD διπλασιάστηκε, η απομάκρυνση όχι μόνο δεν μειώθηκε, αλλά αντίθετα αυξήθηκε.

Πίνακας 4.14: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD ανά διεργασία και συνολικά

A' περίοδος					
	απομάκρυνση	συνολική απομάκρυνση		απομάκρυνση	συνολική απομάκρυνση
υγροβιότοπος	78%		πετροβάμβακας	68%	
ηλεκτροχημική οξειδωση	53%	90%	ηλεκτροχημική οξειδωση	57%	86%
B' περίοδος					
	απομάκρυνση	συνολική απομάκρυνση		απομάκρυνση	συνολική απομάκρυνση
υγροβιότοπος	75%		πετροβάμβακας	69%	
ηλεκτροχημική οξειδωση	62%	92%	ηλεκτροχημική οξειδωση	60%	87%

Αν και στη μονάδα τεχνητού υγροβιότοπου δεν υπήρχε τεχνητός αερισμός, το οργανικό φορτίο ήταν υψηλό σε ημερήσια βάση και τα διαστήματα ανάπαυσης ανάμεσα στις φάσεις τροφοδοσίας ήταν μικρά, η μονάδα είχε ικανοποιητική απόδοση, σε σύγκριση με αντίστοιχα συστήματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα για τη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα δεν ήταν δυνατόν να συγκριθούν με άλλες μελέτες, καθώς το υλικό αυτό δεν έχει χρησιμοποιηθεί σε παρόμοια συστήματα.

Σε σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου κάθετης ροής για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου εφαρμόστηκε φόρτιση 145 g COD/(m²d) (14120mg/L COD) με δύο ημέρες τροφοδοσία και τέσσερις ημέρες ανάπαυση, και η απομάκρυνση για το COD ήταν 70%, ενώ για το TKN ήταν 75% (Herounim *et al.*, 2011). Σε αντίστοιχη μονάδα με διακοπτόμενη τροφοδοσία 115 g COD/(m²d) με

καθημερινή όμως εφαρμογή, η μέση απομάκρυνση για το COD ήταν 74%, ενώ για τα $\text{NH}_4\text{-N}$ ήταν 50% (Yalcuk *et al.*, 2010). Πειράματα διαλείποντος έργου σε μονάδα τεχνητού υδροβιότοπου κάθετης ροής, όπου εφαρμόστηκαν υγρά απόβλητα ελαιουργείου, έδειξαν ότι με το διπλασιασμό του χρόνου παραμονής του αποβλήτου στη μονάδα, από τρεις μέρες σε έξι, το ποσοστό απομάκρυνσης του COD από το 84% έφτασε στο 92,5%, ενώ για τα TSS από 89% αυξήθηκε στο 95% (Dordio and Carvalho, 2013). Αντίστοιχα ήταν τα αποτελέσματα και σε μονάδα οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής, όπου αρχικά τα υγρά απόβλητα ελαιουργείου υπόκειντο προεπεξεργασία με ασβέστη (απομάκρυνση COD κατά 30%) και στη συνέχεια αραιώνονταν με ρεύμα εκροής από μονάδα ενεργού ιλύος, ώστε η φόρτιση ως COD να ισούται με $220 \text{ g/m}^2\text{d}$. Τα ποσοστά απομάκρυνσης για το COD και τα TSS ήταν $74\pm 18\%$ και $74\pm 15\%$ αντίστοιχα (Bubba *et al.*, 2004)

Τέλος σε μονάδα τεχνητού υδροβιότοπου επιφανειακής ροής, εφαρμόστηκαν υγρά απόβλητα ελαιουργείου αραιωμένα με νερό σε αναλογία 1:10 και οργανική φόρτιση ίση με $92,5 \text{ g BOD} / \text{m}^2\text{d}$ ή $231 \text{ g COD} / \text{m}^2\text{d}$ σύμφωνα με τα δεδομένα. Η τροφοδοσία γινόταν διακοπτόμενα με μία ημέρα εφαρμογής και μία ημέρα ανάπαυσης. Στη μονάδα αυτή η απομάκρυνση για το COD ήταν 80% και για τα TSS 83% (Kapellakis *et al.*, 2012). Αν και η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης σε υγρά απόβλητα ελαιουργείου (αραιωμένα) έχει αναφερθεί αρκετές φορές (Gernjak *et al.*, 2004; El Hajjoui *et al.* 2008; Chatzisyμεon *et al.* 2009), ο συνδυασμός τεχνητού υδροβιότοπου και φωτοκαταλυτικής οξειδωσης έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία μόνο για την επεξεργασία υγρών αστικών αποβλήτων και όχι υγρών αποβλήτων ελαιουργείου. Οι Antoniadis *et al.* (2007; 2010) χρησιμοποιώντας συνθετικό αστικό λύμα συγκέντρωσης $400 \text{ mg DOC} / \text{L}$, πέτυχαν συνολική απομάκρυνση από το σύστημα για το DOC περίπου 90% με τη διεργασία όμως της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης να προηγείται του τεχνητού υδροβιότοπου.

Γενικά έχουν μελετηθεί διάφορα συστήματα που συνδυάζουν βιολογικές διεργασίες με προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης. Σε σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείου αρχικά με UV/O_3 και στη συνέχεια με αερόβιο βιοαντιδραστήρα παρατηρήθηκε απομάκρυνση του COD έως και 91% (Lafi *et al.*, 2009). Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και στην περίπτωση επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου σε πρώτη φάση με

προσρόφηση, μετά με βιολογική διεργασία και τέλος με photo-Fenton (Aytar *et al.*, 2013)

4.3 Τρίτη φάση πειραμάτων: Συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων με σύστημα UASB και ΠΟΜΑ

Η τρίτη φάση πειραμάτων αφορούσε στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (κατσίγαρος) αραιωμένων με αστικά λύματα αρχικά με αναερόβιο αντιδραστήρα υψηλού ρυθμού (τύπου UASB) και στη συνέχεια με προηγμένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης.

4.3.1 UASB

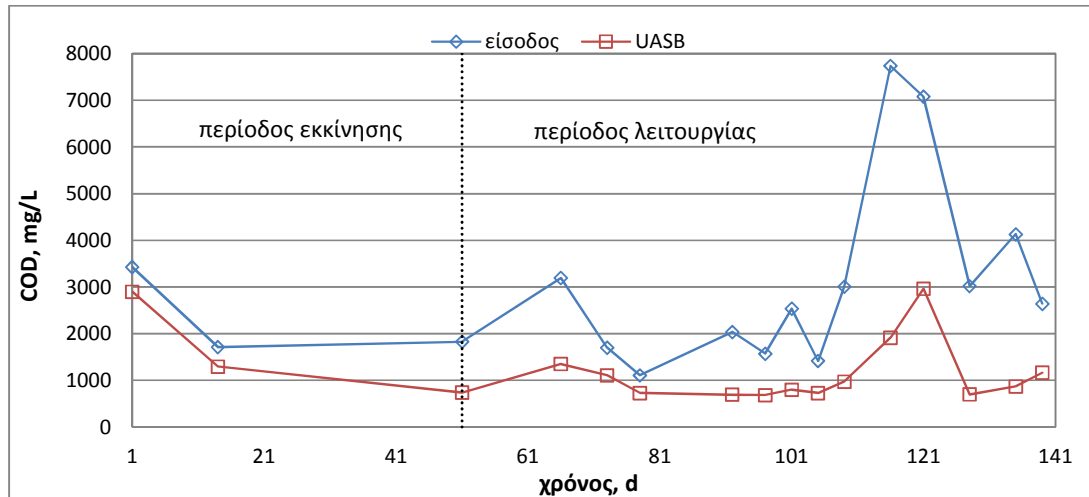
Στον Πίνακα 4.15 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για τη λειτουργία του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB με στόχο την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου αραιωμένων με αστικά λύματα. Τα αποτελέσματα είναι σε όρους COD, DOC, TCU, P και TN και εκφράζονται σε ποσοστά απομάκρυνσης ως συγκέντρωση. Η μέση απομάκρυνση ήταν 55% για το COD και 78% για τα TSS. Σε αρκετά χαμηλότερα ποσοστά κυμάνθηκαν οι απομακρύνσεις για το TN με 18%, για το TCU με 15%, αλλά και για το DOC με 4%. Εξαίρεση αποτέλεσε ο P, όπου η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ήταν 36%.

Η συγκέντρωση των προς επεξεργασία υγρών αποβλήτων ως COD κυμαίνονταν μεταξύ 1100 και 7700 mg/L με μέση τιμή τα 3168 mg/L. Η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα είχε ρυθμιστεί στους 20 με 25°C και η παροχή στα 0,42 L/min με υδραυλικό χρόνο παραμονής τις 24 ώρες.

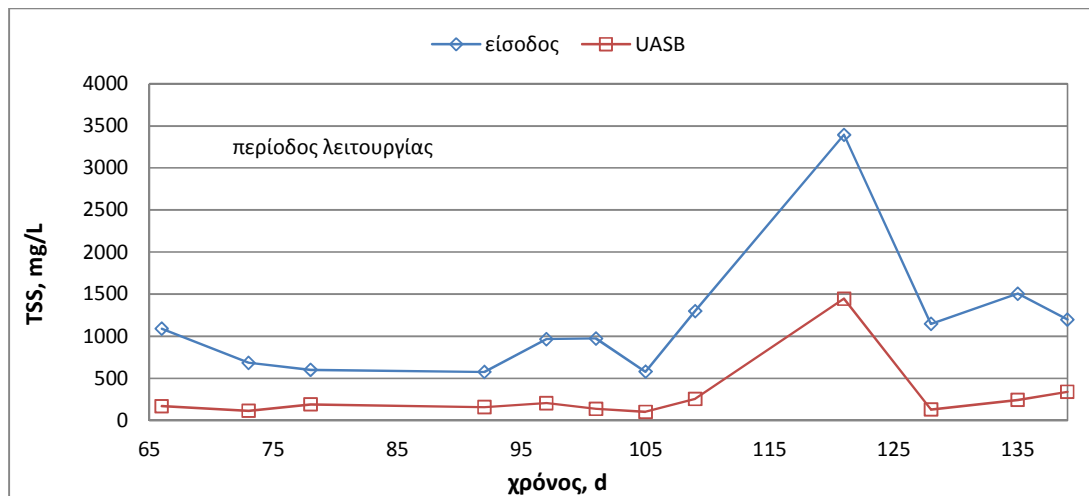
Πίνακας 4.15: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD, DOC, TSS, TCU, TN, P

% απομάκρυνση COD	% απομάκρυνση DOC
55	4
% απομάκρυνση TSS	% απομάκρυνση TCU
78	15
% απομάκρυνση TN	% απομάκρυνση P
18	36

Στο Σχήμα 4.23 απεικονίζεται η λειτουργία του UASB ως προς το COD τόσο κατά την περίοδο εκκίνησης, όσο και κατά την περίοδο της κανονικής λειτουργίας. Παρατηρείται ότι η εκροή του αντιδραστήρα όχι μόνο ήταν αρκετά σταθερή για σχετικά σταθερές φορτίσεις, αλλά και ότι το σύστημα είχε τη δυνατότητα να απορροφήσει ικανοποιητικά ακόμα και φορτίσεις σοκ.



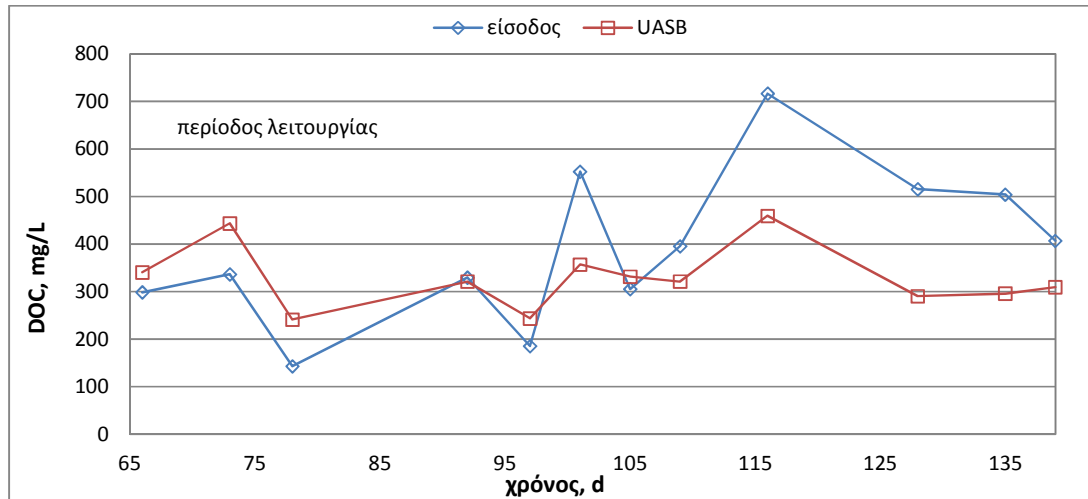
Σχήμα 4.23: Χρονική διακύμανση του COD (mg/L) στο σύστημα UASB



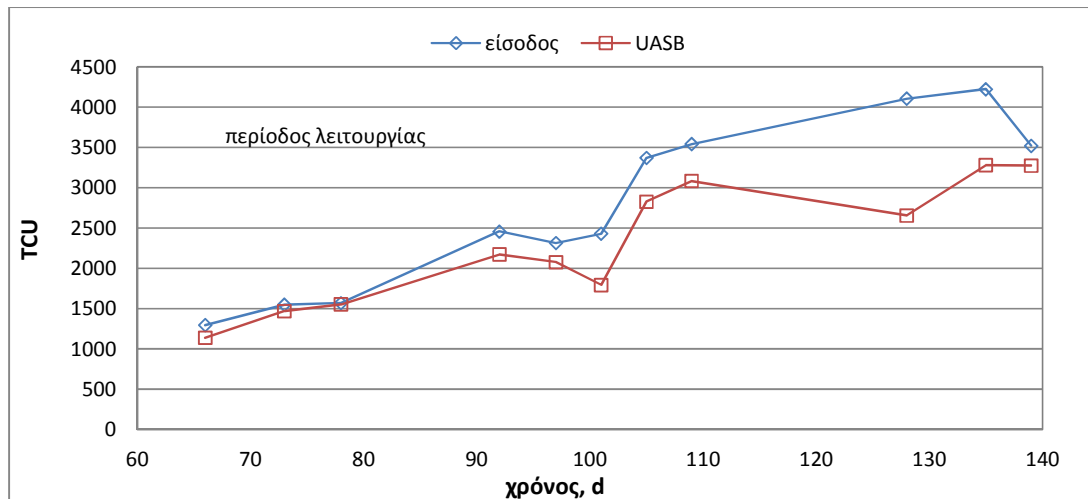
Σχήμα 4.24: Χρονική διακύμανση του TSS (mg/L) στο σύστημα UASB

Η λειτουργία του αντιδραστήρα ως προς τα αιωρούμενα στερεά (Σχήμα 4.24) ήταν παρόμοια με αυτή για το COD ως προς τη σταθερότητα στην ποιότητα της εκροής με υψηλότερα όμως ποσοστά απομάκρυνσης.

Αντιθέτως τα αποτελέσματα για το DOC (Σχήμα 4.25) δεν ακολουθούν τη γενικότερη τάση των COD και TSS και έτσι δεν ήταν αντιπροσωπευτικά της γενικότερης λειτουργίας της μονάδας. Σε αυτό συμβάλλει όχι μόνο η υψηλή συγκέντρωση των TSS στην είσοδο, ένα ποσοστό των οποίων στη συνέχεια διαλυτοποιείται, αλλά και ο ορισμός της ίδιας της παραμέτρου: μέτρηση διαλυτού οργανικού άνθρακα.



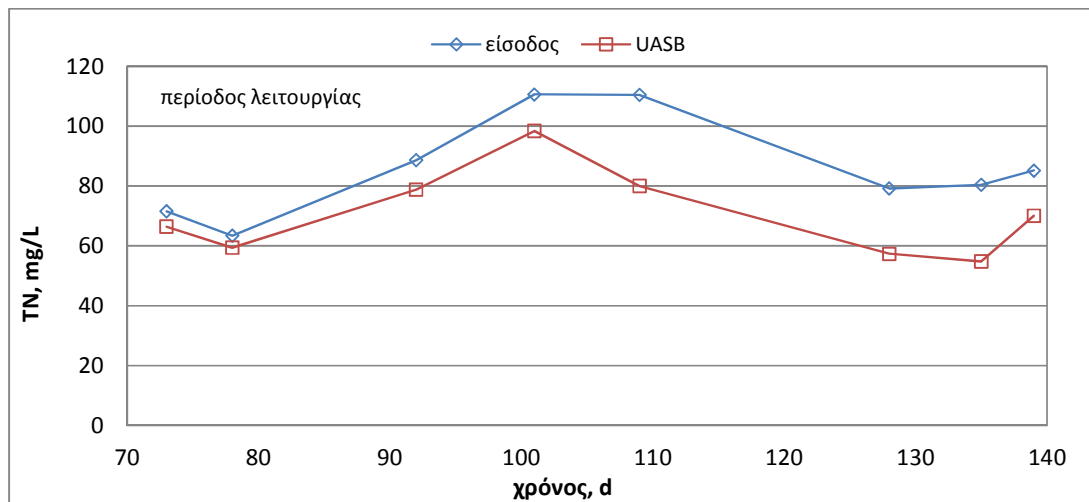
Σχήμα 4.25: Χρονική διακύμανση του DOC (mg/L) στο σύστημα UASB



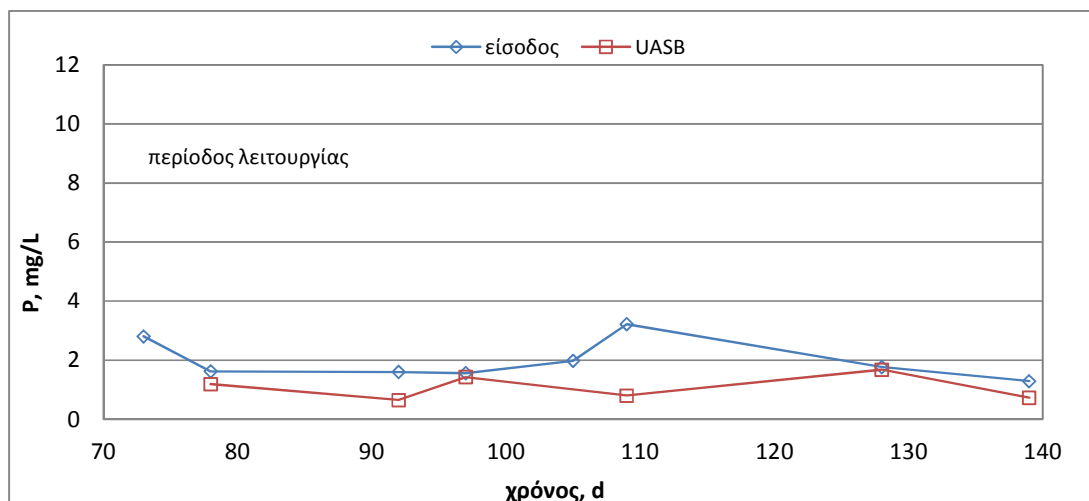
Σχήμα 4.26: Χρονική διακύμανση του χρώματος (TCU) στο σύστημα UASB

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου με τον UASB δεν είχε κάποια ουσιαστική επίδραση στο χρώμα τους (Σχήμα 4.26), αφού ακόμα και οι 1000

μονάδες TCU αντιστοιχούν σε ιδιαίτερα σκούρο καφέ – μαύρο χρώμα. Αξίζει να σημειωθεί η αύξηση που παρατηρήθηκε στην ένταση του χρώματος των λυμάτων εισόδου με την πάροδο του χρόνου. Σε αυτό συνέβαλε και το γεγονός ότι από κάποια χρονική στιγμή και μετά τα απόβλητα ελαιουργείου λαμβάνονταν από δεξαμενές εξάτμισης και όχι την ώρα που παράγονταν, καθώς η ελαιοκομική περίοδος είχε τελειώσει. Έτσι η οξειδωση και στη συνέχεια ο πολυμερισμός των τανινών δημιούργησε σκουρόχρωμες πολυφαινόλες και το χρώμα ήταν ακόμα πιο έντονο (Saez *et al.*, 1992; Assas *et al.*, 2002).



Σχήμα 4.27: Χρονική διακύμανση του TN (mg/L) στο σύστημα UASB



Σχήμα 4.28: Χρονική διακύμανση του P (mg/L) στο σύστημα UASB

Η απομάκρυνση των θρεπτικών TN και P απεικονίζεται στα Σχήματα 4.27 και 4.28. Παρατηρείται ότι μετά την 100^η μέρα η απομάκρυνση του TN αυξήθηκε ελαφρώς και παρέμεινε αυξημένη για το υπόλοιπο διάστημα ίση περίπου με 27%. Αντίθετα η απομάκρυνση του P δεν ήταν σταθερή, αλλά είχε αυξομειώσεις.

Για τη διατήρηση της μεθανογένεσης σε υψηλό ρυθμό, αρά και την αποτελεσματικότερη λειτουργία του αντιδραστήρα, το pH έπρεπε να βρίσκεται εντός του διαστήματος 6 με 8, (Bolle *et al.*, 1985). Για το σκοπό αυτό γινόταν προσθήκη διττανθρακικής σόδας (μαγειρική σόδα, NaHCO_3) 1g/L και παρακολουθούνταν εκτός από το pH και η αλκαλικότητα (Παράρτημα Γ), αφού σε περίπτωση οξίνισης του αντιδραστήρα η πτώση του pH θα ήταν απότομη και θα συνέβαινε σε σύντομο χρονικό διάστημα, οπότε δεν θα γινόταν εγκαίρως αντιληπτή, ενώ αντίθετα η αλκαλικότητα θα μειώνονταν σταδιακά. Για pH ίσο με 6-8 η αλκαλικότητα κυμαίνεται μεταξύ 2000-5000 mg CaCO_3 /L (Metcalf and Eddy, 2003).

4.3.2 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης

Για την επεξεργασία της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, του photo-Fenton και της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Για κάθε διεργασία επιλέχθηκαν οι συνθήκες με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων τις προηγούμενης φάσης. Στον Πίνακα 4.16 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για κάθε μέθοδο σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC. Η μέση συγκέντρωση της εκροής από τον αναερόβιο αντιδραστήρα ως COD και DOC ήταν 1130 mg/L και 330 mg/L αντίστοιχα.

Παρατηρήθηκε ότι η επεξεργασία της εκροής του UASB με τις μεθόδους ετερογενούς και ομογενούς φωτοκατάλυσης είχε εξαιρετικά χαμηλές απομακρύνσεις. Από τις τρεις μεθόδους η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτεύχθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και ήταν 35% σε συνθήκες 2% w/v Na_2SO_4 και ένταση ρεύματος 18A. Με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης η μέγιστη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε ήταν 13% σε συνθήκες: 1,5 gr/L TiO_2 με 1000

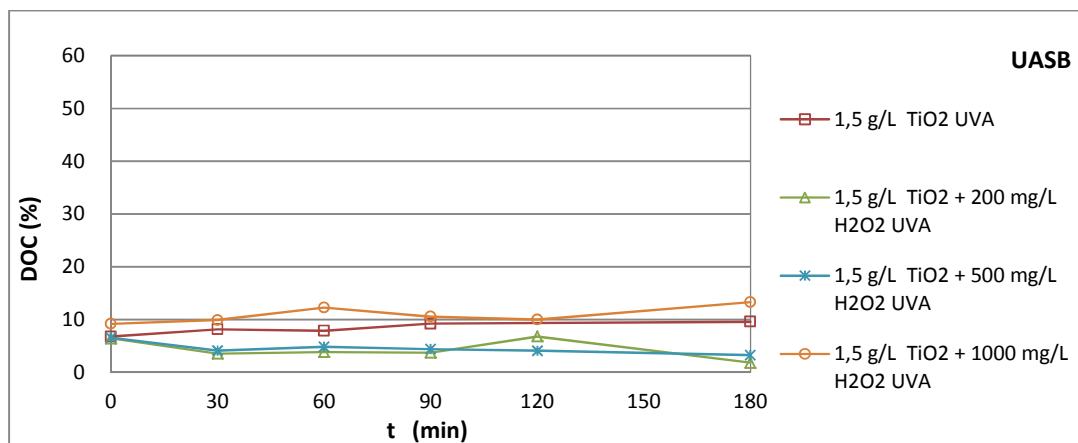
mg/L H₂O₂ και λάμπα UVA. Με τη μέθοδο photo-Fenton η μέγιστη απομάκρυνση ήταν μόλις 7% σε συνθήκες: 20 mg/L Fe²⁺ με 400 mg/L H₂O₂ και λάμπα UVA.

Πίνακας 4.16: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC από επεξεργασία με φωτοκατάλυση, photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση

ποσοστό απομάκρυνσης %	
συνθήκες	Φωτοκατάλυση
1,5 g/L TiO ₂ UVA	9,6
1,5 g/L TiO ₂ + 200 mg/L H ₂ O ₂ UVA	1,8
1,5 g/L TiO ₂ + 500 mg/L H ₂ O ₂ UVA	3,3
1,5 g/L TiO ₂ + 1000 mg/L H ₂ O ₂ UVA	13,3
συνθήκες	Photo-Fenton
5 mg/L Fe ²⁺ + 100 mg/L H ₂ O ₂	3,0
5 mg/L Fe ²⁺ + 300 mg/L H ₂ O ₂	3,6
5 mg/L Fe ²⁺ + 500 mg/L H ₂ O ₂	-
20 mg/L Fe ²⁺ + 200 mg/L H ₂ O ₂	3,7
20 mg/L Fe ²⁺ + 400 mg/L H ₂ O ₂	6,9
20 mg/L Fe ²⁺ + 600 mg/L H ₂ O ₂	7,0
συνθήκες	Ηλεκτροχημική οξείδωση
2% w/v Na ₂ SO ₄ , I=18A	34,5
2% w/v Na ₂ SO ₄ , I=10A	19,8
1% w/v Na ₂ SO ₄ , I=18A	27,7
1% w/v Na ₂ SO ₄ , I=10A	27,4

4.3.2.1 Φωτοκατάλυση

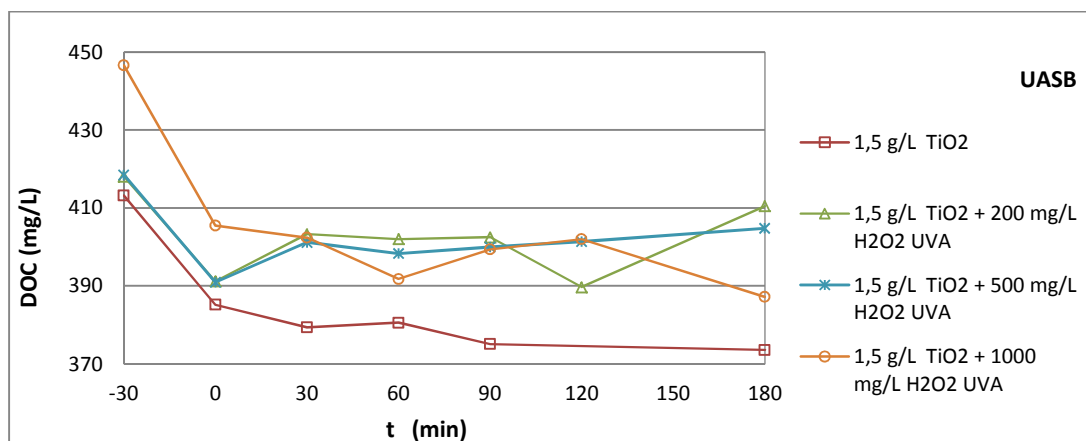
Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 1,5 g/L και με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις H₂O₂ 200 mg/L, 500 mg/L και 1000 mg/L. Τα πειράματα για 0,5 mg/L και 1 mg/L TiO₂ δεν πραγματοποιήθηκαν, αφού ακόμα και στη δεύτερη φάση, όπου τα λύματα δεν ήταν τόσο επιβαρυνμένα, οι αντίστοιχες απομακρύνσεις ήταν χαμηλές.



Σχήμα 4.29: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB με φωτοκατάλυση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC

Η επεξεργασία με φωτοκατάλυση δεν επηρέασε το χρώμα των δειγμάτων, τα οποία είχαν σκούρο καφέ χρώμα.

Στο Σχήμα 4.29 φαίνεται αναλυτικά η ποσοστιαία απομάκρυνση της μεθόδου ως προς το DOC στις διάφορες χρονικές στιγμές κάθε πειράματος. Ως χρονική στιγμή μηδέν θεωρήθηκε η στιγμή που άναβε η λάμπα και προσθέτονταν το H₂O₂. Τη στιγμή αυτή είχε ήδη απομακρυνθεί ένα ποσοστό από το αρχικό DOC (Σχήμα 4.30) κατά την ανάμιξη του καταλύτη με το δείγμα. Παρατηρήθηκε ότι η συμβολή της διεργασίας της φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση των ρύπων ήταν ουσιαστικά ελάχιστη στις συγκεκριμένες συνθήκες. Το σύνολο σχεδόν της απομάκρυνσης που επιτεύχθηκε οφείλεται στην προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη πριν την έναρξη της διεργασίας κατά τη διάρκεια της αρχικής ανάδευσης 30 min.



Σχήμα 4.30: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB με φωτοκατάλυση σε όρους φόρτισης DOC mg/L

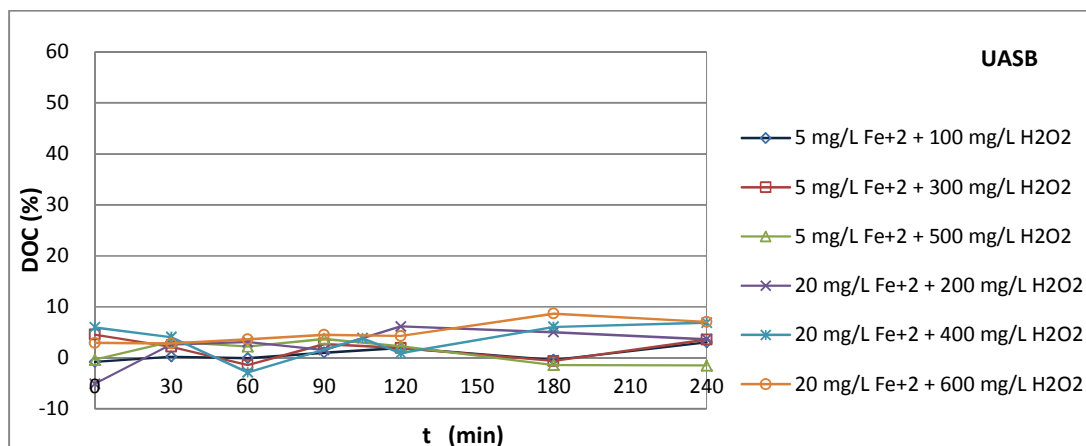
4.3.2.2 Photo-Fenton

Πραγματοποιήθηκαν έξι πειράματα σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe^{2+} ίσες με 5 mg/L και 20 mg/L και με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 για κάθε συγκέντρωση Fe^{2+} . Έτσι για συγκέντρωση 5mg/L Fe^{2+} έγιναν πειράματα με 100mg/L, 300 mg/L και 500mg/L H_2O_2 , ενώ για συγκέντρωση 20mg/L Fe^{2+} έγιναν πειράματα με 200mg/L, 400 mg/L και 600mg/L H_2O_2 .

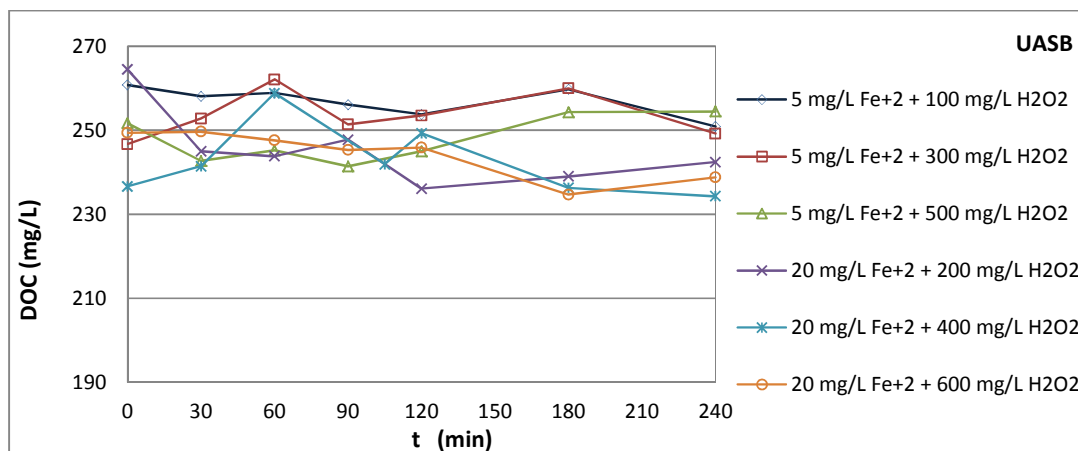
Η απομάκρυνση του χρώματος TCU ήταν 68-79% για συγκέντρωση Fe^{2+} 5mg/L και 85-90% για Fe^{2+} 20mg/L. Εν τούτοις, λόγω του ιδιαίτερα σκούρου αρχικού χρώματος (καφέ-μαύρο, αδιαφανές), η εκροή δεν ήταν άχρωμη, αλλά ανάλογα με το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν από ανοιχτό καφέ διάφανο έως κίτρινο.

Στο Σχήμα 4.31 φαίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση με την μέθοδο photo-Fenton ως προς το DOC στις διάφορες χρονικές στιγμές κάθε πειράματος. Καμία από τις επιλεχθείσες αναλογίες δισθενούς σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν οδήγησε σε απομάκρυνση DOC μεγαλύτερη από 7%.

Πριν την έναρξη της διεργασίας το δείγμα οξινίζονταν με H_2SO_4 για την αποφυγή κατακρήμνισης του σιδήρου. Σημειώνεται ότι παρατηρήθηκαν μεταβολές (αύξηση ή μείωση) στη συγκέντρωση DOC μετά την προσθήκη του H_2SO_4 μέχρι και 6%.



Σχήμα 4.31: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB με photo-Fenton σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC



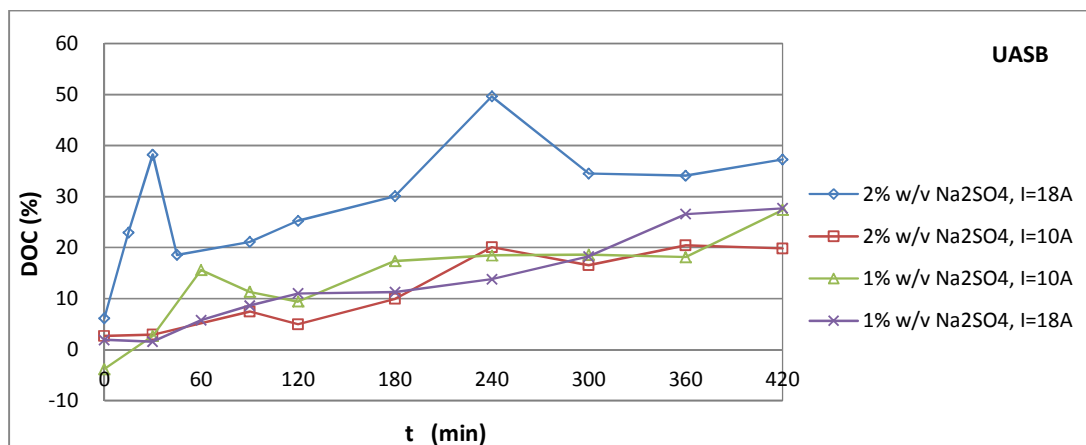
Σχήμα 4.32: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB με photo-Fenton σε όρους φόρτισης DOC mg/L

4.3.2.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

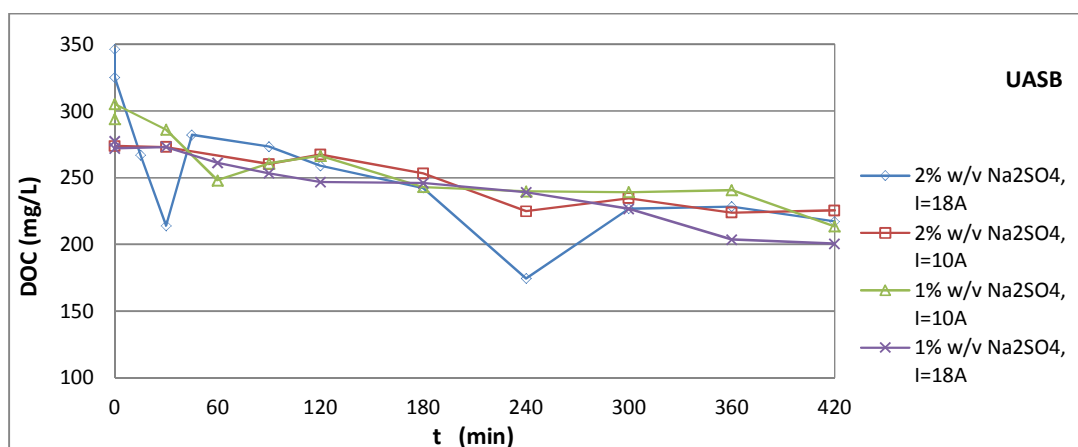
Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα για δύο εντάσεις ρεύματος 10A και 18A και δύο συγκεντρώσεις Na_2SO_4 1% και 2% w/v. Στα Σχήματα 4.33 και 4.34 φαίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση και η μείωση της συγκέντρωσης του DOC με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στις διάφορες χρονικές στιγμές κάθε πειράματος.

Σε αυτήν τη φάση, όπου το δείγμα ήταν η εκροή από τον UASB, ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του Na_2SO_4 οδήγησε σε αύξηση της απομάκρυνσης, αλλά και μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης για την ίδια ένταση ρεύματος. Στα αντίστοιχα πειράματα της προηγούμενης φάσης, ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του Na_2SO_4 όχι μόνο δεν ακολουθούνταν από αύξηση της απομάκρυνσης για την ίδια ένταση ρεύματος, αλλά τις περισσότερες φορές συνοδεύονταν και από μικρή μείωση της απομάκρυνσης. Επίσης, αντίθετα με τα αντίστοιχα πειράματα της προηγούμενης φάσης παρατηρήθηκε ότι μετά τα τριάντα λεπτά ανάδευσης του δείγματος με το Na_2SO_4 και πριν τη διέλευση του ρεύματος, η συγκέντρωση του DOC μειώνονταν. Η ενεργειακή κατανάλωση, που σημειώθηκε στο πείραμα με τη μέγιστη απομάκρυνση (2% w/v Na_2SO_4 , $I=18A$) ήταν 1,14 KWh/L.

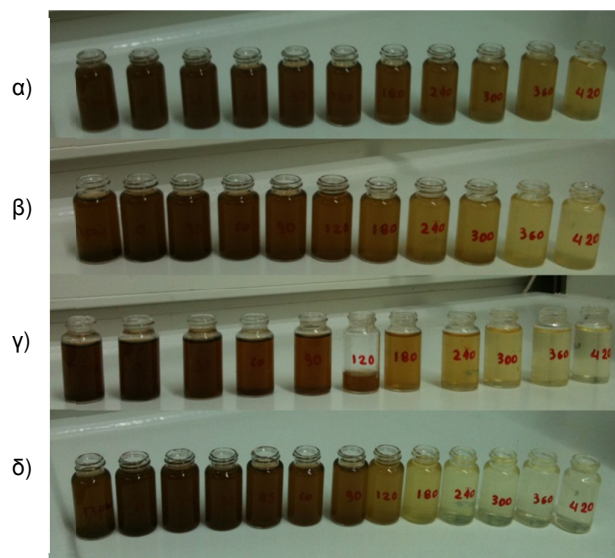
Στην Εικόνα 4.3 φαίνεται η αλλαγή στο χρώμα των δειγμάτων κατά την εξέλιξη των πειραμάτων. Αποχρωματισμός των δειγμάτων συνέβη μόνο στα πειράματα με 2% w/v Na_2SO_4 , $I=18A$ και 1% w/v Na_2SO_4 , $I=18A$.



Σχήμα 4.33: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB ηλεκτροχημική οξείδωση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC



Σχήμα 4.34: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής του UASB ηλεκτροχημική οξείδωση σε όρους φόρτισης DOC mg/L



Εικόνα 4.19: Αποχρωματισμός του δείγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, Γ' φάση σε συνθήκες α) 1% w/v Na₂SO₄, I=10A, β) 2% w/v Na₂SO₄, I=10A, γ) 1% w/v Na₂SO₄, I=18A, δ) 2% w/v Na₂SO₄, I=18A

4.3.3 Χημική κινητική διεργασιών

Για κάθε σύστημα UASB-ΠΟΜΑ μελετήθηκε η χημική κινητική των αντιδράσεων. Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων που είχαν επιλεχθεί ως βέλτιστα και διερευνήθηκε η προσαρμογή τους σε αντιδράσεις κινητικής: μηδενικής τάξης, πρώτης τάξης και δεύτερης τάξης (σχέσεις 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6).

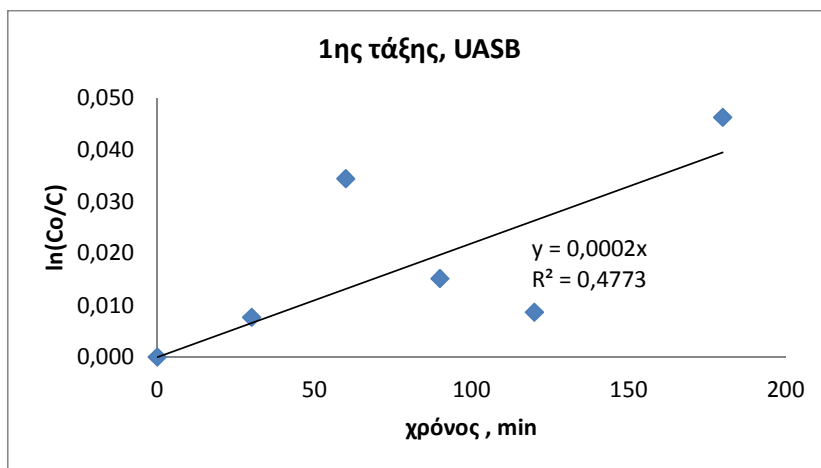
4.3.3.1 Φωτοκατάλυση

Για τη μελέτη της κινητικής της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 1,5 g/L TiO_2 και 1000 mg/L H_2O_2 . Στον Πίνακα 4.17 συνοψίζονται τα αποτελέσματα και για τα τρία κινητικά μοντέλα. Η προσαρμογή των μοντέλων στα πειραματικά αποτελέσματα ήταν παρόμοια και δεν ήταν ικανοποιητική, δεδομένου ότι οι συντελεστές συσχέτισης ήταν περίπου ίσοι και είχαν αρκετά χαμηλές τιμές.

Πίνακας 4.17: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, UASB

	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,0872x$	$y=0,0002x$	$y=6\text{E}-07x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,0872 mg/L min	$0,0002 \text{ min}^{-1}$	6E-07 L/mg min
Συν/σπής συσχέτισης R^2	0,476	0,4773	0,4786

Ενδεικτικά παρατίθεται το Σχήμα 4.35 όπου φαίνεται η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα. Τα σχήματα που απεικονίζουν τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα παρατίθενται στο Παράρτημα Γ.



Σχήμα 4.35 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στη διεργασία της φωτοκατάλυσης

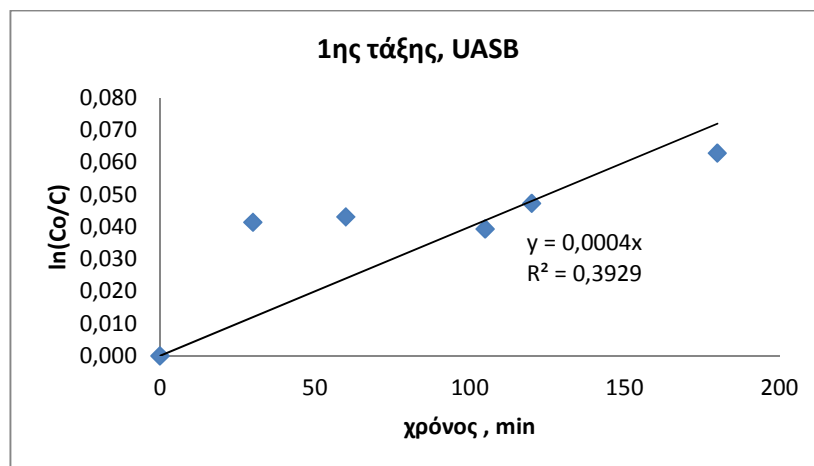
4.3.3.2 Photo-Fenton

Για τη μελέτη της κινητικής του photo-Fenton χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 20 mg/L Fe^{2+} και 400 mg/L H_2O_2 . Στον Πίνακα 4.18 συνοψίζονται τα αποτελέσματα και για τα τρία κινητικά μοντέλα. Όπως φαίνεται από τους χαμηλούς και παραπλήσιους συντελεστές συσχέτισης, κανένα από τα τρία μοντέλα δεν προσομοιάζει ικανοποιητικά στο πείραμα.

Πίνακας 4.18: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, UASB

	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,098x$	$y=0,0004x$	$y=2\text{E}-06x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,098 mg/L min	$0,0004 \text{ min}^{-1}$	2E-06 L/mg min
Συν/στής συσχέτισης R^2	0,3783	0,3929	0,4075

Στο Σχήμα 4.36 ενδεικτικά απεικονίζεται η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα. Τα σχήματα που απεικονίζουν τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα παρατίθενται στο Παράρτημα Γ.



Σχήμα 4.36 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στη διεργασία photo-Fenton

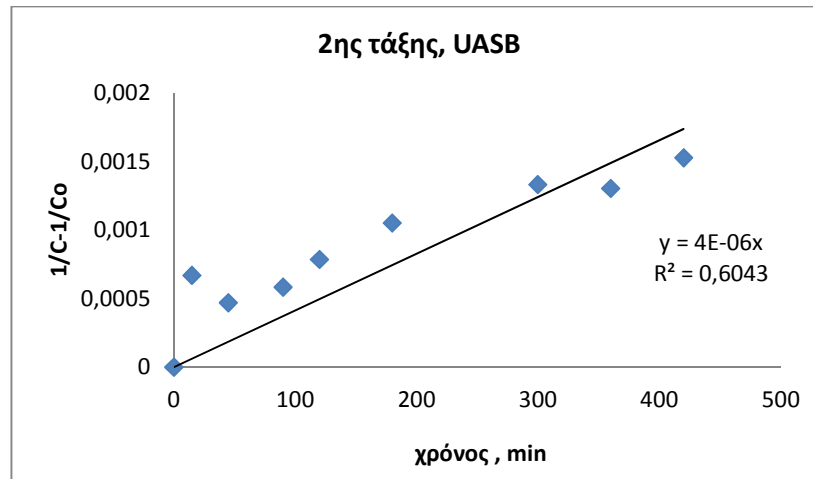
4.3.3.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Για τη μελέτη της κινητικής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 2% w/v Na_2SO_4 και $I=18\text{A}$. Στον Πίνακα 4.19 συνοψίζονται τα αποτελέσματα και για τα τρία κινητικά μοντέλα. Η ηλεκτροχημική οξείδωση υγρών αποβλήτων σχετικών με την κατεργασία της ελιάς συνήθως ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Εν τούτοις στη συγκεκριμένη περίπτωση η κινητική δεύτερης τάξης φαίνεται να προσαρμόζεται καλύτερα στα αποτελέσματα, καθώς ο αντίστοιχος συντελεστής συσχέτισης, αν και έχει σχετικά χαμηλή τιμή, είναι αρκετά μεγαλύτερος από τους άλλους δύο.

Πίνακας 19.19: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξείδωση, UASB

	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,3089x$	$y=0,0011x$	$y=4\text{E-}06x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,3089 mg/L min	0,0011 min ⁻¹	4E-06 L/mg min
Συν/σής συσχέτισης R^2	0,2815	0,4570	0,6043

Η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης στα πειραματικά δεδομένα, ενδεικτικά απεικονίζεται στο Σχήμα 4.37. Τα σχήματα που απεικονίζουν τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα παρατίθενται στο Παράρτημα Γ.



Σχήμα 4.37 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου δευτερης τάξης στη διεργασία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης

4.3.4 Συζήτηση

Στην τρίτη φάση πειραμάτων γινόταν επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου αραιωμένων με ανεπεξέργαστα αστικά λύματα σε αναερόβιο αντιδραστήρα UASB. Η αραιώση των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου θα μπορούσε να επιτευχθεί και με την ανάμιξη της εκροής του αντιδραστήρα με την εισροή (ανακυκλοφορία) (Ammary, 2005). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στον αναερόβιο αντιδραστήρα ήταν μικρός, 24 h, λόγω της σχετικά χαμηλής συγκέντρωσης COD εισόδου (≈ 3 g/L). Εν τούτοις ακόμα και σε μονάδες με παρόμοιες συγκεντρώσεις, συνήθως εφαρμόζονται μεγαλύτεροι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής. Για φόρτιση από 0,86 έως 5,38 g TCOD/ L ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν από 4 έως 25 ημέρες και η απομάκρυνση COD που επιτεύχθηκε ήταν 72 με 89% (Raposo et al., 2004). Σε πιο συμπυκνωμένες εισροές π.χ. 35 g/L, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής μπορεί να είναι ακόμα μεγαλύτερος π.χ. από 10 έως και 40 ημέρες σε θερμοκρασία 35 °C (Borja et al., 1995).

Η μέση απομάκρυνση ήταν 55% για το COD, 78% για τα TSS και 36% για τον P, ενώ σε αρκετά χαμηλότερα ποσοστά κυμάνθηκαν οι απομακρύνσεις για το TN (18%), για το TCU (15%), αλλά και για το DOC (4%). Για την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του αζώτου θα μπορούσε να τοποθετηθεί κάποια αερόβια μονάδα πριν τον αντιδραστήρα, όπου θα γινόταν η νιτροποίηση, ενώ η απονιτροποίηση θα γινόταν στον UASB (Sousa *et al.* 2008). Για την επεξεργασία της εκροής του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης. Η απόδοση του αντιδραστήρα ήταν ικανοποιητική σε σύγκριση με αντίστοιχα συστήματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία.

Σε αντιδραστήρα UASB όπου γινόταν επεξεργασία αραιών λυμάτων σε θερμοκρασία κάτω από τους 30°C και για χρόνο παραμονής 8–20h η απομάκρυνση για το COD ήταν 31-41%, ενώ για το άζωτο και τον φώσφορο τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν ακόμα χαμηλότερα 22-36% και 10-24% αντίστοιχα (Elmitwalli and Otterpohl, 2011). Σε σύστημα αναερόβιας χώνευσης με ηλεκτροχημική οξείδωση υγρών αποβλήτων ελαιουργείου όπου δοκιμάστηκαν διάφορα υλικά για την άνοδο του ηλεκτροδίου, κατά την ηλεκτρόλυση το COD μειώθηκε κατά 14% για άνοδο από IrO₂ και 99% για άνοδο από RuO₂. Η απομάκρυνση του COD κατά 99% επιτεύχθηκε με εφαρμογή 10 Amp·h/L για 45 ώρες (Goncalves *et al.* 2012)., ενώ στην παρούσα εργασία τα αντίστοιχα μεγέθη ήταν 1 ή 1,8 Amp·h/L για 7 ώρες.

Υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης (80-85% COD) σημειώθηκε σε αντιδραστήρα τύπου UASB, αφού όμως είχε προηγηθεί προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου μέσω φίλτρων άμμου και ενεργού άνθρακα (Sabbah *et al.*, 2004). Ποσοστό απομάκρυνσης 90% COD παρατηρήθηκε όταν ο αναερόβιος αντιδραστήρας που χρησιμοποιούνταν ήταν συνδυασμός UASB και αναερόβιου φίλτρου, ενώ ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν δέκα ημέρες (Azbaar *et al.*, 2009). Για χρόνο παραμονής έξι ημέρες, θερμοκρασία ίση με 37°C και οργανική φόρτιση 8 Kg COD m⁻³ d⁻¹ (υγρά απόβλητα ελαιουργείου) επιτεύχθηκε απομάκρυνση COD από αναερόβιο αντιδραστήρα ίση με 81-82% (Sampaio *et al.*, 2009).

Στον Πίνακα 4.20 παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC ως συγκέντρωση τόσο ανά διεργασία, όσο και συνολικά. Το

εξαιρετικά χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης του DOC στον αντιδραστήρα UASB ήταν συνδυασμός της αναερόβιας διεργασίας με τα συγκεκριμένα απόβλητα, αλλά κυρίως της ιδιαιτερότητας του δείκτη (μετράει τον διαλυτό οργανικό άνθρακα). Για τη βελτίωση της απόδοσης της αναερόβιας διεργασίας συχνά επιλέγεται η μέθοδος της συνεπεξεργασίας διαφορετικών ειδών αποβλήτων, όπως είναι τα υγρά απόβλητα ελαιουργείου, τα λύματα από χοιροστάσιο, κοπριά κ.α. (Marques, 2001; Zarkadas and Pilidis, 2011).

Πίνακας 4.20: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC mg/L ανά διεργασία και συνολικά

	απομάκρυνση	συνολική απομάκρυνση
UASB	4%	
φωτοκατάλυση	13%	16%
photo-Fenton	7%	11%
ηλεκτροχημική οξειδωση	35%	38%

Αντίστοιχες μονάδες αναερόβιας επεξεργασίας σε συνδυασμό με φωτοκαταλυτική οξειδωση είχαν πολύ υψηλότερες απομακρύνσεις σε όρους COD (95-85%) κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από γαλακτοκομική μονάδα (Banu et al., 2008) ή αποστακτήριο (Apollo et al., 2013).

Στην παρούσα εργασία το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης σημειώθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξειδωσης και ήταν 35%. Τα ποσοστά απομάκρυνσης για τις διεργασίες της φωτοκατάλυσης και του photo-Fenton ήταν χαμηλά, οπότε θεωρήθηκαν ακατάλληλες για την περαιτέρω επεξεργασία του αποβλήτου. Όμως η προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου με τη μέθοδο photo-Fenton και στη συνέχεια με αντιδραστήρα UASB φαίνεται να είναι αρκετά αποτελεσματική. Οι El Gohary et al. (2009) διαπίστωσαν απομάκρυνση του COD κατά 75% σε αντιδραστήρα UASB με υδραυλικό χρόνο παραμονής 48 h, όπου τα υγρά απόβλητα ελαιουργείου είχαν υποστεί προεπεξεργασία (ύστερα από αραιώση 1:1) με τη μέθοδο photo-Fenton.

Σε αντίστοιχο σύστημα όπου η διεργασία electro-Fenton προηγούνταν της αναερόβιας χώνευσης, διαπιστώθηκε ότι αυτού του τύπου η προεπεξεργασία

εντείνει την αναερόβια διεργασία, καθώς μειώνει δραστικά την τοξικότητα των αποβλήτων (Khoufi *et al.*, 2006). Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στον αναερόβιο αντιδραστήρα ήταν 4,5 μέρες και η φόρτιση ήταν 10.000 g COD L⁻¹ d⁻¹ (Khoufi *et al.*, 2009).

Συνήθως οι διεργασίες οξείδωσης χρησιμοποιούνται ως στάδιο προεπεξεργασίας με στόχο τη μείωση της τοξικότητας και παράλληλα την αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των αποβλήτων. Έτσι όμως μειώνεται το ενεργειακό δυναμικό των αποβλήτων, καθώς αποδομούνται και οργανικές ενώσεις που θα μπορούσαν εύκολα να μετατραπούν σε μεθάνιο μέσω αναερόβιων διεργασιών. Η εφαρμογή των οξειδωτικών διεργασιών μετά τις βιολογικές είναι σίγουρα προτιμότερη σε οικονομικούς όρους εφόσον μπορεί να εφαρμοστεί (Goncalves *et al.* 2012).

4.4 Τέταρτη φάση πειραμάτων: Ολοκληρωμένη συν-επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και αστικών λυμάτων

Η τέταρτη φάση πειραμάτων αφορούσε στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων αραιωμένων με αστικά λύματα με ένα σύστημα που αποτελούνταν από: α) αναερόβιο αντιδραστήρα υψηλού ρυθμού UASB, β) από μία μονάδα προσκολλημένης ανάπτυξης και γ) από μία μονάδα προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

4.4.1 Αντιδραστήρας UASB σε σειρά με μονάδα προσκολλημένης ανάπτυξης

Στην τέταρτη φάση ο αντιδραστήρας UASB και οι δύο αποτελεσματικότερες μονάδες της πρώτης φάσης, ο τεχνητός υδροβιότοπος και η μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα μπήκαν σε σειρά δημιουργώντας δύο νέα συστήματα.

Η μέση συγκέντρωση των προς επεξεργασία υγρών αποβλήτων ως COD ήταν 2490 mg/L. Για τον UASB αντιδραστήρα η θερμοκρασία λειτουργίας είχε ρυθμιστεί στους 20 με 25°C και η παροχή στα 0,42 L/min με υδραυλικό χρόνο παραμονής τις 24 ώρες, όπως και στην προηγούμενη φάση. Η μέση συγκέντρωση ως COD στην έξοδο του αντιδραστήρα και είσοδο των μονάδων προσκολλημένης ανάπτυξης ήταν 1800 mg/L.

Στον Πίνακα 4.21 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα σε ποσοστά απομάκρυνσης ως συγκέντρωση, αλλά και ως μάζα mg/d τόσο ανά μονάδα (στήλες 1, 2, 3), όσο και ανά σύστημα (στήλες 4 και 5) σε όρους COD, DOC και TSS. Δεδομένου ότι τα πειράματα της τέταρτης φάσης έγιναν κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου, λόγω της μεγάλης εξατμισοδιαπνοής στον υδροβιότοπο οι απομακρύνσεις υπολογίστηκαν και ως μάζα για την καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Στο σύστημα του UASB με τους κύβους πετροβάμβακα η συνολική μέση απομάκρυνση για το COD ήταν 61% ως μάζα, ενώ στο σύστημα με τον τεχνητό υδροβιότοπο η αντίστοιχη απομάκρυνση ήταν 75%. Και στις δύο περιπτώσεις το

36% του COD απομακρύνθηκε μέσω του UASB. Υψηλότερα ήταν τα αντίστοιχα ποσοστά για τα TSS, όπου έφτασε το 91% η μέση απομάκρυνση στο σύστημα με τους κύβους πετροβάμβακα και το 95% στο σύστημα με τον τεχνητό υγροβιότοπο, ενώ μέσω του UASB απομακρύνθηκε το 61% των TSS. Αρκετά χαμηλότερη ήταν η απόδοση και των δύο συστημάτων σχετικά με το DOC, όπου η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση για το σύστημα με τον πετροβάμβακα δεν ξεπέρασε το 34% και για το σύστημα με τον υγροβιότοπο το 50% με μόλις το 14% να απομακρύνεται μέσω του UASB.

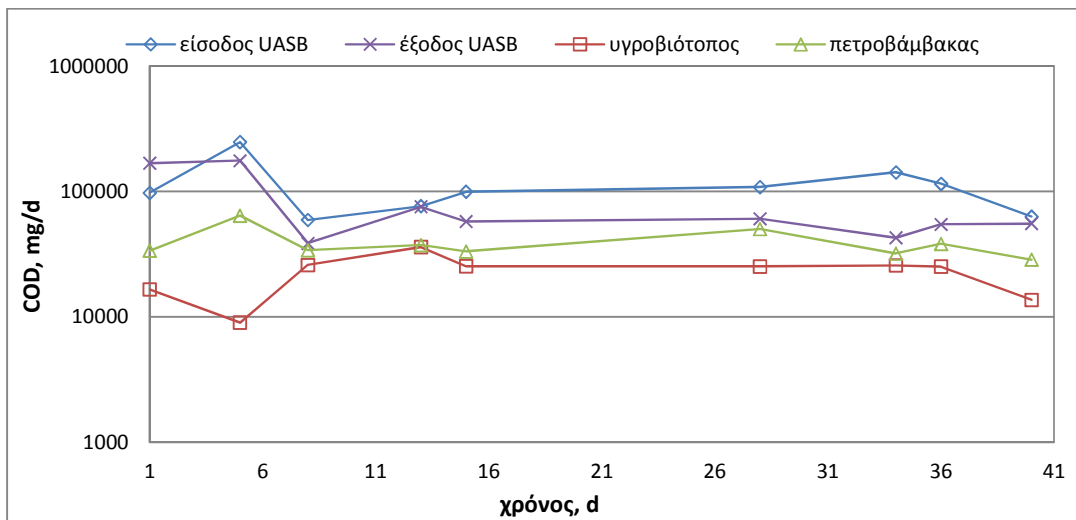
Πίνακας 4.21: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD, DOC και TSS ως συγκέντρωση mg/L (ως μάζα mg/d) ανά μονάδα και ανά σύστημα συνολικά

1	2	3	4	5
(A) UASB	(B) - Κύβοι πετροβάμβακα	(Γ) - Τεχνητός υγροβιότοπος	Απομάκρυνση (A)+(B)	Απομάκρυνση (A)+(Γ)
% απομάκρυνση COD ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)				
35,7 (35,7)	35,0 (41,0)	- (61,5)	57,5 (61,4)	32,4 (75,3)
% απομάκρυνση TSS ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)				
60,9 (60,9)	70,0 (72,0)	55,4 (83,7)	90,0 (90,8)	86,6 (95,2)
% απομάκρυνση DOC ως συγκέντρωση (% απομάκρυνση ως mg/d)				
13,8 (13,8)	20,6 (26,0)	-(43,7)	29,9 (34,2)	-(50,6)

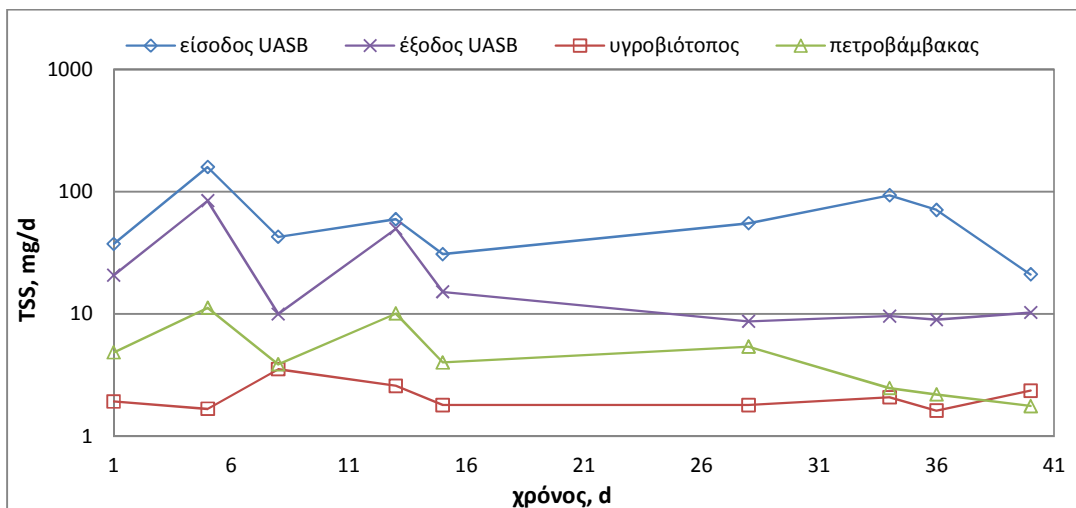
Η αναερόβια προ-επεξεργασία των λυμάτων πριν την είσοδό τους σε έναν τεχνητό υγροβιότοπο μέσω σηπτικών δεξαμενών ή δεξαμενών Imhoff αποτελεί κοινή πρακτική, παρά τα συχνά προβλήματα εμφράξεων στους υγροβιότοπους. Η αντικατάσταση των συμβατικών αναερόβιων διεργασιών με αναερόβιους αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού (Barros *et al.* 2008; El-Khateeb *et al.* 2009), όχι μόνο καθυστερεί το φράξιμο των πόρων (de la Varga *et al.*, 2013), αλλά και βελτιώνει την απόδοση του συστήματος, που μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε μείωση 30-60% της επιφάνειας του υγροβιότοπου (Alvarez *et al.*, 2008).

Τα Σχήματα 4.38, 4.39 και 4.40 δείχνουν την απόδοση των συστημάτων συνολικά, αλλά και του UASB ξεχωριστά σε όρους COD, TSS και DOC ως μάζα (mg/d) με

τον άξονα Υ σε λογαριθμική κλίμακα.. Ως προς τα TSS η εκροή του συστήματος με τον τεχνητό υγροβιότοπο ήταν αρκετά σταθερή παρά τις διακυμάνσεις που παρατηρούνταν στην εισροή. Σχετικά με το DOC, αν και τις πρώτες δεκαπέντε μέρες λειτουργίας η μέση απομάκρυνση ήταν 60% για το σύστημα με τον πετροβάμβακα και 70% για το σύστημα με τον υγροβιότοπο, το επόμενο διάστημα οι αντίστοιχες απομακρύνσεις μειώθηκαν κατακόρυφα. Γενικότερα το σύστημα με τον τεχνητό υγροβιότοπο είχε σταθερά καλύτερη απόδοση και για τις τρεις παραμέτρους COD, TSS και DOC σε σχέση με το σύστημα με τον πετροβάμβακα.

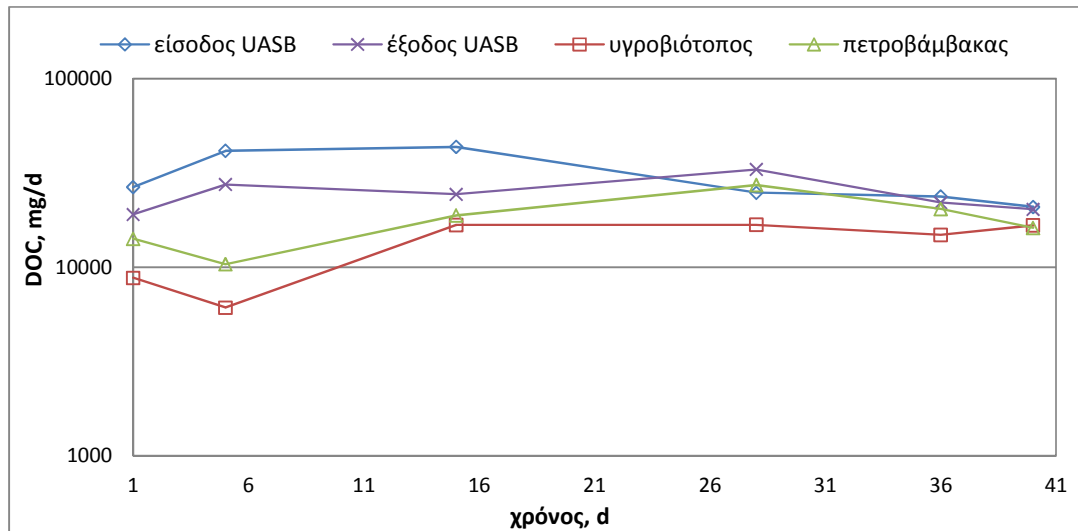


Σχήμα 4.38: Χρονική διακύμανση του COD (mg/d) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένης ανάπτυξης

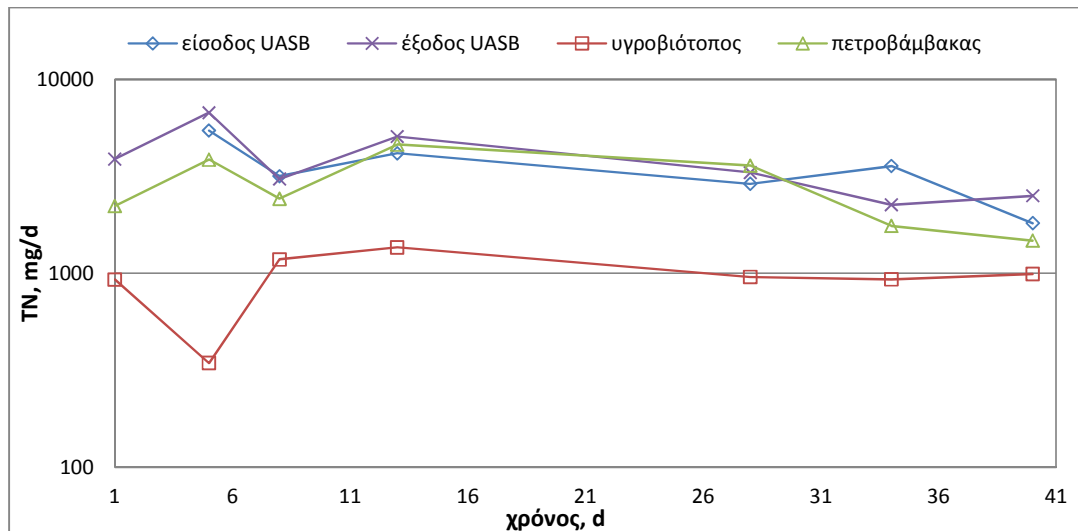


Σχήμα 4.39: Χρονική διακύμανση του TSS (mg/d) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένης ανάπτυξης

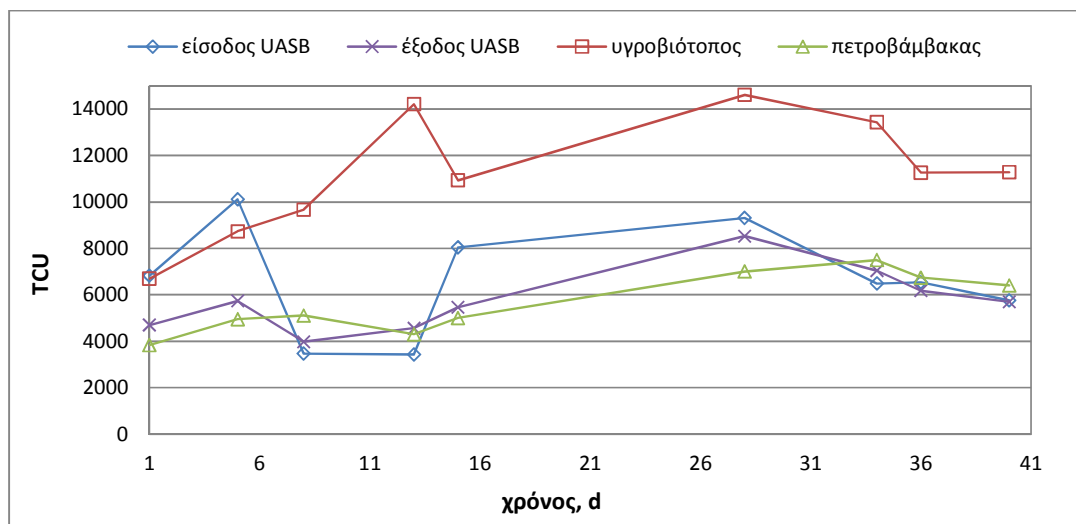
Στο Σχήμα 4.41 απεικονίζεται η λειτουργία των συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του ολικού αζώτου. Παρατηρήθηκε ότι στη μονάδα του αναερόβιου αντιδραστήρα UASB η απομάκρυνση του αζώτου ήταν μηδενική, όπως επίσης πολύ χαμηλή ή και μηδενική ήταν και στη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα. Απομάκρυνση αζώτου πραγματοποιήθηκε μόνο στον τεχνητό υγροβιότοπο.



Σχήμα 4.40: Χρονική διακύμανση του DOC (mg/d) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένη ανάπτυξης



Σχήμα 4.41: Χρονική διακύμανση του TN (mg/d) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένη ανάπτυξης



Σχήμα 4.42: Χρονική διακύμανση του χρώματος (TCU) στα συστήματα: UASB και προσκολλημένης ανάπτυξης

Το Σχήμα 4.42 δείχνει τη λειτουργία των συστημάτων ως προς το χρώμα. Όπως φαίνεται καμία από τις μονάδες δεν προσέφερε ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του χρώματος από τα λύματα.

4.4.2 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης

Για την περαιτέρω επεξεργασία της εκροής των συστημάτων α) UASB με τη μονάδα κύβων πετροβάμβακα και β) UASB με τον τεχνητό υγροβιότοπο χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, του photo-Fenton και της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Για κάθε διεργασία επιλέχθηκαν οι συνθήκες με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων προηγούμενων φάσεων. Η μέση συγκέντρωση της εκροής από τη μονάδα πετροβάμβακα ως COD και DOC ήταν 907 mg/L και 420 mg/L αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για την εκροή του τεχνητού υγροβιότοπου ήταν 1450 mg/L και 1000 m/L.

4.4.2.1 Φωτοκατάλυση

Στον Πίνακα 4.22 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την επεξεργασία της εκροής των συστημάτων α) με τους κύβους πετροβάμβακα και β)

με τον τεχνητό υγροβιότοπο με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης σε όρους ποσοστών απομάκρυνσης DOC.

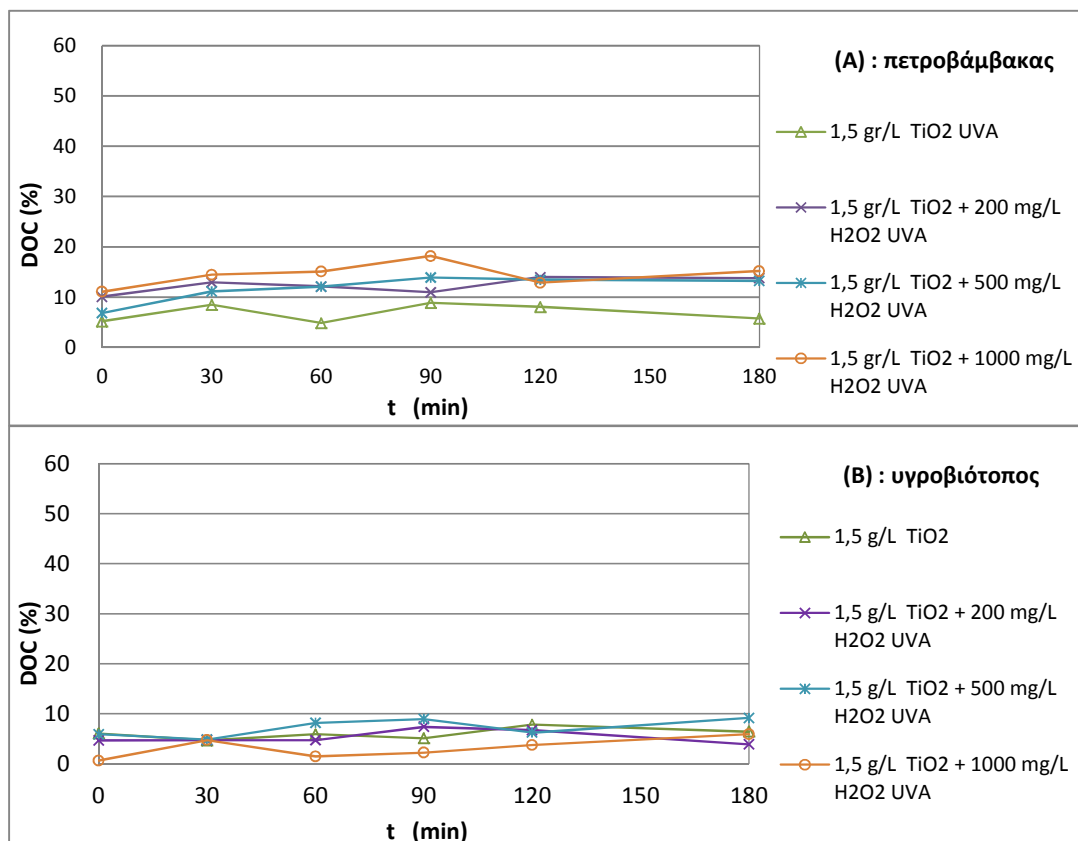
Πίνακας 4.22: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC από επεξεργασία με φωτοκατάλυση

συνθήκες	Κύβοι πετροβάμβακα	Τεχνητός υγροβιότοπος
	ποσοστό απομάκρυνσης %	ποσοστό απομάκρυνσης %
1,5 gr/L TiO ₂ UV	5,7	6,4
1,5 gr/L TiO ₂ + 200 mg/l H ₂ O ₂ UV	13,8	3,9
1,5 gr/L TiO ₂ + 500 mg/l H ₂ O ₂ UV	13,3	9,1
1,5 gr/L TiO ₂ + 1000 mg/l H ₂ O ₂ UV	15,2	5,9

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 1,5 g/L και με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις H₂O₂ 200 mg/L, 500 mg/L και 1000 mg/L. Για το σύστημα με τους κύβους πετροβάμβακα ο διπλασιασμός ή και πενταπλασιασμός της ποσότητας του H₂O₂ δεν είχε τα αντίστοιχα αποτελέσματα στην απομάκρυνση του DOC. Έτσι η βέλτιστη δόση H₂O₂ ήταν τα 200 mg/L με απομάκρυνση 14% και όχι τα 1000 mg/L όπου η απομάκρυνση ήταν 15%. Η αντίστοιχη δόση H₂O₂ για τον τεχνητό υγροβιότοπο ήταν τα 500mg/L με απομάκρυνση 9%.

Η απομάκρυνση του χρώματος TCU έφτασε μέχρι και 70% στη μονάδα με τον πετροβάμβακα για H₂O₂ 1000 mg/L, ενώ για H₂O₂ 200 mg/L το αντίστοιχο ποσοστό ήταν μόλις 6%. Στην εκροή της μονάδας του τεχνητού υγροβιότοπου η απομάκρυνση του χρώματος ήταν μηδενική, καθώς λόγω εξατμισοδιαπνοής η εκροή ήταν συμπυκνωμένη με χρώμα σχεδόν μαύρο αδιαφανές.

Στο Σχήμα 4.43 φαίνεται αναλυτικά η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε συστήματος στις διάφορες χρονικές στιγμές κάθε πειράματος. Όμοια με τις προηγούμενες φάσεις πειραμάτων, τη χρονική στιγμή μηδέν ένα ποσοστό από το αρχικό DOC είχε ήδη απομακρυνθεί πριν το άναμμα της λάμπας και την προσθήκη H₂O₂. Έτσι η απομάκρυνση των ρύπων οφείλονταν κυρίως στην προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη και όχι στην καθεαυτή διεργασία της φωτοκατάλυσης.



Σχήμα 4.43: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων με φωτοκατάλυση σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC

4.4.2.2 Photo-Fenton

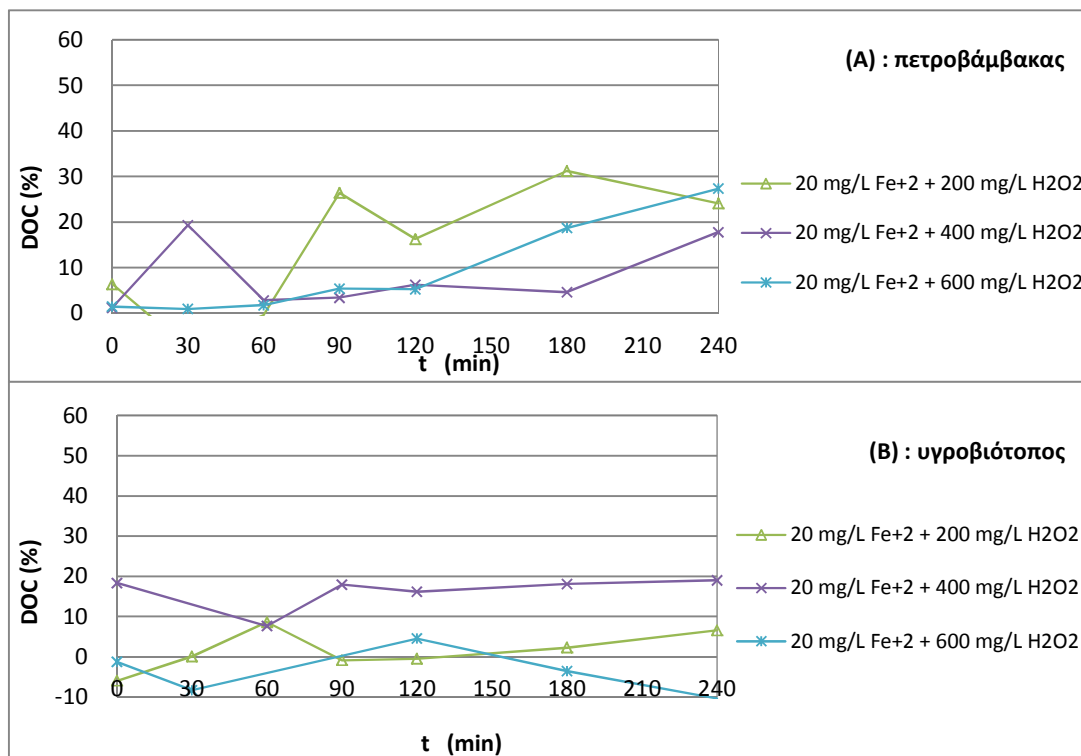
Στον Πίνακα 4.23 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την επεξεργασία της εκροής των συστημάτων με τη μέθοδο photo-Fenton σε όρους ποσοστών απομάκρυνσης DOC.

Σε αυτή την φάση δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα για συγκέντρωση Fe^{2+} 5mg/L λόγω των σχετικά χαμηλών απομακρύνσεων που σημειώθηκαν στις προηγούμενες φάσεις. Έτσι όλα τα πειράματα έγιναν με συγκέντρωση Fe^{2+} 20 mg/L και συγκέντρωση H_2O_2 με 200mg/L, 400 mg/L και 600mg/L. Για το σύστημα με τους κύβους πετροβάμβακα ως βέλτιστη δόση H_2O_2 θεωρήθηκε το 200mg/L με απομάκρυνση DOC 24% και όχι το 600mg/L με απομάκρυνση 27%. Αντίστοιχα, για τον τεχνητό υγροβιότοπο η βέλτιστη δόση ήταν τα 400 mg/L με απομάκρυνση 19%.

Πίνακας 4.23: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC από επεξεργασία με photo-Fenton

	Κύβοι πετροβάμβακα	Τεχνητός υγροβιότοπος
συνθήκες	ποσοστό απομάκρυνσης %	ποσοστό απομάκρυνσης %
20 mg/l Fe + 200 mg/L H ₂ O ₂	24,1	6,6
20 mg/l Fe + 400 mg/L H ₂ O ₂	17,8	19,0
20 mg/l Fe + 600 mg/L H ₂ O ₂	27,3	-

Στο Σχήμα 4.44 φαίνεται αναλυτικά η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε συστήματος στις διάφορες χρονικές στιγμές κάθε πειράματος. Για την εκροή του τεχνητού υγροβιότοπου η επεξεργασία με photo-Fenton φάνηκε ότι ουσιαστικά δεν είχε αποτέλεσμα, αφού η μέγιστη απομάκρυνση που σημειώθηκε, 19%, όπως φαίνεται (Σχήμα 4.44 (B)) δεν οφείλονταν στο μηχανισμό της διεργασίας, καθώς επήλθε άμεσα, αμέσως μετά την προσθήκη του H₂O₂ και του Fe⁺².



Σχήμα 4.44: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων με photo-Fenton σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC

4.4.2.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Στον Πίνακα 4.24 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την επεξεργασία της εκροής των συστημάτων με ηλεκτροχημική οξείδωση σε όρους ποσοστών απομάκρυνσης DOC, COD και TCU.

Για κάθε σύστημα πραγματοποιήθηκαν πειράματα για δύο εντάσεις ρεύματος 10A και 18A και δύο συγκεντρώσεις Na_2SO_4 1% και 2% w/v. Η μέγιστη απομάκρυνση για το DOC για τη μονάδα του πετροβάμβακα ήταν 25%, ενώ για τον τεχνητό υγροβιότοπο ήταν 22%.

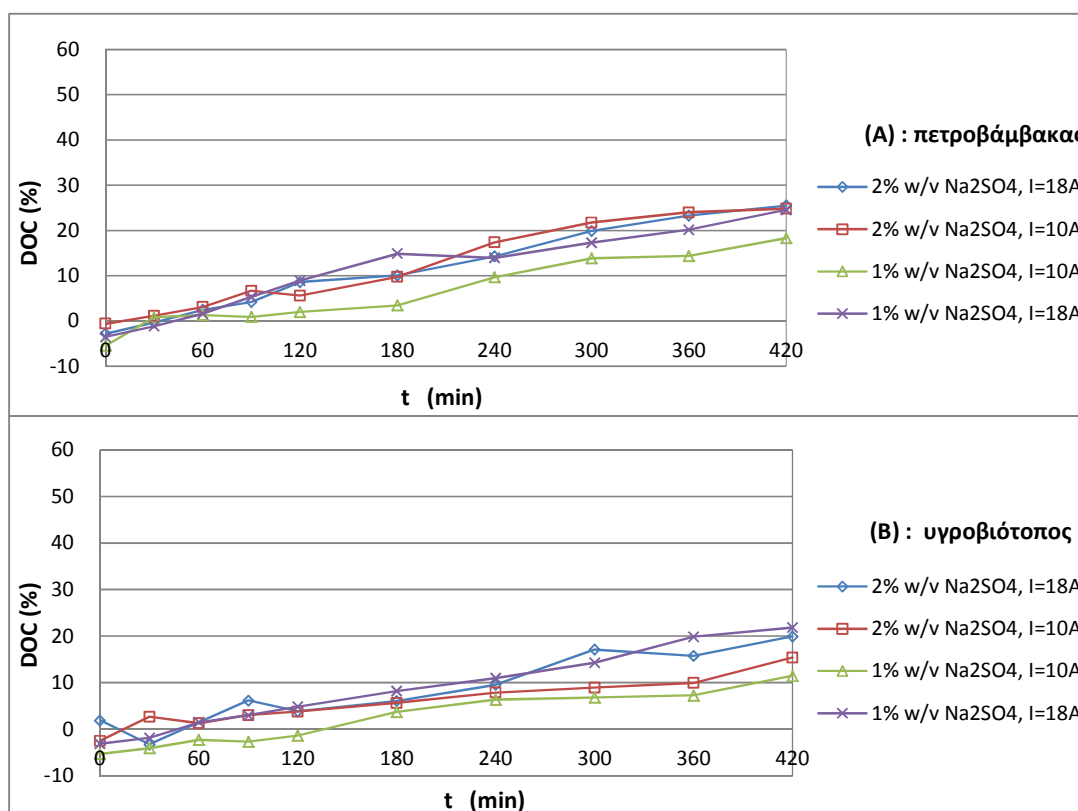
Παρατηρήθηκε ότι για ένταση ρεύματος 18A ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του Na_2SO_4 δεν συνοδεύτηκε από αντίστοιχη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης DOC, COD και TCU, τα οποία έμειναν σχεδόν αμετάβλητα και στα δύο συστήματα. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση όλων των ποσοστών απομάκρυνσης και στα δύο συστήματα, όταν για ένταση 10A η συγκέντρωση του Na_2SO_4 διπλασιάστηκε. Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας για τη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα, αλλά και τον υγροβιότοπο ήταν 1% w/v Na_2SO_4 και 18A ένταση ρεύματος, και η ενεργειακή κατανάλωση ήταν 1,35 και 1,46 KWh/L αντίστοιχα.

Πίνακας 4.24: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC, COD,TCU από επεξεργασία με ηλεκτροχημική οξείδωση

συνθήκες	Κύβοι πετροβάμβακα			Τεχνητός υγροβιότοπος		
	ποσοστό απομάκρυνσης %			ποσοστό απομάκρυνσης %		
	DOC	COD	TCU	DOC	COD	TCU
2% w/v Na_2SO_4 , I=18A	25,5	-	95,0	19,9	45,7	-
2% w/v Na_2SO_4 , I=10A	24,8	40,3	86,3	15,4	37,0	71,3
1% w/v Na_2SO_4 , I=10A	18,3	38,6	76,7	11,5	35,6	61,5
1% w/v Na_2SO_4 , I=18A	24,6	52,2	91,9	21,8	45,8	84,6

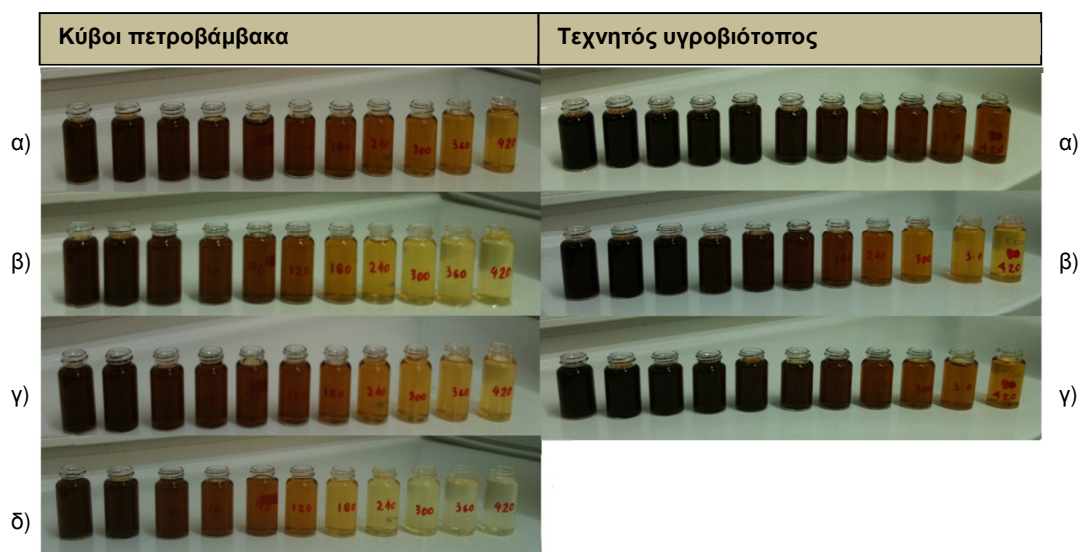
Στο Σχήμα 4.45 φαίνεται αναλυτικά η ποσοστιαία απομάκρυνση DOC κάθε συστήματος στις διάφορες χρονικές στιγμές κάθε πειράματος. Στα περισσότερα πειράματα παρατηρήθηκε ότι μετά τα τριάντα λεπτά ανάδευσης του δείγματος με

το Na_2SO_4 και πριν τη διέλευση του ρεύματος, αρχικά η συγκέντρωση του DOC αυξήθηκε δημιουργώντας έτσι τα αρνητικά ποσοστά απομάκρυνσης που φαίνονται στο σχήμα. Με τον ίδιο τρόπο είχαν εξελιχτεί τα πειράματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης και στη φάση δύο, όπου οι προς επεξεργασία εκροές προέρχονταν από τις μονάδες πετροβάμβακα και τεχνητού υγροβιότοπου.



Σχήμα 4.45: Αποτελέσματα επεξεργασίας της εκροής των συστημάτων με photo-Fenton σε όρους ποσοστιαίας απομάκρυνσης για το DOC

Στην Εικόνα 4.4 φαίνεται η αλλαγή στο χρώμα των δειγμάτων κατά την εξέλιξη των πειραμάτων. Αποχρωματισμός των δειγμάτων συνέβη μόνο στα πειράματα με 2% w/v Na_2SO_4 και $I=18\text{A}$, στις υπόλοιπες περιπτώσεις το χρώμα της εκροής ήταν από κίτρινο μέχρι και καφέ. Στα δείγματα από τον τεχνητό υγροβιότοπο ήταν εμφανές πόσο πιο δύσκολος ήταν ο αποχρωματισμός λόγω της συμπύκνωσης που είχε υποστεί η εκροή από το φαινόμενο της εξατμισοδιαπνοής.



Εικόνα 4.20: Αποχρωματισμός του δείγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης την Δ' φάση, σε συνθήκες α) 1% w/v Na_2SO_4 , $I=10\text{A}$, β) 2% w/v Na_2SO_4 , $I=10\text{A}$, γ) 1% w/v Na_2SO_4 , $I=18\text{A}$, δ) 2% w/v Na_2SO_4 , $I=18\text{A}$

4.4.3 Χημική κινητική διεργασιών

Για κάθε σύστημα μελετήθηκε η χημική κινητική των διεργασιών φωτοκατάλυσης, photo-Fenton και ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων που είχαν επιλεγεί ως βέλτιστα και διερευνήθηκε η προσαρμογή τους σε αντιδράσεις κινητικής: μηδενικής τάξης, πρώτης τάξης και δεύτερης τάξης (σχέσεις 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6).

4.4.3.1 Φωτοκατάλυση

Για τη μελέτη της κινητικής της φωτοκατάλυσης στο σύστημα με τον πετροβάμβακα χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 1,5 g/L TiO_2 και 500 mg/L H_2O_2 . Στον Πίνακα 4.25 συνοψίζονται τα αποτελέσματα και για τα τρία κινητικά μοντέλα. Η προσαρμογή των μοντέλων στα πειραματικά αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητική, δεδομένου ότι οι συντελεστές συσχέτισης είχαν αρκετά χαμηλές τιμές.

Πίνακας 4.25: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα

	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,1217x$	$y=0,0003x$	$y=6E-07x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,1217 mg/L min	0,0003 mg/L min	6E-07 mg/L min
Συν/στής συσχέτισης R^2	0.3376	0.3428	0.3480

Όπως φάνηκε και από το Σχήμα 4.43 (Α) η απομάκρυνση του DOC αυξάνονταν ελάχιστα με την πάροδο του χρόνου (μικρή σταθερά ρυθμού αντίδρασης) και η συνολική απομάκρυνση οφείλονταν κυρίως στην προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια της 30-λεπτης αρχικής ανάδευσης, και όχι στην καθεαυτή διεργασία της φωτοκατάλυσης.

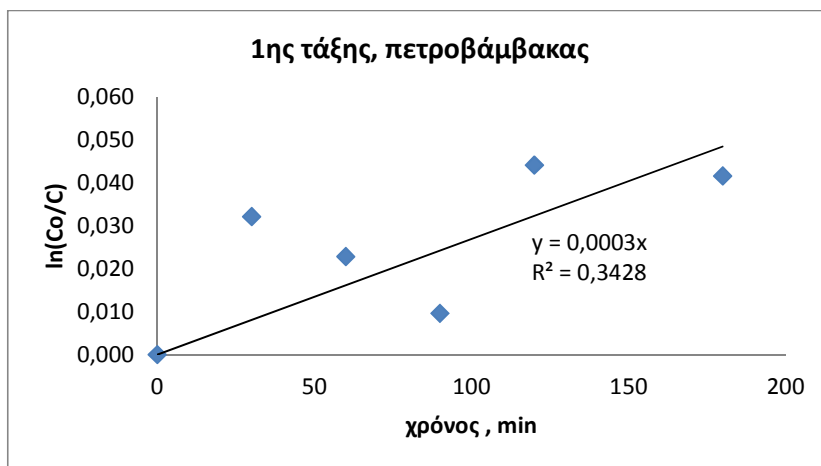
Πίνακας 4.26: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για φωτοκατάλυση, για τον τεχνητό υγροβιότοπο

	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,1547x$	$y=0,0002x$	$y=2E-07x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,1547 mg/L min	0,0002 mg/L min	2E-07 mg/L min
Συν/στής συσχέτισης R^2	0.4179	0.419	0.4202

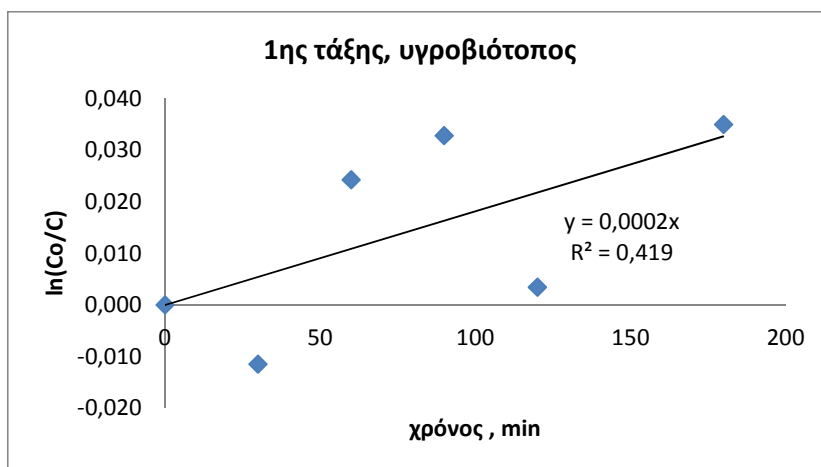
Στον Πίνακα 4.26 συνοψίζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου. Για τη μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 1,5 g/L TiO_2 και 500 mg/L H_2O_2 . Και σε αυτό το σύστημα δεν ήταν καλή η προσαρμογή των κινητικών μοντέλων.

Η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα, τόσο για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα όσο και για τον τεχνητό υγροβιότοπο

ενδεικτικά απεικονίζεται στα σχήματα 4.46 και 4.47 Τα σχήματα που απεικονίζουν τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα παρατίθενται στο Παράρτημα Δ.



Σχήμα 4.46 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης του συστήματος με τους κύβους πετροβάμβακα στη διεργασία της φωτοκατάλυσης



Σχήμα 4.47 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης του συστήματος με τον υγροβιότοπο στη διεργασία της φωτοκατάλυσης

4.4.3.2 Photo-Fenton

Για τη μελέτη της κινητικής του photo-Fenton στο σύστημα με τον πετροβάμβακα χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 20 mg/L Fe^{2+} και 200 mg/L H_2O_2 . Στον Πίνακα 4.27 συνοψίζονται τα αποτελέσματα και για τα τρία κινητικά μοντέλα.

Πίνακας 4.27: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα

	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,3227x$	$y=0,0014x$	$y=6E-06x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,3227 mg/L min	0,0014 mg/L min	6E-06 mg/L min
Συν/στής συσχέτισης R^2	0,4710	0,5122	0,5467

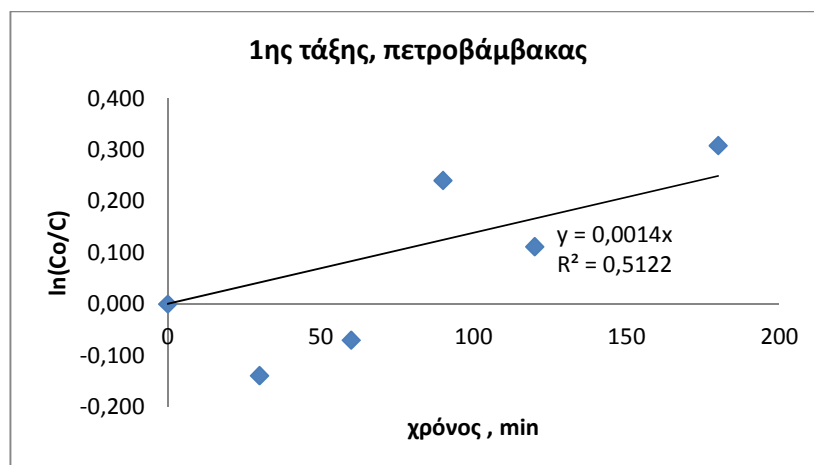
Στον Πίνακα 4.28 συνοψίζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου. Για τη μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 20 mg/L Fe^{2+} και 400 mg/L H_2O_2 .

Πίνακας 4.28: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για photo-Fenton, για τον τεχνητό υγροβιότοπο

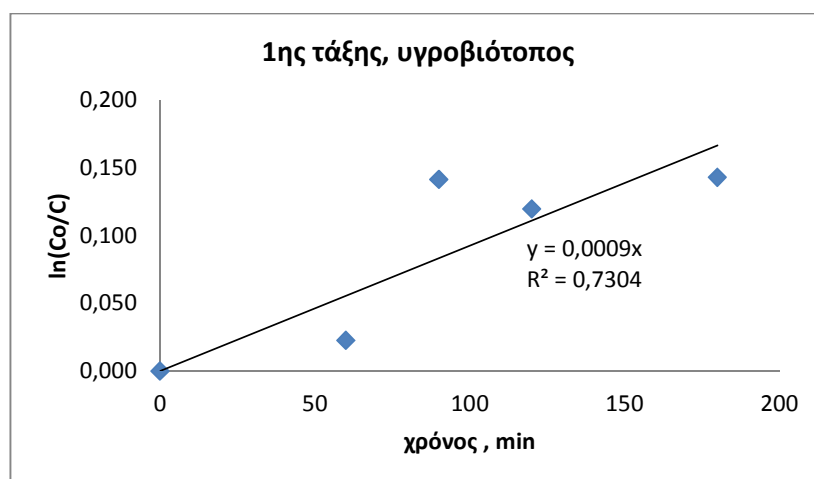
	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,3644x$	$y=0,0009x$	$y=2E-06x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,3644 mg/L min	0,0009 mg/L min	2E-06 mg/L min
Συν/στής συσχέτισης R^2	0,7322	0,7304	0,7284

Από τα δύο συστήματα που μελετήθηκαν, τα πειραματικά δεδομένα από τη μονάδα του τεχνητού υγροβιότοπου είχαν καλύτερη προσαρμογή στα κινητικά μοντέλα που δοκιμάστηκαν, αφού οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης είχαν υψηλότερες τιμές από αυτούς για τον πετροβάμβακα. Εν τούτοις δεν διαπιστώθηκε κάποιο μοντέλο να υπερτερεί έναντι κάποιου άλλου, καθώς οι συσυντελεστές συσχέτισης ήταν σχεδόν ίσοι μεταξύ τους.

Η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα, τόσο για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα, όσο και για τον τεχνητό υγροβιότοπο ενδεικτικά απεικονίζεται στα Σχήματα 4.48 και 4.49. Τα σχήματα που απεικονίζουν τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα παρατίθενται στο Παράρτημα Δ.



Σχήμα 4.48 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης του συστήματος με τον πετροβάμβακα στη διεργασία photo-Fenton



Σχήμα 4.49 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης του συστήματος με τον υγροβιότοπο στη διεργασία photo-Fenton

Στο Σχήμα 4.48 (όπως και στο 4.47) παρατηρείται το $\ln(C_0/C)$ να παίρνει αρνητικές τιμές, καθώς η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου έχει γίνει ως προς το DOC. Το DOC είναι ο διαλυτός οργανικός άνθρακας, ο οποίος στα συγκεκριμένα πειράματα αρχικά αυξάνονταν αντί για να μειώνεται. Η αύξηση του DOC οφείλονταν στη διαλυτοποίηση των στερεών του συστήματος κατά την εφαρμογή των οξειδωτικών μεθόδων, καθώς όλες οι διεργασίες εφαρμόστηκαν σε αδιάλυτες εκροές.

4.4.3.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Για τη μελέτη της κινητικής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο σύστημα με τον πετροβάμβακα χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος για το DOC με προσθήκη 1% w/v Na₂SO₄ και I=18A. Στον Πίνακα 4.29 συνοψίζονται τα αποτελέσματα και για τα τρία κινητικά μοντέλα.

Στον Πίνακα 4.30 συνοψίζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου. Για τη μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος με προσθήκη 1% w/v Na₂SO₄ και I=18A.

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης παρουσιάζουν πολύ καλή προσαρμογή στα κινητικά μοντέλα, και για τα δύο συστήματα. Το σύστημα με τον πετροβάμβακα έχει ελαφρώς μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης στην περίπτωση της κινητικής 2^{ης} τάξης, αν και συνήθως αυτού του είδους τα συστήματα ακολουθούν κινητική μηδενικής τάξης, όπως και το σύστημα με τον υγροβιότοπο.

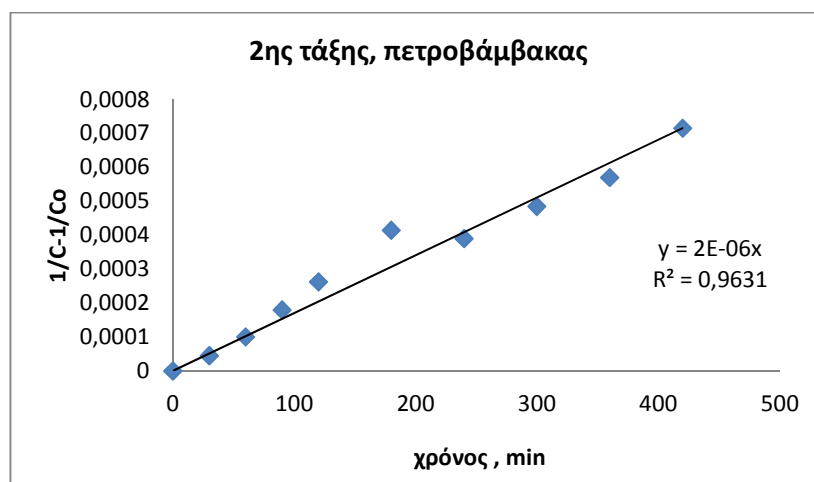
Πίνακας 4.29: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξείδωση, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα

	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,3596x$	$y=0,0008x$	$y=2E-06x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,3596 mg/L min	0,0008 mg/L min	2E-06 mg/L min
Συν/στής συσχέτισης R ²	0,9253	0,9480	0,9631

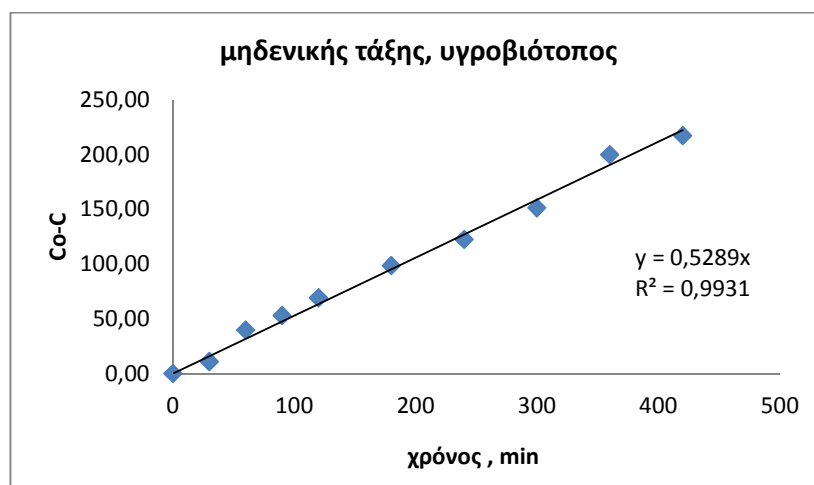
Η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης στα πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα κύβων πετροβάμβακα και μηδενικής τάξης για τον τεχνητό υγροβιότοπο ενδεικτικά απεικονίζεται στα Σχήματα 4.50 και 4.51. Τα σχήματα που απεικονίζουν τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα παρατίθενται στο Παράρτημα Δ.

Πίνακας 4.30: Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων για ηλεκτροχημική οξείδωση, για τον τεχνητό υγροβιότοπο

	Μηδενικής τάξης	1 ^{ης} τάξης	2 ^{ης} τάξης
Εξίσωση ευθείας	$y=0,5289x$	$y=0,0007x$	$y=8E-07x$
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης k	0,5289 mg/L min	0,0007 mg/L min	8E-07 mg/L min
Συν/στής συσχέτισης R^2	0,9931	0,9926	0,9868



Σχήμα 4.50 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης του συστήματος με τον πετροβάμβακα στη διεργασία ηλεκτροχημικής οξείδωσης



Σχήμα 4.51 : Προσαρμογή κινητικού μοντέλου μηδενικής τάξης του συστήματος με τον υγροβιότοπο στη διεργασία ηλεκτροχημικής οξείδωσης

4.4.4 Συζήτηση

Στην τέταρτη φάση πειραμάτων στα συστήματα UASB - τεχνητού υγροβιότοπου και UASB - μονάδα κύβων πετροβάμβακα γινόνταν επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου αραιωμένων με ανεπεξεργαστα αστικά λύματα. Ο αντιδραστήρας UASB χρησιμοποιείται ευρέως ως στάδιο προεπεξεργασίας πριν από αερόβιες διεργασίες για την επεξεργασία διαφόρων τύπων αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων (Chan *et al.*, 2009). Για την επεξεργασία της εκροής των συστημάτων χρησιμοποιήθηκαν προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης.

Παρατηρήθηκε ότι η απόδοση του UASB σε αυτή την φάση ήταν χαμηλότερη από ό,τι στην προηγούμενη ίσως λόγω της ποιότητας του υγρού αποβλήτου ελαιουργείου που χρησιμοποιήθηκε. Η τέταρτη φάση πειραμάτων πραγματοποιήθηκε καλοκαίρι, αρκετούς μήνες μετά το τέλος της ελαιοκομικής περιόδου. Έτσι το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε προέρχονταν από δεξαμενή εξάτμισης και ένα μέρος του οργανικού του φορτίου είχε ήδη αποδομηθεί.

Στον Πίνακα 4.31 παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC ως συγκέντρωση mg/L τόσο ανά διεργασία, όσο και συνολικά. Η μηδενική απομάκρυνση που φαίνεται ότι είχε το σύστημα UASB - τεχνητού υγροβιότοπου οφείλεται στο γεγονός ότι η εκροή του υγροβιότοπου ήταν πολύ συμπυκνωμένη λόγω εξατμισοδιαπνοής.

Οι διεργασίες photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση ως τρίτο στάδιο της επεξεργασίας είχαν την ίδια απομάκρυνση DOC. Οι Goncazares *et al.*(2007) σε αντίστοιχα πειράματα, όπου όμως δεν υπήρχε προεπεξεργασία των λυμάτων με άλλα συστήματα, διαπίστωσαν ότι με την ηλεκτροχημική οξείδωση ήταν δυνατή η πλήρης ανοργανοποίηση του φορτίου, ενώ με το photo-Fenton σχηματιζόταν ενδιάμεσα παραπροϊόντα που δεν οξειδωνόταν περαιτέρω και έτσι 30% του TOC παρέμενε μέχρι το τέλος της διεργασίας. Αντίθετα οι Kondo *et al.* (2010) δοκιμάζοντας τον αντιδραστήρα UASB σε σειρά με photo-Fenton πέτυχαν απομάκρυνση BOD κατά 95% για επεξεργασία λυμάτων κατεργασίας καφέ.

Σε καμία από τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης που εφαρμόστηκε δεν ήταν ικανοποιητικά τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης DOC.

Πίνακας 4.31: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης DOC mg/L ανά διεργασία και συνολικά

απομάκρυνση			απομάκρυνση		
UASB + υγροβιότοπος	0%	συνολική απομάκρυνση	UASB + πετροβάμβακας	30%	συνολική απομάκρυνση
φωτοκατάλυση	9%	9%	φωτοκατάλυση	14%	40%
photo-Fenton	19%	19%	photo-Fenton	24%	47%
ηλεκτροχημική οξειδωση	22%	22%	ηλεκτροχημική οξειδωση	25%	48%

Στον Πίνακα 4.32 φαίνονται τα αντίστοιχα ποσοστά για την απομάκρυνση του COD αλλά μόνο για την ηλεκτροχημική οξειδωση. Τα αποτελέσματα είναι εμφανώς καλύτερα από ό,τι για το DOC, αφού η απομάκρυνση για κάθε διεργασία είναι περίπου 25% μεγαλύτερη, ενώ η συνολική απομάκρυνση είναι μεγαλύτερη ακόμα και κατά 40%.

Πίνακας 4.32: Μέσοι όροι ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD ανά διεργασία και συνολικά

απομάκρυνση			απομάκρυνση		
UASB + υγροβιότοπος	32%	συνολική απομάκρυνση	UASB + πετροβάμβακας	58%	συνολική απομάκρυνση
ηλεκτροχημική οξειδωση	46%	63%	ηλεκτροχημική οξειδωση	52%	80%

Σχετικά με τα όρια για ασφαλή διάθεση στο περιβάλλον, αν και οι τιμές των διαφόρων παραμέτρων στην είσοδο των συστημάτων ήταν πολύ υψηλές, στο 89% των δειγμάτων στον υγροβιότοπο η απομάκρυνση TSS ως μάζα ήταν μεγαλύτερη από 90% (μόνο σε ένα δείγμα η απομάκρυνση ήταν 89%). Αλλά και στο 67% των δειγμάτων στον υγροβιότοπο η απομάκρυνση COD ως μάζα ήταν μεγαλύτερη από 75%. Τα αντίστοιχα ποσοστά για τον πετροβάμβακα ήταν 67% και 11%.

Κεφάλαιο 5^ο

Συμπεράσματα - Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη για την in-situ επεξεργασία αστικών λυμάτων με τη χρήση συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης ή τεχνητού υγροβιότοπου κάθετης ροής διαπιστώθηκε ότι :

- Ο τεχνητός υγροβιότοπος κάθετης ροής και η μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα είχαν την καλύτερη απόδοση από τα τέσσερα συστήματα που εξετάστηκαν. Η μέση απομάκρυνση COD ως μάζα κυμάνθηκε μεταξύ 82 και 94 % για τον τεχνητό υγροβιότοπο και τη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα, ενώ για τα άλλα δύο συστήματα η μέση απομάκρυνση ήταν από 64 μέχρι 88%. Η μέση απομάκρυνση BOD ως μάζα ήταν περίπου 75% για τον τεχνητό υγροβιότοπο και τη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα, ενώ για τα άλλα δύο συστήματα η μέση απομάκρυνση κυμάνθηκε από 56 μέχρι 72%. Υψηλό ήταν το ποσοστό απομάκρυνσης και για τα αιωρούμενα στερεά που κυμάνθηκε μεταξύ 87 και 96 % για τα δύο πρώτα συστήματα και

73 με 89% για τα άλλα δύο. Η μονάδα με τον υγροβιότοπο πέτυχε την υψηλότερη μέση απομάκρυνση ολικού αζώτου ως μάζα σε ποσοστό 80%, ακολούθησε η μονάδα με τον πετροβάμβακα με ποσοστό 60%, ενώ στις μονάδες με τα καπάκια και τα Kaldnes τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 33 και 41%. Αν και δεν γινόταν προεπεξεργασία των λυμάτων τόσο η εκροή του τεχνητού υγροβιότοπου όσο και της μονάδας με τον πετροβάμβακα σχεδόν πληρούσε ακόμα και τα «γενικότερα» όρια διάθεσης στο περιβάλλον, έτσι η απόδοση των μονάδων κρίνεται ικανοποιητική. Τα όρια διάθεσης στο περιβάλλον που χρησιμοποιήθηκαν, είναι μία γενικότερη προσέγγιση της νομοθεσίας, καθώς κάποια από αυτά αναφέρονται σε μονάδες επεξεργασίας που εξυπηρετούν ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο από 10.000 άτομα. Τα όρια είναι σημαντικά χαμηλότερα στην περίπτωση μικρότερων μονάδων καθώς επίσης εξαρτώνται και από τον τύπο αλλά και την ευαισθησία του υδάτινου αποδέκτη.

Από τη μελέτη για την εύρεση βέλτιστου συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείου με αστικά λύματα, με τη χρήση της μονάδας με τους κύβους πετροβάμβακα ή τεχνητού υγροβιότοπου κάθετης ροής και προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης διαπιστώθηκε ότι:

- Η αραίωση με αστικά λύματα οδήγησε σε μείωση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου και ρύθμισε το pH και την αλκαλικότητα στα επιθυμητά επίπεδα.
- Στη μονάδα του τεχνητού υγροβιότοπου παρατηρήθηκαν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης από ό,τι στη μονάδα των κύβων πετροβάμβακα. Η απόδοση και των δύο συστημάτων ήταν σχετικά σταθερή πάρα τον υπερδιπλασιασμό του οργανικού φορτίου. Η μέση απομάκρυνση COD ως μάζα κυμάνθηκε μεταξύ 79 και 83 % για τον τεχνητό υγροβιότοπο, ενώ για τη μονάδα με τους κύβους πετροβάμβακα ήταν από 67 μέχρι 69%. Για τα αιωρούμενα στερεά τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν από 85 μέχρι 89% και από 83 μέχρι 89%. Το ολικό άζωτο απομακρύνθηκε από 61 έως 76% μέσω της μονάδας του τεχνητού υγροβιότοπου, ενώ μέσω της μονάδας του πετροβάμβακα η απομάκρυνση ήταν περίπου στο 43%.

- Από τις ΠΟΜΑ που εξετάσθηκαν οι photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξειδωση ήταν οι πιο αποτελεσματικές με απομακρύνσεις 55 με 65% για την πρώτη περίοδο και 25 με 30% τη δεύτερη.
- Για το σύστημα υγροβιότοπου - ηλεκτροχημικής οξειδωσης η συνολική απομάκρυνση ως COD και στις δύο περιόδους ήταν περίπου 90%, ενώ για το αντίστοιχο με τον πετροβάμβακα ήταν περίπου 86%.

Από τη μελέτη για την εύρεση βέλτιστου συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείου με αστικά λύματα, με τη χρήση συνδυασμού αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου UASB και προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης διαπιστώθηκε ότι:

- Για τον αναερόβιο αντιδραστήρα τύπου UASB η μέση απομάκρυνση για το COD ήταν 55%, για τα TSS ήταν 78% ενώ για τον P ήταν 36%. Η απόδοση του αντιδραστήρα ήταν ικανοποιητική σε σύγκριση με αντίστοιχα συστήματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία.
- Το εξαιρετικά χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης του DOC στον αντιδραστήρα UASB ήταν συνδυασμός της αναερόβιας διεργασίας με τα συγκεκριμένα απόβλητα, αλλά κυρίως της ιδιαιτερότητας του δείκτη (μετράει τον διαλυτό οργανικό άνθρακα).
- Από τις ΠΟΜΑ το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ως DOC σημειώθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξειδωσης και ήταν 35%. Τα ποσοστά απομάκρυνσης για τις διεργασίες της φωτοκατάλυσης 13% και του photo-Fenton 7%, ήταν πολύ χαμηλά, οπότε θεωρήθηκαν ακατάλληλες για την περαιτέρω επεξεργασία του αποβλήτου.

Από τη μελέτη για την εύρεση βέλτιστου συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείου με αστικά λύματα, με τη χρήση συνδυασμού αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου UASB, της μονάδας με τους κύβους πετροβάμβακα ή τεχνητού υγροβιότοπου και προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης διαπιστώθηκε ότι:

- Η απόδοση του UASB σε αυτή την φάση ήταν χαμηλότερη από ό,τι στην προηγούμενη ίσως λόγω της ποιότητας του υγρού αποβλήτου ελαιουργείου που χρησιμοποιήθηκε.
- Η μηδενική απομάκρυνση ως COD και DOC που φαίνεται ότι είχε το σύστημα UASB - τεχνητού υγροβιότοπου οφείλεται στο γεγονός ότι η εκροή του υγροβιότοπου ήταν πολύ συμπυκνωμένη λόγω εξατμισοδιαπνοής και το ποσοστό αναφέρεται σε συγκέντρωση και όχι σε μάζα. Οι απομακρύνσεις του συστήματος ως μάζα ήταν 62% για το COD και 44% για το DOC. Οι αντίστοιχες απομακρύνσεις για το σύστημα UASB – κύβων πετροβάμβακα ήταν 41 και 26%.
- Οι διεργασίες photo-Fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση ως τρίτο στάδιο της επεξεργασίας είχαν την ίδια απομάκρυνση ως προς το DOC και στα δύο συστήματα, 25% περίπου για τον πετροβάμβακα και 19% για τον υγροβιότοπο.
- Η συνολική απομάκρυνση του συστήματος με τον υγροβιότοπο και την ηλεκτροχημική οξείδωση ως συγκέντρωση COD ήταν 63%, ενώ για το αντίστοιχο σύστημα με τους κύβους πετροβάμβακα ήταν 80%.

5.2 Προτάσεις

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με μικρά αποκεντρωμένα συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης είναι μία λύση περιβαλλοντικά και οικονομικά αποδεκτή. Εν τούτοις όταν στα προς επεξεργασία απόβλητα είναι και κάποια ισχυρά – δύσκολα λύματα, όπως είναι τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων, δεν είναι δυνατή η επεξεργασία τους σε ένα μόνο στάδιο με τη χρήση μίας τεχνολογίας. Στην παρούσα εργασία έγιναν δοκιμές σε πιλοτικές κυρίως μονάδες για διάφορους συνδυασμούς τεχνολογιών: φυσικά αερόβια συστήματα (προσκολλημένης ανάπτυξης, τεχνητός υγροβιότοπος), αναερόβια (UASB), αλλά και συστήματα οξειδωτικών διεργασιών (φωτοκατάλυση, photo-Fenton, ηλεκτροχημική οξείδωση). Η έρευνα που έγινε αφορούσε κυρίως στον προσδιορισμό των ορίων των συστημάτων (εκτός από τον αναερόβιο αντιδραστήρα), έτσι λειτούργησαν σε σκληρές συνθήκες σε σχέση με τη βιβλιογραφία. Αντικείμενο μελλοντικής μελέτης

μπορεί να αποτελέσει τόσο η βελτιστοποίηση των συστημάτων ως έχουν, όσο και η περαιτέρω εξέλιξη τους ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείου και αστικών λυμάτων σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Επομένως πειράματα θα μπορούσαν να γίνουν σχετικά με:

- Τον τεχνητό υγροβιότοπο
 - Είδος φύτευσης σε σχέση με τη φόρτιση
 - Βελτιστοποίηση τροφοδοσίας

- Το σύστημα με τους κύβους πετροβάμβακα
 - Βελτιστοποίηση τροφοδοσίας
 - Βελτιστοποίηση φόρτισης

- Τον αναερόβιο αντιδραστήρα
 - Βελτιστοποίηση υδραυλικού χρόνου παραμονής

- Τις προηγμένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης
 - Βελτιστοποίηση παραμέτρων

- Αλλά και με τη σειρά των μονάδων στα συστήματα που μελετήθηκαν.

Βιβλιογραφία

1. S.I. Abou-Elela, G. Golinielli, E. M. Abou-Taleb, M.S.Hellal, *Municipal wastewater treatment in horizontal and vertical flows constructed wetlands*, Ecological Engineering, 61 (2013), pp. 460-468.
2. M. Alimahmoodi, L. Yerushalmi and C.N. Mulligan, *Development of biofilm on geotextile in a new multi-zone wastewater treatment system for simultaneous removal of COD, nitrogen and phosphorus*, Bioresource Technology, 107 (2012), pp. 78–86.
3. R.G. Allen, J.H. Prueger and R.W. Hill, *Evapotranspiration from isolated stands of hydrophytes: cattail and bulrush*, Transactions of the Asae, 35 (1992), pp. 1191–1198.
4. J.A. Alvarez, I. Ruiz, M. Soto, *Anaerobic digesters as a pretreatment for constructed wetlands*, Ecological Engineering, 33 (1) (2008), pp. 54-67.
5. B.Y. Ammary, *Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor*, Desalination 177 (1-3) (2005), pp. 157-165.
6. A.K.B. Amorim, M. Zaiat and E. Foresti, *Performance and stability of an anaerobic fixed bed reactor subject to progressive increasing concentrations of influent organic matter and organic shock loads*, Journal of Environmental Management, 76 (2005), pp. 319–325.
7. M. Andalib, G. Nakhla and J. Zhu, *Dynamic testing of the twin circulating fluidized bed bioreactor (TCFBBR) for nutrient removal from municipal wastewater*, Journal of Chemical Engineering, 162 (2010), pp. 616–625.
8. A. Antoniadis, V. Takavakoglou, G. Zalidis and I. Poullos, *Development and evaluation of an alternative method for municipal wastewater treatment using homogeneous photocatalysis and constructed wetlands*, Catalysis Today, 124 (2007), pp. 260–265.
9. A. Antoniadis, V. Takavakoglou, G. Zalidis, E. Darakas and I. Poullos, *Municipal wastewater treatment by sequential combination of photocatalytic oxidation with constructed wetlands*, Catalysis Today, 151 (2010), pp. 114–118.
10. S. Apollo, M.S. Onyango and A. Ochieng, *An integrated anaerobic digestion and UV photocatalytic treatment of distillery wastewater*, Journal of Hazardous Materials, 261 (2013), pp. 435– 442.

11. L. Appels, J. Baeyens, J. Degève and R. Dewil, *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*, Progress in Energy and Combustion Science, 34(6) (2008), pp. 755-781.
12. N. Assas, L. Ayed, L. Marouani and M. Hamdi, *Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by Geotrichum candidum*, Process Biochemistry, 38 (2002), pp. 361-365.
13. P. Aytar, S. Gedikli, M. Sam, B. Farizoğlu and A. Çabuk A., *Sequential treatment of olive oil mill wastewater with adsorption and biological and photo-Fenton oxidation*, Environmental Science and Pollution Research International, 20(5) (2013), pp. 3060-3067.
14. N. Azbar, T. Keskin and A. Yuruyen, *Enhancement of biogas production from olive mill effluent (OME) by co-digestion*, Biomass and Bioenergy, 32(12) (2008), pp. 1195-1201.
15. N. Azbar, F. Tutuk and T. Keskin, *Biodegradation performance of an anaerobic hybrid reactor treating olive mill effluent under various organic loading rates*, International Biodeterioration & Biodegradation, 63(6) (2009), pp. 690-698.
16. M.I. Badawy, F.El. Gohary, M.Y. Ghaly and M.E.M. Ali, *Enhancement of olive mill wastewater biodegradation by homogeneous and heterogeneous photocatalytic oxidation*, Journal of Hazardous Materials, 169 (1–3) (2009), pp. 673–679.
17. J.R. Banu, S. Anandan, S. Kaliappan and Ick-Tae Yeom, *Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods*, Solar Energy, 82 (2008), pp. 812–819.
18. P. Barros, I. Ruiz and M. Soto, *Performance of an anaerobic digester-constructed wetland system for a small community*, Ecological Engineering, 33(2) (2008), pp. 142-149
19. I. Bodik, K. Kratochvil, E. Gasparikova and M. Hutnan, *Nitrogen removal in an anaerobic baffled filter reactor with aerobic post-treatment*, Bioresource Technology, 86(2003), pp. 79–84.
20. S. Bodkhe, *Development of an improved anaerobic filter for municipal wastewater treatment*, Bioresource Technology 99(1) (2008), pp. 222-226.

21. W.L. Bolle, J. Breugel, G.C. Eybergen, N.W.F. Kossen and W. Gils, *An integral dynamic model for the UASB reactor*, Biotechnology and Bioengineering, 28 (1986), pp. 7621-7636.
22. R. Borja, A. Martin, C.J. Banks, V. Alonso and A. Chica, A kinetic study of anaerobic digestion of olive mill wastewater at mesophilic and Thermophilic temperatures, Environmental Pollution, 88 (1995), pp. 13-18.
23. M. Borin, M. Politeo and G.D. Stefani, *Performance of a hybrid constructed wetland treating piggery wastewater*, Ecological Engineering, 51 (2013), pp. 229-236.
24. M. Borin, M. Milani, M. Salvato, and A. Toscano, *Measuring and simulating Phragmites australis evapotranspiration in Northern and Southern Italy*, 3rd Wetland Pollutant Dynamics and Control Symposium WETPOL 2009, Barcelona, Spain.
25. H. Brix and C.A. Arias. *The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: New Danish guidelines*, Ecological Engineering, 25 (2005), pp. 491-500.
26. M. del Bubba, L. Checchini, C. Pifferi, L. Zanieri and L. Lepri, *Olive mill wastewater treatment by a pilot-scale subsurface horizontal flow (SSF-h) constructed wetland*, Annali di Chimica, 94(12) (2004), pp. 875-887.
27. P. Canizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo and C. Saez, *Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater*, Chemosphere 67 (2007) pp. 832–838.
28. O. Carp, C.L. Huisman and A. Reller, *Photo induced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, 32 (2004), pp. 33–177.
29. A. Castillo, F. Cecchi and J. Mata-Alvarez, *A combined anaerobic-aerobic system to treat domestic sewage in coastal areas*, Water Research, 31(12) (1997), pp. 3057-3063.
30. Y.J. Chan, M.F. Chong, C.L. Law and D.G. Hassell, *A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater*, Chemical Engineering Journal 155 (2009), pp. 1–18
31. S.Y. Chan, Y.F. Tsang, H. Chua, S.N. Sin and L.H. Cui, *Performance study of vegetated sequencing batch coal slag bed treating domestic wastewater in suburban area*, Bioresource Technology, 99 (2008), pp. 3774–3781.

32. E. Chatzisyneon, N. P. Xekoukoulotakis and D. Mantzavinos, *Determination of key operating conditions for the photocatalytic treatment of olive mill wastewaters*, Catalysis Today, 144 (2009), pp. 143–148.
33. E. Chatzisyneon, N.P. Xekoukoulotakis, E. Diamadopoulos, A. Katsaounis, and D. Mantzavinos, *Boron-doped diamond anodic treatment of olive mill wastewaters: Statistical analysis, kinetic modeling and biodegradability*, Water Research 43 (2009), pp. 3999-4009.
34. E. Chatzisyneon, S. Foteinis, D. Mantzavinos and T. Tsoutsos, *Life cycle assessment of advanced oxidation processes for olive mill wastewater treatment*, Journal of Cleaner Production, 54 (2013), pp. 229–234.
35. F. Chazarenc, G. Merlin, and Y. Gonthier, *Hydrodynamics of horizontal subsurface flow constructed wetlands*, Ecol. Eng. 21(2-3) (2003), pp. 165-173.
36. T.Y. Chen, C.M. Kao, T.Y. Yeh, H.Y. Chien and A.C. Chao, *Application of a constructed wetland for industrial wastewater treatment: A pilot-scale study*, Chemosphere, 63(3) (2006), pp. 497–502.
37. J. Cheng and B. Liu, *Swine wastewater treatment in anaerobic digesters with floating medium*. Transactions of the ASABE, 45 (3) (2002), pp. 799-805.
38. J.Y. Choi, Y.J. Lee, J. Shin and J.W. Yang, *Anodic oxidation of 1,4-dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment*, Journal of Hazardous Material, 179 (1-3) (2010), pp. 762-768.
39. L. Chu and J. Wang, *Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio*, Chemosphere 83 (2011), pp. 63–68.
40. L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, and A.D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, twentieth edition, APHA, Washington 1999.
41. E. Clifford, M. Nielsen, K. Sorensen and M. Rodgers, *Nitrogen dynamics and removal in a horizontal flow biofilm reactor for wastewater treatment*. Water Research, 44 (2010), pp. 3819-3828.
42. P. Cooper, *A review of the design and performance of vertical flow and hybrid reed bed treatment systems*. Water Science Technology, 40(3) (1999), pp. 1-9.

43. D. Couillard, *Review: The use of peat in wastewater treatment*, Water Research 28 (6) (1994), pp.1261-1274.
44. R. Crites and G. Tchobanoglous, *Small and Decentralized Wastewater Management Systems*, McGraw Hill, New York (1998)
45. C. Di Iaconi, M. Sanctis, S. Rossetti and R. Ramadori, *SBBGR technology for minimizing excess sludge production in biological processes*, Water Research, 44 (2010), pp. 1825-1832.
46. A. Deligiorgis, N.P. Xekoukoulotakis, E. Diamadopoulos and D. Mantzavinos, *Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: Treatment optimization by factorial design*, Water Research, 42 (4-5) (2008), pp. 1229-1237.
47. S. Dinamarca, G. Aroca, R. Chamy and L. Guerrero, *The influence of pH in the hydrolytic stage of anaerobic digestion of the organic fraction of urban solid waste*, Water Science & Technology, 48 (6) (2003), pp. 249-254.
48. X. Dong and G.B. Reddy, *Ammonia-oxidizing bacterial community and nitrification rates in constructed wetlands treating swine wastewater*, Ecological Engineering, 40 (2012), pp. 189-197.
49. A. Dordio and A.J.P. Carvalho, *Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater treatment*, Science of The Total Environment, 463-464 (2013), pp. 454-461.
50. M.A. El-Khateeb, A.Z. Al-Herrawy, M.M. Kamel and F.A. El-Gohary, *Use of wetlands as post-treatment of anaerobically treated effluent*, Desalination, 245 (1-3) (2009), pp. 50-59.
51. T.A. Elmitwalli, V. Sklyar, G. Zeeman and G. Lettinga, *Low temperature pre-treatment of domestic sewage in an anaerobic hybrid or an anaerobic filter reactor*, Bioresource Technology, 82 (2002a), pp. 233-239.
52. T.A. Elmitwalli, K.L.T. Oahn, G. Zeeman and G. Lettinga, *Treatment of domestic sewage in a two-step anaerobic filter/anaerobic hybrid system at low temperature*, Water Research, 36 (2002b), pp. 2225-2232.
53. T. Elmitwalli and R. Otterpohl, *Grey water treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor at different temperatures*, Water Science & Technology 64(3) (2011), pp. 610-7

54. G. Farabegoli, A. Chiavola and E. Rolle, *The Biological Aerated Filter (BAF) as alternative treatment for domestic sewage. Optimization of plant performance*, Journal of Hazardous Material, 171 (2009), pp. 1126–1132.
55. H. Feng, L. Hu, Q. Mahmood, C. Qiu, C. Fang and D. Shen, *Anaerobic domestic wastewater treatment with bamboo carrier anaerobic baffled reactor*, International Biodeterioration and Biodegradation, 62 (2008), pp. 232–238.
56. Y. Feng, Y. Yu, L. Qiu, J. Zhang and L. Gao, *The characteristics and application of grain-slag media in a biological aerated filter (BAF)*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18 (2012), pp. 1051–1057.
57. B. Fezzani and R.B. Cheikh, *Optimization of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a batch digester*, Desalination, 228 (1-3), (2008), pp. 159-167.
58. A. Fiorentino, A. Gentili, M. Isidori, P. Monaco, A. Nardelli, A. Parrella and F. Temussi, *Environmental effects caused by olive mill wastewaters: toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (2003), pp. 1005-1009.
59. V.J. Fuchs, J.R. Mihelcic and J.S. Gierke, *Life cycle assessment of vertical and horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment considering nitrogen and carbon greenhouse gas emissions*, Water Research, 45 (5) (2011), pp. 2073-2081.
60. J. Gelegenis, D. Georgakakis, I. Angelidaki, N. Christopoulou and M. Goumenaki, *Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by codigesting with diluted poultry-manure*, Applied Energy, 84 (6) (2007), pp. 646-663.
61. W. Gernjak, M.I. Maldonado, S. Malato, J. Cáceres, T. Krutzler, A. Glaser and R. Bauer, *Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton*, Solar Energy, 77 (5) (2004), pp. 567-572.
62. F.A. El-Gohary, M.I. Badawy, M.A. El-Khateeb and A.S. El-Kalliny, *Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment*, Journal of Hazardous Materials, 162 (2009), pp. 1536–1541.

63. M.R. Goncalves, I.P. Marques and J.P. Correia, *Electrochemical mineralization of anaerobically digested olive mill wastewater*, Water Research 46(13), (2012), pp. 4217–4225.
64. S. Gonzalez-Martinez, and J. Duque-Luciano, *Aerobic Submerged biofilm reactors for wastewater treatment*, Water Research, 26(6) (1992), pp. 825-833.
65. M. Gotsi, N. Kalogerakis, E. Psillakis, P. Samaras and D. Mantzavinos, *Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters*, Water Research, 39 (17) (2005), pp. 4177-4187.
66. P. Grafias, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, and E. Diamadopoulos, *Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: An efficient hybrid process*, Water Research 44 (2010), pp. 2773-2780.
67. N.F. Gray and M.A. Learner, *Comparative pilot-scale investigation into uprating the performance of percolating filters by partial medium replacement*, Water Research, 18 (4) (1984), pp. 409-422.
68. A.C. Haandel and G. Lettinga, *“Anaerobic Sewage Treatment”*, Wiley, 1994.
69. H.R. Hadad, M.A. Maine and C.A. Bonetto, *Macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment*, Chemosphere, 63 (10) (2006), pp. 1744–1753.
70. H. El Hajjouji, F. Barje, E. Pinelli, J.-R. Bailly, C. Richard, P. Winterton, J.-C. Revel and M. Hafidi, *Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW)*, Bioresource Technology, 99 (2008), pp. 7264–7269.
71. B. El Hamouri, J. Nazih, and J. Lahjouj, *Subsurface-horizontal flow constructed wetland for sewage treatment under Moroccan climate conditions*, Desalination, 215(1-3) (2007), pp. 153-1158.
72. S.B. He, G. Xue and H.N. Kong, *The performance of BAF using natural zeolite as filter media under conditions of low temperature and ammonium shock load*. Journal of Hazardous Material, (1-2) 143 (2007) pp. 291-295.
73. E. Herouvim, C.S. Akratos, A. Tekerlekopoulou and D.V. Vayenas, *Treatment of olive mill wastewater in pilot-scale vertical flow constructed wetlands*, Ecological Engineering, 37 (6) (2011), pp. 931-939.
74. Hongve, D. και Akesson, G., 1996. *Spectrophotometric determination of water colour in hazen units*. Water Research. Vol. 30, 11, pp. 2771-2775.

75. N.J. Horan and M. Lowe, *Full-scale trials of recycled glass as tertiary filter medium for wastewater treatment*, Water Research, 41 (2007), pp. 253-259.
76. S.B. He, G. Xue and H.N. Kong, *The performance of BAF using natural zeolite as filter media under conditions of low temperature and ammonium shock load*, Journal of Hazardous Material, 143(1-2) (2007), pp. 291-295.
77. A. Heistad, A.M. Paruch, L. Vrale, K. Adam and P.D. Jenssen, *A high-performance compact filter system treating domestic wastewater*, Ecological Chemistry and Engineering, 28 (2006), pp. 374–379.
78. N.J. Horan and M. Lowe, *Full-scale trials of recycled glass as tertiary filter medium for wastewater treatment*, Water Research, 41 (2007), pp. 253-259.
79. C.L. Hsu, C.F. Ouyang and H.T. Weng, *Purification of rotating biological contactor (RBC) treated domestic wastewater for reuse in irrigation by biofilm channel*, Resources, Conservation and Recycling, 30 (2000), pp. 165–175.
80. H.Y. Hu, K. Fujie and K. Urano, *Effect of Temperature on the Reaction Rate of Bacteria Inhabiting the Aerobic Microbial Film for Wastewater Treatment*, Journal of Fermentation and Bioengineering, 78(1) (1994), pp.100-104.
81. Z. Hu, and G.A. Gagnon, *Impact of filter media on the performance of full-scale recirculating biofilters for treating multi-residential wastewater*, Water Research, 40 (2006), pp. 1474–1480.
82. A. Jail, F. Boukhoubza, A. Nejmeddine, S. Sayadi and L. Hassani, *Co-treatment of olive-mill and urban wastewaters by experimental stabilization ponds*, Journal of Hazardous Materials, (1–3) 176, (2010), pp. 893–900.
83. J. Jeong, T. Hidaka, H. Tsuno and T. Oda, *Development of biological filter as tertiary treatment for effective nitrogen removal: Biological filter for tertiary treatment*, Water Research, 40 (2006), pp. 1127–1136.
84. C.I.L. Justino, R. Pereira, A.C. Freitas, T.A.P. Rocha-Santos, T.S.L. Panteleitchouk and A.C. Duarte, *Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view*, Ecotoxicology, 21 (2) 2012, pp. 615-629.
85. R.H. Kadlec, *Chemical, physical and biological cycles in treatment wetlands*, Water Science and Technology. 40(3) (1999), pp. 37-44.

86. R.H. Kadlec, *Water temperature and evapotranspiration in surface flow wetlands in hot arid climate*, Ecological Engineering. 26(4) (2006), pp. 328-340.
87. A. Kapalka, G. Foti and C. Comninellis, *Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment*, Journal of Applied Electrochemistry 38 (2008), pp. 7 – 16.
88. I.E. Kapellakis, N.V. Paranychianakis, K.P. Tsagarakis and A. N. Angelakis, *Treatment of Olive Mill Wastewater with Constructed Wetlands*, Water, 4 (2012), pp. 260-271.
89. F. Kargi and L. Karapinar, *Performance of fluidized bed bioreactor containing wire-mesh sponge particles in wastewater treatment*. Waste Management, 17 (1) (1997), pp. 65-77.
90. K.J. Kennedy, S.S. Gorur, C.A. Elliot, E. Andras and S.R. Guiot, *Media effects on performance of anaerobic hybrid reactors*, Water Research 23(11) (1989), pp. 1397-1405.
91. D. Khanh, L. Quan, W. Zhang, D. Hira and K. Furukawa, *Effect of temperature on low-strength wastewater treatment by UASB reactor using poly(vinyl alcohol)-gel carrier*, Bioresource Technology, 102 (2011), pp. 11147–11154.
92. S.Khoufi, F. Aloui and S. Sayadi, *Treatment of olive oil millwastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion*, Water Research, 40 (2006), pp. 2007 – 2016.
93. S. Khoufi, F. Aloui and S. Sayadi, *Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 48 (2) (2009), pp. 643–650.
94. M.M. Kondo, K.U.C.G. Leite, M.R.A. Silva, and A.D.P. Reis, *Fenton and photo-Fenton processes coupled to UASB to treat coffee pulping wastewater*, Separation Science and Technology, 45 (2010) pp. 1506–1511.
95. E.A. Korkusuz, M. Beklioglu and G.N. Demirer, *Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey*, Ecological Engineering, 24 (2005), pp. 187-200.

96. E.N. Korkut, J.P. Martin and C. Yaman, *Wastewater Treatment with Biomass Attached to Porous Geotextile Baffles*. Journal of Environmental Engineering, 132(2) (2006), pp. 284-288.
97. M. Kositz, I. Poulios, S. Malato, J. Caseres and A. Campos, *Solar Photocatalytic Treatment of Synthetic Municipal Wastewater*, Water Research, 38 (2004), pp. 1147-1154.
98. W.K. Lafi, B. Shannak, M. Al-Shannag, Z. Al-Anber and M. Al-Hasan, *Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation*, Separation and Purification Technology, 70 (2009), pp. 141–146.
99. G. Langergraber, K. Leroch, A. Pressl, K. Sleytr, R. Rohrhofer and R. Haber, *High-rate nitrogen removal in a two-stage subsurface vertical flow constructed wetland*, Desalination, 246 (2009), pp. 55-68.
100. H.S. Lee, S.J. Park and T.I. Yoon, *Wastewater treatment in a hybrid biological reactor using powdered minerals: effects of organic loading rates on COD removal and nitrification*, Process Biochemistry 38 (2002), pp. 81-88.
101. C. Y. Lee, C.C. Lee, F.Y. Lee, S.K. Tseng and C.J. Liao, *Performance of subsurface flow constructed wetland taking pretreated swine effluent under heavy loads*, Bioresource Technology, 92 (2) (2004), pp. 173-179.
102. C. Lee, T.D. Fletcher and G. Sun, *Review: Nitrogen removal in constructed wetland systems*, Engineering in Life Science, 9 (1) (2009), pp. 11–22.
103. P.N. Lens, P.N. Vochten, L. Spelers, and W.H. Verstraete, *Direct treatment of domestic wastewater by percolation over peat, bark and woodchips*, Water Research, 28(1) (1994), pp. 17-26.
104. J. Li, X.H. Xing and B.Z. Wang, *Characteristics of phosphorus removal from wastewater by biofilm sequencing batch reactor (SBR)*. Journal of Biochemical Engineering, 16 (2003), pp. 279-285.
105. Z. Liao, V. Rasmussen, and H. Odegaard, *A High-Rate Secondary Treatment Based on a Moving Bed Bioreactor and Multimedia Filters for Small Wastewater Treatment Plants*, J. Environ. Sci. Health A38 (10) (2003), pp. 2349-2358.

-
106. Y. Liu, F. Du, L. Yuan, H. Zeng and S. Kong, *Production of lightweight ceramisite from iron ore tailings and its performance investigation in a biological aerated filter (BAF) reactor*, Journal of Hazardous Material, 178 (2010), pp. 999–1006.
107. L. Liu, X. Zhao, N. Zhao, Z. Shen, M. Wang, Y. Guo and Yi. Xu, *Effect of aeration modes and influent COD/N ratios on the nitrogen removal performance of vertical flow constructed wetland*, Ecological Engineering 57 (2013), pp. 10– 16
108. S. Luostarinen, W. Sanders, K. Kujawa-Roeleveld and G. Zeeman, *Effect of temperature on anaerobic treatment of black water in UASB-septic tank systems*, Bioresource Technology, (5) 98 (2007), pp. 980–986.
109. D. Mantzavinos and N. Kalogerakis, *Treatment of olive mill effluents Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview*, Environment International 31 (2005), pp.289– 295.
110. I.P. Marques, *Anaerobic digestion treatment of olive oil mill wastewater for effluent re-use in irrigation*, Desalination, 137 (2001), pp. 233-239.
111. M.A. Martin, M.A. De la Rubia, A. Martvn, R. Borja, S. Montalvo and E. Sanchez, *Kinetic evaluation of the psychrophilic anaerobic digestion of synthetic domestic sewage using an upflow filter*, Bioresource Technology, 101 (2010), pp. 131–137.
112. N. Meksi, W. Haddar, S. Hammami and M.F. Mhenni, *Olive mill wastewater: A potential source of natural dyes for textile dyeing*, Industrial Crops and Products, 40 (2012), pp. 103–109.
113. Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edition, revised, McGraw Hill, New York, pp. 684, 1507, 553,602, 890, 889, 55, 559, 585, 1196 (2003).
114. A.F.M. Meuleman, R. Logtestijn, G.B.J. Rijs, and J.T.A. Verhoeven, *Water and mass budgets of a vertical-flow constructed wetland used for wastewater treatment*, Ecological Engineering, 20 (2003), pp. 31-44.
115. F. Morari and L. Giardini, *Municipal wastewater treatment with vertical flow constructed wetlands for irrigation reuse*, Ecological Engineering, 35 (2009), pp. 643-653.
-

116. R. Moore, J. Quarmby and T. Stephenson, *The effects of media size on the performance of biological aerated filters*, Water Research, 10 (2001), pp. 2514-2522.
117. A. Morel and S. Diener, *Greywater Management in Low and Middle-Income Countries, Review of different treatment systems for households or neighborhoods*, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag). Dübendorf, Switzerland, (2006).
118. J.M. Morgan-Sagastume and A. Noyola, *Evaluation of an aerobic submerged filter packed with volcanic scoria*, Bioresource Technology, 99 (2008), pp. 2528–2536.
119. V. Mottier, F. Brissaud, P. Nieto, Z. Alamy, *Wastewater treatment by infiltration percolation: A case study*. Water Science Technology, 41 (1) (2000), pp. 77-84.
120. G. Najafpour, H.A. Yieng, H. Younesi and A. Zinatizadeh, *Effect of organic loading on performance of rotating biological contactors using Palm Oil Mill effluents*, Process Biochemistry, 40 (2005), pp. 2879–2884.
121. G. Nakhla and S. Farooq, *Simultaneous nitrification–denitrification in slow sand filters*, Journal of Hazardous Material, B96 (2003), pp. 291–303
122. M. Niaounakis and C.P. Halvadakis, *Olive-Mill Waste Management*, 2nd edition, Typothito, Athens, (2006).
123. T.T. Nguyen, H.H. Ngo, W. Guo, S. Phuntsho and J. Li, *A new sponge tray bioreactor in primary treated sewage effluent treatment*, Bioresource Technology, 102 (2011), pp. 5444–5447.
124. A. Noyola, B. Capdeville and H. Roques, *Anaerobic treatment of domestic sewage with a rotating-stationary fixed-film reactor*, Water Research, 22(12) (1988), pp. 1585-1592.
125. N.A. Oladoja and C.M.A. Ademoroti, *The use of fortified soil-clay as on-site system for domestic wastewater purification*, Water Research, 40 (2006), pp. 613-620.
126. A. Patel, J. Zhu and G. Nakhla, *Simultaneous carbon, nitrogen and phosphorous removal from municipal wastewater in a circulating fluidized bed bioreactor*, Chemosphere 65 (2006), pp. 1103–1112.

127. P. Paraskeva and E. Diamadopoulos, *Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 81 (2006), pp. 1475-1485.
128. N. Pauliukonis and R. Schneider, *Temporal patterns in evapotranspiration from lysimeters with three common wetland plant species in the eastern United States*, Aquat. Bot. 71 (2001), pp. 35–46.
129. M. Perez, L.I. Romero and D. Sales, *Organic Matter Degradation Kinetics in an Anaerobic Thermophilic Fluidized Bed Bioreactor*, Anaerobe, 7 (2001), pp. 25–35.
130. C.A. Prochaska, A.I. Zouboulis and K.M. Eskridge, *Performance of pilot-scale vertical-flow constructed wetlands, as affected by season, substrate, hydraulic load and frequency of application of simulated urban sewage*, Ecological Engineering, 31 (2007), pp. 57-66.
131. L. Qiu, S. Zhang, G. Wang and M. Du, *Performances and nitrification properties of biological aerated filters with zeolite, ceramic particle and carbonate media*, Bioresource Technology, 101 (2010), pp. 7245–7251.
132. Y. Rahimi, A. Torabian, N. Mehrdadi and B. Shahmoradi, *Simultaneous nitrification–denitrification and phosphorus removal in a fixed bed sequencing batch reactor (FBSBR)*, Journal of Hazardous Material, 185 (2011), pp. 852–857.
133. S.C. Reed, R.W. Crites and E.J. Middlebrooks, *Natural systems for waste management and treatment*, 2nd edition, McGraw Hill, New York (1995).
134. O. Reyes, E. Sanchez, N. Rovirosa, R. Borja, M. Cruza, M.F. Colmenarejo, R. Escobedo, M. Ruiz, X. Rodriguez and O. Correa, *Low-strength wastewater treatment by a multistage anaerobic filter packed with waste tire rubber*, Bioresource Technology, 70 (1999), pp. 55-60.
135. M. Rodgers and X.M. Zhan, *Biological nitrogen removal using a vertically moving biofilm system*, Bioresource Technology, 93 (2004), pp. 313–319.
136. M. Rodgers, A. Lambe and L. Xiao, *Carbon and nitrogen removal using a novel horizontal flow biofilm system*, Process Biochemistry, 41 (2006), pp. 2270–2275.

137. D.P.L. Rousseau, P.A. Vanrolleghem and N.D. Pauw, *Constructed Wetlands in Flanders: a performance analysis*, Ecological Engineering, 23 (2004), pp. 151-163.
138. B. Rusten, B. Eikebrokk, and E. Lygren, *Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors*, Aquacultural Engineering 34(3) (2006), pp. 322-331.
139. I. Sabbah, T. Marsook and S. Basheer, *The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems*, Process Biochemistry, 39(12) (2004), pp.1947–1951.
140. T. Saeed and G. Sun, *A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media*, Journal of Environmental Management 112 (2012), pp. 429-448
141. L. Saez, J. Perez and J. Martinez, *Low molecular weight phenolics attenuation during simulated treatment of wastewaters from olive oil mills in evaporation ponds*, Water Research, 26(9) (2002), pp. 1261-1266
142. M. Salgot, F. Brissaud and C. Campos, *Disinfection of secondary effluents by infiltration-percolation*, Water Science Technology, 33 (10-11) (1996), pp. 271–276.
143. M.A. Sampaio, M.R. Gonçalves and I.P. Marques, *Anaerobic digestion challenge of raw olive mill wastewater*, Bioresource Technology, 102 (23) (2011), pp. 10810-10818.
144. L. Seghezzo, G. Zeeman, J.B. van Lier, H.V.M. Hamelers and G. Lettinga, *A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors*, Bioresource Technology, 65 (3) (1998), pp. 175-190.
145. P.K. Sharma, I. Takashi, K. Kato, H.letsugu, K.Tomita and T.Nagasaw, *Seasonal efficiency of a hybrid sub-surface flow constructed wetland system in treating milking parlor wastewater at northern Hokkaido*, Ecological Engineering, 53 (2013), pp. 257-266.
146. A. Sarti, E. Pozzi, F.A. Chinalia, M. Zaiat and E. Foresti, *The performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor treating domestic sewage colonized by anoxygenic phototrophic bacteria*, Chemosphere, 62 (2006), pp. 1437–1443.

147. A. Sarti, M.L. Garcia, M. Zaiat and E. Foresti, *Domestic sewage treatment in a pilot-scale anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR)*, *Resources, Conservation and Recycling*, 51 (2007), pp. 237–247.
148. J. Shayegan, F. Ghavipanjeh and P. Mirjafari, *The effect of influent COD and upward flow velocity on the behaviour of sulphate-reducing bacteria*, *Process Biochemistry*, 40 (2005), pp. 2305-2310.
149. C. Shin, E. Lee, P.L. McCarty and J. Bae, *Effects of influent DO/COD ratio on the performance of an anaerobic fluidized bed reactor fed low-strength synthetic wastewater*, *Bioresource Technology*, 102 (2011), pp. 9860–9865.
150. J.T. Sousa, K.D. Santos, I.N. Henrique, D.P. Brasil and E.C. Santos, *Anaerobic digestion and the denitrification in UASB reactor*, *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 2(2) (2008) pp.63-67.
151. A.I. Stefanakis, and V.A. Tsihrintzis, *Performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands treating simulated municipal wastewater: effect of various design parameters*, *Desalination* 248 (2009), pp. 753-770.
152. A.I Stefanakis and V.A. Tsihrintzis, *Effects of loading, resting period, temperature, porous media, vegetation and aeration on performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands*, *Chemical Engineering Journal*, 181-182 (2012), pp. 416-430.
153. W.H. Strosnider, B.K. Winfrey, and R.W. Nairn, *Biochemical oxygen demand and nutrient processing in a novel multi-stage raw municipal wastewater and acid mine drainage passive co-treatment system*, *Water Res.* 45(3) (2011), pp. 1079-1086.
154. G. Sun, Y. Zhao and S. Allen, *Enhanced removal of organic matter and ammoniacal nitrogen in a column experiment of tidal flow constructed wetland systems*, *Journal of Biotechnology*, 115 (2005), pp. 189–197.
155. H. Suty, C. De Traversay and M. Cost, *Applications of advanced oxidation processes: present and future*, *Water Science & Technology*, 49(4) (2004), pp. 227-233.
156. M. Tandukar, A. Ohashi and H. Harada, *Performance comparison of a pilot-scale UASB and DHS system and activated sludge process for the treatment of municipal wastewater*, *Water Research*, 41 (2007), pp. 2697–2705.

157. A. Tawfik, B. Klapwijk, F. El-Gohary and G. Lettinga, *Treatment of anaerobically pre-treated domestic sewage by a rotating biological contactor*, Water Research, 36 (2002), pp. 147–155.
158. A. Tawfik and A. Klapwijk, *Polyurethane rotating disc system for post-treatment of anaerobically pre-treated sewage*, Journal of Environmental Management, 91 (2010), pp. 1183–1192.
159. G. Tziotzios, M. Teliou, V. Kaltsouni, G. Lyberatos and D.V. Vayenas, *Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors*, Journal of Biochemical Engineering, 26 (2005), pp. 65–71.
160. D. de la Varga, M.A. Díaz, I. Ruiz and M. Soto, *Avoiding clogging in constructed wetlands by using anaerobic digesters as pre-treatment*, Ecological Engineering, 52 (2013), pp. 262-269.
161. D.R. Vartak, C.R. Engler, M.J. McFarland and S.C. Ricke, *Attached-film media performance in psychrophilic anaerobic treatment of dairy cattle wastewater*, Bioresource Technology, 62 (1997), pp. 79-84.
162. J. Vymazal, *Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetland systems for wastewater treatment*, Ecological Engineering, 25 (2005), pp. 478–490.
163. J. Vymazal, *Removal of nutrients in various types of constructed wetlands*, Science of the Total Environment 380 (2007), pp. 48–65.
164. J. Vymazal and L. Kropfelova, *A three-stage experimental constructed wetland for treatment of domestic sewage: First 2 years of operation*, Ecological Engineering, 37(1) (2011), pp. 90–98.
165. J. Vymazal, *The use of hybrid constructed wetlands for wastewater treatment with special attention to nitrogen removal: A review of a recent development*, Water Research 47(14) (2013), pp. 4795–4811.
166. S. Uemura and H. Harada, *Treatment of sewage by a UASB reactor under moderate to low temperature conditions*, Bioresource Technology, 72 (3) (2000), pp. 275-282.
167. J. Wang, H. Shi and Y. Qian, *Wastewater treatment in a hybrid biological reactor (HBR): effect of organic loading rates*. Process Biochemistry, 36 (2000), pp. 297-303.

168. R.C. Wang, X.H. Wen and Y. Qian, *Influence of carrier concentration on the performance and microbial characteristics of a suspended carrier biofilm reactor*. Process Biochemistry, 40 (2005) pp. 2992–3001.
169. B. Wolmarans and G. H. Villiers, *Start-up of a UASB effluent treatment plant on distillery wastewater*, Water SA, 28 (1) (2002), pp. 63-68.
170. H. Wu, J. Zhang, R. Wei, S. Liang, C. Li and H. Xie, *Nitrogen transformations and balance in constructed wetlands for slightly polluted river water treatment using different macrophytes*, Environ Sci Pollut Res 20 (2013), pp. 443–451.
171. W. Xie, Q. Wang, G. Song, M. Kondo, M. Teraoka, Y. Ohsumi and H.I. Ogawa, *Upflow biological filtration with floating filter media*, Process Biochemistry, 39 (2004), pp. 765–770.
172. W. Xing, H.H. Ngo, W.S. Guo, A. Listowski and P. Cullum, *Evaluation of an integrated sponge – Granular activated carbon fluidized bed bioreactor for treating primary treated sewage effluent*. Bioresource Technology, 102 (2011), pp. 5448–5453.
173. A.Yalcuk, N.B. Pakdil and S.Y. Turan, *Performance evaluation on the treatment of olive mill waste water in vertical subsurface flow constructed wetlands*, Desalination, 262 (1-3) (2010), pp. 209-214.
174. Y. Yu, Y. Feng, L. Qiu, W. Han and L. Guan, *Effect of grain-slag media for the treatment of wastewater in a biological aerated filter*. Bioresource Technology, 99 (2008), pp. 4120–4123.
175. I.S Zarkadas and G.A. Pilidis, *Anaerobic Co-Digestion of table olive debittering & washing Effluent, cattle manure and pig manure in batch and high volume laboratory anaerobic digesters: Effect of temperature*, Bioresource Technology, 102 (8) (2011), pp. 4995-5003.
176. Q. Zhao and B. Wang, *Evaluation on a pilot-scale attached-growth pond system treating domestic wastewater*. Water Research, 30 (1) (1996), pp. 242-245.
177. Z. Zhang, J. Zhou, J. Wang, H. Guo, J. Tong, *Integration of nitrification and denitrifying dephosphatation in airlift loop sequencing batch biofilm reactor*, Process Biochemistry, 41 (2006), pp. 599–608.

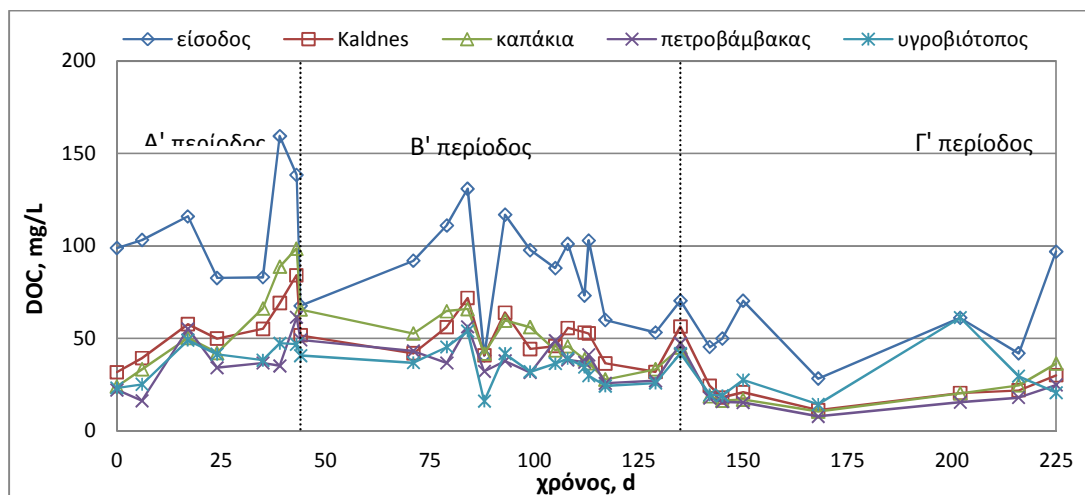
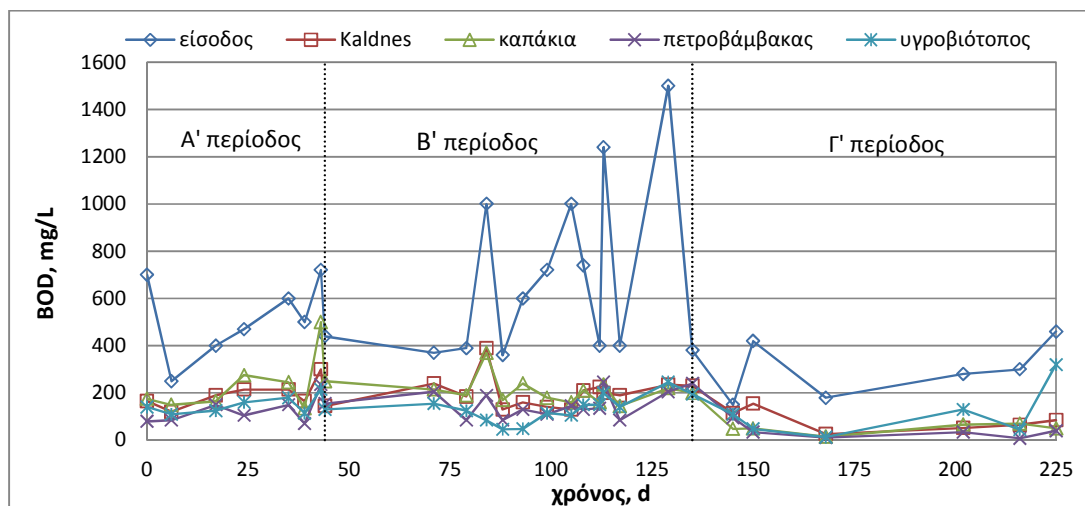
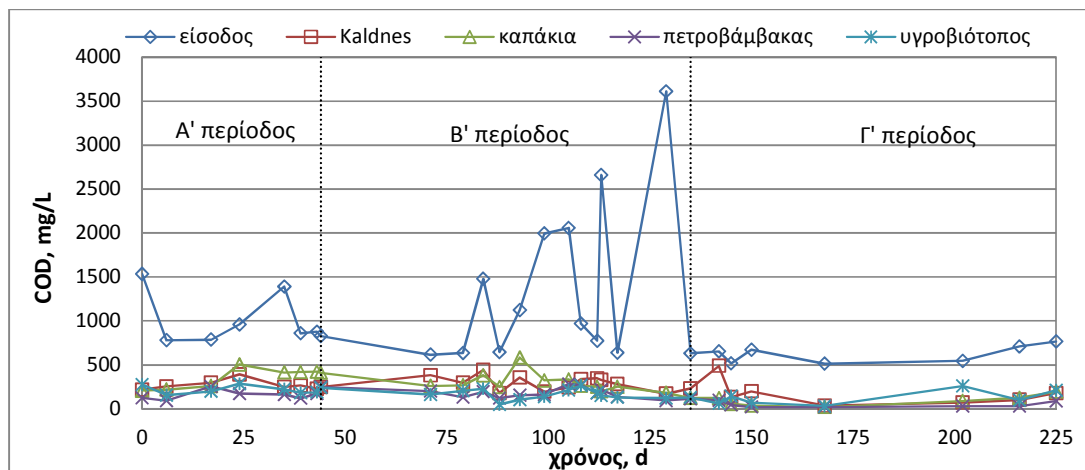
178. X. Zhang, J. Zhou, H. Guo, Y. Qu, G. Liu and L. Zhao, *Nitrogen removal performance in a novel combined biofilm reactor*, Process Biochemistry, 42 (2007), pp. 620–626.
179. H. Zhfei and A.G. Graham, *Impact of filter media on the performance of full-scale recirculating biofilters for treating multi-residential wastewater*, Water Research 40 (2006), pp.1474-1480 .

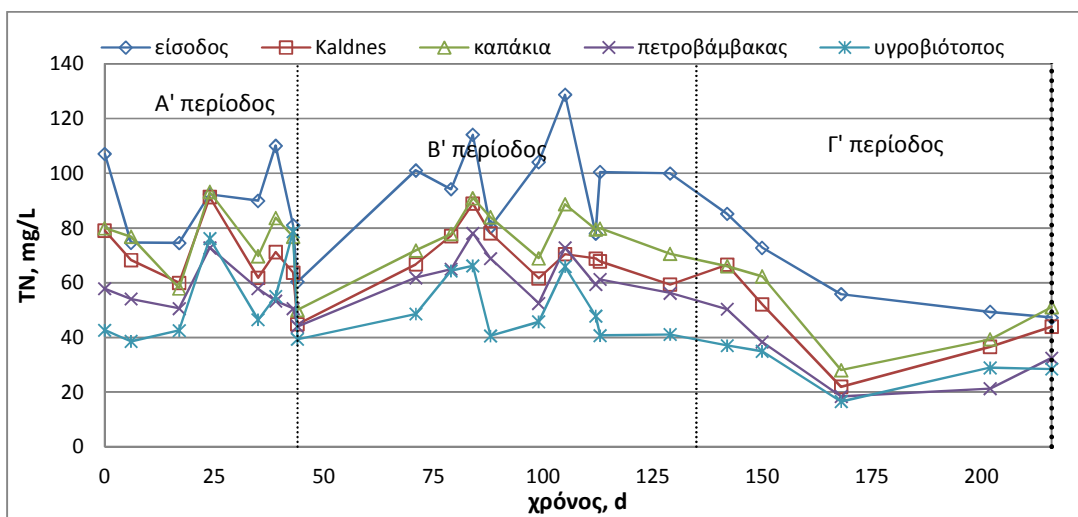
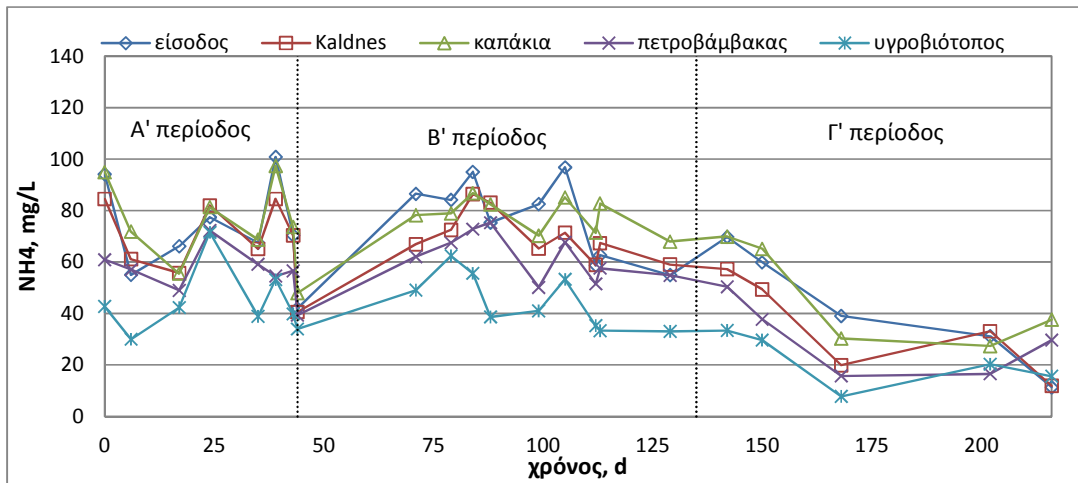
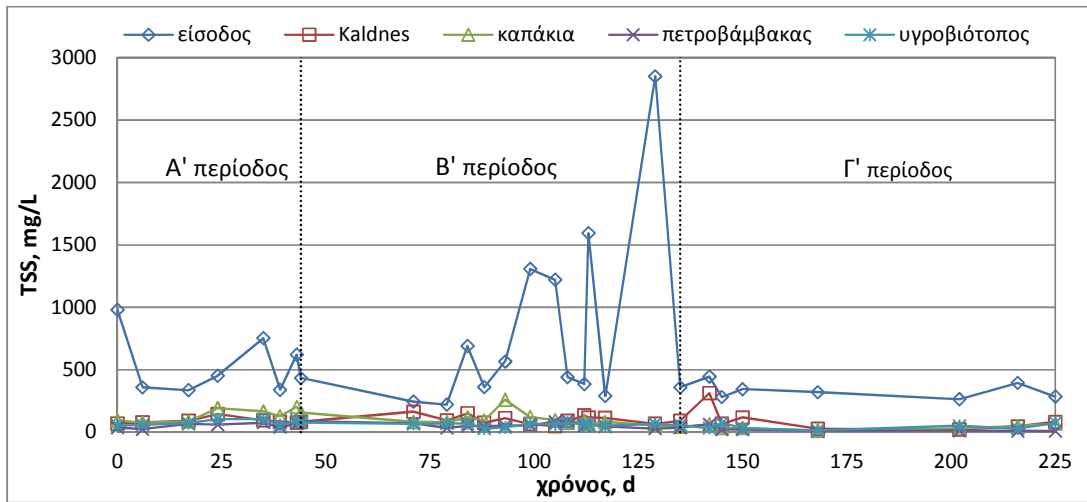
Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Α.Ν. Αγγελάκης και George Tchobanoglous, Υγρά απόβλητα: φυσικά συστήματα επεξεργασίας και ανάκτηση, επαναχρησιμοποίηση και διάθεση εκροών, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, σελ. 108, (1995).
2. Θ. Βελεγράκη, Συγκριτική μελέτη της επεξεργασίας πρότυπων διαλυμάτων οργανικών ενώσεων με προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009.
3. Ν.Θ. Γκιζγκής, Αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων διφασικών ελαιουργείων και αστικών λυμάτων σε αντιδραστήρα τύπου UASB σε συνδυασμό με αερόβια μονάδα βιολογικής επεξεργασίας, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2002.
4. Α.Θ. Δελγιώργης, Ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτου κατεργασίας βρώσιμης ελιάς σε ηλεκτρόδιο αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007.
5. Φ.Ε. Μπόκαρη, Προηγμένη οξείδωση οργανικού φορτίου εκροής, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2010.
6. Β. Κίτσιου, Φωτοκαταλυτική οξείδωση του φυτοφαρμάκου Imidacloprid σε υδατικά διαλύματα, Μεταπτυχιακή διατριβή, Α.Π.Θ., 2007.
7. Ι. Πούλιος, *Ετερογενής φωτοκατάλυση, μία νέα μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων*. Πρακτικά 1^{ου} Πανελληνίου επιστημονικού συνεδρίου χημικής μηχανικής, Πάτρα, 29-31 Μαΐου 1997.

Παράρτημα

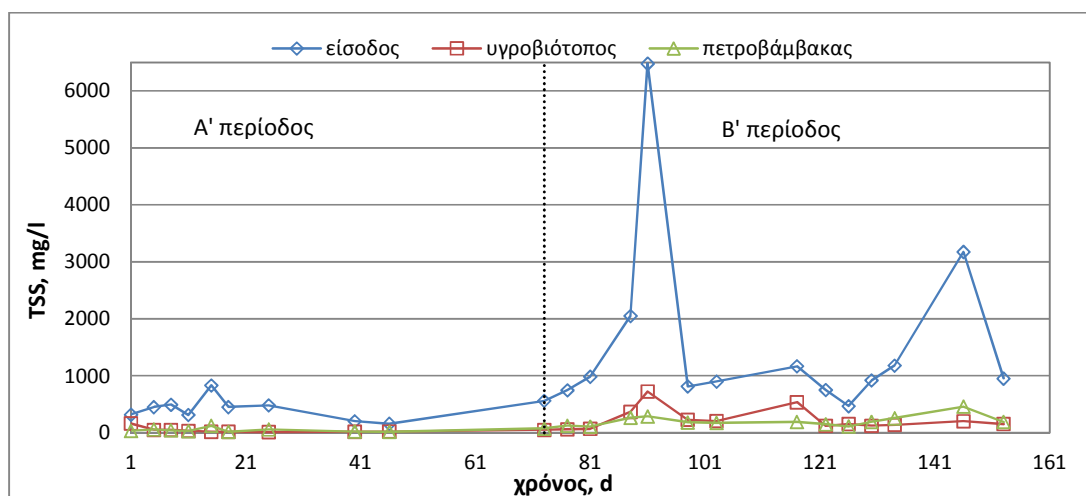
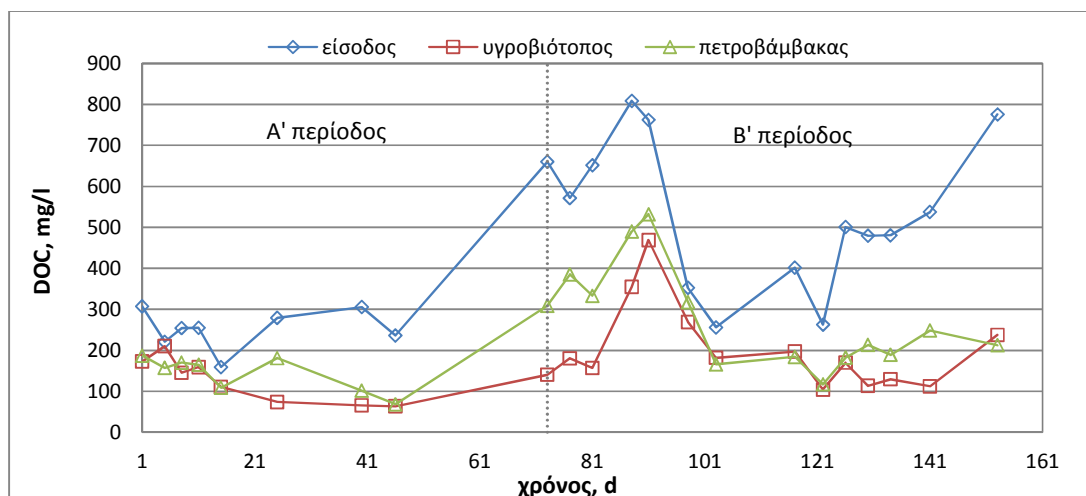
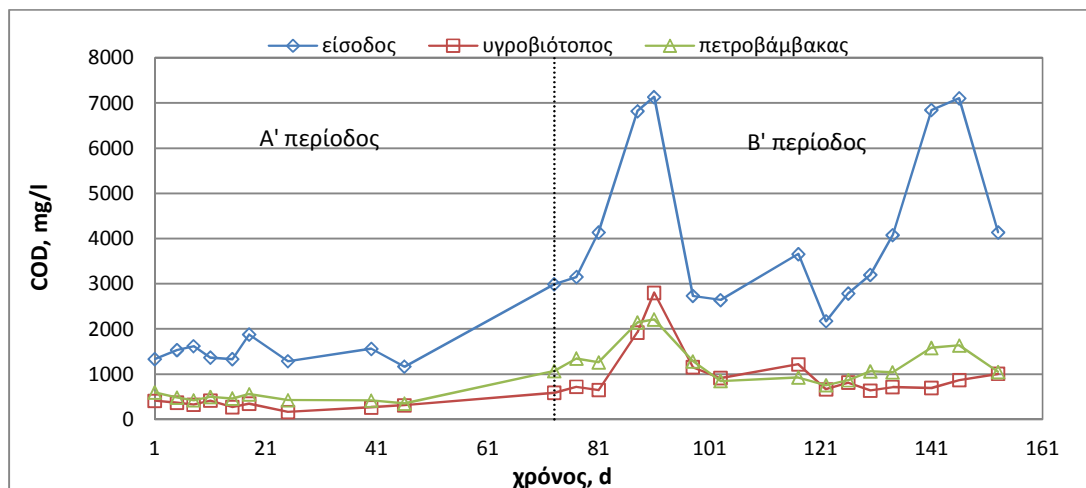
Α. ΠΡΩΤΗ ΦΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

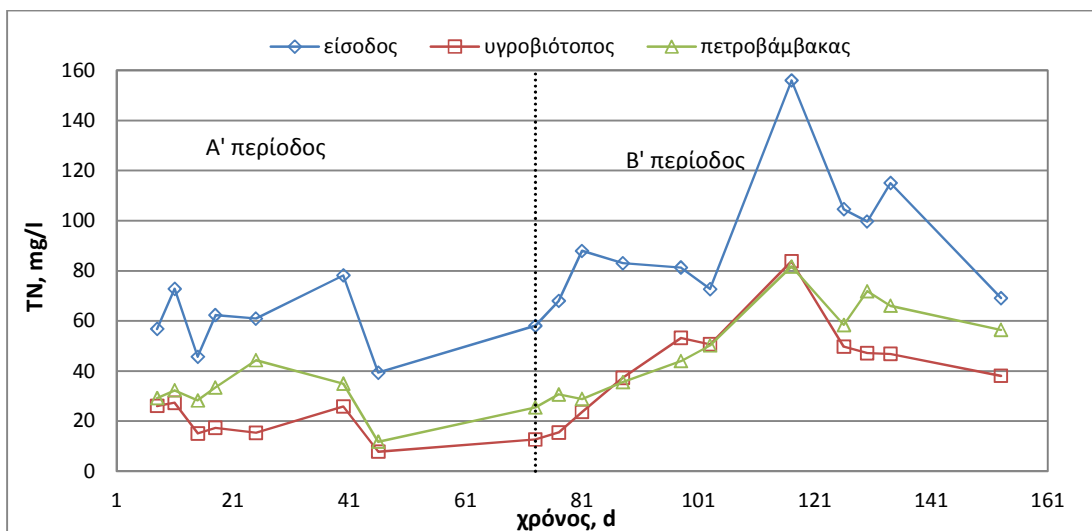




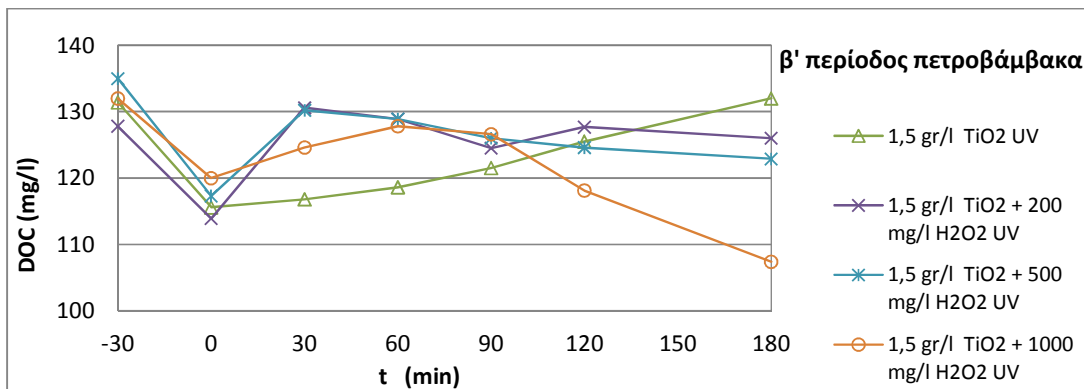
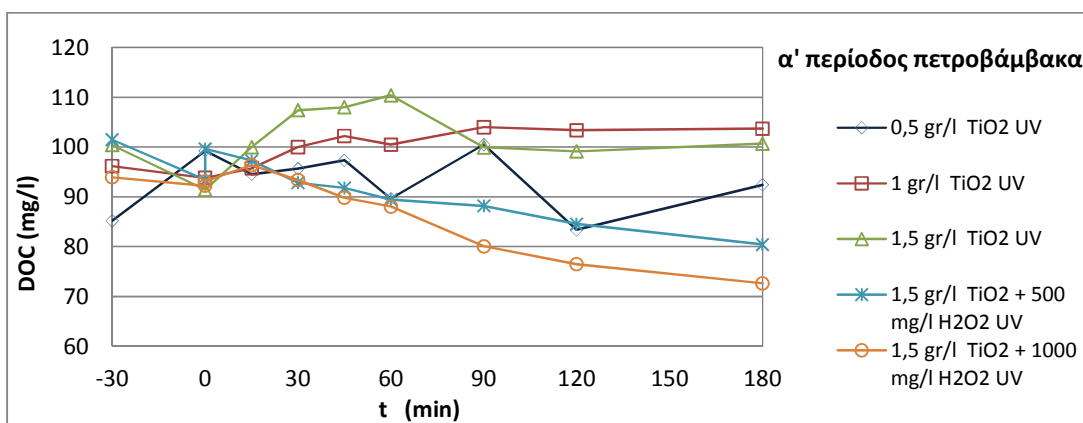
Β. ΔΕΥΤΕΡΗ ΦΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

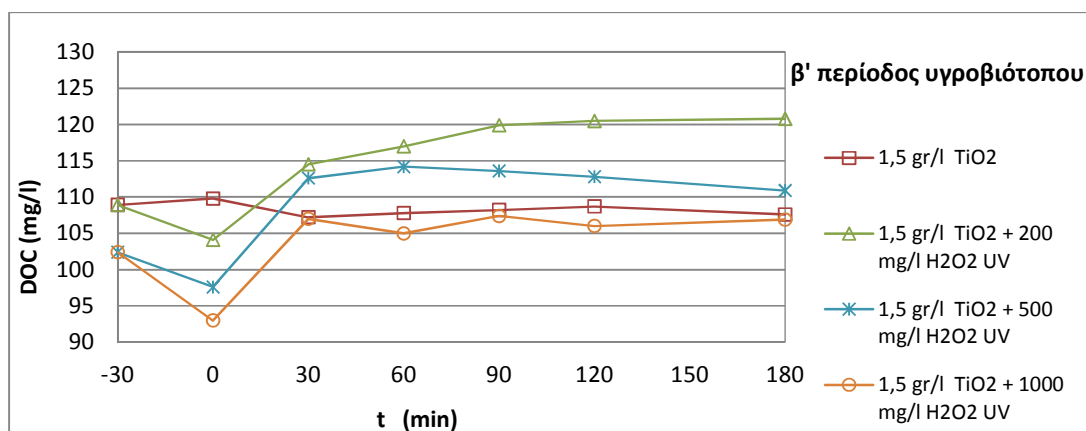
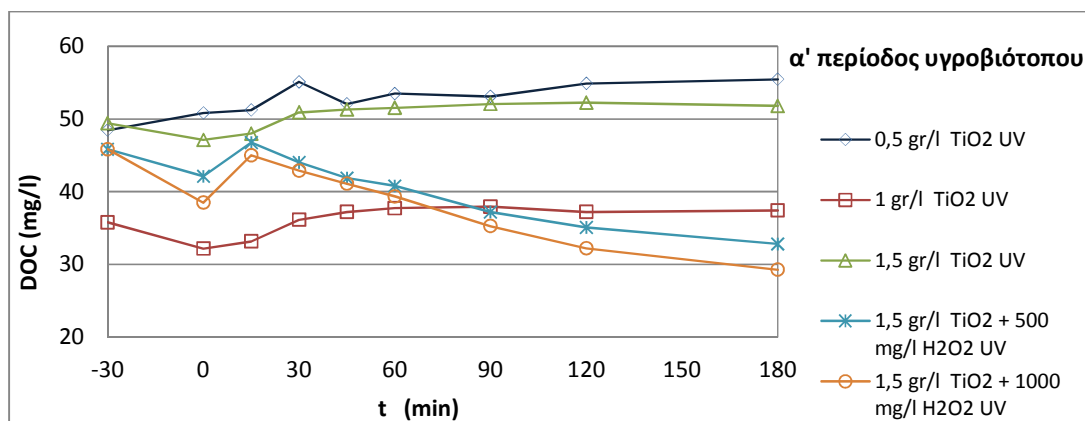
• Συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης



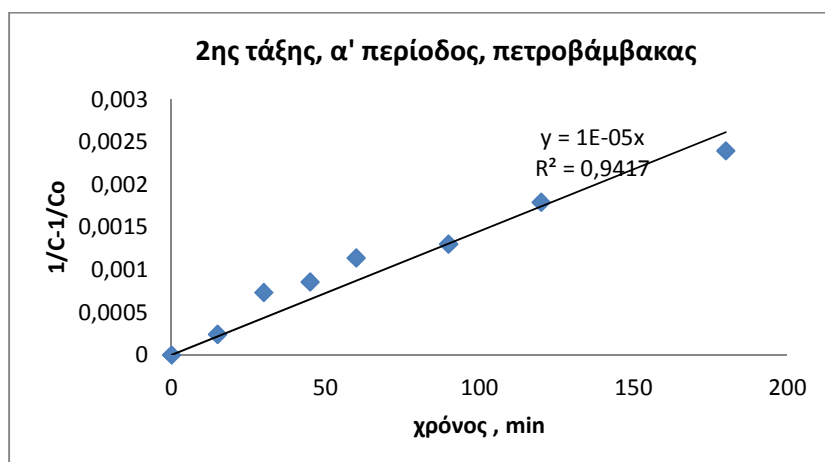
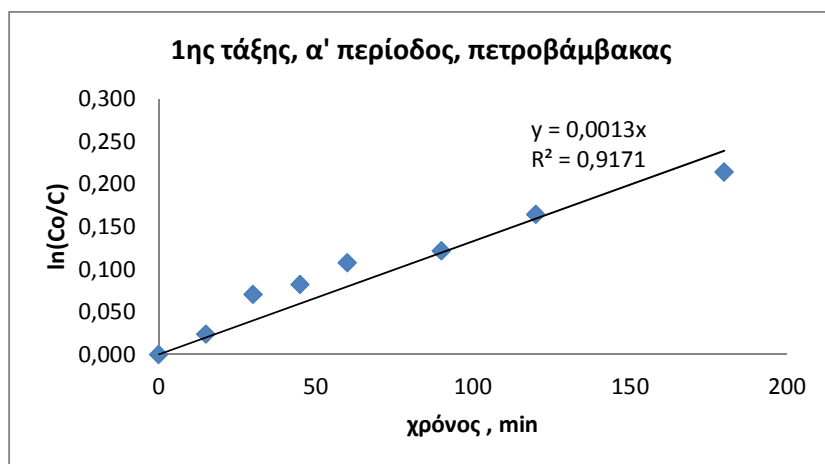
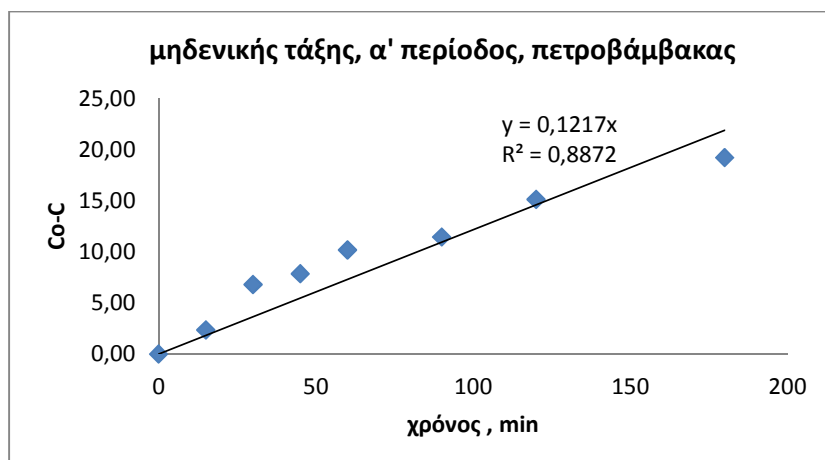


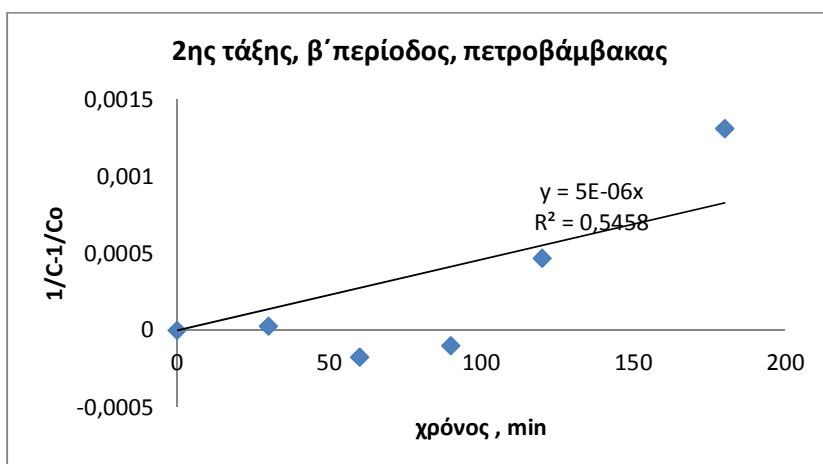
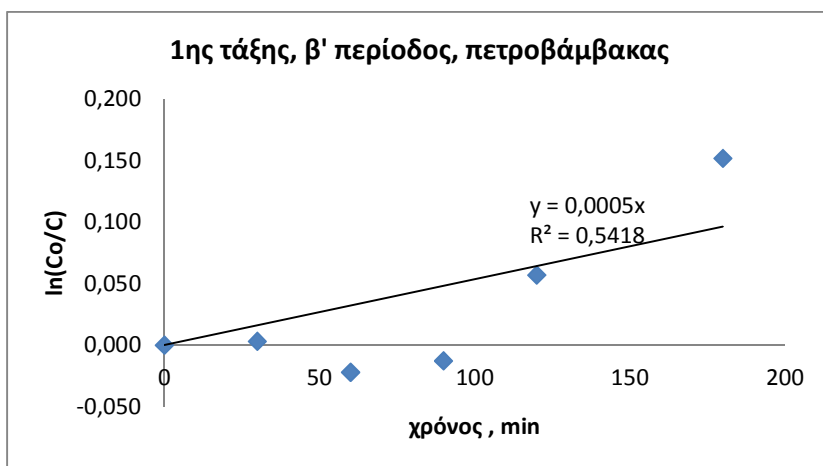
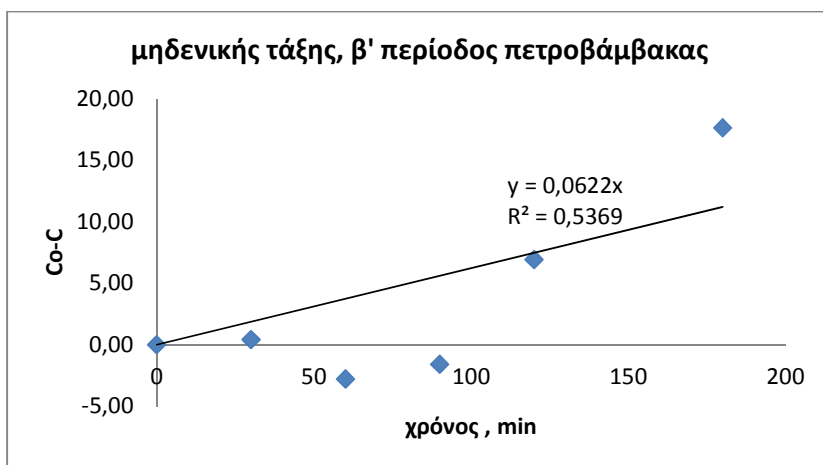
• Φωτοκατάλυση

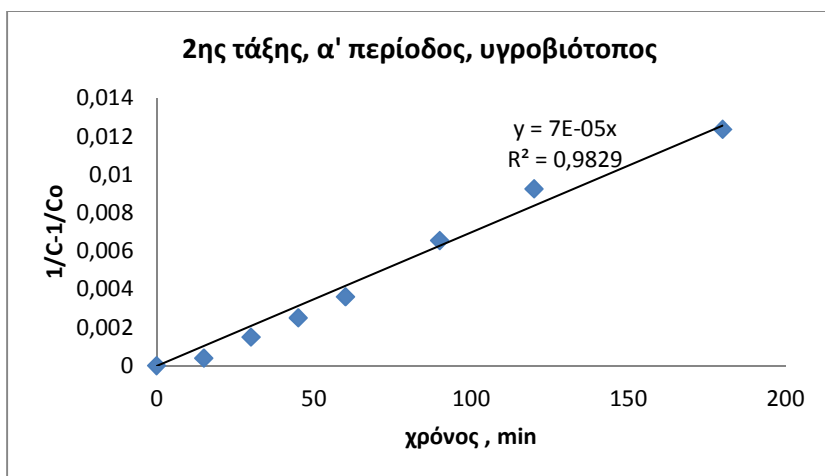
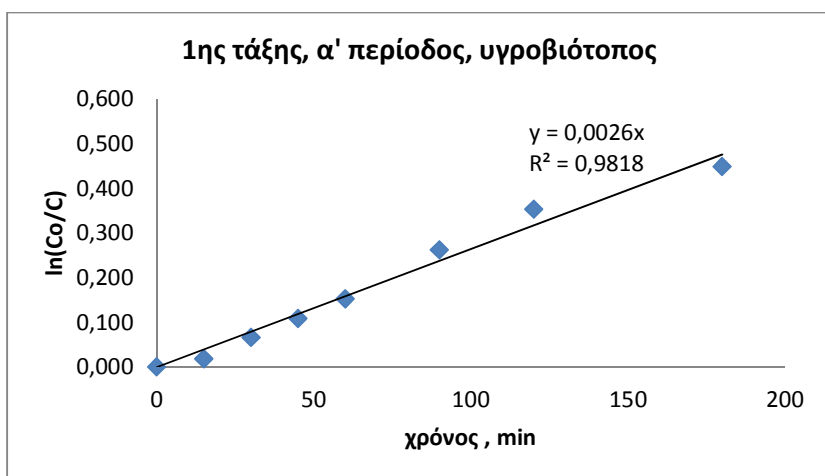
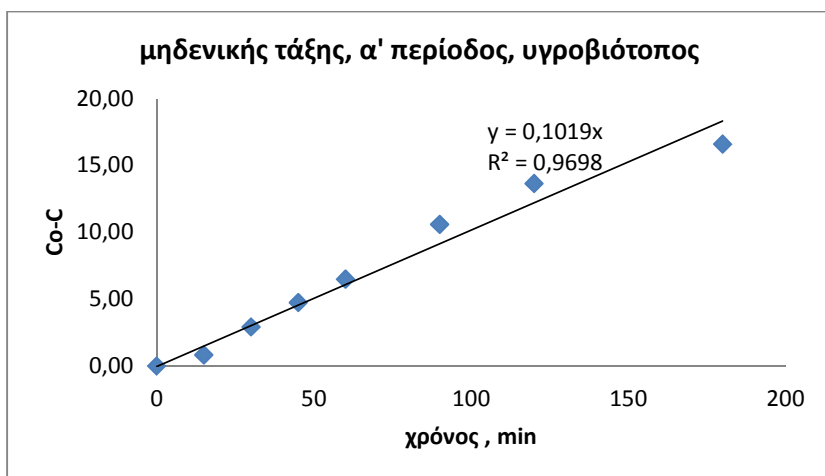




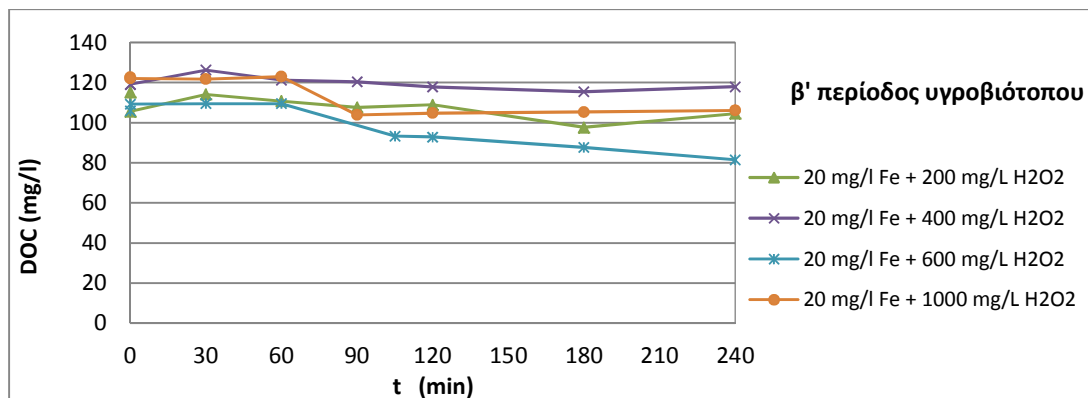
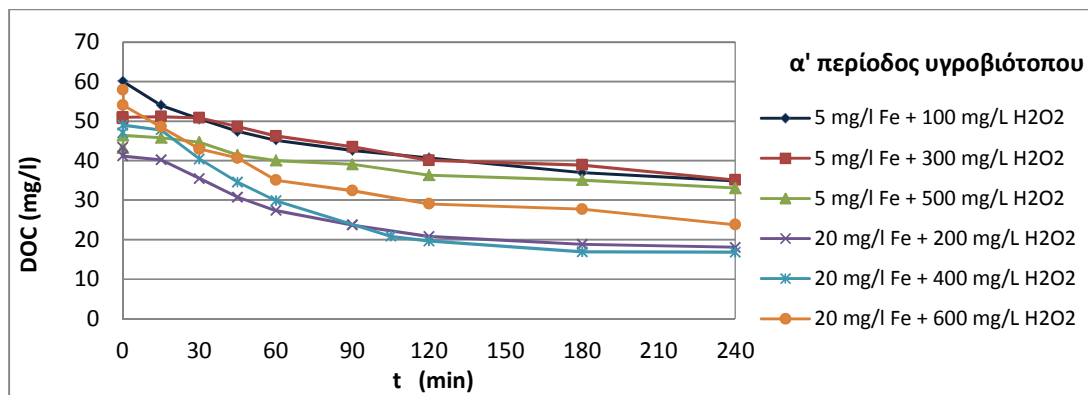
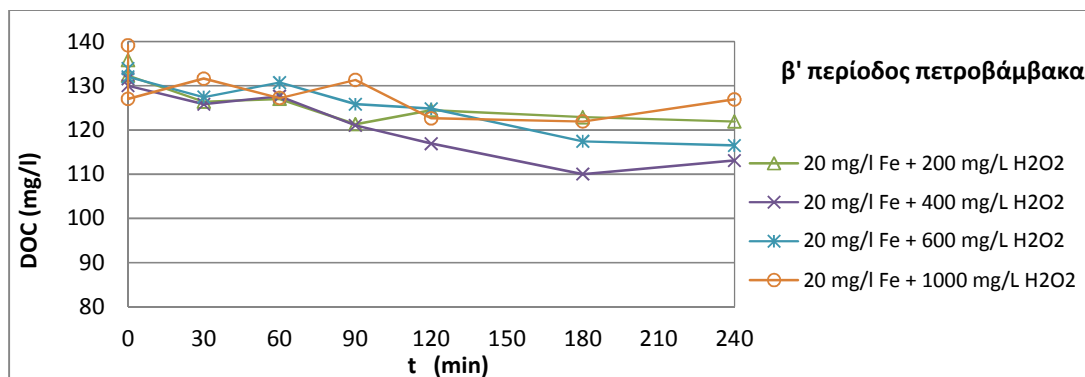
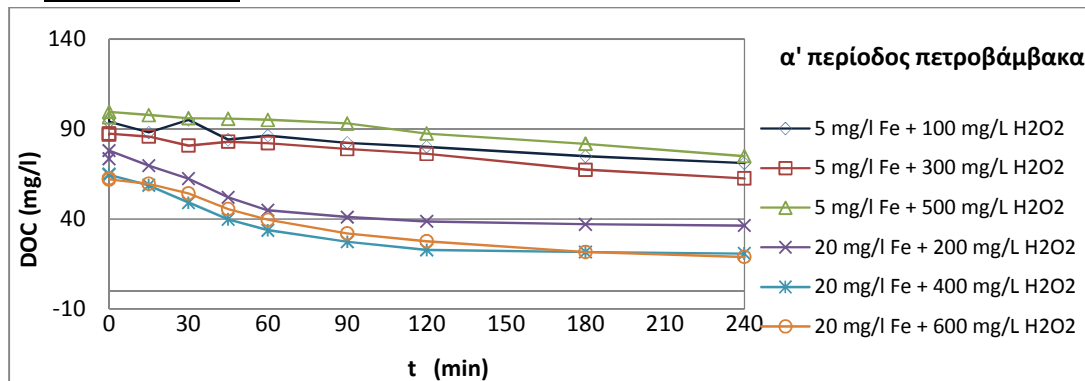
Χημική κινητική αντιδράσεων



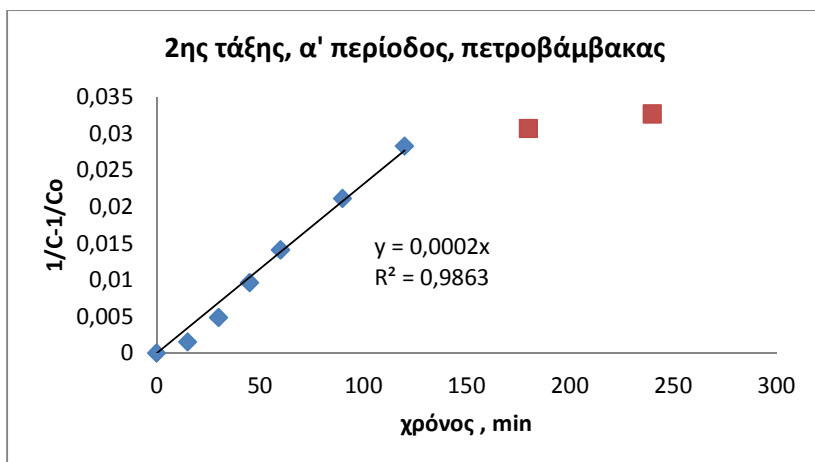
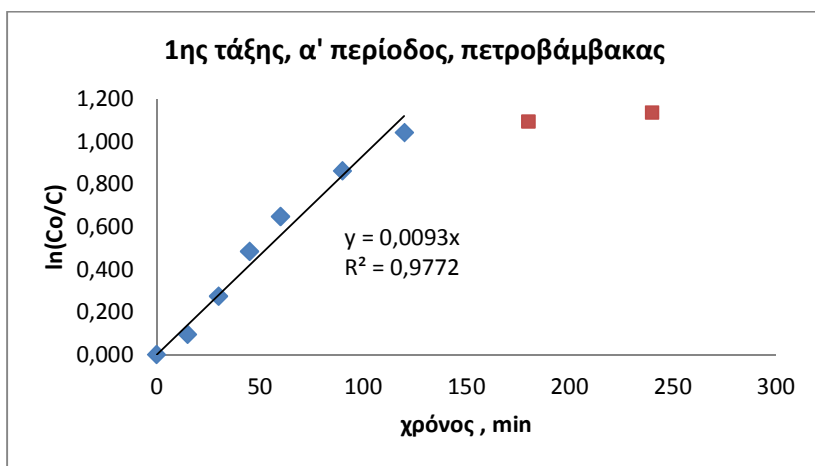
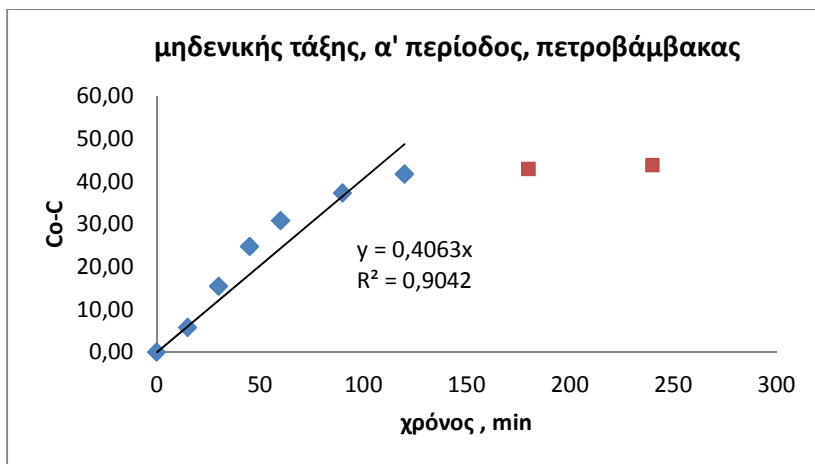


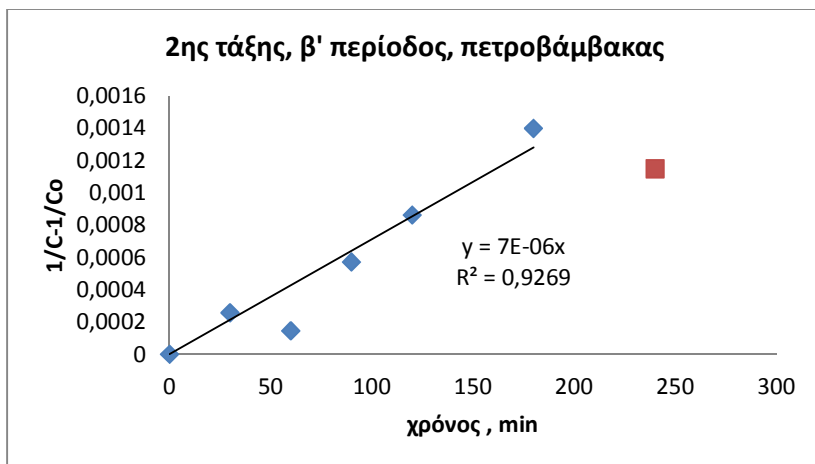
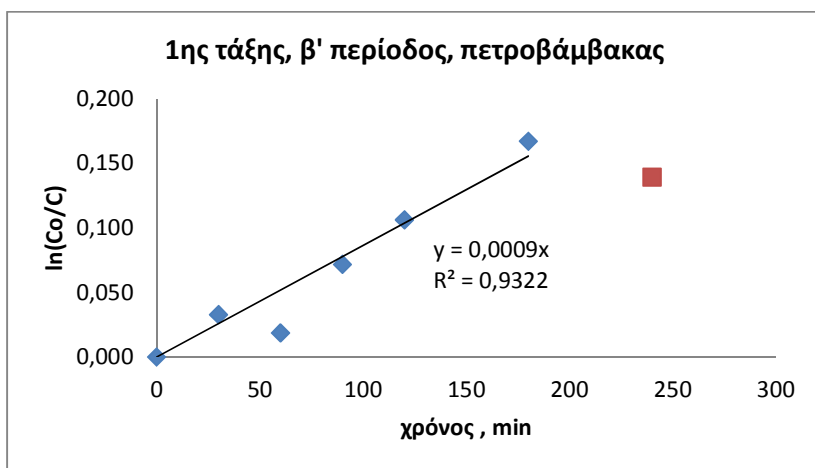
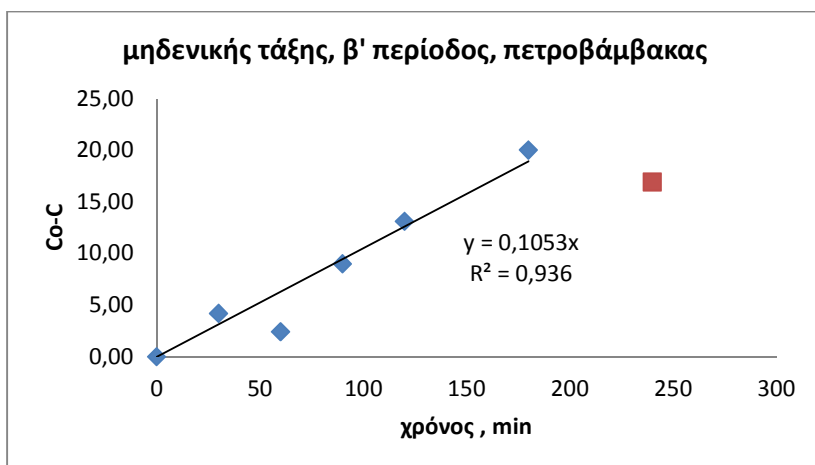


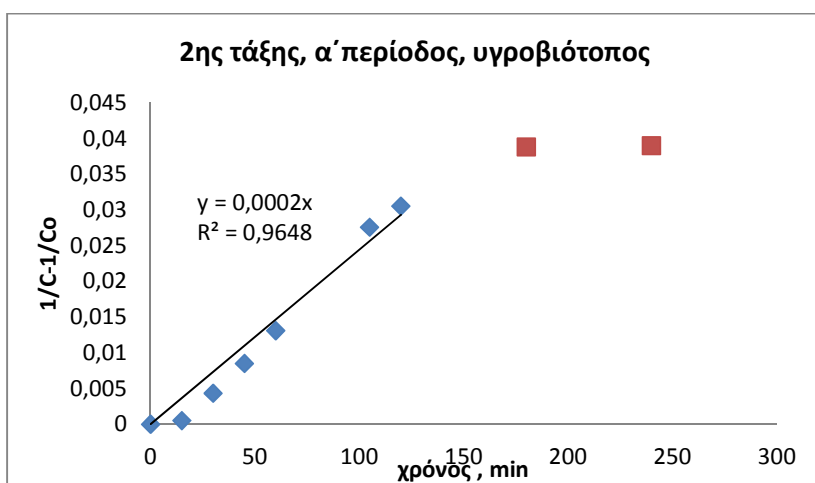
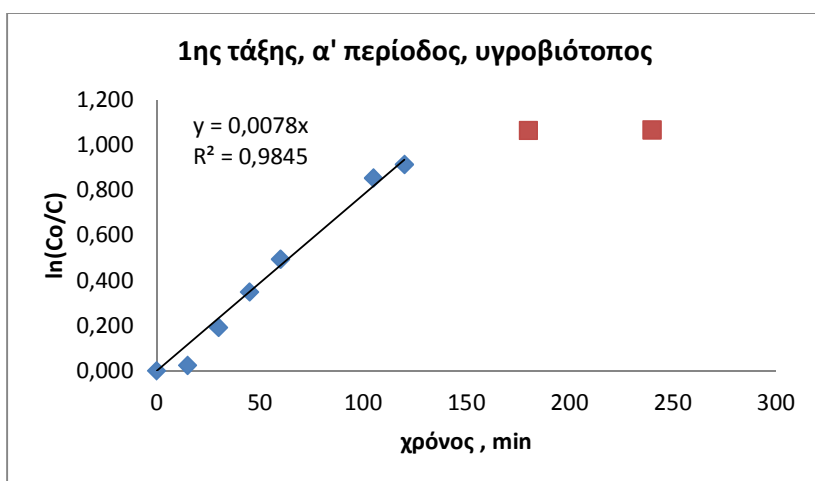
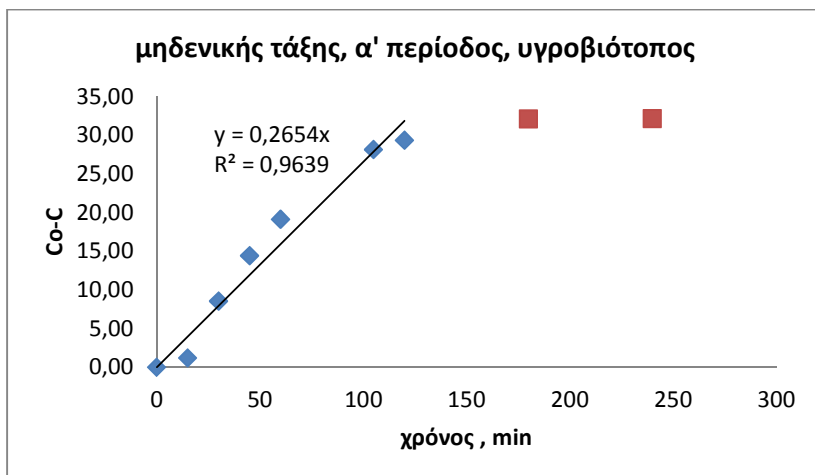
• **Photo-Fenton**

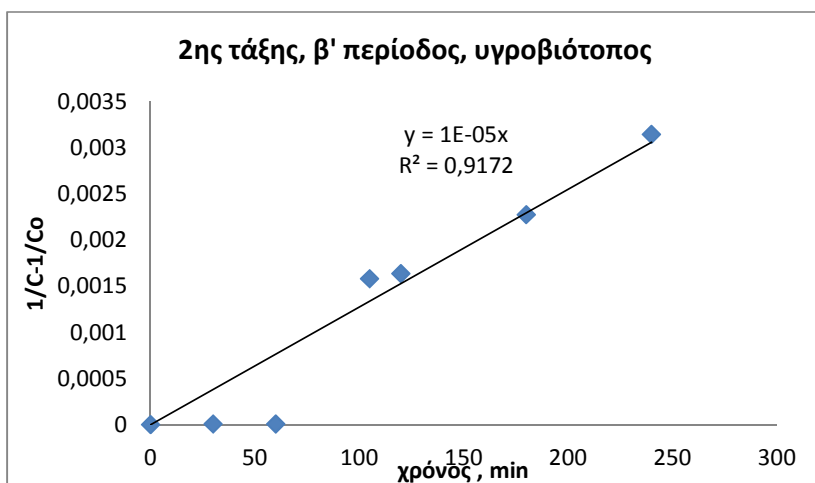
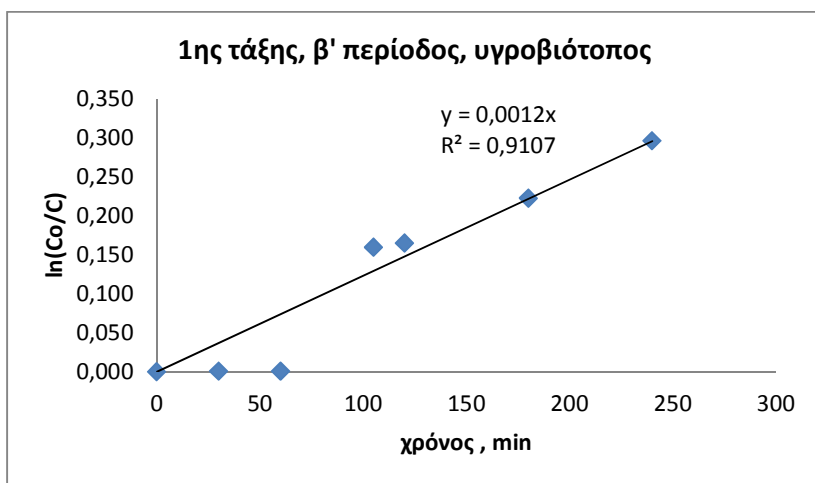
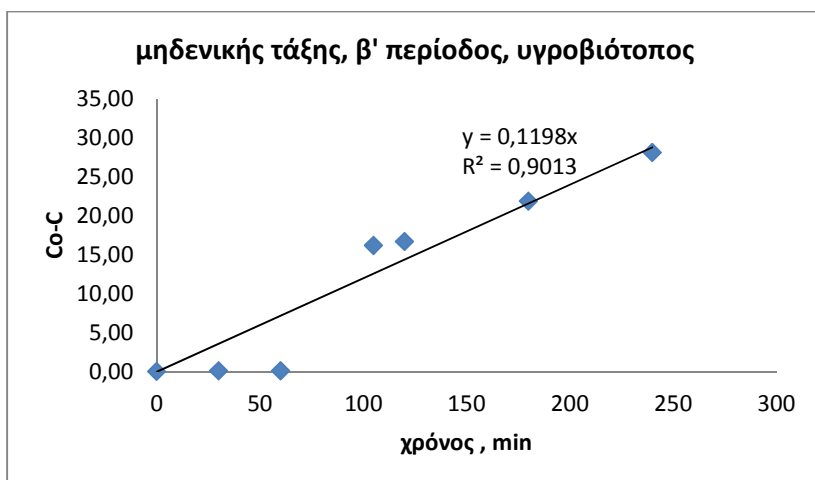


Χημική κινητική αντιδράσεων

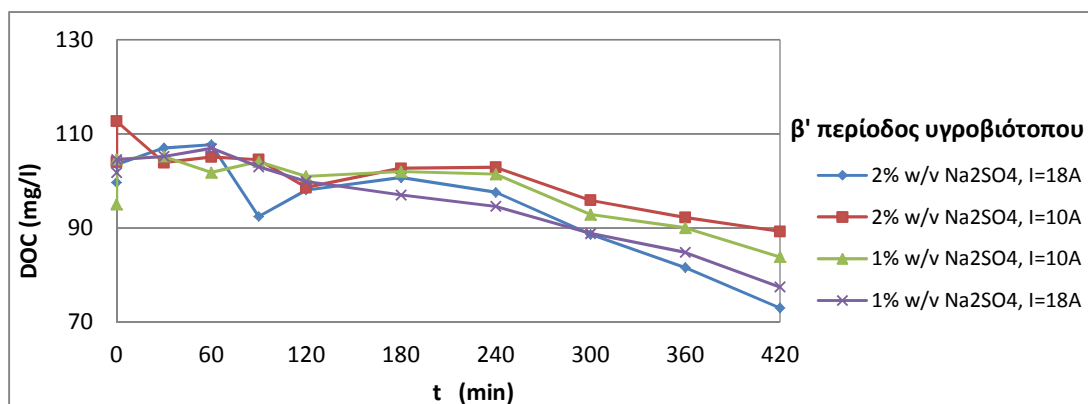
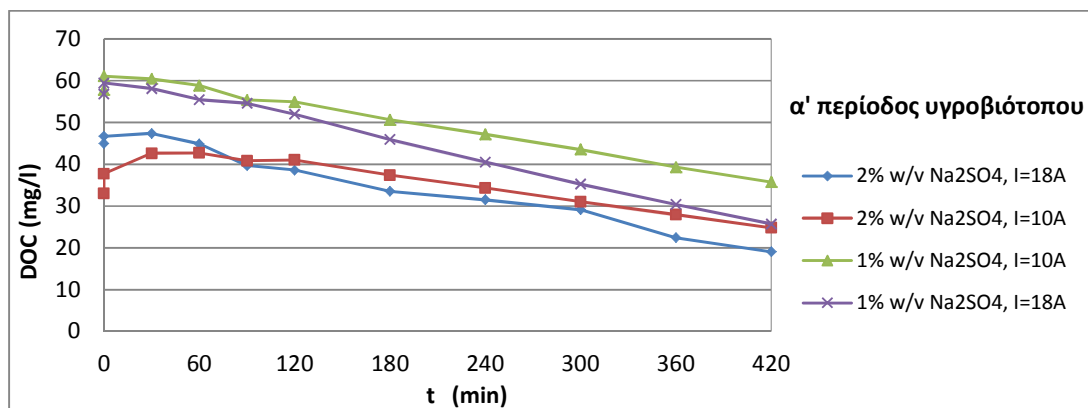
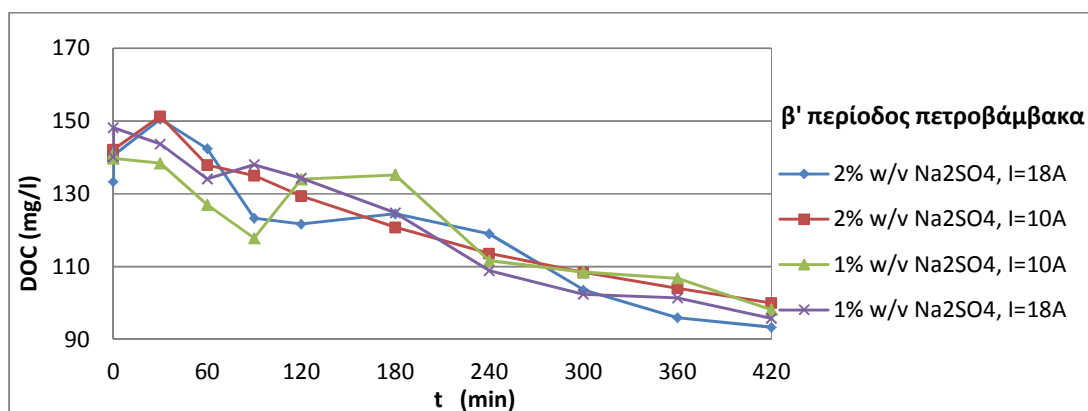
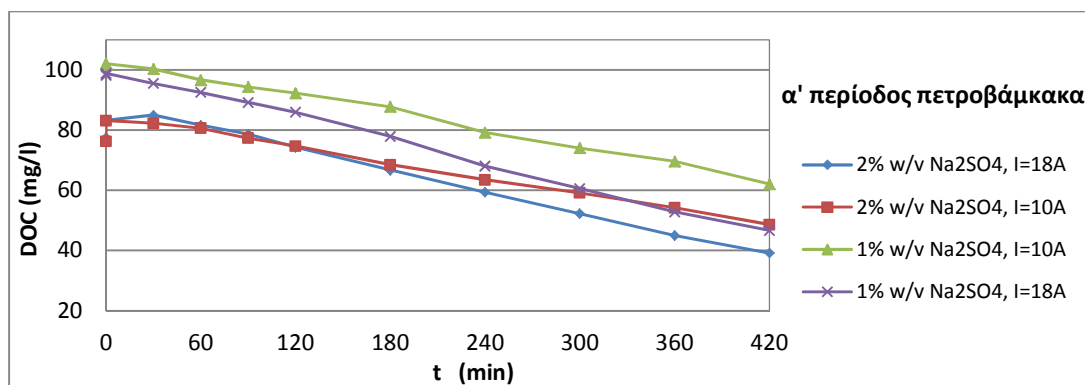




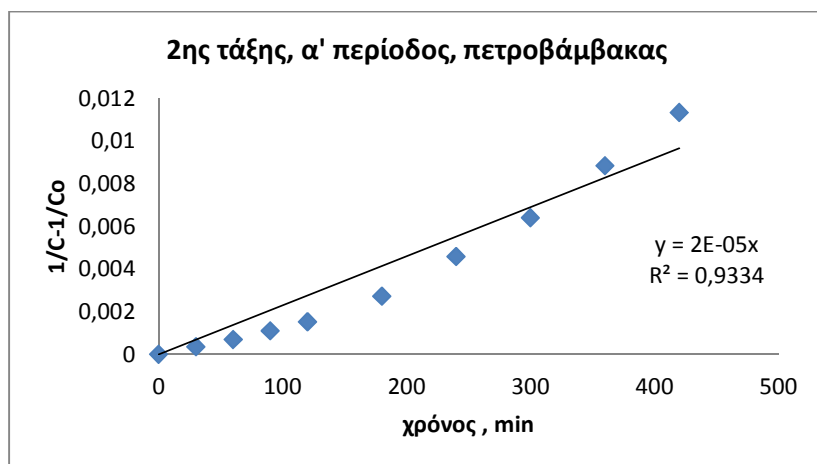
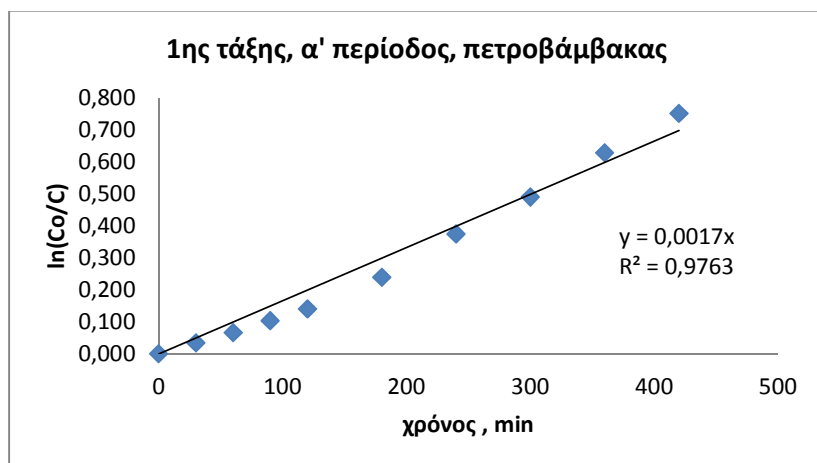
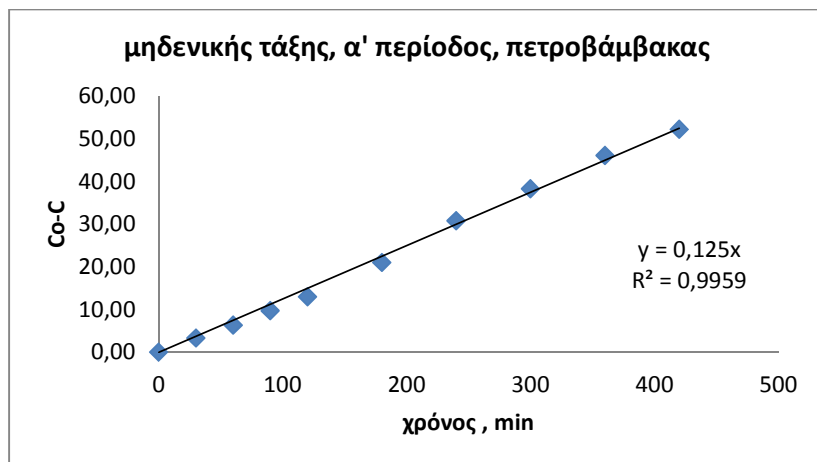


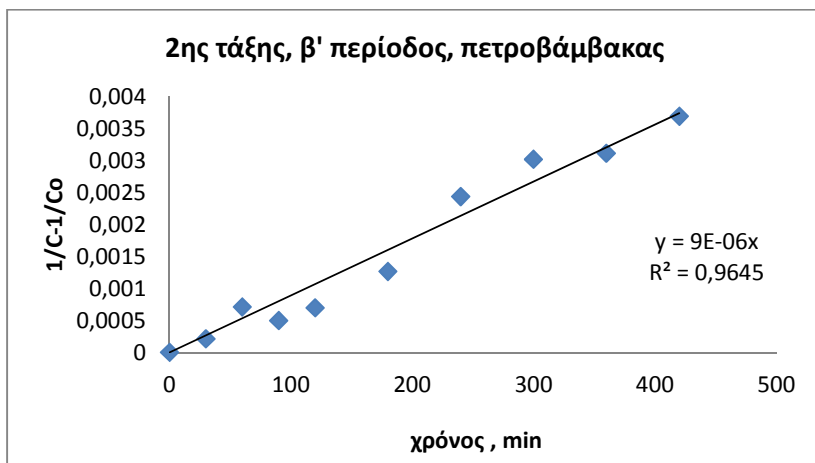
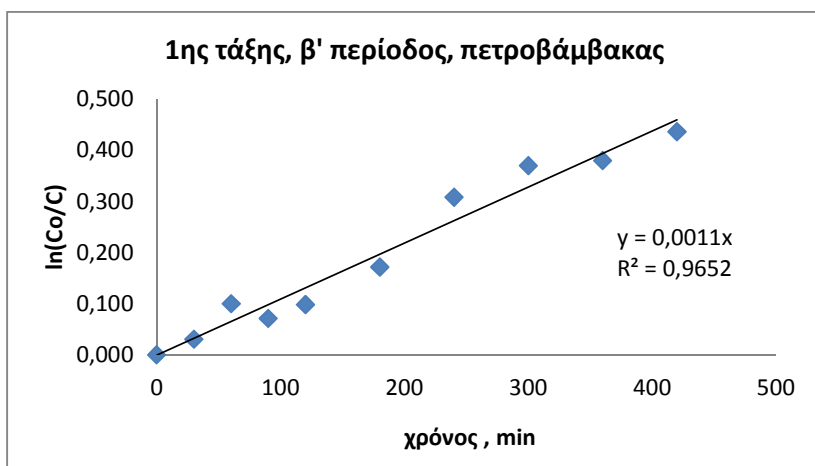
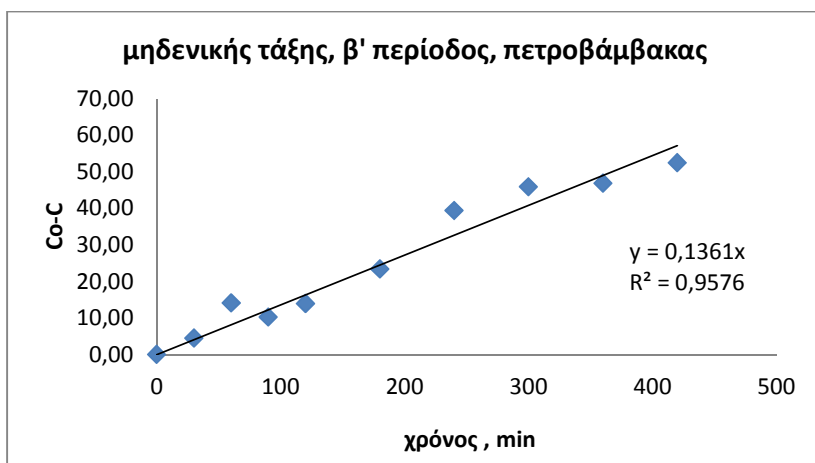


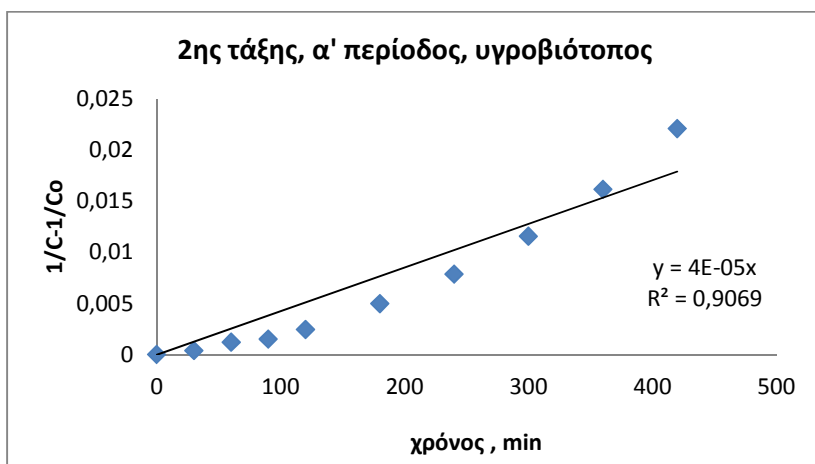
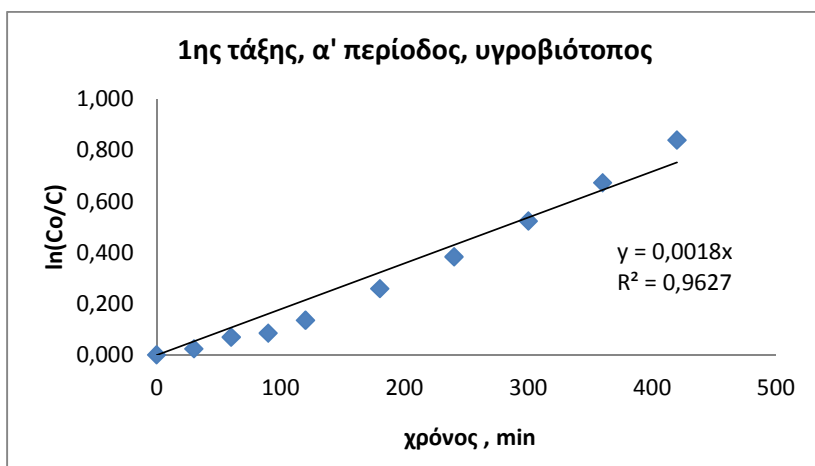
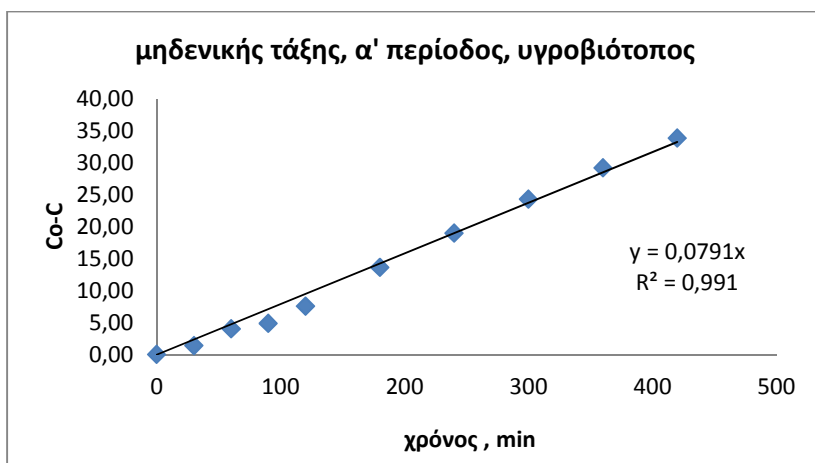
• Ηλεκτροχημική οξείδωση

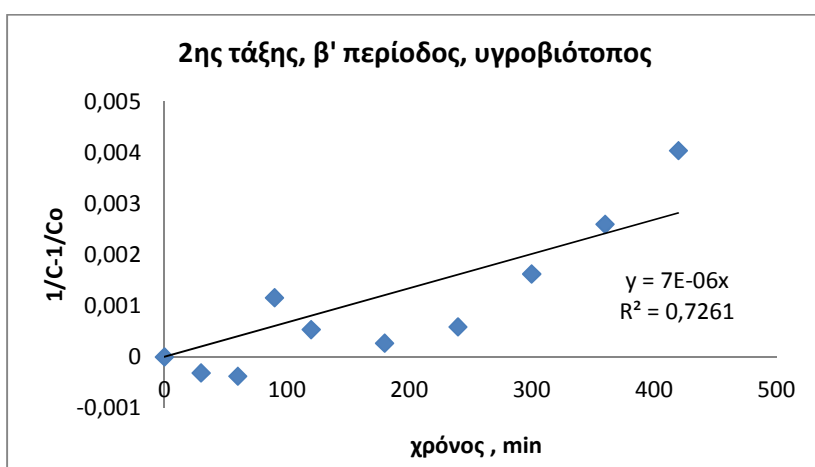
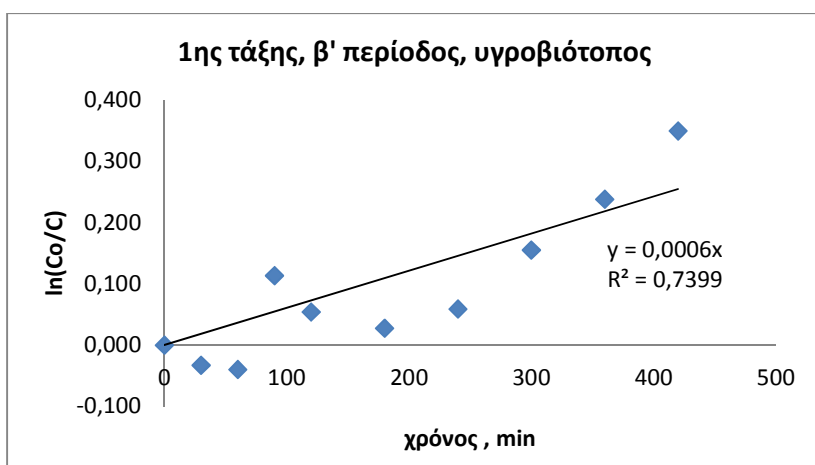
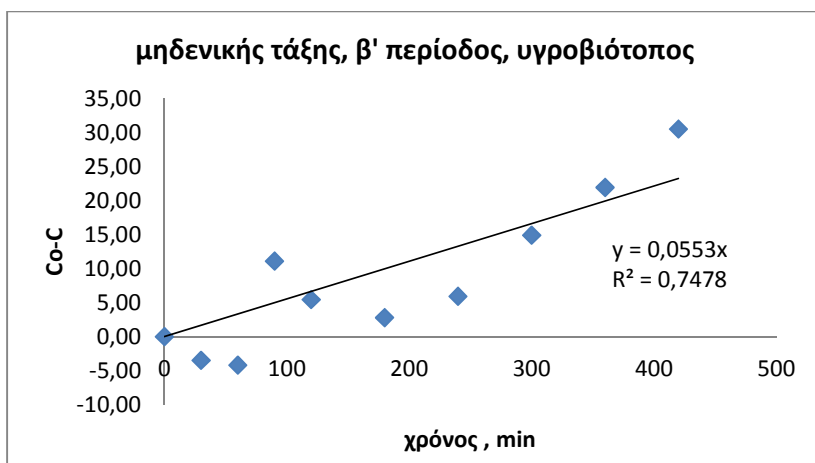


Χημική κινητική αντιδράσεων

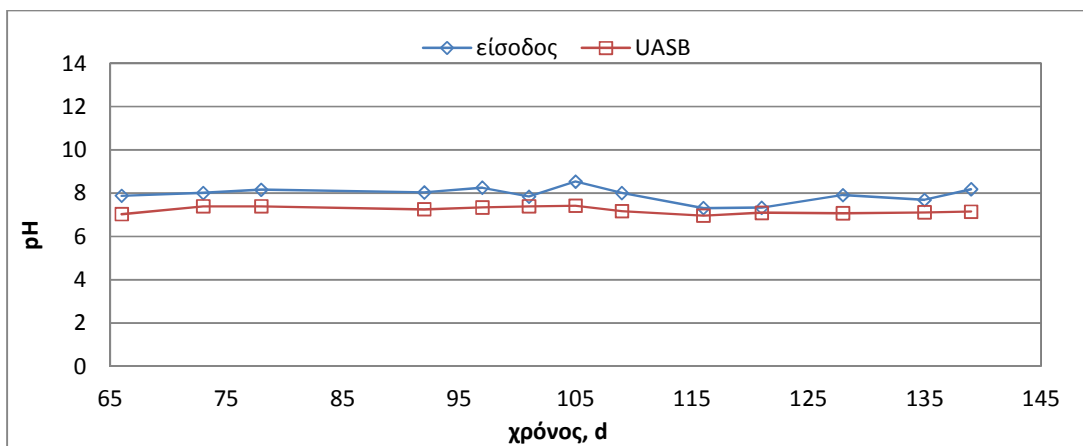
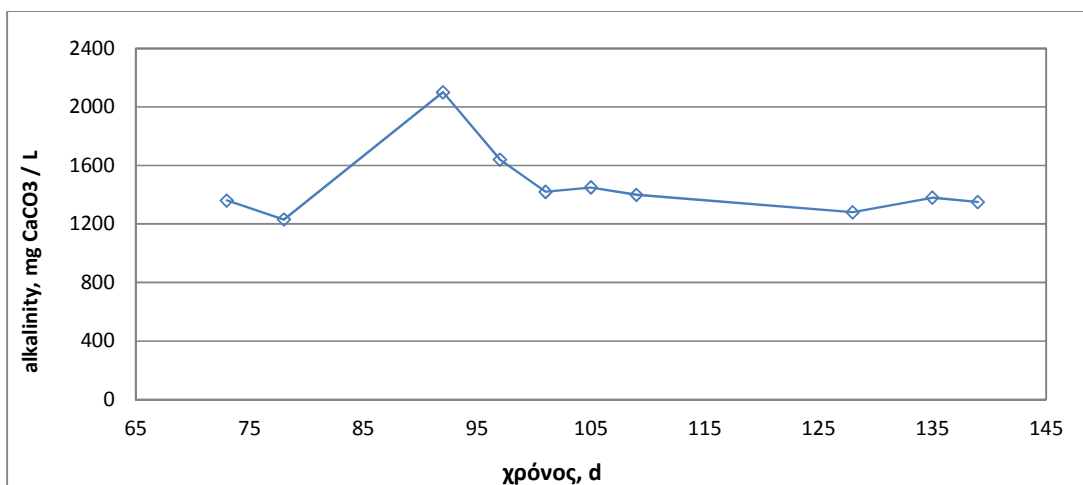








Γ. ΤΡΙΤΗ ΦΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ



- **Φωτοκατάλυση**

Χημική κινητική αντιδράσεων

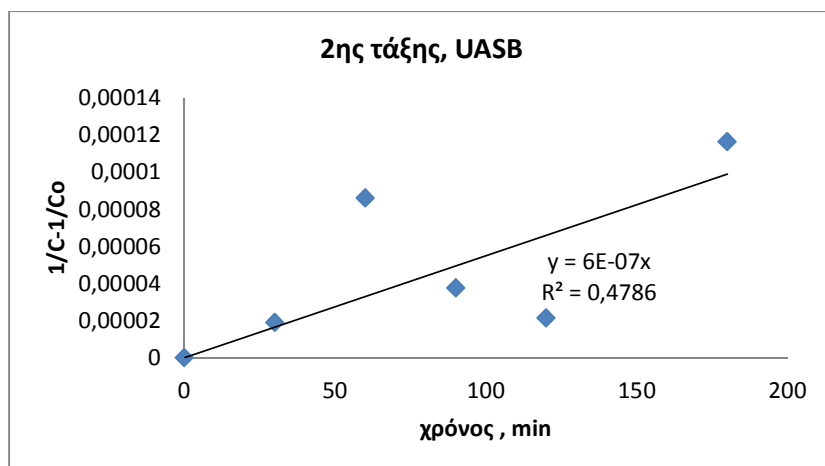
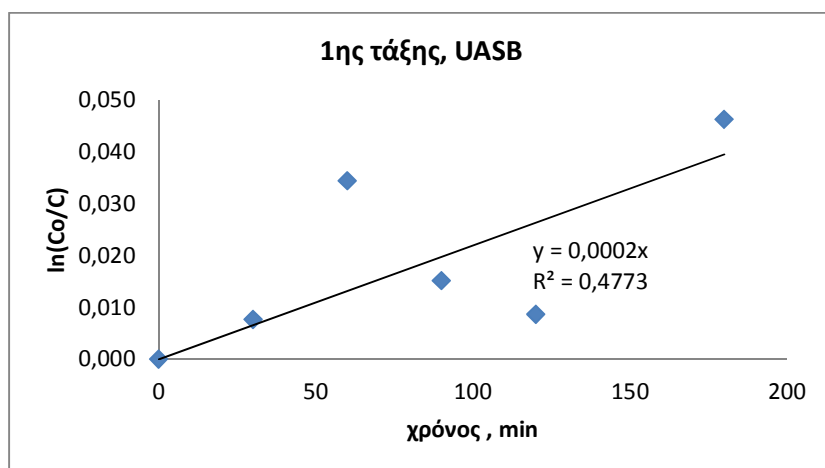
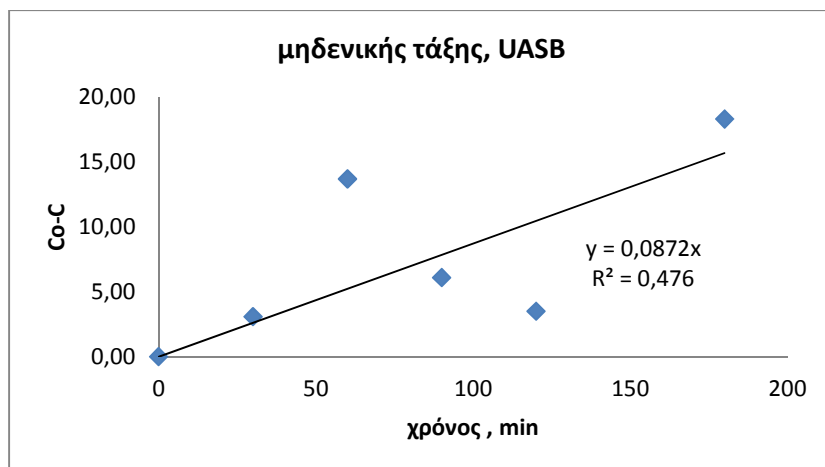
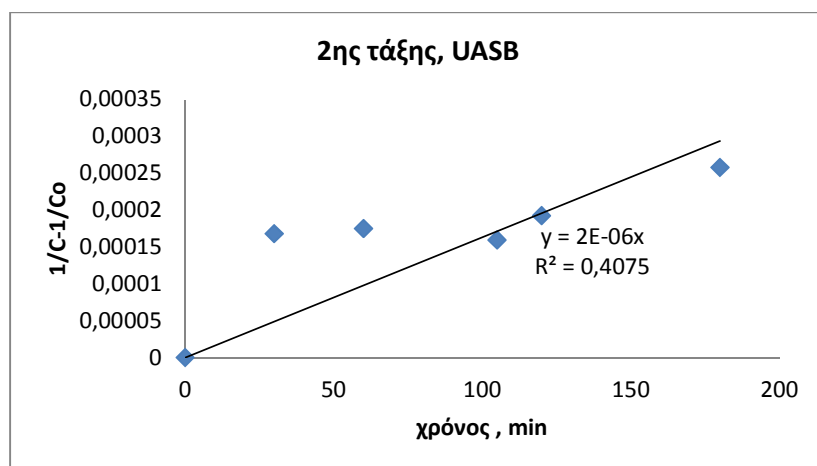
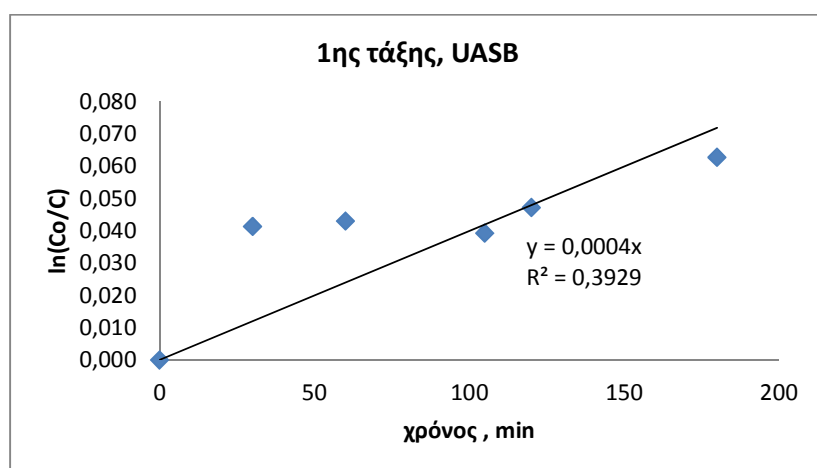
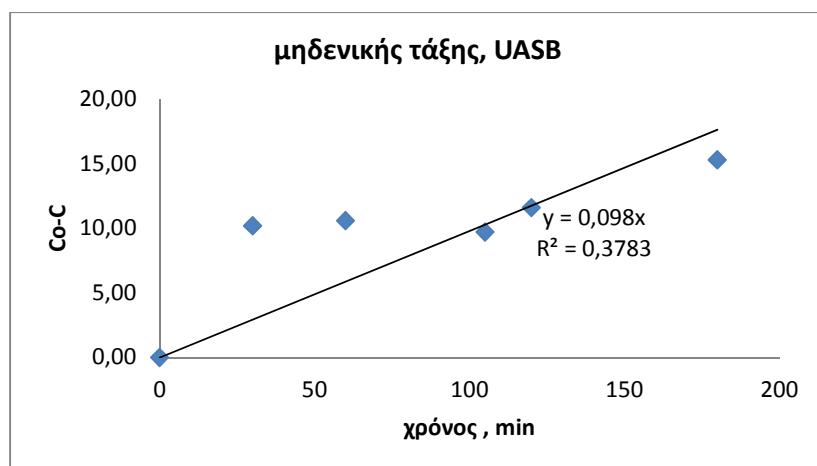


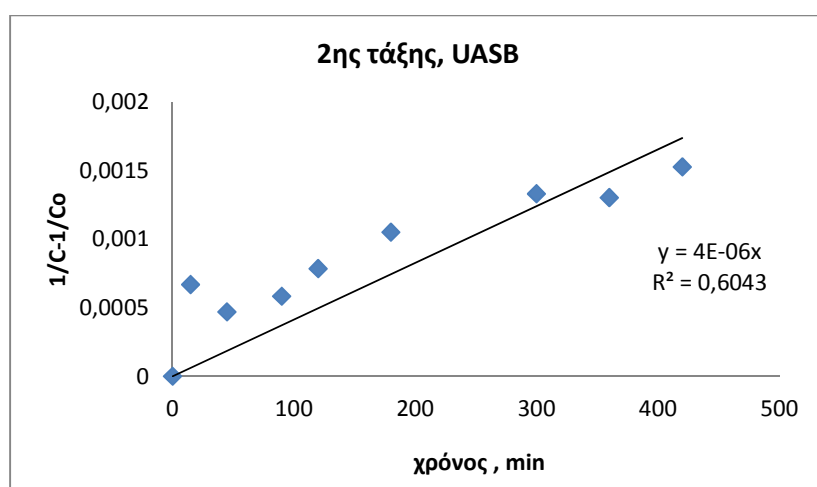
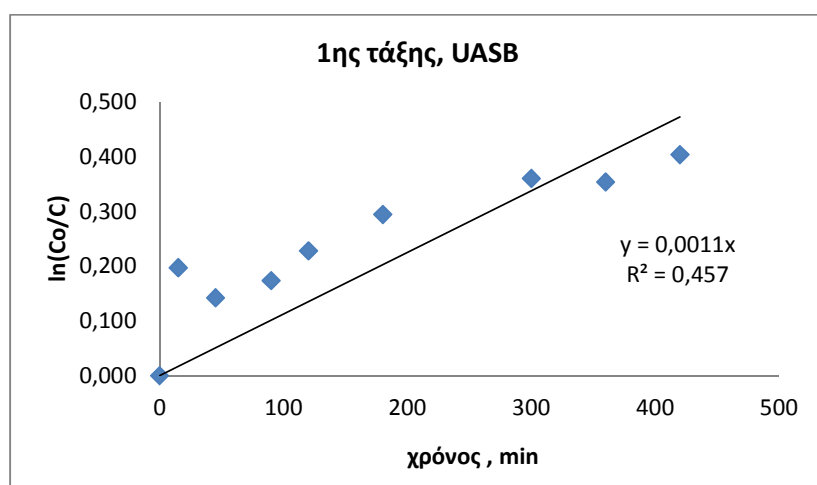
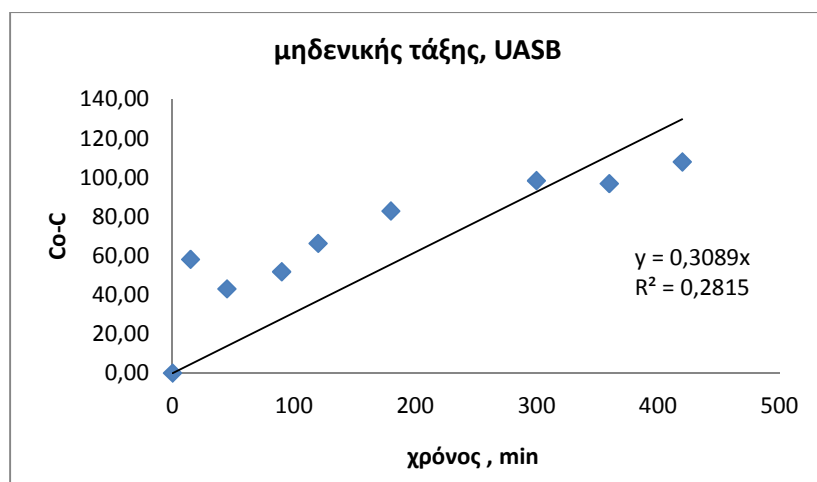
Photo-Fenton

Χημική κινητική αντιδράσεων



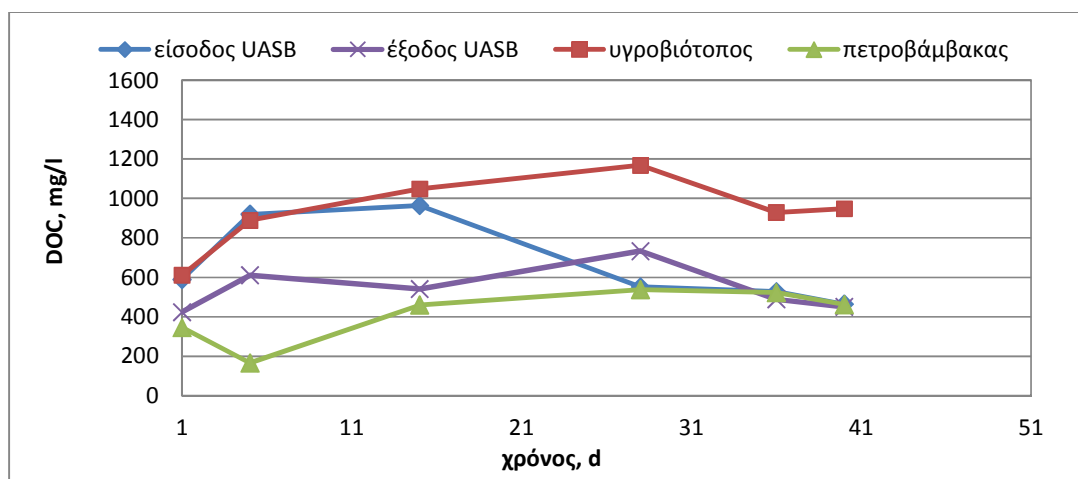
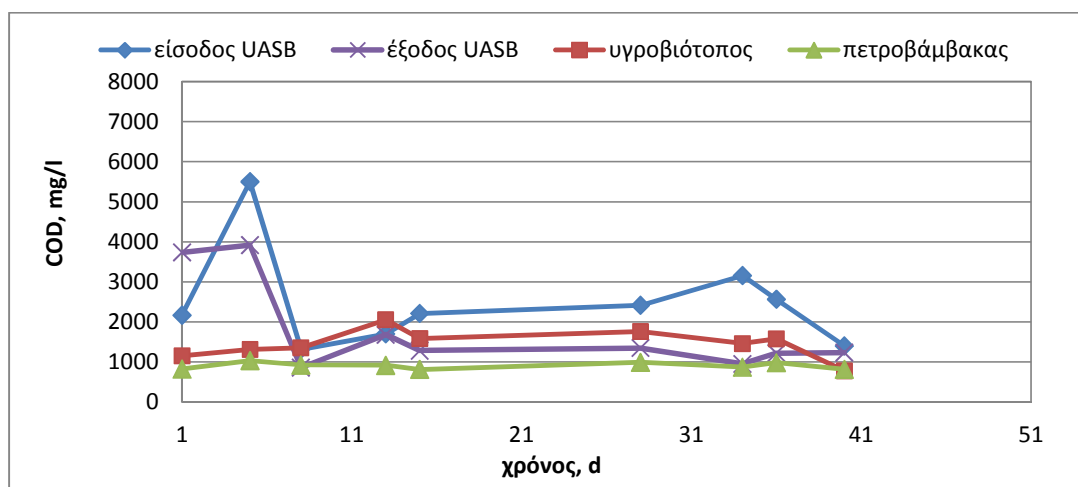
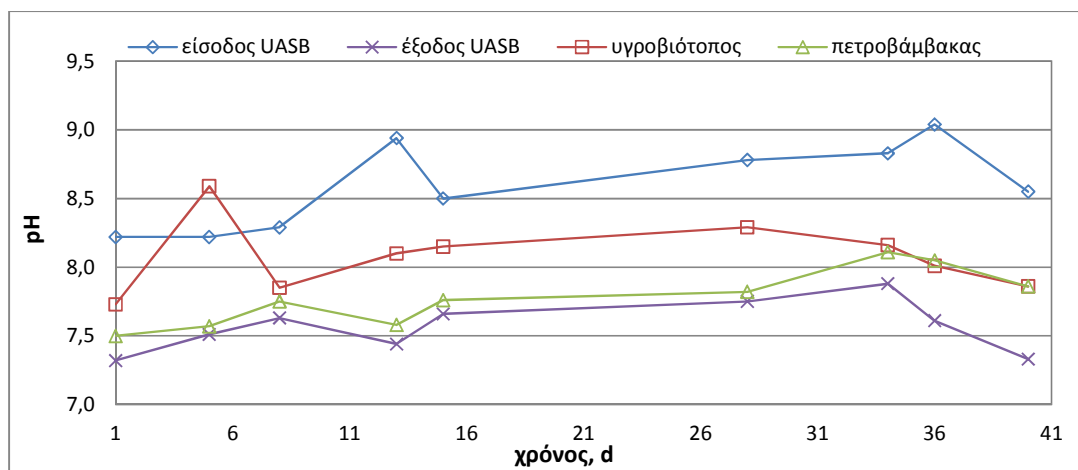
Ηλεκτροχημική οξείδωση

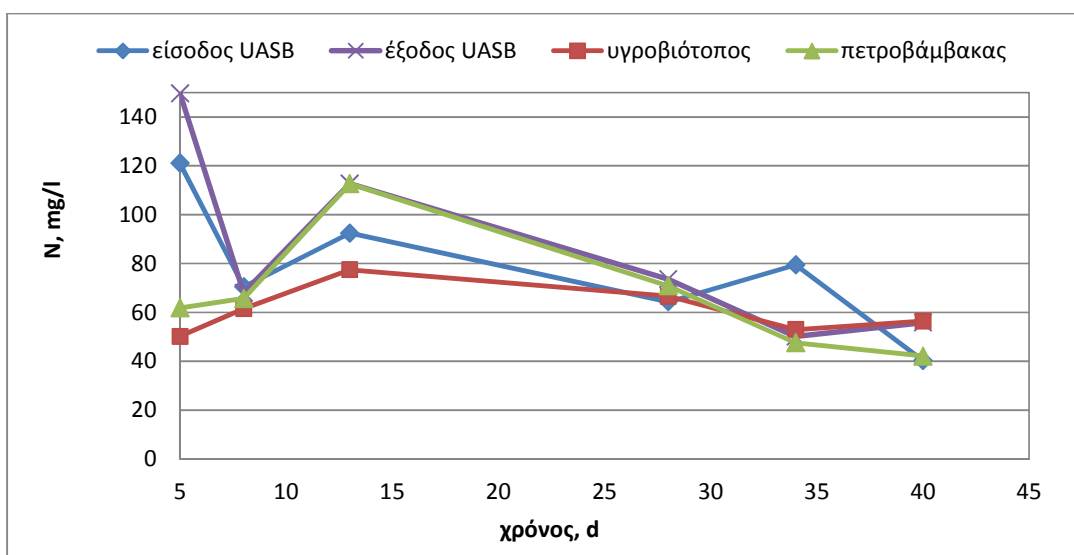
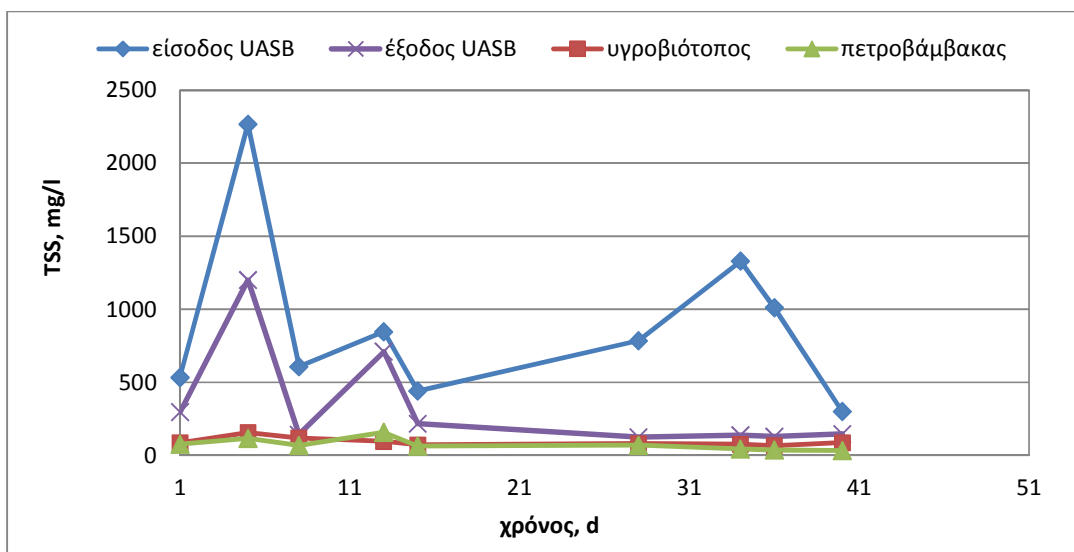
Χημική κινητική αντιδράσεων



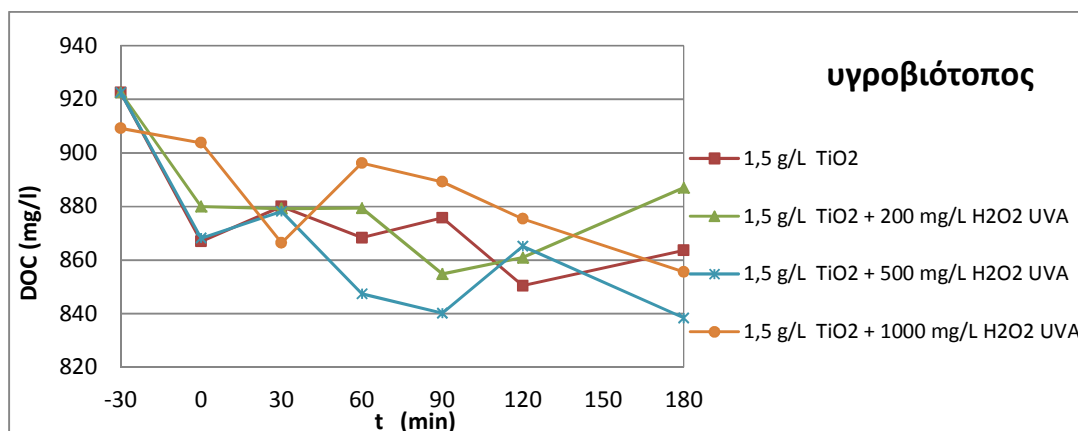
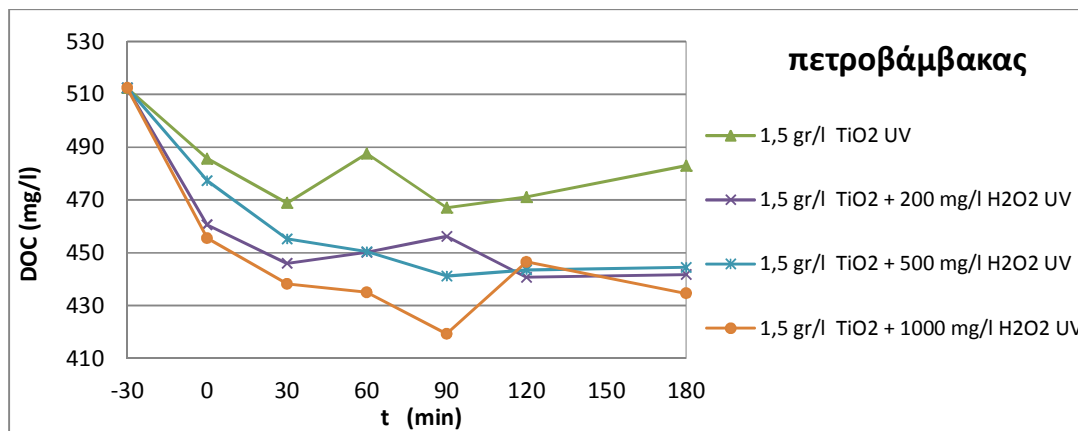
Δ. ΤΕΤΑΡΤΗ ΦΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

• UASB + Συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης

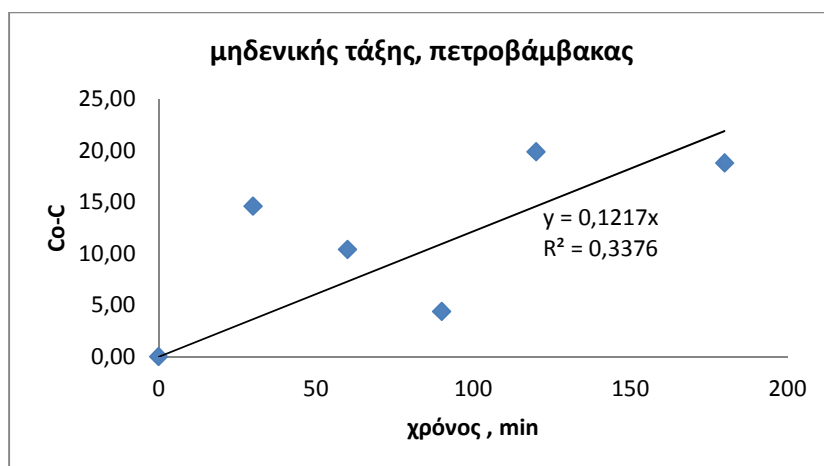


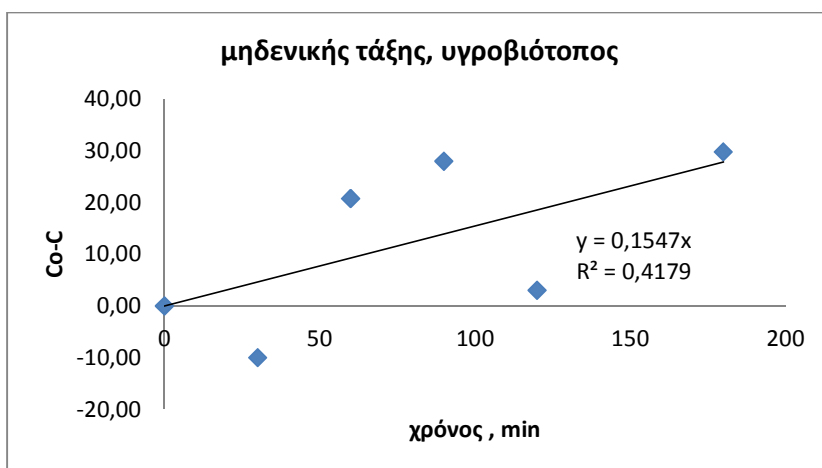
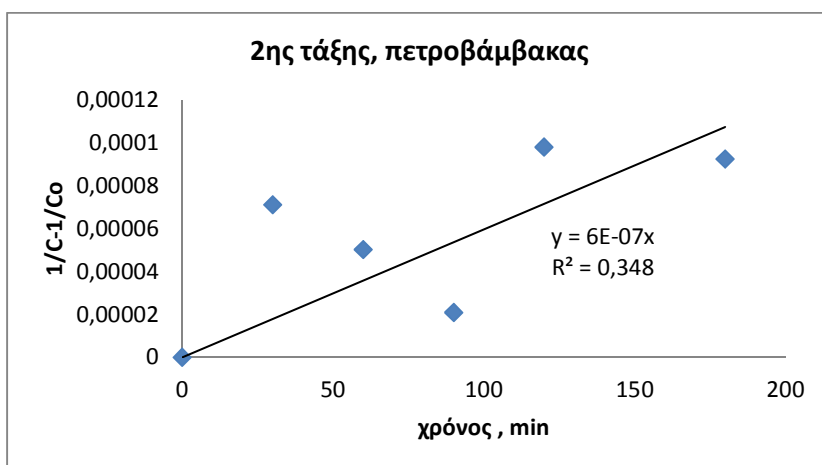
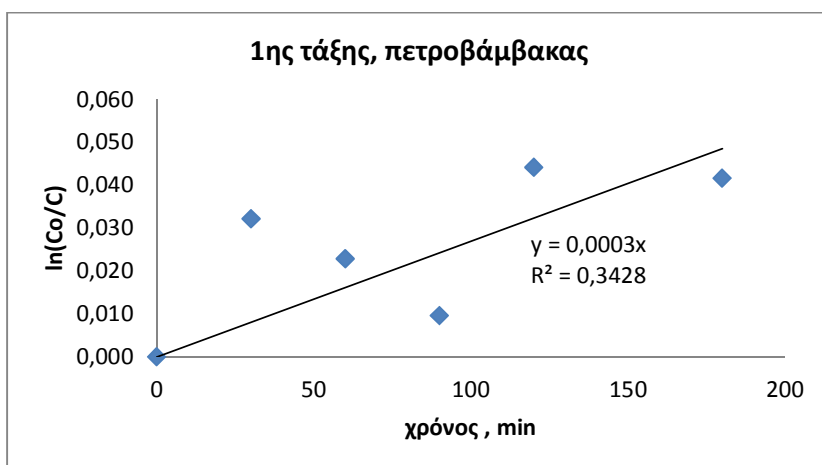


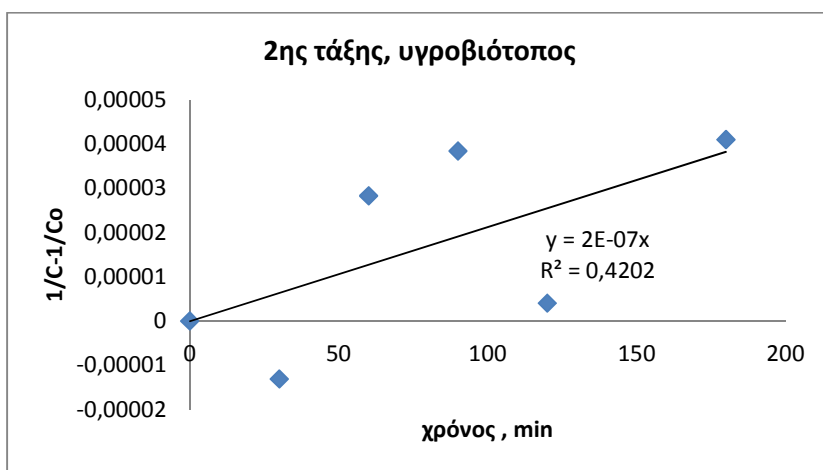
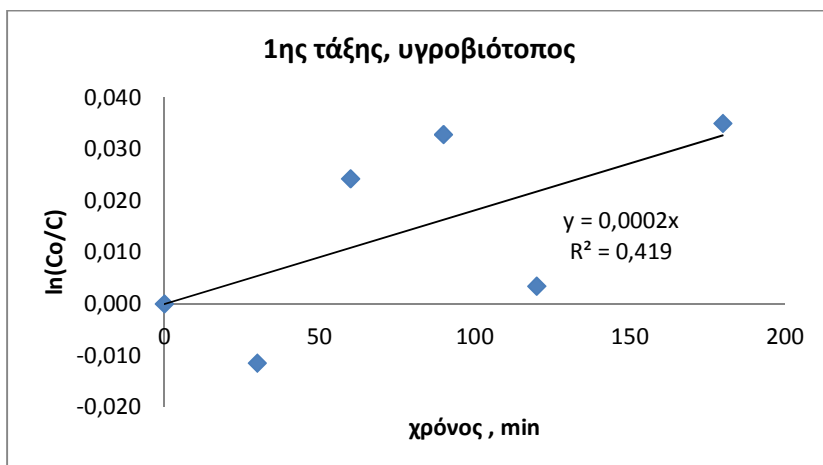
• Φωτοκατάλυση



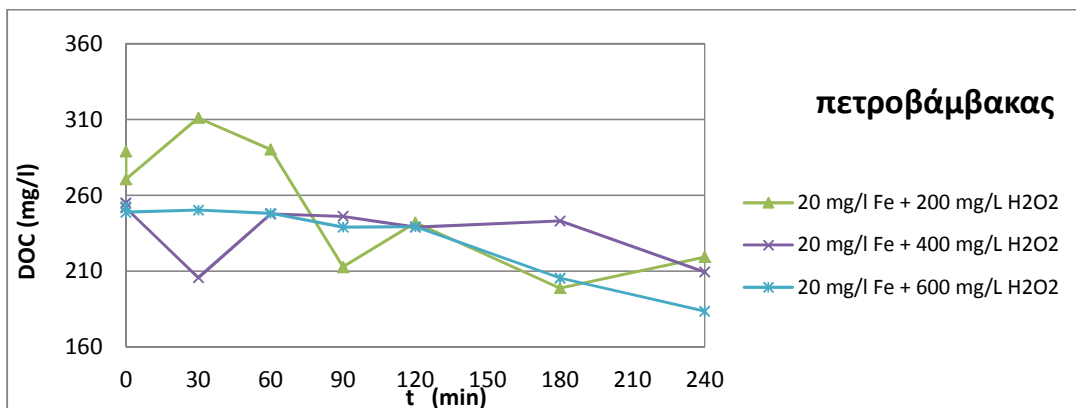
Χημική κινητική αντιδράσεων

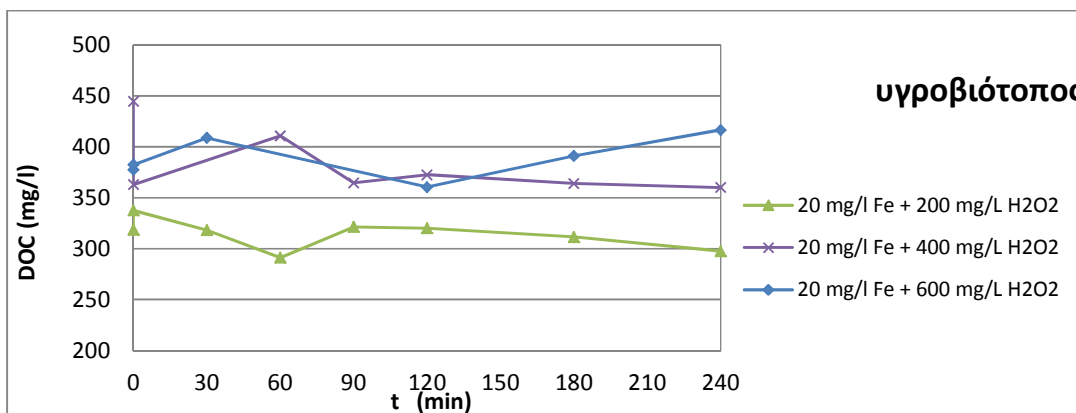




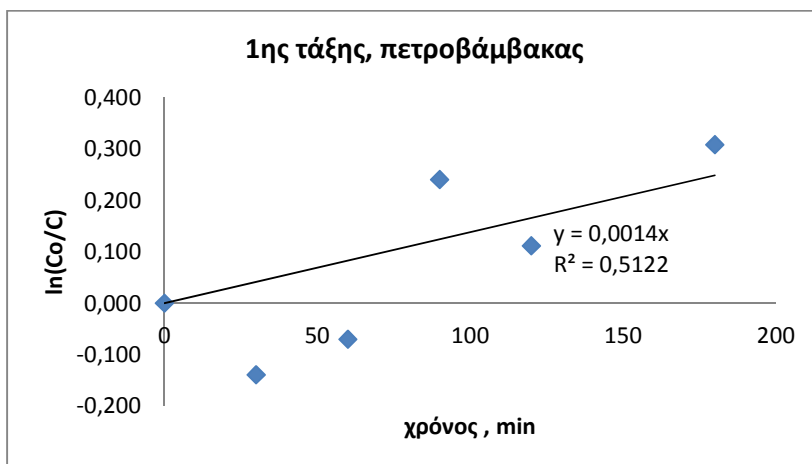
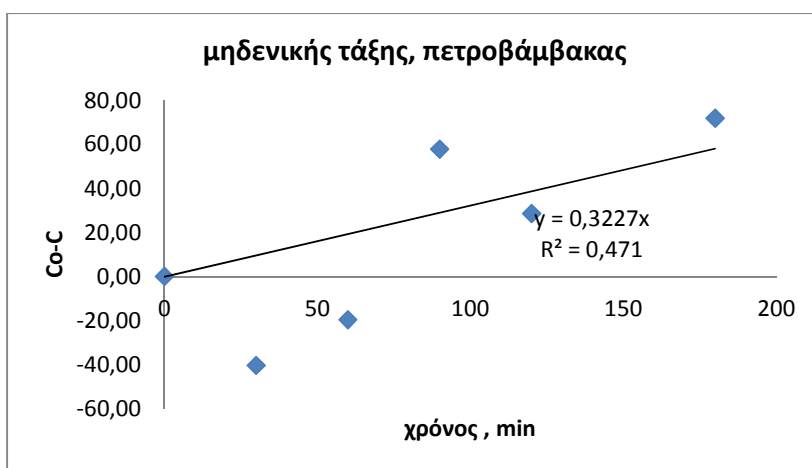


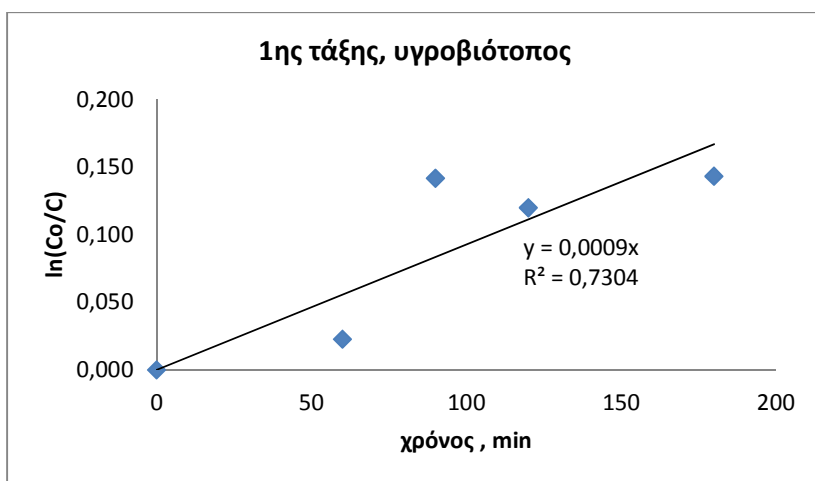
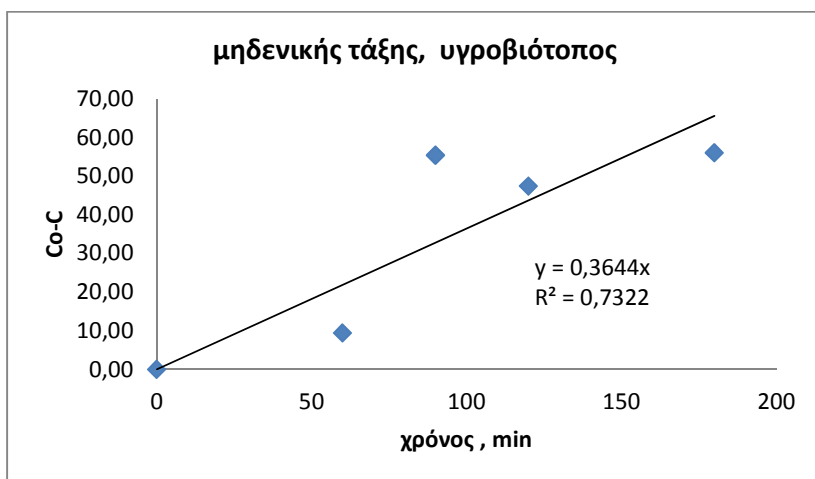
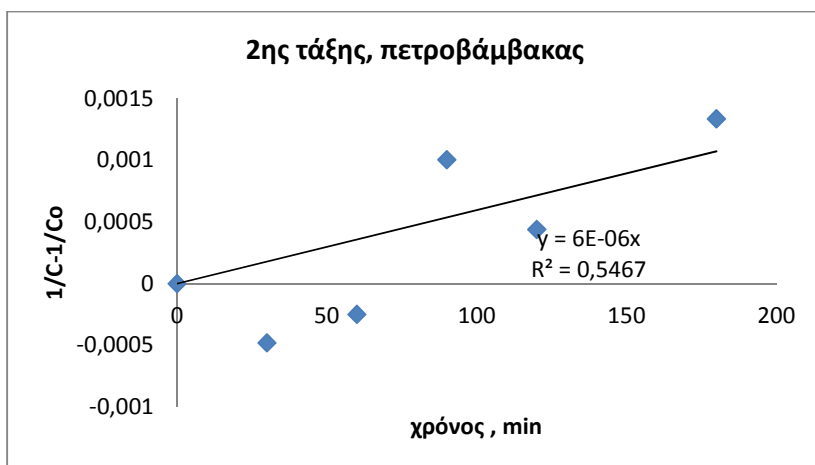
- **Photo-Fenton**

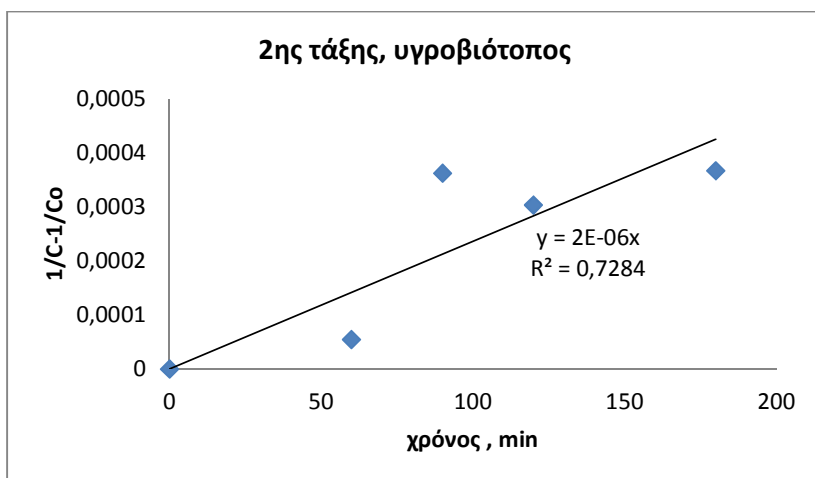




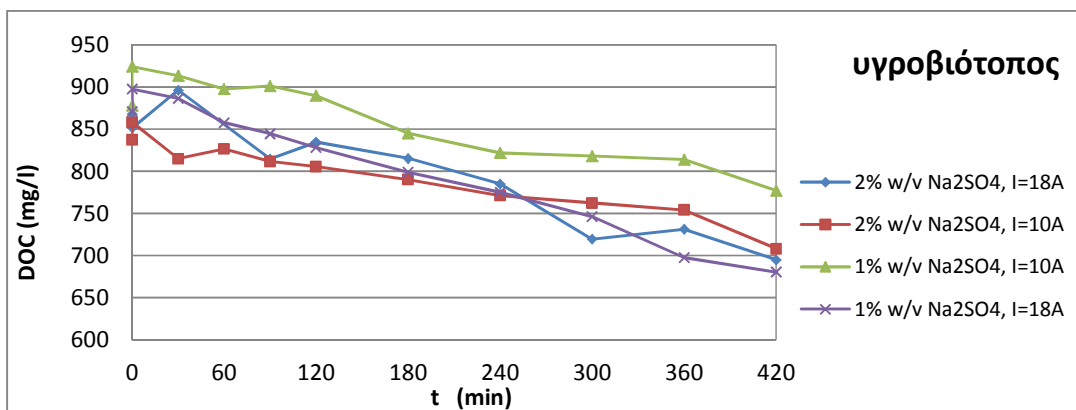
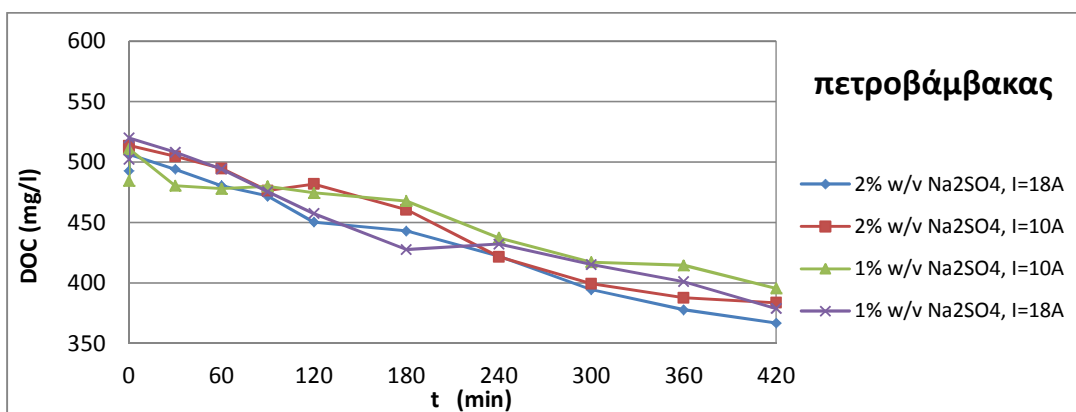
Χημική κινητική αντιδράσεων







• Ηλεκτροχημική οξείδωση



Χημική κινητική αντιδράσεων

