



**Πολυτεχνείο
Κρήτης**

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

**Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων
Αποβλήτων**

Διπλωματική Εργασία

**«Χαρακτηρισμός και χρήση ιλύος για εξυγίανση
υπόγειου υδροφορέα από αρωματικούς
πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες»**

ΚΟΛΛΙΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ - ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής	Γιδαράκος Ευάγγελος (επιβλέπων)
Καθηγητής	Νικόλαος Καλογεράκης
Λέκτορας	Δανάη Βενιέρη

Χανιά, Νοέμβριος 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, υποστηρικτή της προσπάθειάς μου, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την πίστη και την άριστη καθοδήγηση του.

Ευχαριστώ θερμά την φίλη και υποψήφια Διδάκτωρ του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Φωτεινή Σημαντηράκη, για την γενναιόδωρη βοήθεια της στην έρευνα που απαιτήθηκε για τη συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς επίσης και για την υπομονή που επέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Επίσης, ευχαριστώ το προσωπικό του εργαστηρίου, Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων για την εξαιρετική συνεργασία όλο αυτό το διάστημα όπως επίσης το προσωπικό των εργαστηρίων Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης και Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Νικόλαο Καλογεράκη καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και την κα Δανάη Βενιέρη Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, που με τίμησαν με την παρουσία τους.

Ευχαριστώ τους έμπιστους φίλους και συμφοιτητές μου Μάνο και Σταμάτη και την φίλη μου Βάλια, για την κατανόησή τους στις δύσκολες ώρες της συγγραφής της εργασίας.

Τέλος, σε μία προσπάθεια που πιστεύω ότι σηματοδοτεί την αρχή της πορείας μου, στο συγκεκριμένο επιστημονικό κλάδο, θα αποτελούσε ασυγχώρητη παράλειψη μου, αν δεν ευχαριστούσα την οικογένειά μου τους γονείς μου Ντίνα και Γιάννη και την αδερφή μου Αγγελική για την συμπαράσταση και την ηθική υποστήριξή τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαχείριση της ιλύος των αστικών λυμάτων, αποτελεί ένα ιδιαίτερα δαπανηρό και περιβαλλοντικά ευαίσθητο πρόβλημα. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαία, η αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων αξιοποίησής της, αντί των παραδοσιακών τρόπων διάθεσης.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, αρχικά περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό αναερόβιας χωνευμένης πρωτοβάθμιας ιλύος, μη χωνευμένης δευτεροβάθμιας ιλύος και δύο μειγμάτων αυτών σε διαφορετικές αναλογίες, προκειμένου να προσδιοριστεί πιο από τα δείγματα έχει τα καλύτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Στη συνέχεια, γίνεται μελέτη της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος για την χρησιμοποίησή τους ως πληρωτικό υλικό, σε εφαρμογές ενεργών αντιδρώντων φραγμάτων, με τελικό σκοπό την απομάκρυνση πετρελαϊκών ρύπων όπως το ΒΤΕΧ (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes) και το ΤΑΜΕ (tert-Amyl Methyl Ether), από τα υπόγεια ύδατα.

Στα πλαίσια της εργασίας, πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες ιλύος από τη Μονάδα Βιολογικής Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων της πόλης των Χανίων. Έπειτα, ακολούθησε χαρακτηρισμός τους με πειράματα για τον προσδιορισμό του pH, της % περιεκτικότητας σε υγρασία και στοιχειακής ανάλυσης. Επιπλέον, διεξήχθησαν πειράματα για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του οργανικού φορτίου, των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, των βαρέων μετάλλων και του μικροβιακού πληθυσμού σε όλα τα δείγματα ιλύος. Ακόμα πραγματοποιήθηκαν τέστ τοξικότητας σε μικροοργανισμούς *Daphnia magna* και τέστ φυτοτοξικότητας χρησιμοποιώντας σερτ Phytotoxkit. Τέλος προσδιορίστηκε το σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) και η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το δείγμα της μη χωνευμένης ιλύος παρουσίασε το μεγαλύτερο πληθυσμό βακτηρίων, το μεγαλύτερο οργανικό φορτίο και χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Επιπλέον, η τοξικότητα και φυτοτοξικότητα των δειγμάτων φάνηκε να επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις Zn και Cr, ενώ οι τιμές του σημείου μηδενικού φορτίου και της ειδικής επιφάνειας, δεν παρουσίασαν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων των δύο δειγματοληψιών.

Με την ολοκλήρωση του χαρακτηρισμού των δειγμάτων ιλύος ακολούθησε μελέτη για την προσροφητική ικανότητα της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος.

Μέσω των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης εκτιμήθηκε πως ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας είναι 48 ώρες. Ακόμα, τα αποτελέσματα των πειραμάτων της κινητικής της προσρόφησης, για τη χωνευμένη και μη χωνευμένη ιλύ εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο intraparticle μοντέλο διάχυσης. Διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση των ρύπων και στα δύο δείγματα ιλύος υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία: 20°C, δόση προσροφητικού: 1gr/40mL, συγκέντρωση 8mg/ L). Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η μη χωνευμένη ιλύς παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ρύπων από το υδατικό διάλυμα.

Από τα αποτελέσματα της ισορροπίας της προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού συνεπάγεται αύξηση της προσροφούμενης ουσίας. Ακόμα τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ισορροπίας της προσρόφησης, για τα δύο δείγματα ιλύος, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα Freundlich, Langmuir και

στο μοντέλο γραμμικής ισόθερμης. Διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση ΒΤΕΧ και ΤΑΜΕ στα δύο δείγματα υπό συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας.

Γενικά, τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι ο ρύπος ΤΑΜΕ απομακρύνεται λιγότερο από το ΒΤΕΧ γεγονός που οφείλεται στη διαλυτότητα και τον υδρόφιλο χαρακτήρα του.

ABSTRACT

Disposal of sewage sludge is an increasingly expensive and environmentally sensitive problem throughout the world. For this reason, it is necessary to search for an attractive re-use, alternative to the traditional disposal routes.

The present thesis, firstly include the characterization of anaerobic digested primary sludge, secondary undigested sludge and two combinations of them in different ratios in order to conclude which of the previous sewage sludge samples has better quality properties. Afterwards, digested primary sludge and secondary untreated sludge were studied for their use as a filling material in permeable reactive barriers to eventually remove selected petroleum pollutants such as BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes) and TAME (tert-Amyl Methyl Ether) from groundwater.

For this thesis two samplings were realized from waste water treatment plant located in city of Chania. Then characterization experiments were conducted in order to determine pH, % moisture content and elemental analysis. Moreover, all samples were examined to determine concentrations of organic compounds, physicochemical properties, heavy metals and microbial populations. Also, toxicity test to *Daphnia Magna* microorganisms and phytotoxicity test using Phytotoxic kit were carried out. Finally zero point of charge (pH_{pzc}) and bet surface area were identified for all sludge samples. The results showed that, undigested sludge had the bigger bacteria population, organic matter and the lowest concentrations of heavy metals, compared with other sludge samples. Moreover, it was observed that contents of Zn and Cr significantly contribute to the toxicity and phytotoxicity, while the prices of zero point of charge and bet surface area didn't present any particular differences between samples of two samplings.

After the characterization of sewage sludge samples finished, examination about adsorptive capacity for digested and undigested sludge were carried out.

The results of kinetic experiments of adsorption, indicate that the required time for the achievement of equilibrium is 48 hours. These results, were also examined for their fitting to the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and the intraparticle model of diffusion. It was concluded that, the kinetic model of pseudo-second order fits better to the adsorption of BTEX and TAME for two sludge samples, at the particular experimental conditions (temperature: 20°C, dose of adsorbent: 1gr/40mL, pollutants concentration: 8mg/L). Finally, it was discovered that undigested sludge presented greater efficiency in the removal of pollutants from aqueous solution.

The results of equilibrium of adsorption indicated that, increasing the dose of the adsorbent increases the adsorbed substance. Moreover, the results of equilibrium experiments of adsorption for two sludge samples were also examined as for their fitting in the models Freundlich, Langmuir and in the model of linear isothermal. It was realized that the Freundlich model fits better to the adsorption of BTEX and TAME in both two samples, under equilibrium conditions and steady temperature.

Generally, the experimental data showed a diminished efficiency in the removal of TAME compared with BTEX. This is mainly due to solubility and wool nature of this pollutant.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ii
ABSTRACT.....	iv
Περιεχόμενα.....	v
Περιεχόμενα Πινάκων	ix
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων.....	xi
Περιεχόμενα Εικόνων.....	xiii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : Εισαγωγή.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : Περιγραφή Ρύπων	3
2.1 Γενικά.....	3
2.2 ΒΤΕΧ	3
2.2.1 Βενζόλιο	3
2.2.1.1 Ιστορία.....	5
2.2.1.2 Δομή	5
2.2.1.3 Χρήσεις	5
2.2.1.4 Επιπτώσεις στην Υγεία	6
2.2.2 Τολουόλιο	6
2.2.2.1 Ιστορία.....	8
2.2.2.2 Χημικές Ιδιότητες.....	8
2.2.2.3 Χρήσεις	8
2.2.2.4 Τοξικότητα και Μεταβολισμός	8
2.2.3 Αιθυλο-βενζόλιο.....	10
2.2.3.1 Ιστορία.....	11
2.2.3.2 Χημικές Ιδιότητες.....	11
2.2.3.3 Χρήσεις	11
2.2.3.4 Παραγωγή.....	11
2.2.3.5 Επιπτώσεις στην Υγεία	11
2.2.4 Ξυλόλια ή Ξυλένια	12
2.2.4.1 Χημικές ιδιότητες.....	14
2.2.4.2 Χρήσεις	14
2.2.4.3 Επιπτώσεις στην Υγεία	14
2.3 ΤΑΜΕ.....	14
2.3.1 Δομή.....	15
2.3.2 Χρήσεις	15
2.3.3 Επιπτώσεις στην Υγεία	15
2.4 Δυνατότητες Απομάκρυνσης Ρύπων.....	15
2.4.1 ΒΤΕΧ	15
2.4.2 ΤΑΜΕ.....	16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: Προσρόφηση.....	17
3.1 Τύποι Προσροφητικών Μέσων	17
3.4 Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης.....	19
3.4.1 Ισόθερμη του Freundlich.....	20
3.4.2 Ισόθερμη του Langmuir	21
3.4.3 Γραμμική Ισόθερμη.....	22
3.5 Κινητική της Προσρόφησης.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : Ιλύς Αστικών Λυμάτων.....	26
4.1 Γενικά.....	26
4.2 Μέθοδοι Επεξεργασίας Ιλύος.....	27
4.2.1 Προετοιμασία Ιλύος	28
4.2.2 Πάχυνση	29
4.2.2.1 Πάχυνση με Βαρύτητα	30
4.2.2.2 Πάχυνση με Μηχανικά Μέσα	30
4.2.2.3 Πάχυνση με Επίπλευση.....	31
4.2.3 Αφυδάτωση	32
4.2.3.1 Κλίνες Ξήρανσης	32
4.2.3.2 Φυγοκέντρωση.....	32
4.2.3.3 Ταινιοφιλτρόπρεσα-Φιλτρόπρεσα.....	32
4.2.4 Σταθεροποίηση και Απολύμανση	33
4.2.4.1 Αναερόβια Χώνευση.....	33
4.2.4.2 Αερόβια Χώνευση.....	34
4.2.4.3 Κομποστοποίηση.....	35
4.2.4.4 Επεξεργασία με Ασβέστη.....	35
4.2.4.5 Επεξεργασία με Νιτρώδη Ιόντα	36
4.2.4.6 Παστερίωση	36
4.2.4.7 Επεξεργασία με Γαιοσκώληκες.....	36
4.2.4.8 Απολύμανση.....	37
4.2.5 Ξήρανση.....	38
4.3 Μέθοδοι Διάθεσης και Αξιοποίησης της Ιλύος.....	39
4.3.1 Γεωργική Αξιοποίηση	40
4.3.2 Καύση ή Αποτέφρωση	40
4.3.3 Υγειονομική Ταφή	41
4.3.4 Κομποστοποίηση.....	41
4.3.5 Χρήση σε Δασικές Εκτάσεις.....	42
4.3.6 Αποκατάσταση Εδαφών.....	42
4.3.7 Αεριοποίηση (Gasification).....	42
4.3.8 Παραγωγή Βιοαερίου	43
4.3.9 Παραγωγή Φωσφορικών Λιπασμάτων	43
4.3.10 Παραγωγή Κεραμικών Οικοδομικών και Άλλων Υλικών.....	43
4.3.12 Παραγωγή Προσροφητικών Υλικών.....	44

4.3 Χαρακτηριστικά Ιλύος	45
4.4.1 Οργανικά Συστατικά	45
4.4.2 Άζωτο	46
4.4.3 Φώσφορος	46
4.4.5 Βαρέα μέταλλα	47
4.4.6 Οργανικοί Ρύποι	48
4.4.7 Παθογόνοι Μικροοργανισμοί	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : Πειραματικό Μέρος	54
5.1 Ρύποι	54
5.2 Δειγματοληψία Ιλύος-Προετοιμασία Δειγμάτων	54
5.2.1 Δειγματοληψία Ιλύος	54
5.2.2 Προετοιμασία Δειγμάτων	55
5.3 Ξήρανση- Κονιορτοποίηση Δειγμάτων	55
5.3.1 Ξήρανση	55
5.3.2 Κονιορτοποίηση	56
5.4 Χαρακτηρισμός Ιλύος	56
5.4.1 Προσδιορισμός Φυσικής Υγρασίας, pH, Στοιχειακής Ανάλυσης	56
5.4.1.1 Φυσική Υγρασία	56
5.4.1.2 Προσδιορισμός pH	56
5.4.1.3 Στοιχειακή Ανάλυση (ultimate analysis)	57
5.4.2 Μετρήσεις Φυσικοχημικών Χαρακτηριστικών	57
5.4.2.1 Υπολογισμός COD	57
5.4.2.2 Υπολογισμός BOD ₅	57
5.4.2.3 Υπολογισμός N, NO ₃ , NO ₂ ⁻ , Cl, P, NH ₄ ⁺ , SO ₄ ⁻²	58
5.4.2.3.1 Μέτρηση SO ₄ ⁻² Κωδ Merck: 1.14564	58
5.4.2.3.2 Μέτρηση NH ₄ ⁺ Κωδ Merck: 1.00683	58
5.4.2.3.3 Μέτρηση NO ₃ Κωδ Merck 1.14542	58
5.4.2.3.4 Μέτρηση NO ₂ ⁻ Κωδ Merck 1.14547	58
5.4.2.3.5 Μέτρηση P Κωδ Merck 1.14543	59
5.4.2.3.6 Μέτρηση N Κωδ Merck 1.00613	59
5.4.2.3.7 Μέτρηση Cl ⁻ Κωδ Merck 1.14897	59
5.4.3 Ανάλυση Βαρέων Μετάλλων	60
5.4.4 Τέστ Τοξικότητας	61
5.4.5 Τέστ Φυτοτοξικότητας	63
5.4.6 Μικροβιολογικές Αναλύσεις	65
5.4.7 Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου pH _{pzc}	67
5.4.8 Αναλύσεις Ειδικής Επιφάνειας	67
5.5 Πειράματα Προσρόφησης	69
5.5.1 Πειράματα Κινητικής της Προσρόφησης	69
5.5.2 Πειράματα Ισορροπίας της Προσρόφησης	70
5.5.3 Δειγματοληψία	71

5.5.4 Χημική Ανάλυση.....	71
5.5.4.1 Χρωματογραφική Ανάλυση	71
5.5.5 Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME).....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: Αποτελέσματα-Σχολιασμός.....	76
6.1 Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσδιορισμού pH, Υγρασίας, Στοιχειακής Ανάλυσης..	76
6.2 Αποτελέσματα Προσδιορισμού Φυσικοχημικών Χαρακτηριστικών.....	78
6.3 Αποτελέσματα Αναλύσεων Βαρέων Μετάλλων.....	81
6.4 Αποτελέσματα Μικροβιολογικών Αναλύσεων	83
6.5 Αποτελέσματα Τεστ Τοξικότητας.....	85
6.7 Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσδιορισμού Σημείου Μηδενικού Φορτίου.....	92
6.8 Αποτελέσματα Αναλύσεων Ειδικής Επιφάνειας.....	94
6.9 Αποτελέσματα της Κινητικής της Προσρόφησης.....	95
6.9.1 Κινητική της Προσρόφησης για τη Χωνευμένη Ιλύ	95
6.9.2 Κινητική της Προσρόφησης για τη Μη Χωνευμένη Ιλύ	100
6.9.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης.....	105
6.10 Αποτελέσματα των Πειραμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης	107
6.10.1 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για τη Χωνευμένη Ιλύ	107
6.10.2 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για τη Μη Χωνευμένη Ιλύ.....	112
6.10.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης.....	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: Συμπεράσματα και Προτάσεις	117
7.1 Συμπεράσματα.....	117
7.2 Προτάσεις.....	118
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: Βιβλιογραφία.....	119
8.1 Ελληνική Βιβλιογραφία	119
8.2 Ξένη Βιβλιογραφία.....	120
8.3 Διαδικτυακές Πηγές	123
Παράρτημα Ι: Φωτογραφίες Εξοπλισμού και Πειραμάτων.....	124

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2.1:	Βασικές ιδιότητες Βενζολίου (Benzene)	4
Πίνακας 2.2:	Βασικές ιδιότητες για το Τολουόλιο (Toluene)	7
Πίνακας 2.3:	Βασικές ιδιότητες για το Αιθυλο-Βενζόλιο	10
Πίνακας 2.4:	Βασικές ιδιότητες για τα Ξυλένια (Xylenes)	13
Πίνακας 4.1:	Στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	27
Πίνακας 4.2:	Μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος	28
Πίνακας 4.3:	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων προετοιμασίας της ιλύος	29
Πίνακας 4.4:	Σύγκριση των διαφορετικών διεργασιών πάχυνσης	31
Πίνακας 4.5:	Κριτήρια σχεδιασμού για την απολύμανση της ιλύος	38
Πίνακας 4.6:	Τυπικά χαρακτηριστικά ιλύος ανάλογα με τον βαθμό επεξεργασίας	45
Πίνακας 4.7:	Ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων	48
Πίνακας 4.8:	Παραδείγματα κοινών οργανικών ρύπων που έχουν ανιχνευθεί στην ιλύ	49
Πίνακας 4.9:	Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις οργανικών ρύπων (mg/kg ξηρή ύλη)	50
Πίνακας 4.10:	Παθογόνοι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στην ιλύ των αστικών λυμάτων	50
Πίνακας 4.11:	Παράγοντες που επηρεάζουν την επιβίωση των βακτηρίων και των ιών στο έδαφος	52
Πίνακας 5.1:	Επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών συστατικών	61
Πίνακας 6.1:	Αποτελέσματα pH, % υγρασίας, στοιχειακής ανάλυσης 1 ^{ης} δειγματοληψίας	76
Πίνακας 6.2:	Αποτελέσματα pH, % υγρασίας, στοιχειακής ανάλυσης 2 ^{ης} δειγματοληψίας	76
Πίνακας 6.3:	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά 1 ^{ης} δειγματοληψίας	78
Πίνακας 6.4:	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά 2 ^{ης} δειγματοληψίας	78
Πίνακας 6.5:	Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων των δειγμάτων της 1 ^{ης} δειγματοληψίας	81
Πίνακας 6.6:	Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων των δειγμάτων της 2 ^{ης} δειγματοληψίας	81
Πίνακας 6.7:	Αποτελέσματα αναλύσεων ειδικής επιφάνειας 1 ^{ης} δειγματοληψίας	94
Πίνακας 6.8:	Αποτελέσματα αναλύσεων ειδικής επιφάνειας 2 ^{ης} δειγματοληψίας	94
Πίνακας 6.9:	Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για τη χωνευμένη ιλύ	95
Πίνακας 6.10:	Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για τη χωνευμένη ιλύ	96
Πίνακας 6.11:	Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για τη μη χωνευμένη ιλύ	100
Πίνακας 6.12:	Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για τη μη χωνευμένη ιλύ	101
Πίνακας 6.13:	Ιδιότητες ρύπων	106
Πίνακας 6.14:	Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για τη χωνευμένη ιλύ	106

Πίνακας 6.15: Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για τη μη χωνευμένη ιλύ.	107
Πίνακας 6.16: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη χωνευμένη ιλύ.	107
Πίνακας 6.17: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη μη χωνευμένη ιλύ.	112
Πίνακας 6.18: Συντελεστές των εξισώσεων Freundlich για τη χωνευμένη ιλύ	116
Πίνακας 6.19: Συντελεστές των εξισώσεων Freundlich για τη μη χωνευμένη ιλύ	116

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3.1:	Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την τιμή $1/n$	21
Διάγραμμα 3.2:	Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d	23
Διάγραμμα 4.1:	Διάθεση ιλύος στα κράτη-μέλη της ΕΕ για το έτος 2002	40
Διάγραμμα 4.2:	Έκθεση της ιλύος σε θερμοκρασία για την επίτευξη ιλύος απαλλαγμένης από παθογόνους μικροοργανισμούς	51
Διάγραμμα 6.1:	Γραφική αναπαράσταση BOD_5 των δειγμάτων των δύο δειγματοληψιών	79
Διάγραμμα 6.2:	Γραφική αναπαράσταση COD των δειγμάτων των δύο δειγματοληψιών	79
Διάγραμμα 6.3:	Πληθυσμός βακτηρίων στα δείγματα ιλύος της 1 ^{ης} δειγματοληψίας	83
Διάγραμμα 6.4:	Πληθυσμός βακτηρίων στα δείγματα ιλύος της 2 ^{ης} δειγματοληψίας	83
Διάγραμμα 6.5:	Τέστ τοξικότητας στα δείγματα ιλύος της 1 ^{ης} δειγματοληψίας	85
Διάγραμμα 6.6:	Τέστ τοξικότητας στα δείγματα ιλύος της 2 ^{ης} δειγματοληψίας	85
Διάγραμμα 6.7:	Δείκτης βλάστησης δειγμάτων 1 ^{ης} δειγματοληψίας	87
Διάγραμμα 6.8:	Δείκτης βλάστησης δειγμάτων 2 ^{ης} δειγματοληψίας	87
Διάγραμμα 6.9:	Αναστολή βλάστησης σπόρων δειγμάτων 1 ^{ης} δειγματοληψίας	89
Διάγραμμα 6.10:	Αναστολή βλάστησης σπόρων δειγμάτων 2 ^{ης} δειγματοληψίας	89
Διάγραμμα 6.11:	Αναστολή βλάστησης μήκους ριζών δειγμάτων 1 ^{ης} δειγματοληψίας	90
Διάγραμμα 6.12:	Αναστολή βλάστησης μήκους ριζών δειγμάτων 2 ^{ης} δειγματοληψίας	91
Διάγραμμα 6.13:	Σημείο μηδενικού φορτίου pH_{pzc} 1 ^{ης} δειγματοληψίας	92
Διάγραμμα 6.14:	Σημείο μηδενικού φορτίου pH_{pzc} 2 ^{ης} δειγματοληψίας	92
Διάγραμμα 6.15:	Μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων στην υγρή φάση (C_t/C_0) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr) για τη χωνευμένη ιλύ	95
Διάγραμμα 6.16:	Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της χωνευμένης ιλύος	97
Διάγραμμα 6.17:	Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της χωνευμένης ιλύος	98
Διάγραμμα 6.18:	Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της χωνευμένης ιλύος	99
Διάγραμμα 6.19:	Μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων στην υγρή φάση (C_t/C_0) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr) για τη χωνευμένη ιλύ	100
Διάγραμμα 6.20:	Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της μη χωνευμένης ιλύος	102
Διάγραμμα 6.21:	Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της μη χωνευμένης ιλύος	103
Διάγραμμα 6.22:	Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης για όλους της εξεταζόμενους ρύπους της μη χωνευμένης ιλύος	104
Διάγραμμα 6.23:	Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX και TAME	105
Διάγραμμα 6.24:	Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη χωνευμένη ιλύ	108

Διάγραμμα 6.25: Μοντέλο Freundlich για τη χωνευμένη ιλύ	109
Διάγραμμα 6.26: Μοντέλο Langmuir για τη χωνευμένη ιλύ	110
Διάγραμμα 6.27: Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης για τη χωνευμένη ιλύ	111
Διάγραμμα 6.28: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη μη χωνευμένη ιλύ	112
Διάγραμμα 6.29: Μοντέλο Freundlich για τη μη χωνευμένη ιλύ	113
Διάγραμμα 6.30: Μοντέλο Langmuir για τη μη χωνευμένη ιλύ	114
Διάγραμμα 6.31: Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης για τη μη χωνευμένη ιλύ	115

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1.1:	Τυπική διάταξη Διαπερατού Αντιδρώντος Φράγματος	2
Εικόνα 2.1:	Μεταβολισμός Τολουολίου (Toluene)	9
Εικόνα 5.1:	Βασικά χαρακτηριστικά ενός αέριου χρωματογράφου	72
Εικόνα 5.2:	Βήματα πειραματικής διαδικασίας	75

Παράρτημα Ι: Φωτογραφίες Εξοπλισμού και Πειραμάτων

Εικόνα Π.1:	Στοιχειακός αναλυτής CHNS-O EA3000 (EuroVector)	124
Εικόνα Π.2:	Αέριος χρωματογράφος - φασματογράφος μάζας GCMS-QP2010	124
Εικόνα Π.3:	Φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60	125
Εικόνα Π.4:	Υλικά και εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων κινητικής και ισορροπίας της προσρόφησης	125
Εικόνα Π.5:	Καλλιέργειες βακτηρίων χωνευμένης-μη χωνευμένης ιλύος (50:50) συγκέντρωσης 10^{-3}	126
Εικόνα Π.5:	Καλλιέργειες βακτηρίων χωνευμένης-μη χωνευμένης ιλύος (30:70) συγκέντρωσης 10^{-3}	126
Εικόνα Π.6:	Τέστ φυτοτοξικότητας για το δείγμα της χωνευμένης ιλύος της 2^{16} δειγματοληψίας στο σπόρο <i>Sorghum saccharatum</i> .	127
Εικόνα Π.7:	Εγκατάσταση αφυδάτωσης ιλύος- Χώρος δειγματοληψίας	127
Εικόνα Π.8:	Ταινιοφιλτρόπρεσα	128

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει μία αυξημένη ανησυχία για την ευρέως διαδεδομένη ρύπανση του περιβάλλοντος. Η κοινωνία μας παράγει και χρησιμοποιεί ένα μεγάλο αριθμό οργανικών χημικών ενώσεων, οι οποίες συνεχώς αυξάνονται. Λόγω της διαδεδομένης χρήσης τους και παρά τους αυστηρούς κανονισμούς που υπάρχουν ένα μεγάλο μέρος αυτών των χημικών ουσιών απελευθερώνεται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό. Πολλές από τις ουσίες αυτές είναι τοξικές για τον άνθρωπο και παραμένουν στους υδάτινους αποδέκτες αλλά και στο έδαφος για πάρα πολλά χρόνια. Το γεγονός λοιπόν της διασφάλισης του περιβάλλοντος αποτελεί μέγιστη προτεραιότητα για κάθε κοινωνία, καθώς η απειλή της ρύπανσής του, αποτελεί απειλή και της δημόσιας υγείας.

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είναι ένα συχνό φαινόμενο, το οποίο παρατηρείται σε περιοχές που διαθέτουν διυλιστήρια ή εγκαταστάσεις αποθήκευσης πετρελαίου. Δεξαμενές καθώς επίσης αγωγοί μεταφοράς πετρελαίου αποτελούν μερικές από τις βασικές πηγές ρύπανσης του εδάφους και κατ' επέκταση των υποκείμενων υδροφορέων απειλώντας τόσο τα χερσαία όσο τα υδάτινα οικοσυστήματα. Η παρουσία αυτών των οργανικών ενώσεων στα ποτάμια, στις λίμνες και στα υπόγεια νερά προκαλεί ανησυχία για τις επιπτώσεις στους τελικούς χρήστες και στην υδρόβια ζωή.

Η ανάγκη επομένως, για επεξεργασία και αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων ολοένα και αυξάνει, καθιστώντας απαραίτητη την αναζήτηση νέων μεθόδων και τεχνολογιών επεξεργασίας, οι οποίες ταυτόχρονα θα είναι αποδοτικές και οικονομικές.

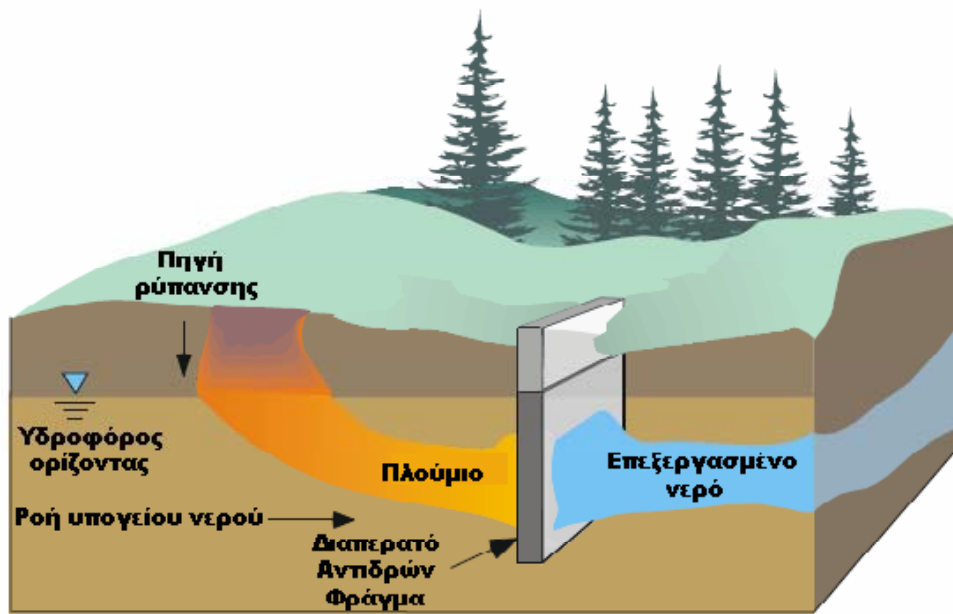
Στις μέρες μας έχει μελετηθεί ευρέως η αποκατάσταση των υπογείων υδάτων από ρύπους όπως είναι το BTEX και το TAME με διάφορες διεργασίες όπως είναι η βιοαποδόμηση, η εξάτμιση, η οξειδωση, καθώς επίσης και η προσρόφηση. Κάθε μια διεργασία ξεχωριστά παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ως προς το κόστος και την απομάκρυνση των ρύπων, ανάλογα με το εύρος που χρησιμοποιείται.

Συγκεκριμένα, η διεργασία της προσρόφησης είναι μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους εξυγίανσης των υπογείων υδάτων και μπορεί να εφαρμοστεί είτε in-situ (με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων) είτε ex-situ. Τα διαπερατά αντιδρώντα φράγματα αποτελούν μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδροφορέων. Συνήθως τοποθετούνται στο υπέδαφος κάθετα στη κατεύθυνση του ρυπασμένου ύδατος εκμεταλλευόμενα την φυσική υπόγεια ροή με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των ρύπων στο νερό που διέρχεται μέσω των πληρωτικών υλικών τους, να μειώνονται μέσω διαφόρων μηχανισμών συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης (Εικόνα 1).

Τα περισσότερα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι υλικά με μεγάλο πορώδες και μεγάλη εξωτερική ειδική επιφάνεια όπως ο ενεργός άνθρακας και διάφορα άλλα συνθετικά υλικά. Παρόλα αυτά, η χρήση των υλικών αυτών σε περιπτώσεις εφαρμογής της διεργασίας της προσρόφησης σε μεγάλη κλίμακα καθιστούν τη συγκεκριμένη μέθοδο επεξεργασίας ιδιαίτερα δαπανηρή. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η εύρεση νέων υλικών που βρίσκονται σε αφθονία και με χαμηλό κόστος ως προς την διαθεσιμότητα τους με σκοπό να αντικαταστήσουν τον ενεργό άνθρακα. Ένα από αυτά τα υλικά, το οποίο θα μπορούσε

ενδεχομένως να αποτελέσει αποδοτικό ικανοποιητικό πληρωτικό υλικό είναι η ιλύς που παράγεται από τις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι ο πλήρης χαρακτηρισμός της πρωτοβάθμιας χωνευμένης, δευτεροβάθμιας μη χωνευμένης ιλύος και των μιγμάτων αυτών ως προς την σύστασή τους, καθώς επίσης και η ικανότητα χρήσης της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση πετρελαϊκών ρύπων (BTEX και TAME) από υπόγειο υδροφόρα, μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου.



Εικόνα 1.1: Τυπική διάταξη Διαπερατού Αντιδρώντος Φράγματος [14]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Περιγραφή Ρύπων

2.1 Γενικά

Τα τελευταία χρόνια το φαινόμενο της ρύπανσης των εδαφών καθώς επίσης και του υπόγειου υδροφορέα από υδρογονάνθρακες, που προέρχονται από μονάδες παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου, από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης (Underground Storage Tanks - USTs) ή υπέργειες δεξαμενές αποθήκευσης (Above-ground Storage Tanks - ASTs) που περιέχουν βενζίνη ή άλλα πετρελαιοειδή αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα που η κοινωνία καλείται να επιλύσει. Οι σημαντικότεροι ρύποι στους οποίους οφείλεται κατά κύριο λόγο η ρύπανση των εδαφών και των υδάτων είναι οι τοξικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως το ΒΤΕΧ, καθώς και άλλα πρόσθετα της βενζίνης. Από τους 40 πιο διαδεδομένους οργανικούς ρύπους, το μίγμα των ΒΤΕΧ βρίσκεται στις πρώτες 10 θέσεις των πιο συχνά εμφανιζόμενων ρύπων παγκοσμίως [14]. Συνεπώς, είναι επιτακτική η ανάγκη για την λήψη μέτρων που θα στοχεύουν στην αντιμετώπιση τέτοιας ρύπανσης με τελικό στόχο την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και του ίδιου του ανθρώπου.

2.2 ΒΤΕΧ

Το ΒΤΕΧ αποτελεί αρκτικόλεξο για τις ουσίες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλο-βενζόλιο και ξυλόλιο (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylenes). Οι ενώσεις αυτές αποτελούν μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (VOCs) και βρίσκονται σε παράγωγα του πετρελαίου όπως η βενζίνη [64]. Οι ουσίες αυτές είναι εξαιρετικά πτητικές, υδατοδιαλυτές και παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα.

2.2.1 Βενζόλιο

Το βενζόλιο είναι μια οργανική χημική ένωση η οποία ανήκει στους οργανικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Είναι ένα καρκινογόνο διάφανο και πολύ εύφλεκτο υγρό, με σχετικά υψηλό σημείο τήξης καθώς επίσης έχει χαρακτηριστική οσμή. Έχει πάψει να χρησιμοποιείται ως πρόσθετο της βενζίνης και του αργού πετρελαίου, ωστόσο αποτελεί σημαντικό βιομηχανικό διαλύτη και έχει βρει εφαρμογές στην παραγωγή φαρμάκων, πλαστικών και χρωμάτων [65].

Στο Πίνακα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά του

Πίνακας 2.1: Βασικές ιδιότητες Βενζολίου (Benzene) [65]

Βενζόλιο	
	
Μοριακός Τύπος	C ₆ H ₆
Μοριακό Βάρος	78.1121 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8786 g/cm ³ , liquid
Σημείο τήξης	5.5 °C (278.6 K)
Σημείο βρασμού	80.1 °C (353.2 K)
Διαλυτότητα στο ύδωρ	1.79 g/L (25 °C)
Ιξώδες	0.652 cP at 20 °C
Σταθερά Henry	0.55 kPam ³ /mol (25°C)
Τάση ατμών	95.2 mm Hg (20°C)
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	2.13 logK _{ow} (20°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
	Καρκινογενές
	Μεταλλαξιογόνο
	Τοξικό
NFPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	-11°C
Σημείο αυτανάφλεξης	561 °C

2.2.1.1 Ιστορία

Το βενζόλιο ανακαλύφθηκε το 1825 από το Βρετανό Michael Faraday, ο οποίος το απομόνωσε από το πετρέλαιο και το ονόμασε “bicareburet of hydrogen”. Το 1833, ο Γερμανός χημικός Eilhard Mitscherlich το κατασκεύασε με απόσταξη βενζοϊκού οξέος και ασβέστη. Το 1845, ο Βρετανός χημικός Charles Mansfield, σε συνεργασία με τον August Wilhelm von Hofmann, απομόνωσε το βενζόλιο από την πίσσα και 4 χρόνια αργότερα ξεκίνησε την πρώτη μαζική παραγωγή βενζολίου, βασιζόμενος στη μέθοδο απομόνωσης από πίσσα.

2.2.1.2 Δομή

Ο μοριακός τύπος του βενζολίου (C_6H_6) αποτελούσε μυστήριο για αρκετό καιρό μέχρι που ανακαλύφθηκε, αφού δεν υπήρχε εξήγηση για τον αριθμό ατόμων άνθρακα και υδρογόνου. Όλα άλλαξαν όταν ο γερμανός χημικός Friedrich August Kekule ήταν ο πρώτος που φαντάστηκε τη δομή του, δηλαδή την εναλλαγή της θέσης των διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα το 1890. Αργότερα με την χρήση των ακτινών X ανακαλύφθηκε ότι όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα έχουν το ίδιο μήκος, ενώ είναι γνωστό, πως ο απλός δεσμός είναι μεγαλύτερος από το διπλό δεσμό. Τέλος, στην περίπτωση του βενζολίου ισχύει η ηλεκτρική μετακίνηση (electron delocalization), δηλαδή η απόσταση ανάμεσα σε δύο ενωμένα άτομα του βενζολίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του διπλού δεσμού και ταυτόχρονα μικρότερη του μονού.

2.2.1.3 Χρήσεις

Το βενζόλιο από το 19ο αιώνα έως και τις αρχές του 20ου αιώνα, εξαιτίας του ευχάριστου αρώματός του, χρησιμοποιήθηκε ως aftershave αλλά και ως συστατικό του πρώτου καφέ χωρίς καφεΐνη. Όμως λόγω των παρενεργειών του η χρήση του σταμάτησε άμεσα. Ακόμα χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο της βενζίνης αφού συντελεί στην αύξηση του αριθμού των οκτανίων. Παρόλα αυτά ο κίνδυνος να μεταφερθεί μέσω του καυσίμου στο υπόγειο νερό, οδήγησε τις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς και την Ευρωπαϊκή Ένωση να θεσπίσουν αυστηρότερους νόμους, μειώνοντας τη συγκέντρωση βενζολίου στη βενζίνη στο 1%. Αργότερα οι ΗΠΑ λόγω του αυξανόμενου κινδύνου της ρύπανσης των υπογείων νερών θέσπισαν νέους κανονισμούς με σκοπό να μειωθεί η περιεκτικότητα του βενζολίου στη βενζίνη στο ποσοστό του 0,62% μέχρι το 2011 [65]. Στις μέρες μας το βενζόλιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή άλλων χημικών, όπως το στυρένιο, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών και άλλων πολυμερών, φαινολών για κόλλες και ρητίνες, καθώς και το κυκλοεξάνιο, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή νάιλον. Τέλος, χρησιμοποιείται σε μικρότερο ποσοστό στην παραγωγή ελαστικών, λιπαντικών, χρωμάτων, απορρυπαντικών, φαρμάκων, εκρηκτικών, εντομοκτόνων, καθώς και ως συστατικό του καπνού.

2.2.1.4 Επιπτώσεις στην Υγεία

Η έκθεση σε βενζόλιο έχει οδυνηρές επιπτώσεις για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η εισπνοή πολύ μεγάλων ποσοτήτων μπορεί να προκαλέσει θάνατο, ενώ σε μικρότερες ποσότητες προκαλεί ζαλάδες, πονοκεφάλους και ταχυκαρδίες. Η κατανάλωση τροφών, που περιέχουν μεγάλες ποσότητες βενζολίου, μπορεί να προκαλέσει εμετούς, υπνηλία ακόμα και το θάνατο. Επίσης, η έκθεση σε βενζόλιο προκαλεί εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος, καταστροφή του μυελού των οστών ενώ η χειρότερη από όλες τις επιπτώσεις είναι η επίδραση που έχει στο αίμα αφού προκαλεί μείωση των ερυθρών αιμοσφαιρίων οδηγώντας σε αναιμία. Ακόμα υπάρχουν περιπτώσεις διαταραχής του γυναικείου κύκλου, ενώ δεν είναι ακόμα γνωστό αν επηρεάζει τη γονιμότητα ή την εγκυμοσύνη.

Το Υπουργείο Υγείας των Η.Π.Α χαρακτηρίζει το βενζόλιο ως καρκινογόνο ουσία για τον άνθρωπο, αφού συνεχή έκθεση σε αέρα που περιέχει υψηλά επίπεδα βενζολίου μπορεί να προκαλέσει καρκίνο και οξεία μυελώδη λευχαιμία.. Σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US. Environmental Protection Agency - E.P.A.) το μέγιστο επιτρεπτό όριο βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 5 μg/L (0.005 mg/l) αλλά ο επιθυμητός στόχος είναι οι συγκεντρώσεις του βενζολίου στο πόσιμο νερό να μηδενιστούν. Για τον εισπνεόμενο αέρα η αμερικανική Υπηρεσία Ασφάλειας και Υγείας (OSHA) θέσπισε το ανώτερο όριο να είναι 0,5 ppm για 8ωρη παραμονή στο χώρο, για 40 ώρες την εβδομάδα [65].

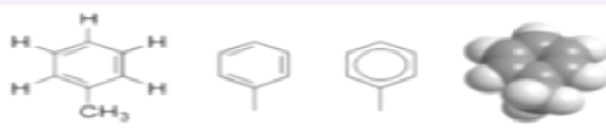
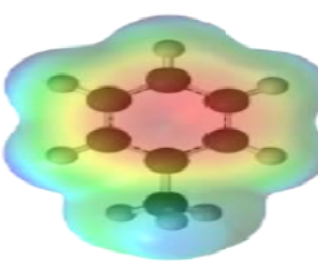
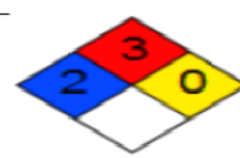
Τέλος με βάση την ποσότητα των πιθανών καρκινογόνων ουσιών που μπορεί να περιέχεται στο νερό, το οποίο προορίζεται για δημόσια κατανάλωση η E.P.A. έχει θεσπίσει ένα μέγιστο όριο συγκέντρωσης αυτών των ουσιών, γνωστό ως MCLs (Maximum Contaminant Levels). Για το βενζόλιο, με παραδοχή ότι καταναλώνονται για πόση, 2 λίτρα νερού ανά ημέρα κατά τη διάρκεια ζωής 70 ετών, ότι λιγότεροι από 100 άτομα στους ένα εκατομμύριο ανθρώπους που εκτίθενται θα εμφανίσουν περιπτώσεις καρκίνου [66].

2.2.2 Τολουόλιο

Το Τολουόλιο (Toluene), γνωστό ως μεθυλοβενζόλιο, είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, σχεδόν αδιάλυτος στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται ως βιομηχανική πρώτη ύλη αλλά κυρίως ως διαλύτης [67].

Στο Πίνακα 2.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά του

Πίνακας 2.2: Βασικές ιδιότητες για το Τολουόλιο (Toluene) [67]

Τολουόλιο	
	
	
Μοριακός Τύπος	C_7H_8 ($C_6H_5CH_3$)
Μοριακό Βάρος	92.14 g / mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8669g/cm ³ , liquid
Σημείο τήξης	-93 ° C
Σημείο βρασμού	110.6 ° C
Διαλυτότητα στο ύδωρ	0.053 g/100 mL (20-25 ° C)
Ιξώδες	0.590 cP (20 ° C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
NFPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	4°C

2.2.2.1 Ιστορία

Το όνομά του τολουόλιου εμπνεύστηκε για πρώτη φορά ο Jöns Jacob Berzelius από το δέντρο «Myroxylon balsam» από το οποίο απομονώθηκε η συγκεκριμένη ένωση [67].

2.2.2.2 Χημικές Ιδιότητες

Το Τολουόλιο αντιδρά ως απλός αρωματικός υδρογονάνθρακας, ως ηλεκτρονιόφιλος αρωματικός υποκαταστάτης. Η μεθυλομάδα είναι περίπου 25 φορές πιο δραστική από το απλό βενζόλιο σε παρόμοιες αντιδράσεις. Σε περίπτωση νιτροποίησης του δίνει τα όρθο- και πάρα- νιτρο- τολουόλιο ισομερή, ενώ σε περίπτωση θέρμανσης προκύπτει το δι-νιτρο-τολουόλιο και τελικά το τρι-νιτρο-τολουόλιο, το οποίο κοινώς αποκαλείται TNT και αποτελεί εκρηκτική ύλη.

2.2.2.3 Χρήσεις

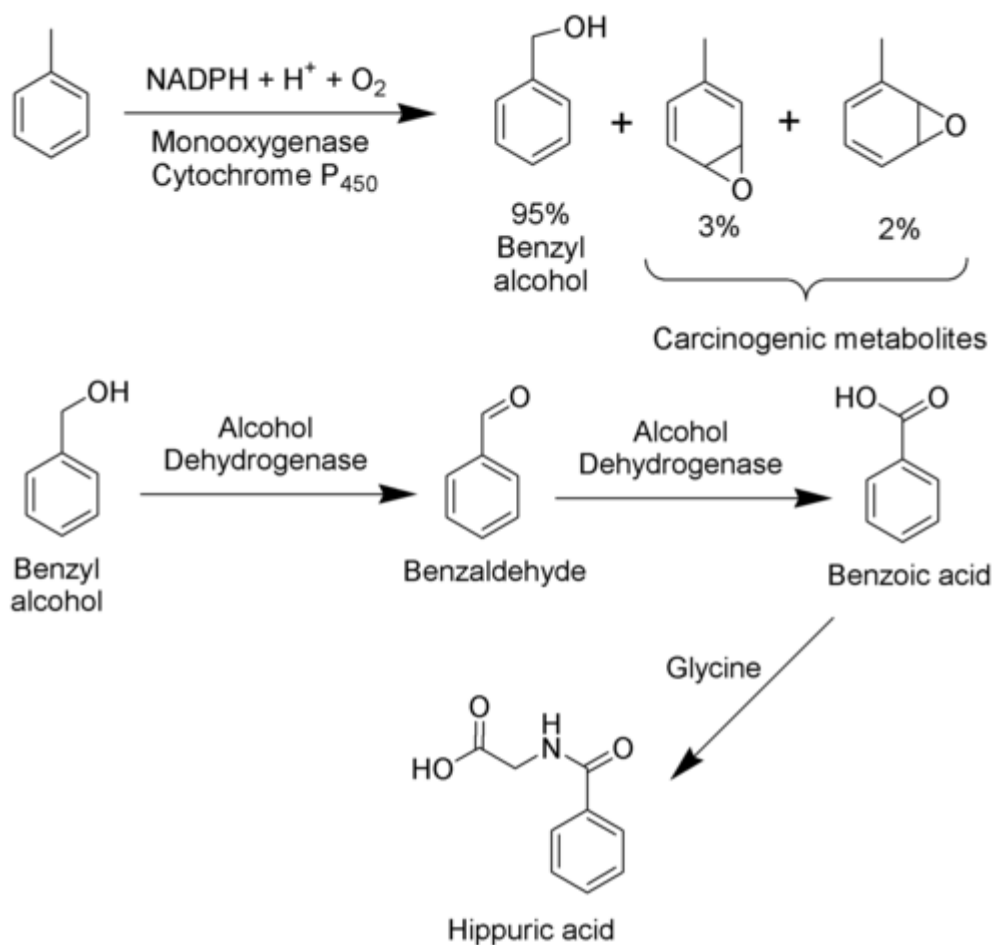
Το Τολουόλιο αποτελεί βασικό διαλύτη για χρώματα, πλαστικό, μελάνι, κόλλες, δέρματα και άλλα χημικά παράγωγα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή του αφρού της πολυουρεθάνης, φαινολών καθώς όπως προαναφέρθηκε στην παραγωγή TNT. Τέλος, όπως και το βενζόλιο έτσι και το τολουόλιο έχει τη δυνατότητα να αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων σε καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης.

2.2.2.4 Τοξικότητα και Μεταβολισμός

Το τολουόλιο είναι λιγότερο τοξικό από το βενζόλιο. Η εισπνοή μικρών ποσοτήτων ατμών τολουόλιου μπορεί να μην είναι τοξική, όμως σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί ναυτίες, αδυναμίες, απώλεια της ακοής και όρασης ενώ συχνή και διαρκής εισπνοή του για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες εγκεφαλικές βλάβες. Το τολουόλιο δεν εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μόνο μέσω της εισπνοής, αλλά και μέσω της επαφής του ανθρώπου με ρυπασμένο έδαφος ή μέσω της πόσης μολυσμένου νερού από τολουόλιο [67].

Η πολύ μικρή διαλυτότητα του τολουόλιου στο νερό επηρεάζει και το μεταβολισμό του στο ανθρώπινο σώμα, αφού δεν μπορεί να εξαχθεί από αυτό μέσω των ούρων, των κοπράνων ή του ιδρώτα. Έτσι κατά το μεταβολισμό του, 95% οξειδώνεται σε βενζοϊκή αλκοόλη, ενώ το υπόλοιπο 5% είναι υπεύθυνο για τις σοβαρές βλάβες των κυττάρων.

Η διαδικασία του μεταβολισμού του φαίνεται στην Εικόνα 2.1 που ακολουθεί.



Εικόνα 2.1: Μεταβολισμός Τολουολίου (Toluene) [67]

Τις περισσότερες φορές όταν εκτίθεται ένας οργανισμός σε τολουόλιο γίνεται σε συνδυασμό με έκθεση και σε άλλες χημικές ουσίες ταυτόχρονα και συνήθως με το βενζόλιο. Αυτό γίνεται διότι το βενζόλιο μεταβολίζεται από τα ίδια ένζυμα με το τολουόλιο σε κάποιο βαθμό [68].

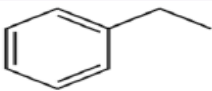
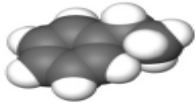

Λόγω λοιπόν της επικινδυνότητας του τολουολίου θεσπίστηκε όριο της συγκέντρωσής του στο πόσιμο νερό το οποίο ανέρχεται σε 0.8 mg/l. Επίσης, σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US. Environmental Protection Agency - E.P.A.), η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το τολουόλιο είναι 0, 4 mg/m³, βασισμένο σε νευρολογικά αποτελέσματα στους ανθρώπου [69]. Τέλος, η δόση αναφοράς (RfD) για το τολουόλιο είναι 0,2 mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/d), βασισμένο στις αλλαγές στο βάρος συκωτιού και νεφρών στους αρουραίους.

2.2.3 Αιθυλο-βενζόλιο

Το αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl-benzene), με χημικό τύπο $C_6H_5CH_2CH_3$, είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, διάφανος, σχετικά αδιάλυτος στο νερό με χαρακτηριστική οσμή, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία [70].

Στο Πίνακα 2.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του

Πίνακας 2.3: Βασικές ιδιότητες για το Αιθυλο-Βενζόλιο [70]

Αιθυλο-βενζόλιο	
	
	
Μοριακός Τύπος	C_8H_{10}
Μοριακό Βάρος	106.167 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.867 g/cm ³ , liquid
Σημείο τήξης	-95 °C (188 K)
Σημείο βρασμού	136 °C (409 K)
Διαλυτότητα στο ύδωρ	0.015 g/100 ml (20 °C)
Ιξώδες	0.669 cP (20 °C)
Σταθερά Henry	0.80 kPam ³ /mol (25°C)
Τάση ατμών	9.5 mm Hg (20°C)
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	3.15 logK _{ow} (20°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
NFPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	15-20 °C

2.2.3.1 Ιστορία

Το αιθυλο-βενζόλιο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην πετροχημική βιομηχανία ως ενδιάμεσο συστατικό της παραγωγής στυρενίου, το οποίο αν πολυμεριστεί δίνει το πολυστυρένιο, που συνήθως χρησιμοποιείται ως πλαστικό.

2.2.3.2 Χημικές Ιδιότητες

Το αιθυλο-βενζόλιο είναι ένα εύφλεκτο και εκρηκτικό υγρό του οποίου οι ατμοί είναι βαρύτεροι από τον αέρα, ενώ σε υγρή μορφή επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη και φωτιά. Κατά την έκρηξη εκλύονται τοξικά αέρια ενώ μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς και να αντιδράσει με οξειδωτικά υλικά. Είναι διαλυτό στο οινόπνευμα και στους αιθέρες, εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου και καίγεται εύκολα. Τέλος, βρίσκεται κυρίως ως ατμός αφού μεταφέρεται εύκολα από το νερό και το έδαφος στον αέρα.

2.2.3.3 Χρήσεις

Το αιθυλο-βενζόλιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών. Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης, ως συστατικό της ασφάλτου, συνθετικών ελαστικών, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και καπνού. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη, το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου, όπως και η άλφα-μεθυλο-βενζοϊκή αλκοόλη.

2.2.3.4 Παραγωγή

Οι πηγές από τις οποίες παράγεται το αιθυλο-βενζόλιο είναι εργοστάσια που το χρησιμοποιούν ως τμήμα της παραγωγικής διαδικασίας τους καθώς επίσης και από εγκαταστάσεις επεξεργασίας πίσσας άνθρακα και πετρελαίου. Το αιθυλο-βενζόλιο εκπέμπεται επίσης από μερικές περιοχές με επικίνδυνα απόβλητα. Ακόμα, παράγεται με φυσικό τρόπο από λιθανθρακόπισσα και πετρέλαιο. Τέλος, αιθυλο-βενζόλιο απελευθερώνεται από τις εξατμίσεις των μηχανοκίνητων οχημάτων αφού χρησιμοποιείται ως υλικό πλήρωσης των καυσίμων τους [71].

2.2.3.5 Επιπτώσεις στην Υγεία

Η έκθεση σε αιθυλο-βενζόλιο μπορεί να ερεθίσει τα μάτια, το συκώτι και το αναπνευστικό σύστημα. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται ζαλάδες και λιποθυμίες, ενώ σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα, μπορεί να προκαλέσει παράλυση και ενδεχομένως, θάνατο.

Το αιθυλο-βενζόλιο εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα πολύ γρήγορα μέσω των πνευμόνων από την εισπνοή αέρα που περιέχει συγκεντρώσεις αιθυλο-βενζολίου καθώς επίσης και από τον πεπτικό σωλήνα στην περίπτωση όπου η ένωση αυτή βρίσκεται σε φαγητό ή ποτό. Όταν βρίσκεται σε υγρή φάση, μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω του δέρματος, ενώ κάτι

παρόμοιο δεν γίνεται με τους ατμούς αιθυλο-βενζολίου. Οι άνθρωποι που ζουν στις αστικές περιοχές ή σε περιοχές κοντά σε επικίνδυνα απόβλητα μπορούν να εκτεθούν με την αναπνοή του αέρα ή από το πόσιμο νερό που μολύνεται με το αιθυλο-βενζόλιο. Τις περισσότερες φορές όμως η έκθεση σε αιθυλο-βενζόλιο λαμβάνει χώρα στους χώρους εργασίας που χρησιμοποιούν το αιθυλο-βενζόλιο για να παραγάγουν άλλες χημικές ουσίες, φυσικό αέριο, πετρέλαιο και στις διαδικασίες παραγωγής λιθανθρακόπισσας. Τέλος η έκθεση στο αιθυλο-βενζόλιο προκύπτει από τη χρήση ορισμένων καταναλωτικών προϊόντων, τη βενζίνη, τα φυτοφάρμακα, τους διαλύτες, τα βερνίκια, τα χρώματα, και τον καπνό των τσιγάρων [71]. Για το λόγο αυτό η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US. Environmental Protection Agency - E.P.A.) όρισε το μέγιστο επιτρεπτό όριο αιθυλο-βενζολίου στο πόσιμο νερό να είναι 0,3 mg/l. Επίσης, σύμφωνα με την E.P.A, η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το αιθυλο-βενζόλιο είναι 1 mg/m³, βασισμένο στην ανάπτυξη τοξικότητας σε αρουραίους και κουνέλια. Τέλος, η δόση αναφοράς (RfD) για το αιθυλο-βενζόλιο είναι 0,1 mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/d), βασισμένο στην τοξικότητα συκωτιού και νεφρών σε αρουραίους [72].

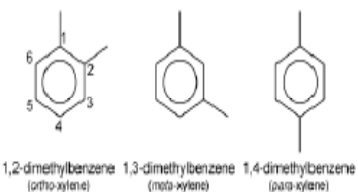

2.2.4 Ξυλόλια ή Ξυλένια

Με τον όρο ξυλόλια ή ξυλένια (xylenes) περιγράφεται μια ομάδα τριών συστατικών της βενζίνης, η οποία περιλαμβάνει τα όρθο- (o), μέτα- (m), πάρα- (p) ισομερή του δι-μεθυλο-βενζολίου. Τα γράμματα o, m, p συμβολίζουν το άτομο άνθρακα του μορίου του βενζολίου, στο οποίο συνδέεται το κάθε μεθύλιο [73].

Για να μετρηθούν τα άτομα του άνθρακα, ξεκινώντας από ένα από αυτά που συνδέονται με το μεθύλιο, αριθμούμε με φορά προς το δεύτερο άτομο άνθρακα που φέρει μεθύλιο. Το όρθο-(o)ξυλόλιο είναι το ισομερές, όπου το δεύτερο μεθύλιο συνδέεται με το αμέσως επόμενο άτομο άνθρακα από το πρώτο, έτσι κατά IUPAC ονομάζεται 1,2-δι-μεθυλο-βενζόλιο. Αντίστοιχα, τα ισομερή μέτα-(m) και πάρα-(p)ξυλόλια ονομάζονται κατά IUPAC 1,3-δι-μεθυλο-βενζόλιο και 1,4-δι-μεθυλο-βενζόλιο.

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.4, παρατηρούμε ότι οι χημικές ιδιότητες από ισομερές σε ισομερές διαφέρουν ελάχιστα.

Πίνακας 2.4: Βασικές ιδιότητες για τα Ξυλένια (Xylenes) [73]

Ξυλένιο				
 1,2-dimethylbenzene (ortho-xylene) 1,3-dimethylbenzene (meta-xylene) 1,4-dimethylbenzene (para-xylene)				
Κοινό όνομα	Xylenes	<i>o</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene
Συστηματικό όνομα	Dimethylbenzenes	1,2-Dimethylbenzene	1,3-Dimethylbenzene	1,4-Dimethylbenzene
Μοριακός Τύπος	C_8H_{10} ($C_6H_4C_2H_6$)			
Μοριακό Βάρος	106.16 g/mol			
Ιδιότητες				
Πυκνότητα	0.864 g/mL, (liquid)	0.88 g/mL, (liquid)	0.86 g/mL, (liquid)	0.86 g/mL, (liquid)
Σημείο τήξης	-47.4°C (226 K)	-25°C (248 K)	-48°C (225 K)	13°C (286 K)
Σημείο βρασμού	138.5°C (412 K)	144°C (417 K)	139°C (412 K)	138°C (411 K)
Διαλυτότητα στο ύδωρ	-	175 mg/l (25 °C)	157 mg/l (25 °C)	198mg/l (25 °C)
Σταθερά Henry	-	0.50kPam ³ /mol (25°C)	-	0.71kPam ³ /mol (25°C)
Τάση ατμών	-	6.6 mm Hg (20°C)	-	-
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	-	2.77 logK _{ow} (20°C)	3.20 logK _{ow} (20°C)	3.15 logK _{ow} (20°C)
Επικινδυνότητα				
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο			
	Επιβλαβή			
NFPA 704				
Σημείο ανάφλεξης	24 °C (75 °F)	17 °C (63 °F)	25 °C (77 °F)	25 °C (77 °F)

2.2.4.1 Χημικές ιδιότητες

Τα ξυλόλια είναι διάφανα και εύφλεκτα υγρά με χαρακτηριστική οσμή, τα οποία εμφανίζονται στο πετρέλαιο και στο κάρβουνο, ενώ σχηματίζονται κατά τη διάρκεια πυρκαγιών σε δάση [73].

2.2.4.2 Χρήσεις

Τα ξυλόλια χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε βιομηχανίες εκτύπωσης, καουτσούκ και ελαστικών. Πιο συγκεκριμένα, το πάρα-ξυλόλιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή τετραθαλικού οξέος το οποίο είναι αναγκαίο για την παραγωγή άλλων πολυμερών. Ακόμα βρίσκει εφαρμογή ως γυαλιστικό του χάλυβα, εντομοκτόνο, πρόσθετο χρωμάτων, βερνικιών ενώ ανιχνεύεται σε μικρές ποσότητες στα καύσιμα των αυτοκινήτων και των αεροπλάνων [73].

2.2.4.3 Επιπτώσεις στην Υγεία

Τα ξυλόλια επηρεάζουν κυρίως τον εγκέφαλο, αφού για μικρές περιόδους έκθεσης (έως και 14 μέρες ή και λιγότερο) σε μεγάλο επίπεδο προκαλούνται πονοκέφαλοι, έλλειψη συντονισμού των μυών, ζαλάδες και χάσιμο ισορροπίας, ενώ η έκθεση των ανθρώπων σε υψηλά επίπεδα του ξυλολίου για σύντομα χρονικά διαστήματα είναι επίσης υπεύθυνη για ερεθισμούς σε δέρμα, μάτια και αναπνευστικό σύστημα, μειωμένες αντιδράσεις, κενά μνήμης, πόνοι στο στομάχι και σε πολύ υψηλά επίπεδα προκαλείται θάνατος.

Όμως εκτός από την απευθείας έκθεση στα ξυλόλια ο άνθρωπος μπορεί να επηρεαστεί από την επαφή με μολυσμένο έδαφος ή νερό, λόγω διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων.

Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US.Environmental Protection Agency - E.P.A.) θέσπισε το μέγιστο επιτρεπτό όριο ξυλένιων στο πόσιμο νερό το οποίο είναι 0.6 mg/l. Ακόμα η δόση αναφοράς (RfD) για τα μικτά ξυλόλια είναι 2 mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/ημέρα), βασισμένο στην υπερδραστηριότητα, το μειωμένο βάρος σώματος και την αυξανόμενη θνησιμότητα σε πειράματα στους αρουραίους ενώ δεν έχει θεσπιστεί ακόμα συγκέντρωση αναφοράς (RfC) [74].

2.3 TAME

Ο ρύπος TAME αποτελεί μια άχρωμη πτητική και χαμηλού ιξώδους ουσία η οποία σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε υγρή κατάσταση με χαρακτηριστική οσμή αιθέρα. Το σημείο βρασμού της είναι 86° C και το σημείο τήξης -80° C. Επιπλέον το TAME είναι μια εύφλεκτη ουσία με σημείο ανάφλεξης στους -11°C και μπορεί να σχηματίσει εκρηκτικό μίγμα με τον αέρα. Είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό και σημαντικά ευδιάλυτη στους αιθέρες και την αλκοόλη καθώς και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων [75].

2.3.1 Δομή

Το TAME (tert –Amyl Methyl Ether), με μοριακό τύπο $C_2H_5C(CH_3)_2OCH_3$ είναι ένας αιθέρας που περιέχει ένα άτομο οξυγόνου συνδεδεμένο με δύο άτομα άνθρακα εκ των οποίων το ένα αποτελεί μέρος ενός μεθυλίου και το δεύτερο αποτελεί το κεντρικό άτομο μιας τετραμυλομάδας [75].

2.3.2 Χρήσεις

Οι μεγαλύτερες ποσότητες που παράγονται ανά τον κόσμο χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο της βενζίνης με στόχο την αύξηση του αριθμού των οκτανίων, την αντικατάσταση του μολύβδου και την αύξηση του περιεχόμενου οξυγόνου στη βενζίνη. Επιπλέον, το TAME στα καύσιμα προκαλεί μείωση των εκπομπών των πτητικών οργανικών ενώσεων όπως το αιθυλοβενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια εκτός όμως από την φορμαλδεΐδη. Τέλος, χρησιμεύει ως διαλύτης σε τεχνικές χρωματογραφίας ενώ χρησιμοποιείται και ως μέσο απομάκρυνσης της παραφίνης είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με άλλους διαλύτες [75].

2.3.3 Επιπτώσεις στην Υγεία

Έρευνα έδειξε ότι έκθεση ποντικών σε TAME , και συγκεκριμένα σε συγκέντρωση 4000ppm, για 6 ώρες την ημέρα και 5 ημέρες την εβδομάδα , για 1 μήνα οδήγησε σε 25% θνησιμότητα. Ο λόγος θανάτου των αρουραίων οφείλεται στην καταστολή του κεντρικού νευρικού συστήματος [18].

2.4 Δυνατότητες Απομάκρυνσης Ρύπων

Η απομάκρυνση BTEX από τα υπόγεια νερά έχει μελετηθεί ευρέως και διάφορες μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς, συμπεριλαμβανομένης της βιοαποδόμισης, της εξάτμισης, της οξειδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης. Παρόλα αυτά, στην πράξη η εφαρμογή αυτών των διεργασιών απομάκρυνσης των ρύπων, σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα καθώς εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως τον τύπο και τα χαρακτηριστικά του υπό εξέταση ρύπου, τις ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει η περιοχή στην οποία θα εφαρμοστούν, την αποδοτικότητα και τις δαπάνες για την εφαρμογή τους.

2.4.1 BTEX

Όπως προαναφέρθηκε η εξυγίανση υπογείων υδάτων τα οποία έχουν ρυπανθεί με BTEX έχει διευρυνθεί αρκετά ώστε να μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες μέθοδοι, με σημαντικά αποτελέσματα. Παρακάτω θα αναφερθούν κάποιες από αυτές τις έρευνες.

- Μια μέθοδος με χρήση βιοφίλτρου το οποίο περιείχε μείγμα compost, ζάχαρης, ζαχαροκάλαμου και κόκκους ενεργού άνθρακα (GAC) σε αναλογία 55:30:15 κατά βάρος πέτυχε απομάκρυνση του BTEX από αέριο μείγμα σε ποσοστό 99% [19].
- Η χρησιμοποίηση ρητινών [20] και οργανικής αργίλου [21] ως προσροφητικά υλικά για την προσρόφηση του BTEX από υδατικό διάλυμα έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα προοπτική στις προσπάθειες που γίνονται για την εύρεση νέων προσροφητικών υλικών για την αντικατάσταση του ενεργού άνθρακα.
- Η χρησιμοποίηση ακατέργαστου και θερμικά τροποποιημένου διατομίτη για την προσρόφηση του BTEX [22] αποτελεί άλλο ένα εναλλακτικό προσροφητικό υλικό αντί του ενεργού άνθρακα.
- Άλλη μια έρευνα έδειξε ότι ο οξειδωμένος λιγνίτης (Oxyhumolite) χρησιμεύει ως προσροφητικό υλικό για αρκετούς ρύπους. Πιο συγκεκριμένα η έρευνα έδειξε ότι στην περίπτωση του BTEX το ποσοστό απομάκρυνσης έφτασε το 99,9% [23].
- Τα μονολιθικά αεροζέλ άνθρακα (Silica monolith aerogel) σύμφωνα με την έρευνα αποτελούν εξαιρετικό εναλλακτικό προσροφητικό υλικό από τον ενεργό άνθρακα για την προσρόφηση BTEX που βρίσκεται σε ατμούς καυσαερίων [24].
- Τα κατάλοιπα φυτικής προέλευσης όπως ο μίσχος του βαμβακιού, το κουκούτσι του ροδάκινου και της ελιάς καθώς επίσης και το κέλυφος του αμυγδάλου εξετάστηκαν ως εν δυνάμει ενεργοί προσροφητικοί άνθρακες και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργήθηκαν καλοί προσροφητικοί άνθρακες καθώς παρατηρήθηκε προσρόφηση στο BTEX [25].

2.4.2 TAME

Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την εξυγίανση εδαφών και υδάτων από το TAME, είναι περιορισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες που έχουν πραγματοποιηθεί για το BTEX και δεν είναι εφικτό να δοθεί μια πλήρης και αντιπροσωπευτική εικόνα για την αντιμετώπιση περιπτώσεων ρύπανσης από TAME. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες πρόσφατες έρευνες που έχουν διεξαχθεί:

- Έρευνα για την αποικοδόμηση των MtBE (τριτ μεθυλο-βουτυλ-αιθέρας), ETBE(αιθυλο-τριτ-βουτυλ-αιθέρας), TAME (τρι-μεθυλο αμύλιο αιθέρας) και DIPE(ισοπροπυλικός αιθέρας) με χρήση απλής οξονοποίησης και καταλυτικής οξονοποίησης έδειξε ότι μόνο το MtBE είναι ανθεκτικό στη μοριακή επίθεση του όζοντος [26].
- Έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο Ελσίνκι έδειξε ότι η χρησιμοποίηση βακτηρίων όπως τα *Acinetobacter calcoaceticus* M10, *Rhodococcus ruber* E10 and *Gordonia amicalis* T3 μεμονωμένα ή μαζί θα μπορούσε να αποτελέσει μια αποτελεσματική τεχνολογία βιοαποκατάστασης ρυπασμένων υδάτων από TAME [27].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: Προσρόφηση

Προσρόφηση ονομάζεται η διεργασία της συσσώρευσης συστατικών, που βρίσκονται σε υγρή ή αέρια φάση, πάνω σε μια κατάλληλη διεπιφάνεια. Η προσρόφηση αποτελεί μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή ή αέρια φάση μεταφέρεται στη στερεή φάση. Η προσροφούμενη ουσία (absorbate) είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή-αέρια φάση στη διεπιφάνεια. Το προσροφητικό μέσο (absorbent) είναι η στερεή, υγρή, ή αέρια φάση πάνω στην οποία συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία [1].

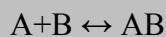
Γενικά, υπάρχουν τρεις διαφορετικοί όροι που συνδέονται με το φαινόμενο της προσρόφησης. Οι όροι αυτοί είναι η προσρόφηση (adsorption), η απορρόφηση (absorption) και η ρόφηση (sorption). Η απορρόφηση ορίζεται ως η κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων και η ρόφηση περιλαμβάνει την προσρόφηση αλλά και την απορρόφηση.

Συχνά, οι όροι ρόφηση και προσρόφηση χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν το ίδιο φαινόμενο [2].

Η προσρόφηση ως διεργασία διαχωρισμού χρησιμοποιείται συνήθως στις περιπτώσεις που θέλουμε [3]:

- Να καθαρίσουμε αέρια ή υγρά από κάποια ανεπιθύμητα συστατικά που βρίσκονται σε μικρές συνήθως συγκεντρώσεις
- Να ανακτήσουμε κάποια χρήσιμα συστατικά από διαλύματα τα οποία βρίσκονται σε αραιές ποσότητες

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παριστάνεται με μία χημική αντίδραση της παρακάτω μορφής:



Όπου:

- A: το προσρόφημα
- B: ο προσροφητής
- AB: η ένωση προσρόφησης

3.1 Τύποι Προσροφητικών Μέσων

Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο. Παρόλα αυτά τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο χρησιμοποιούνται σπάνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων λόγω του υψηλού τους κόστους [1].

3.2 Βασικές Αρχές της Προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα διακριτά στάδια:

- μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού
- διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας
- μεταφορά μέσα στους πόρους
- προσρόφηση (ή ρόφηση)

Περιγράφοντας αναλυτικότερα τις παραπάνω βασικές αρχές μπορούμε να πούμε ότι :

Η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά τη μετακίνηση του οργανικού υλικού, που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής του προσροφητικού μέσου.

Η διάχυση μέσω της επιφανειακής στοιβάδας αφορά τη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.

Η μεταφορά μέσα στους πόρους αφορά τη μετακίνηση του υλικού, που θα προσροφηθεί, διαμέσου των πόρων με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.

Η προσρόφηση αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης. Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους (submicropores), αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων και το ποσοστό του υλικού, που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους, συνήθως θεωρείται αμελητέο [1].

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν:

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- Δυνάμεις London ή van derWaals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

3.3 Κατηγορίες Προσρόφησης

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

Προσρόφηση ανταλλαγής: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

Φυσική προσρόφηση: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων van derWaals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Στη φυσική προσρόφηση τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.

Χημική προσρόφηση: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού [2].

Επειδή η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα με μια σειρά σταδίων, το βραδύτερο στάδιο ορίζεται ως το ελέγχον στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση είναι η κύρια διεργασία της προσρόφησης, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού θα είναι ένα από τα στάδια μεταφοράς μέσω διάχυσης, δεδομένου ότι η ταχύτητα της φυσικής προσρόφησης είναι μεγάλη. Όταν η κύρια μέθοδος της προσρόφησης είναι η χημική προσρόφηση, έχει παρατηρηθεί ότι το ελέγχον στάδιο της ταχύτητας είναι η προσρόφηση

Στην περίπτωση όπου η ταχύτητα της ρόφησης ισούται με την ταχύτητα της εκρόφησης, τότε έχει επιτευχθεί η ισορροπία και η χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού έχει καλυφθεί πλήρως. Η θεωρητική χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού για ένα συγκεκριμένο ρύπο μπορεί να προσδιοριστεί με την ανάπτυξη της ισόθερμης προσρόφησης, όπως περιγράφεται στη συνέχεια [1].

3.4 Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας, που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας περιλαμβάνουν τη διαλυτότητα, τη μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, την πολικότητα και το βαθμό κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά, η ποσότητα της ουσίας, που προσροφάται, προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης.

Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού σε έναν σταθερό όγκο υγρού, όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφημένης ουσίας. Τυπικά χρησιμοποιούνται πάνω από δέκα δοχεία και απαιτείται σημαντικός χρόνος, ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφούμενη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα.

Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση και στην συνέχεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ισόθερων προσρόφησης.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Εξίσωση 3.1}$$

Όπου :

- q_e = συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο (π.χ. στερεό) μετά την ισορροπία (mg προσροφούμενης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)
- C_0 = αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας (mg/L)
- C_e = τελική συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης (mg/L)
- V = όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα (L)
- m = μάζα του προσροφητικού μέσου (g)

Οι εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως για να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα ισόθερων προσρόφησης έχουν αναπτυχθεί από τους Freundlich, Langmuir, Brunauer, Emmet και Teller (ισόθερη BET), καθώς επίσης και την ισόθερη Gibbs και την γραμμική ισόθερη. Στη συνέχεια γίνεται περιγραφή των ισόθερων αυτών που χρησιμοποιούνται πιο συχνά.

3.4.1 Ισόθερη του Freundlich

Η ισόθερη του Freundlich χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα, προέκυψε εμπειρικά το 1912 και ορίζεται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 3.2}$$

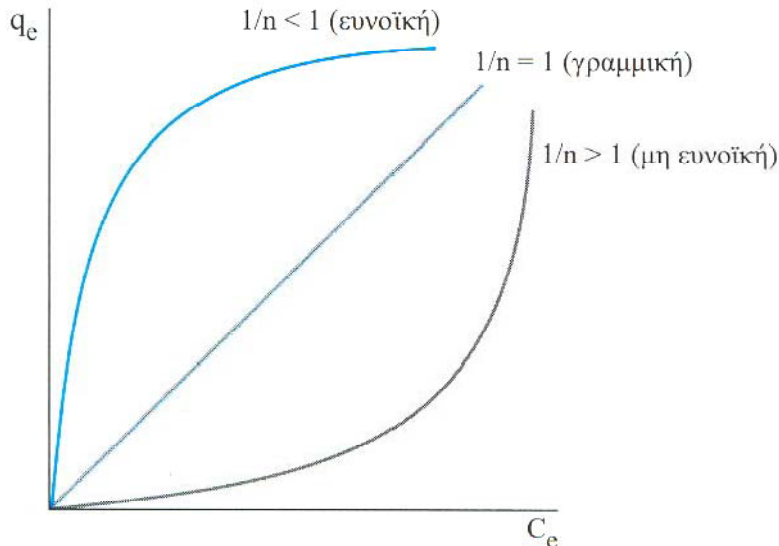
Όπου :

- x/m = μάζα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφούμενης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)
- K_f = παράγοντας χωρητικότητας Freundlich (mg προσροφούμενης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)(L νερού / mg προσροφούμενης ουσίας)^{1/n}
- C_e = συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, (mg/L)
- $1/n$ = παράμετρος έντασης του Freundlich (αδιάστατο μέγεθος)

Με βάση την τιμή $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης:

- Αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή

- Αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική
- Αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Διάγραμμα 3.1: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την τιμή $1/n$ από την εξίσωση 3.2 για $x/m=q_e$ [2]

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του $\log(x/m)$ ως προς $\log C_e$, με χρήση της $x/m = K_f C_e^{1/n}$, η οποία μπορεί να γραφεί ξανά με τη μορφή:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Εξίσωση 3.3}$$

Οι όροι K_f και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση.

Η διασπορά των τιμών του παράγοντα χωρητικότητας Freundlich είναι εξαιρετικά μεγάλη για τις διαφορετικές ενώσεις (π.χ. 14000 για το PCB έως $6.8 \cdot 10^{-5}$ για την Ν-διμεθυλονιτροζαμίνη). Λόγω του εύρους της διασποράς, ο παράγοντας χωρητικότητας του Freundlich πρέπει να προσδιορίζεται για κάθε νέα ένωση [1].

3.4.2 Ισόθερμη του Langmuir

Η ισόθερμη του Langmuir προέκυψε από θεωρητική προσέγγιση και ορίζεται ως:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad \text{Εξίσωση 3.4}$$

Όπου:

- x/m = μάζα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφούμενης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)
- a, b = εμπειρικές σταθερές
- C_e = συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση (mg/L)

Η ισόθερμη του Langmuir αναπτύχθηκε υποθέτοντας ότι:

- υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και όλες οι θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια και
- η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή.

Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων πάνω στην επιφάνεια είναι ίδιος με τον ρυθμό της εκρόφησης των μορίων από την επιφάνεια. Η ταχύτητα με την οποία προχωρά η προσρόφηση είναι ανάλογη της ωθούσας δύναμης, η οποία είναι η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα που προσροφήθηκε σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση και στην ποσότητα, που μπορεί να προσροφηθεί σε αυτή τη συγκέντρωση. Στη συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή είναι μηδενική [1].

Η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση Langmuir δεν σημαίνει ότι οι προηγούμενες υποθέσεις ισχύουν για το συγκεκριμένο σύστημα, που μελετάται, διότι οι αποκλίσεις από τις υποθέσεις μπορεί να αλληλοαναιρούνται. Οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του $C_e/(x/m)$ ως προς C_e χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad \text{Εξίσωση 3.4}$$

με τη μορφή

$$\frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e \quad \text{Εξίσωση 3.5}$$

3.4.3 Γραμμική Ισόθερμη

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι :

$$\frac{x}{m} = K_d C_e \quad \text{Εξίσωση 3.6}$$

Όπου:

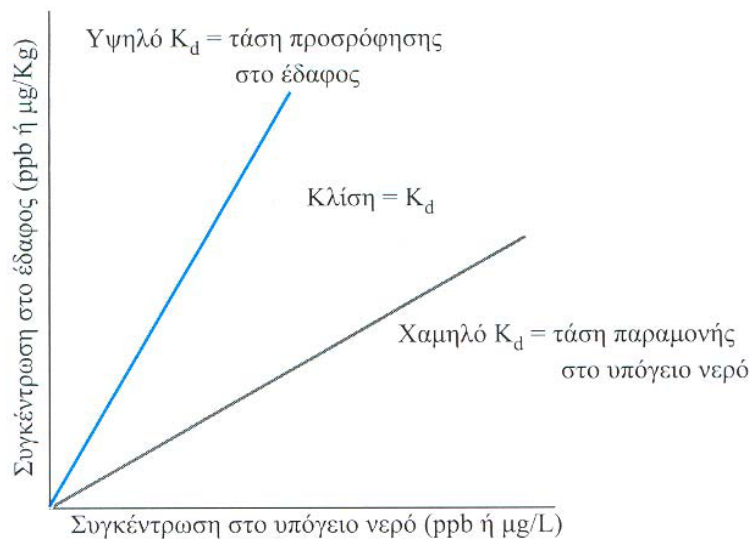
- x/m = μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)
- K_d = συντελεστής γραμμικής ισόθερμης (mg προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)(L νερού / mg προσροφημένης ουσίας)
- C_e = συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση (mg/L)

Είναι λοιπόν σαφές, ότι η γραμμική ισόθερμη είναι μια υποπερίπτωση της ισόθερμης Freundlich, όπου η παράμετρος έντασης του Freundlich είναι $1/n = 1$, αφού από την $x/m = K_f C_e^{1/n}$, για $1/n = 1$ έχουμε:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \rightarrow \frac{x}{m} = K_d C_e \quad \text{Εξίσωση 3.7}$$

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης.

Έτσι γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο εκάστοτε προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d . Αντίθετα μικρή κλίση αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d και δείχνει ότι η ουσία έχει τάση να παραμένει στην διαλυμένη φάση [2].



Διάγραμμα 3.2: Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d [2]

3.5 Κινητική της Προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που έχει προσροφηθεί στο προσροφητικό υλικό, εκφρασμένη ως mg προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητικού (q_t) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad \text{Εξίσωση 3.8}$$

Όπου

- C_0 : η αρχική συγκέντρωση υγρής-φάσης (mg/L)
- C_t : η συγκέντρωση υγρής-φάσης της προσροφούμενης ουσίας σε χρόνο t (mg/L)
- m : η μάζα του ξηρού προσροφητικού (g)
- V : ο όγκος του υδατικού διαλύματος που περιέχει την προσροφούμενη ουσία (L)

Για την ερμηνεία των κινητικών δεδομένων των πειραμάτων διαλείποντος έργου μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά κινητικά μοντέλα, εκ των οποίων τα πιο σημαντικά είναι τα εξής:

- κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης, το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{Εξίσωση 3.9}$$

Όπου:

- K_1 : σταθερά ρυθμού ψευδοπρώτης τάξης (hours⁻¹)
- q_e : ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)
- q_t : ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)

Ενσωματώνοντας στην προηγούμενη εξίσωση τις οριακές συνθήκες $t = 0$ σε $t = t$ και $q_t = 0$ σε $q_t = q_t$ προκύπτει:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{Εξίσωση 3.10}$$

Με τη χάραξη της γραφικής παράστασης $\ln(q_e - q_t)$ ως προς t μπορεί να ληφθεί η τιμή του K_1 [28] [29].

- Το δεύτερο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, είναι της ψευδοδεύτερης τάξης, το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Εξίσωση 3.11

Όπου:

- K_2 : σταθερά ρυθμού ψευδοδεύτερης τάξης (g/mg /hours)
- q_e : ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)
- q_t : ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)

Ενσωματώνοντας στην προηγούμενη εξίσωση τις οριακές συνθήκες $t = 0$ σε $t = t$ και $q_t = 0$ σε $q_t = q_t$ προκύπτει:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$$

Εξίσωση 3.12

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί με την παρακάτω μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t$$

Εξίσωση 3.13

Η τιμή της K_2 μπορεί να υπολογιστεί από τη γραφική παράστασης του t/q_t ως προς t [28].

- το τρίτο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι το intra-particle μοντέλο διάχυσης, το οποίο μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = x_i + K_p t^{1/2}$$

Εξίσωση 3.14

Όπου:

- q_t : ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)
- x_i : σταθερά ανάλογη του πάχους του οριακού στρώματος (mg/g)
- K_p : σταθερά ρυθμού intra-particle διάχυσης (mg/g/hours^{-1/2})

Η τιμή του K_p μπορεί να υπολογιστεί από την γραφική παράσταση του q_t ως προς $t^{1/2}$ [28].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Ιλύς Αστικών Λυμάτων

4.1 Γενικά

Πολλές διαδικασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων έχουν ως αναπόφευκτο επακόλουθο τη δημιουργία ιλύος, η οποία περιέχει όλα τα ανεπιθύμητα συστατικά που αρχικά περιέχονταν στα υγρά απόβλητα, σε συμπυκνωμένη όμως μορφή. Έτσι, ενώ η ιλύς αντιπροσωπεύει σε όγκο μόνο το 0,5% του όγκου των λυμάτων, λόγω του σημαντικού ρυπαντικού της φορτίου, απαιτεί συμπληρωματική επεξεργασία ώστε να καταστεί αβλαβής, το κόστος της οποίας ανέρχεται στο 25-30% του συνολικού κόστους κατασκευής μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων [4].

Σύμφωνα με την **Οδηγία 86/278/ΕΟΚ** [77], ως ιλύς των αστικών λυμάτων (sewage sludge) νοείται η ιλύς που προέρχεται από σταθμούς καθαρισμού που επεξεργάζονται οικιακά ή αστικά λύματα, καθώς επίσης και από άλλους σταθμούς καθαρισμού που επεξεργάζονται λύματα, των οποίων η σύνθεση είναι παρόμοια με τη σύνθεση των οικιακών και αστικών λυμάτων. Επιπροσθέτως βάσει της Οδηγίας, η ιλύς που προέρχεται από σηπτικούς βόθρους και άλλες παρόμοιες εγκαταστάσεις για την επεξεργασία των λυμάτων θεωρείται ότι καλύπτεται επίσης από αυτή.

Οι κυριότερες διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων που έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ιλύος είναι η πρωτοβάθμια (φυσική ή χημική), δευτεροβάθμια (βιολογική) και τριτοβάθμια επεξεργασία (επιπρόσθετη της δευτεροβάθμιας/ απομάκρυνση θρεπτικών). Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε ότι τα υπολείμματα από τις διαδικασίες της προεπεξεργασίας όπως η εσχάρωση, εξάμμιση, λιποσυλλογή δεν θεωρούνται ως ενεργός ιλύ αφού τα κατάλοιπα αυτά είναι χονδροειδή στερεά (coarse solid particles) σωματίδια, άμμος και έλαια [30].

Ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας των λυμάτων διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες ιλύος [5]:

- Πρωτοβάθμια ιλύς, η οποία παράγεται κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει συνήθως εσχάρωση, αφαίρεση της άμμου ή των επιπλεόντων υλικών, λιποσυλλογή και πρωτοβάθμια καθίζηση. Η επεξεργασία αυτή στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με καθίζηση κατά ποσοστό 50-70%. Παράλληλα πραγματοποιείται και μείωση του οργανικού φορτίου κατά ποσοστό 25-40% [31].
- Βιολογική ιλύς, η οποία παράγεται κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Το στάδιο αυτό στοχεύει στη βιολογικά απομάκρυνση της οργανικής ύλης των λυμάτων από μικροοργανισμούς και στη συνέχεια στο διαχωρισμό των βιολογικών στερεών από τα επεξεργασμένα λύματα. Ο βαθμός απομάκρυνσης των οργανικών στερεών μπορεί να φτάσει το 95%. Στο στάδιο αυτό επιτελείται σχεδόν πλήρης απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και του BOD και κατά περίπτωση μάλιστα μπορεί να γίνει και απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου [4]. Μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία τα

επεξεργασμένα πλέον απόβλητα υφίστανται μόνο τη διεργασία της απολύμανσης (συνήθως με χλωρίωση) και στη συνέχεια διοχετεύονται στον αποδέκτη.

- Μικτή ιλύς, η οποία αποτελεί ένα μίγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος.
- Τριτοβάθμια ιλύς, η οποία παράγεται κατά την τριτοβάθμια ή προωθημένη επεξεργασία των λυμάτων. Τριτοβάθμια επεξεργασία πραγματοποιείται σε μια Ε.Ε.Λ όταν τα επεξεργασμένα απόβλητα διοχετεύονται σε έναν αποδέκτη, όπου είναι πιθανή η δημιουργία συνθηκών ευτροφισμού ή όταν αναμένονται λειτουργικά προβλήματα στην Ε.Ε.Λ (ανύψωση ή διόγκωση της λάσπης) [6]. Η επεξεργασία αυτή είναι πολυδάπανη και περιλαμβάνει πολλά επί μέρους στάδια, όπως απολύμανση και ραφινάρισμα, απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου κλπ [7].

4.2 Μέθοδοι Επεξεργασίας Ιλύος

Η επεξεργασία και διάθεση της ιλύος είναι ίσως ένα από τα πιο πολύπλοκα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστεί, διότι η ιλύς [5]:

- Είναι συνήθως σε υγρή μορφή και έτσι είναι δύσκολη η διαχείρισή της
- Έχει υψηλό οργανικό φορτίο και δημιουργεί δυσάρεστες οσμές
- Περιέχει μια ποικιλία παθογόνων μικροοργανισμών
- Περιέχει ρύπους από τη διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων στο αστικό δίκτυο.

Τα στάδια που οδηγούν από τη συλλογή των υγρών αστικών αποβλήτων στην επεξεργασία της ιλύος περιγράφονται στο Πίνακα 4.1. Στόχος της επεξεργασίας είναι η τελική διάθεση της ιλύος να μην εγκυμονεί κινδύνους για το περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων και των ζώων [32].

Πίνακας 4.1: Στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [32]

1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο	5 ^ο
Συλλογή λυμάτων	Επεξεργασία λυμάτων	Επεξεργασία ιλύος	Ανακύκλωση ιλύος και διάθεση	Επιπτώσεις

Μία σύντομη περιγραφή των μεθόδων επεξεργασίας της ιλύος που χρησιμοποιούνται στις χώρες μέλη της ΕΕ παρουσιάζεται στο Πίνακα 4.2 που ακολουθεί:

Πίνακας 4.2: Μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος [32]

Διεργασία	Τρόπος επεξεργασίας	Στόχος
Προετοιμασία ιλύος (conditioning)	Χημική προετοιμασία Θερμική προετοιμασία	Βελτίωση της δομής της ιλύος, για διευκόλυνση των διεργασιών που θα ακολουθήσουν
Πάχυνση	Πάχυνση με βαρύτητα Μηχανική πάχυνση Επίπλευση με αέρα	Μείωση περιεκτικότητας της ιλύος σε νερό
Αφυδάτωση	Κλίνες ξήρανσης Ταινιοφιλτρόπρεσα - Φιλτρόπρεσα Φυγοκέντριση	Μείωση περιεκτικότητας της ιλύος σε νερό
Σταθεροποίηση και/ή απολύμανση	Αναερόβια χώνευση Αερόβια χώνευση Κομποστοποίηση Επεξεργασία με ασβέστη Θερμική ξήρανση Παστερίωση	Μείωση της παραγωγής οσμών Μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών
Ξήρανση	Ξηραντής	Μείωση περιεκτικότητας της ιλύος σε νερό

Μία συνοπτική ανάλυση των διεργασιών επεξεργασίας της ιλύος, καθώς και οι αντίστοιχες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

4.2.1 Προετοιμασία Ιλύος

Για την ικανοποιητική πάχυνση και αφυδάτωση της ιλύος είναι αναγκαία τις περισσότερες φορές η προετοιμασία της ιλύος (sludge conditioning). Με την προσθήκη χημικών στην ιλύ, πριν από την πάχυνση και την αφυδάτωσή της, προκαλείται συσσωμάτωση των στερεών της ιλύος, με αποτέλεσμα την διευκόλυνση του διαχωρισμού του νερού. Η προετοιμασία της ιλύος διακρίνεται σε χημική (Chemical conditioning) και θερμική (Thermal Conditioning) [8].

Η χημική προετοιμασία της ιλύος πραγματοποιείται με την χρήση ανόργανων αντιδραστηρίων όπως άλατα σιδήρου και αργιλίου, ασβέστη, ή οργανικών πολυμερών, όπως οι συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες τα οποία προστίθενται συνήθως στην ιλύ με τη μορφή διαλύματος.

Η θερμική προετοιμασία της ιλύος συνίσταται στην θέρμανση της ιλύος στους 160 - 210 °C για 30 έως 90 λεπτά και υπό πίεση (10atm έως 15atm). Με την θερμότητα αλλάζει η φυσική δομή της ιλύος, βοηθώντας την περαιτέρω αφυδάτωση. Επειδή όμως μέρος της οργανικής ύλης μπορεί να υποστεί υδρόλυση κατά την διάρκεια της παραπάνω διεργασίας, αυξάνονται τα ρυπαντικά φορτία των στραγγισμάτων, ενώ δημιουργούνται και οσμές. Μερική θερμική προετοιμασία μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (40 °C έως 50 °C). Με αυτό το τρόπο αντιμετωπίζονται τα προβλήματα από το αυξημένο ρυπαντικό φορτίο των στραγγισμάτων.

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των δυο μεθόδων προετοιμασίας συνοψίζονται στο Πίνακα 4.3 που ακολουθεί:

Πίνακας 4.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων προετοιμασίας της ιλύος [8]

Μέθοδος Βελτίωσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Χημική (ανόργανα αντιδραστήρια)	Βελτίωση συνεκτικότητας και της πυκνότητας της ιλύος	Αύξηση της μάζας της ιλύος Μείωση περιεκτικότητας σε οργανική ύλη Αργή αντίδραση
Χημική (οργανικά αντιδραστήρια)	Μείωση της μάζας της ιλύος Καμία μεταβολή στη λιπασματική αξία της ιλύος Εύκολη διαχείριση και μεταφορά	Κόστος των υλικών
Θερμική	Αποδοτική και σταθερή διεργασία Απολύμανση Μικρές ποσότητες τελικού προϊόντος	Κατανάλωση ενέργειας Οσμές Αύξηση των ρυπαντικών φορτίων στα στραγγίδια

4.2.2 Πάχυνση

Η πάχυνση είναι το πρώτο στάδιο για την μείωση της περιεκτικότητας σε νερό της ιλύος και λαμβάνει χώρα πριν την σταθεροποίηση και αφυδάτωση της ιλύος, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης των αντίστοιχων διεργασιών. Η παχυμένη ιλύς συνήθως έχει συγκέντρωση μέχρι και 6% (60 kg/m³), ώστε να είναι εφικτή η άντλησή της [8].

Η πάχυνση της ιλύος μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους όπως :

- Με βαρύτητα
- Με μηχανικά μέσα
- Με επίπλευση

4.2.2.1 Πάχυνση με Βαρύτητα

Η πάχυνση με βαρύτητα είναι μια διαδεδομένη τεχνική και πραγματοποιείται σε δεξαμενές (παρόμοιες με τις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης), οι οποίες είναι συνήθως εξοπλισμένες με μηχανικούς αναμοχλευτήρες. Οι βαρυτικές δυνάμεις φέρνουν την παχυμένη ιλύ στη βάση της δεξαμενής όπου και αυτή εξάγεται. Το νερό (στραγγίσματα) συλλέγεται από τη κορυφή και οδηγείται στο δίκτυο στραγγισμάτων της εγκατάστασης. Η διεργασία αυτή μπορεί να επιτύχει πάχυνση της ιλύος 2 με 8 φορές, αυξάνοντας τη συγκέντρωσή της από μερικά γραμμάρια το λίτρο σε μερικές δεκάδες γραμμάρια το λίτρο.

Το κόστος λειτουργίας της διεργασίας είναι σχετικά χαμηλό, καθώς μόνο η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας είναι απαραίτητη για τη λειτουργία του αναμοχλευτήρα και των αντλιών. Η καταναλισκόμενη ενέργεια είναι περίπου 5 kWh ανά τόνο ξηράς ουσίας(DM).

4.2.2.2 Πάχυνση με Μηχανικά Μέσα

Η μηχανική πάχυνση γίνεται είτε με φυγοκεντρητές είτε με διατάξεις φίλτρανσης της ιλύος (περιστρεφόμενα τύμπανα και τράπεζες πάχυνσης). Στα περιστρεφόμενα τύμπανα ή τις τράπεζες πάχυνσης η ιλύς μετά από κροκιδώση στραγγίζει με βαρύτητα διαμέσου ταινιών κατασκευασμένες από πορώδες υλικό. Τα στραγγίσματα από το συγκρότημα πάχυνσης-αφυδάτωσης συλλέγονται και οδηγούνται στην είσοδο της εγκατάστασης. Κατά την διάρκεια λειτουργίας του συγκροτήματος γίνεται συνεχής έκπλυση των ταινιών. Η λειτουργία των συγκροτημάτων αυτών απαιτεί συνεχή παρακολούθηση και η καταναλισκόμενη ενέργεια είναι της τάξης των 40 kWh/t DS.

Στους φυγοκεντρητές η κροκιδωμένη ιλύς φυγοκεντρίζεται και έτσι εξασφαλίζεται ικανοποιητικός διαχωρισμός της παχυμένης ιλύος από τα στραγγίσματα. Η λειτουργία των φυγοκεντρητών δεν απαιτεί συνεχή παρακολούθηση και για τον λόγο αυτό μπορούν να λειτουργούν συνεχώς και η καταναλισκόμενη ενέργεια είναι της τάξης των 60 kWh/t DS [8].

Η διεργασία της πάχυνσης στα περιστρεφόμενα τύμπανα ή στις τράπεζες είναι δυνατή και με τη προσθήκη πολυηλεκτρολύτη στην ιλύ. Αυτές οι μηχανικές διατάξεις χρησιμοποιούνται για όλων των ειδών των ιλύων, αν και η λειτουργία τους είναι πιο οικονομική όταν επεξεργάζονται ιλύ με περιεκτικότητα μικρότερη του 1% σε ξηρά στερεά (DS) και στην οποία μπορούν να επιτύχουν πάχυνση περίπου στο 6% DS. Η πρωτοβάθμια ιλύς μπορεί να παχυνθεί μέχρι και 10% DS καθώς μετά από αυτό το σημείο είναι δύσκολο να συνεχιστεί η διεργασία χωρίς τη χρησιμοποίηση κοστοβόρων συστημάτων άντλησης. Η πάχυνση της ενεργού ιλύος φτάνει συνήθως το 5% DS [32].

4.2.2.3 Πάχυνση με Επίπλευση

Η τεχνική της πάχυνσης με επίπλευση μπορεί να εφαρμοστεί όταν τα στερεά σωματίδια της ιλύος παρουσιάζουν χαμηλούς ρυθμούς καθίζησης, καθώς επίσης μπορεί να εφαρμοστεί και στο στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων για τη περαιτέρω πάχυνση της ενεργού ιλύος. Η βαρυντική δύναμη των λεπτόκοκκων αιωρούμενων σωματιδίων ελαττώνεται με τη προσκόλληση μικρό-φουσαλίδων σε αυτά και έτσι λόγω της αυξημένης άνωσης πετυχαίνεται η άνοδος τους στην επιφάνεια από όπου απομακρύνονται με τη βοήθεια ενός ξέστρου. Η

εφαρμογή της τεχνικής αυτής στα στάδια επεξεργασίας της ιλύος περιλαμβάνει την εισαγωγή πεπιεσμένου αέρα και τη διαδοχική αποσυμπίεση στη δεξαμενή επίπλευσης. Η προσθήκη ενός πολυμερούς είναι χρήσιμη μερικές φορές όταν είναι απαραίτητη η ελάττωση της ύλης που βρίσκεται σε αιώρηση. Η απόδοση της διεργασίας αυτής είναι υψηλότερη από τη πάχυνση με μηχανικά μέσα, αλλά το κόστος της ενέργειας που απαιτείται (100 με 130 KWh/t DS) είναι υψηλότερο [32].

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφορετικών διεργασιών πάχυνσης της ιλύος παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.4

Πίνακας 4.4: Σύγκριση των διαφορετικών διεργασιών πάχυνσης [32]

Διεργασία - Σύστημα	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Πάχυνση με βαρύτητα	Απλή λειτουργία	Μεγάλη απαίτηση χώρου
	Δεν απαιτείται η χρήση κροκιδωτικών	Χαμηλή απόδοση σε βιολογική ιλύ
	Μικρό κόστος επένδυσης και λειτουργίας	
Πάχυνση με μηχανικά μέσα (Τράπεζες πάχυνσης)	Συμπαγής μονάδα	Απαραίτητη η συνεχής παρακολούθηση
	Δυνατή η αυτοματοποίηση	Κατανάλωση νερού για πλύση Αναγκαία η χρήση κροκιδωτικών (πολυμερών)
Πάχυνση με μηχανικά μέσα (Φυγοκεντρητές)	Συνεχής λειτουργία	Συντήρηση από εξειδικευμένο προσωπικό
	Συμπαγής μονάδα	Θόρυβος
	Δυνατή η αυτοματοποίηση	Μεγάλη κατανάλωση ενέργειας
	Μικρή απαίτηση χώρου	Μεγάλο κόστος επένδυσης
Επίπλευση	Μικρή απαίτηση χώρου	Μεγάλη κατανάλωση ενέργειας
	Απλή λειτουργία	Πιθανά προβλήματα οσμών
	Χαμηλές εκπομπές H ₂ S	Μεγάλο κόστος επένδυσης

4.2.3 Αφυδάτωση

Σκοπός της αφυδάτωσης είναι η σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης στερεών στη μάζα της ιλύος με την απομάκρυνση μέρους του περιεχόμενου νερού. Κατ' αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ελάττωση του όγκου της ιλύος, γεγονός που μειώνει το κόστος μεταφοράς και επεξεργασίας της καθώς επίσης διευκολύνει τους χειρισμούς χρησιμοποίησής της [9] [10]

Συνήθως χρησιμοποιούνται μηχανικές και θερμικές μέθοδοι, όπως ταινοφιλτρόπρεςσες ή φυγοκεντρικοί συμπυκνωτές και κλίνες ξήρανσης ή συνδυασμός αυτών. Ανάλογα με τον τρόπο αφυδάτωσης, το τελικό προϊόν μπορεί να περιέχει ξηρά στερεά μέχρι και 45% (450 kg/m^3) [8].

4.2.3.1 Κλίνες Ξήρανσης

Μία από τις απλούστερες τεχνικές αφυδάτωσης της ιλύος είναι οι ανοιχτές κλίνες ξήρανσης, που χρησιμοποιούνται κυρίως σε μικρές εγκαταστάσεις επεξεργασίας ιλύος, εφόσον οι τοπικές κλιματολογικές συνθήκες επιτρέπουν την λειτουργία τους όλο το έτος. Οι κλίνες αποτελούνται από στρώμα άμμου πάχους περίπου 20 cm, με συντελεστή ομοιομορφίας 4, που διαμορφώνεται πάνω σε στρώμα χαλικιών. Η ιλύς κατανέμεται ομοιόμορφα πάνω στο στρώμα της άμμου. Η αφυδάτωση της ιλύος επιτυγχάνεται με την διήθηση του νερού μέσω του στραγγιστηριού και με την εξάτμιση από την εκτεθειμένη στον αέρα επιφάνεια.

Με τις κλίνες ξήρανσης μπορεί να επιτευχθεί συγκέντρωση ξηρών στερεών μέχρι και 40% (400 kg/m^3), ανάλογα με την διάρκεια της ξήρανσης και τις επικρατούσες κλιματολογικές συνθήκες. Γενικά η αφυδάτωση με κλίνες ξήρανσης έχει μικρό λειτουργικό κόστος, ελάχιστες απαιτήσεις συντήρησης. Ωστόσο απαιτούνται μεγάλες εκτάσεις, ενώ αναμένονται οχλήσεις από πιθανές οσμές [8].

4.2.3.2 Φυγοκέντριση

Η φυγοκέντριση είναι μία μηχανική διεργασία, κατά την οποία με την βοήθεια της φυγόκεντρης δύναμης διαχωρίζεται η παχυμένη ιλύς από τα στραγγίσματα. Με την φυγοκέντριση επιτυγχάνεται τελικό προϊόν με συγκέντρωση στερεών μέχρι και 30% (300 kg/m^3), ωστόσο οι απαιτήσεις σε ενέργεια είναι σημαντικές: από 30 έως 80kWh/t DS, ενώ είναι απαραίτητη η προσθήκη κροκιδωτικών [8] [32].

4.2.3.3 Ταινοφιλτρόπρεςσα-Φιλτρόπρεςσα

Με την ταινοφιλτρόπρεςσα η ιλύς αναμεμειγμένη με πολυμερές κροκιδωτικό, αφυδατώνεται συμπιεζόμενη μεταξύ δύο ταινιών. Η βασική αρχή είναι ίδια με αυτήν της πάχυνσης με βαρύτητα. Υπάρχουν διάφορων ειδών μηχανές, ανάλογα με τον βαθμό πίεσης που ασκείται στην ιλύ (χαμηλής, μέσης και υψηλής συμπίεσης περίπου 4, 5 και 7 bars).

Με την ταινιοφιλτρόπρεσα είναι δυνατόν να αυξηθεί η συγκέντρωση των στερεών στην ιλύ από 10 μέχρι και 20%, ανάλογα με το τύπο της ιλύος και της πίεσης που εφαρμόζεται. Η κατανάλωση ενέργειας ανέρχεται σε περίπου 35 kWh/t DS.

Οι φιλτρόπρεσες αποτελούνται από επάλληλες κατακόρυφες πλάκες, που σχηματίζουν εσωτερικές κοιλότητες και καλύπτονται από πορώδες ύφασμα, το οποίο αποτελεί το διηθητικό μέσο. Η ιλύς τροφοδοτείται στη κοιλότητα κάθε πλάκας και με την ασκούμενη πίεση επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του νερού μέσω του πορώδους υλικού. Με την χρήση αυτής της τεχνικής μπορεί να επιτευχθεί μεγάλος βαθμός αφυδάτωσης (μέχρι 45%). Για την ικανοποιητική αφυδάτωση, συνήθως απαιτείται χημική προετοιμασία. Η κατανάλωση ενέργειας κυμαίνονται μεταξύ 30 και 40 kWh/t DS [8] [32].

4.2.4 Σταθεροποίηση και Απολύμανση

Η σταθεροποίηση της ιλύος αποσκοπεί στην μείωση της ζύμωσης των υλικών της ιλύος που υπόκεινται σε σήψη και στην μείωση των οσμών. Ακόμα μέσω αυτής της διεργασίας επιτυγχάνεται μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται στην ιλύ. Κύριοι μέθοδοι για την σταθεροποίηση της ιλύος είναι :

- Αναερόβια χώνευση
- Αερόβια χώνευση
- Κομποστοποίηση
- Επεξεργασία με ασβέστη
- Επεξεργασία με νιτρώδη ιόντα
- Παστερίωση

4.2.4.1 Αναερόβια Χώνευση

Η αναερόβια χώνευση, εφαρμόζεται στην παχυμένη ιλύ και αποσκοπεί στη μείωση, σταθεροποίηση και μερική απολύμανσή της, υπό αναερόβιες συνθήκες. Η βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης των αναερόβιων βακτηριδίων είναι η μεσοφιλική περιοχή (30^ο C έως 35^ο C) ή η θερμοφιλική περιοχή (55^ο C έως 60^ο C) [8].

Όσον αφορά την διεργασία η αναερόβια χώνευση αποτελείται από δύο ξεχωριστά στάδια που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα μέσα στη δεξαμενή χωνεύσεως. Κατά το πρώτο στάδιο πολύπλοκες μεγαλομοριακές ενώσεις (πρωτεΐνες, λίπη και υδατάνθρακες) υδρολύονται από οξυβακτήρια σε μικρότερες μοριακές ενώσεις, οι οποίες μετατρέπονται σε οργανικά οξέα μικρής αλυσίδας, όπως οξικό οξύ, προπιονικό και βουτυρικό οξύ. Κατά το δεύτερο στάδιο τα παραγόμενα οργανικά οξέα διασπώνται από μεθανοβακτήρια και παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η βιολογική διεργασία του πρώτου σταδίου είναι ταχύτερη απ' αυτή του δεύτερου σταδίου, που αποτελεί και το βραδύτερο στάδιο της χώνευσης.

Τα μεθανοβακτήρια είναι ιδιαίτερος ευαίσθητα σε μεταβολές φόρτισης, θερμοκρασίας και pH, καθώς και στην είσοδο τοξικών και αέρα στο περιβάλλον όπου αναπτύσσονται [11]. Οποιασδήποτε δυσμενής μεταβολή, προκαλεί ελάττωση του πληθυσμού των μεθανοβακτηρίων με συνέπεια τη συσσώρευση των παραγόμενων οργανικών οξέων από τα ανθεκτικά οξυβακτήρια και την πιο πέρα ελάττωση των μεθανοβακτηρίων. Συνεπώς επέρχεται αστοχία του συστήματος που γίνεται αντιληπτή από τη μείωση γενικά των παραγόμενων αερίων, τη μείωση του ποσοστού του μεθανίου, την αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών οξέων και τελικά την πτώση του pH [9].

Τα κύρια πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης είναι:

- η μείωση των οργανικών στερεών της ιλύος (μείωση κατά 40% έως 60%).
- η παραγωγή βιοαερίου (0,8 έως 1,2 m³/kg VS που καταστρέφονται), που λόγω της περιεκτικότητάς του σε CH₄ αποτελεί χρήσιμη πηγή ενέργειας.
- η μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών: μετά την θερμοφιλική χώνευση η ιλύς είναι ουσιαστικά απαλλαγμένη από παθογόνα, ενώ μετά την μεσοφιλική χώνευση επιτυγχάνεται σημαντική μείωση των παθογόνων (1 έως 2log₁₀).

Το παραγόμενο βιοαέριο χρησιμοποιείται σε καυστήρες, για την θέρμανση της ιλύος στην επιθυμητή θερμοκρασία, ενώ συχνά χρησιμοποιείται και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στην εγκατάσταση.

Μειονέκτημα της αναερόβιας χώνευσης είναι το υψηλό κόστος επένδυσης, με αποτέλεσμα η παραπάνω επιλογή να εφαρμόζεται σε σχετικά μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων [8].

4.2.4.2 Αερόβια Χώνευση

Η αερόβια χώνευση είναι μία μέθοδος αποσύνθεσης της οργανικής ύλης από αερόβιους μικροοργανισμούς. Πραγματοποιείται με έντονη οξυγόνωση- ανάδευση της ιλύος, σε ανοιχτές δεξαμενές βάθους 3- 6 μέτρων, οπότε αποικοδομείται το 40-60% των πτητικών στερεών και παράγεται σχετικά σταθεροποιημένη ιλύς. Με την αποσύνθεση εκλύεται θερμότητα, που κάτω από κατάλληλες συνθήκες, μπορεί να αυξήσει την θερμοκρασία πάνω από 50°C (θερμοφιλική χώνευση). Με την έκθεση της ιλύος σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες για ικανοποιητική χρονική περίοδο (5 έως 6 ημέρες), επιτυγχάνεται ικανοποιητική σταθεροποίηση της ιλύος, ενώ παράλληλα καταστρέφονται όλοι σχεδόν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί εξαιτίας της έλλειψης θρεπτικών συστατικών, αφού η οργανική ύλη αποικοδομείται με αποτέλεσμα να μειώνονται συνεχώς οι διαθέσιμες πηγές του άνθρακα.

Η αερόβια χώνευση της ιλύος έχει μεγάλη εφαρμογή για την σταθεροποίηση της ιλύος, σε συνδυασμό με συστήματα παρατεταμένου αερισμού. Στις περιπτώσεις αυτές όμως επιτυγχάνεται περιορισμένη μόνο απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών [8].

Η εφαρμογή της αερόβιας χώνευσης παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως [1]:

- Μικρή σχετικά δαπάνη επένδυσης
- Το τελικό προϊόν δεν έχει οσμή καθώς επίσης είναι βιολογικά σταθερό και μοιάζει με χούμο.
- Σχετικά εύκολη λειτουργία
- Είναι κατάλληλη για τη χώνευση βιοστερεών που είναι πλούσια σε θρεπτικά.

Ωστόσο έχει ορισμένα μειονεκτήματα όπως:

- Υψηλό ενεργειακό κόστος που σχετίζεται με την παροχή του απαιτούμενου οξυγόνου. (5 με 10 φορές περισσότερο από την αναερόβια χώνευση).
- Ένα πολύ χρήσιμο υποπροϊόν όπως το μεθάνιο δεν ανακτάται.

Σε σύγκριση με την αναερόβια σταθεροποίηση κατά την αερόβια το ποσοστό του μη διασπάσιμου οργανικού υλικού είναι μεγαλύτερο, και η υγειονομοποίηση της ιλύος είναι λιγότερο αποτελεσματική.

4.2.4.3 Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση είναι μια αεροβική διεργασία που περιλαμβάνει τη μίξη της ιλύος με διάφορα άλλα παραπροϊόντα όπως πριονίδια ή ζωική κοπριά. Αποτελεί, συγκεκριμένα την ελεγχόμενη βίο-οξειδωση ετερογενών οργανικών υλικών, από ετερογενείς και κυρίως ετερότροφους οργανισμούς (βακτήρια, μύκητες κτλ.). Με τη κομποστοποίηση παράγεται πλεονάζουσα θερμότητα η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της θερμοκρασίας της μάζας που κομποστοποιείται και σε συνδυασμό με τον χρόνο έκθεσης (μερικές εβδομάδες), επιτυγχάνεται ικανοποιητική απολύμανση της λάσπης. Η κομποστοποίηση πραγματοποιείται είτε σε ανοιχτούς χώρους (παράλληλες σειρές τάφρων ή αεριζόμενοι σωροί) ή με μηχανικά μέσα (μονάδες κομποστοποίησης).

Η διεργασία της κομποστοποίησης εφαρμόζεται για διάφορους σκοπούς. Το προϊόν της διεργασίας (compost) έχει μεγάλη γεωργική αξία, βρίσκεται σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο απολύμανσης και είναι σταθεροποιημένο, μειώνοντας έτσι σημαντικά τις οσμές γεγονός που μπορεί να κάνει την αποδοχή του ευκολότερη. Τέλος, η κομποστοποίηση χρησιμοποιείται για τη μείωση της περιεχόμενης υγρασίας καθώς το προϊόν μπορεί και να ξεπεράσει και το 60% DS, κάνοντας έτσι ευκολότερη τη διαχείριση του [32].

4.2.4.4 Επεξεργασία με Ασβέστη

Η μέθοδος προσθήκης ασβέστη χαρακτηρίζεται ως ασβεστοποίηση και εφαρμόζεται κυρίως σε αφυδατωμένη ιλύ με περιεκτικότητα σε στερεά 20-30%. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη προσθήκη άνυδρου ασβέστη (CaO) στην ιλύ με στόχο την αύξηση του pH στο 12 και καταστρέφοντας ή αναστέλλοντας με αυτόν τον τρόπο τη δράση της βιομάζας που είναι υπεύθυνη για τη διάσπαση των οργανικών συστατικών της ιλύος. Με την επεξεργασία αυτή, επιτυγχάνεται τόσο η απολύμανση της ιλύος όσο και αύξηση της περιεκτικότητάς της σε ξηρά ύλη κάνοντας έτσι τη διαχείριση της ευκολότερη [32].

Όταν άνυδρος ασβέστης αναμιγνύεται με την ιλύ, ώστε το pH να διατηρηθεί σε τιμές μεγαλύτερες από 12, το μικροβιακό φορτίο της ιλύος εξουδετερώνεται για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 3 μηνών, ενώ ανάλογη δράση παρατηρείται και για άλλους μικροοργανισμούς, όπως τα παράσιτα και οι ιοί. Με τον τρόπο αυτό αναστέλλεται η βιολογική δράση και η δημιουργία οσμών και καταστάσεων επικίνδυνων για την υγεία. Εξάλλου, κατά την προσθήκη άνυδρου ασβέστη εκτός από την αύξηση του pH σημειώνεται και αύξηση της θερμοκρασίας κατά 25 έως 30°C, γεγονός που συμβάλλει στη βελτίωση της υγειονομικής δράσης.

Επειδή κατά την βιολογική δράση παράγονται ενώσεις (διοξείδιο του άνθρακα, οργανικά οξέα κτλ.) που αντιδρώντας με τον ασβέστη, μειώνουν το pH του μίγματος, με αποτέλεσμα την ανεπαρκή σταθεροποίηση της ιλύος, σημαντικός παράμετρος σχεδιασμού είναι η σωστή δοσολογία ασβέστη ώστε να διατηρείται υψηλό pH για ικανή χρονική περίοδο [8].

Η συνήθης προστιθέμενη ποσότητα του ασβέστη φτάνει το 30% της ξηρής μάζας της ιλύος έτσι ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική σταθεροποίηση της ιλύος [32].

Τέλος, η μέθοδος αυτή συνιστά ένα λειτουργικό υποκατάστατο της κομποστοποίησης όμως σε μερικές περιπτώσεις, η οικονομική πρακτικότητα της αμφισβητείται, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων CaO που απαιτούνται [7].

4.2.4.5 Επεξεργασία με Νιτρώδη Ιόντα

Η επεξεργασία με νιτρώδη ιόντα περιλαμβάνει τη διατήρηση της ιλύος σε όξινο περιβάλλον με διατήρηση του pH στο 2 ή 3 για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 30 λεπτών κατά το οποίο λαμβάνει χώρα η δράση των νιτρωδών ιόντων. Έτσι πραγματοποιείται απολύμανση της ιλύος με καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών (για pH 3) και των σπόρων αυτών (για pH 2). Η επεξεργασία αυτή είναι μία αποτελεσματική μέθοδος σταθεροποίησης της ιλύος όπου μετά την εφαρμογή της η ιλύ μπορεί να αποθηκευτεί για αρκετούς μήνες χωρίς την δημιουργία έντονων οσμών, εφαρμόζεται σε παχυμένη ιλύ και διευκολύνει την περαιτέρω αφυδάτωση της [32].

4.2.4.6 Παστερίωση

Με την παστερίωση η ιλύς θερμαίνεται σε θερμοκρασία από 70 έως 80 °C για μικρή χρονική περίοδο, περίπου 30 λεπτά. Με αυτή την μέθοδο επεξεργασίας επιτυγχάνεται μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών στην ιλύ, αλλά δεν μπορεί να θεωρηθεί από μόνη της ως μια διεργασία σταθεροποίησης της ιλύος [8].

4.2.4.7 Επεξεργασία με Γαιοσκώληκες

Η επεξεργασία της ιλύος με γαιοσκώληκες (vermicomposting) συνιστά διεθνώς μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική τεχνολογία, η οποία δοκιμάζεται σε πολλές χώρες, δεδομένου ότι

με αυτό το τρόπο παράγονται οργανικά υλικά υψηλής ποιότητας και συγκριτικά μεγάλης προστιθέμενης αξίας, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε όλες τις καλλιέργειες. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που ενισχύονται με αυτή τη μέθοδο είναι η αύξηση της υδατοϊκανότητας και της απορρόφησης P και K, η μείωση του λόγου C/N, η ταχύτερη εξαφάνιση των οσμών, η αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών κλπ. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται κυρίως αερόβια ιλύς σε ανάμιξη με διάφορα λιγνοκυτταρινούχα, γεωργικά ή μη υπολείμματα και απόβλητα, ενώ η αναερόβια ιλύς μπορεί να είναι τοξική για τους γαιοσκώληκες. Η μέθοδος του vermicomposting παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα και ενδείκνυται να εξετάζεται με μεγάλη προσοχή και θετική προοπτική, παρά το συγκριτικά αυξημένο της κόστος, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για πλήρως εκμηχανισμένη εκμετάλλευση. Εκτός της υψηλής ποιότητας και μεγάλης προστιθέμενης αξίας προϊόντος (vermicompost), η μέθοδος αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως συμπληρωματική μέθοδος της συμβατικής κομποστοποίησης, δεδομένου ότι συνήθως χρησιμοποιούνται στη γεωργία μίγματα συμβατικού κομπόστ και vermicompost σε αναλογία 3:1, στο πλαίσιο της οικολογικά αποδεκτής διαχείρισης της ιλύος [7].

4.2.4.8 Απολύμανση

Με όλες τις μεθόδους σταθεροποίησης της ιλύος, που προαναφέρθηκαν, επιτυγχάνεται και μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Ωστόσο, όλες οι μέθοδοι σταθεροποίησης της ιλύος, δεν έχουν τα ίδια αποτελέσματα όσον αφορά στην απολύμανση. Ο βαθμός απολύμανσης που επιτυγχάνεται με τις διάφορες μεθόδους σταθεροποίησης της ιλύος, καθώς επίσης και τα κριτήρια σχεδιασμού που θα πρέπει κατά περίπτωση να εφαρμόζονται παρουσιάζονται συνοπτικά στο Πίνακα 4.5. Από τη μελέτη του Πίνακα 4.5 διαπιστώνεται ότι ο βέλτιστος χρόνος έκθεσης για επίτευξη ικανοποιητικής απολύμανσης εξαρτάται από την θερμοκρασία και το είδος των μικροοργανισμών.

Ο προσδιορισμός της ποιότητας της ιλύος μετά την απολύμανση, είναι δύσκολος επειδή δεν είναι δυνατό να ελεγχθούν όλοι οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, αφού υπάρχει πολύ μεγάλο εύρος μικροοργανισμών στην ιλύ, και οι έλεγχοι σε κάποιες περιπτώσεις είναι δαπανηροί. Τα αποτελέσματα μπορεί να μην είναι διαθέσιμα πριν από μία μέρα και σε κάποιες περιπτώσεις πριν από κάποιες εβδομάδες. Για τους παραπάνω λόγους συχνά προτείνεται η παρακολούθηση ορισμένων δεικτών, οι οποίοι περιγράφουν με ασφάλεια το επίπεδο της απολύμανσης που επιτυγχάνεται στην ιλύ μετά την επεξεργασία. Τέτοιοι δείκτες, ανάλογα με την μέθοδο απολύμανσης που εφαρμόζεται, είναι η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος έκθεσης κτλ [8].

Πίνακας 4.5: Κριτήρια σχεδιασμού για την απολύμανση της ιλύος [8]

Μέθοδοι Σταθεροποίησης της ιλύος	Βέλτιστες Συνθήκες
Πολύ αποτελεσματικές μέθοδοι ως προς την απολύμανση	
Θερμοφιλική αναερόβια χώνευση	55°C (10ημέρες)
Θερμοφιλική αερόβια χώνευση	55°C (10 ημέρες)
Κομποστοποίηση	50°C – 60°C (15– 30 ημέρες)
Παστερίωση	70 – 80°C (30 min)
Επεξεργασία με ασβέστη	pH 12 (10 ημέρες)
Λιγότερο ή λίγο αποτελεσματικές μέθοδοι ως προς την απολύμανση	
Μεσοφιλική αναερόβια χώνευση	35°C (20 ημέρες)
Ψυχοφιλική αναερόβια χώνευση	20°C (30 ημέρες)
Ψυχοφιλική αερόβια χώνευση	20°C (30 ημέρες)

4.2.5 Ξήρανση

Με την ξήρανση της ιλύος επιτυγχάνεται απομάκρυνση του νερού από την ιλύ. Κατά την εφαρμογή της θερμικής ξήρανσης επιδιώκεται και μπορεί να επιτευχθεί ποσοστό υγρασίας στο τελικό προϊόν μικρότερο από 10%, με αποτέλεσμα την

- Μείωση του όγκου και της μάζας της ιλύος
- Σταθεροποίηση της ιλύος
- Καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών
- Αύξηση της θερμικής αξίας του τελικού προϊόντος

Η θερμικά ξηραμένη ιλύς μπορεί να διοχετευτεί εύκολα στην αγορά για γεωργική χρήση ή για την επαναχρησιμοποίηση του τελικού προϊόντος, αφού ο χειρισμός της είναι ασφαλής και οικονομικός. Οι θερμικοί ξηραντές κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο μεταφοράς της θερμότητας στην υγρή ιλύ:

- Τους άμεσους ξηραντές και
- Τους έμμεσους ξηραντές επαφής

Στη πρώτη περίπτωση η απαιτούμενη ενέργεια για την θέρμανση της ιλύος παρέχεται άμεσα, συνήθως με θερμό αέρα που διοχετεύει την θερμότητα στην υγρή ιλύ. Στη δεύτερη περίπτωση η ενέργεια παρέχεται μέσω της επαφής της ιλύος με θερμές επιφάνειες που θερμαίνονται μέσω ατμού ή λαδιού.

Οι απαιτήσεις σε ενέργεια για την ξήρανση της ιλύος είναι αρκετά υψηλές. Για τον λόγο αυτό στις περισσότερες περιπτώσεις, η ξήρανση πραγματοποιείται μετά την αφυδάτωση. Ενδεικτικά για την ξήρανση της ιλύος (συγκέντρωση στερεών 90%DS) απαιτούνται 300 l/t DS καύσιμο και 50 kWh/t DS ενέργεια. Οι απαιτήσεις σε ενέργεια μπορούν να μειωθούν δραστικά, στη περίπτωση που στην εγκατάσταση είναι διαθέσιμη εναλλακτική πηγή ενέργειας (π.χ. βιοαέριο) [8].

4.3 Μέθοδοι Διάθεσης και Αξιοποίησης της Ιλύος

Η παραγωγή και η διάθεση της ιλύος βρίσκονται σε μία περίοδο δραματικών αλλαγών, ως αποτέλεσμα κυρίως της κοινοτικής νομοθεσίας. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών πραγματοποιήθηκε μια σημαντική αλλαγή στους τρόπους διάθεσης της ιλύος. Πριν το 1998, η ιλύς πρωταρχικά ριχνόταν στη θάλασσα. Σε πόλεις μάλιστα που γειτόνευαν με ανοικτές θάλασσες (ωκεανούς), η πιο συνηθισμένη μέθοδος τελικής διάθεσης της λάσπης ήταν η απευθείας άντληση και απόρριψή της σε όσο το δυνατό μεγαλύτερη απόσταση από την ακτή.

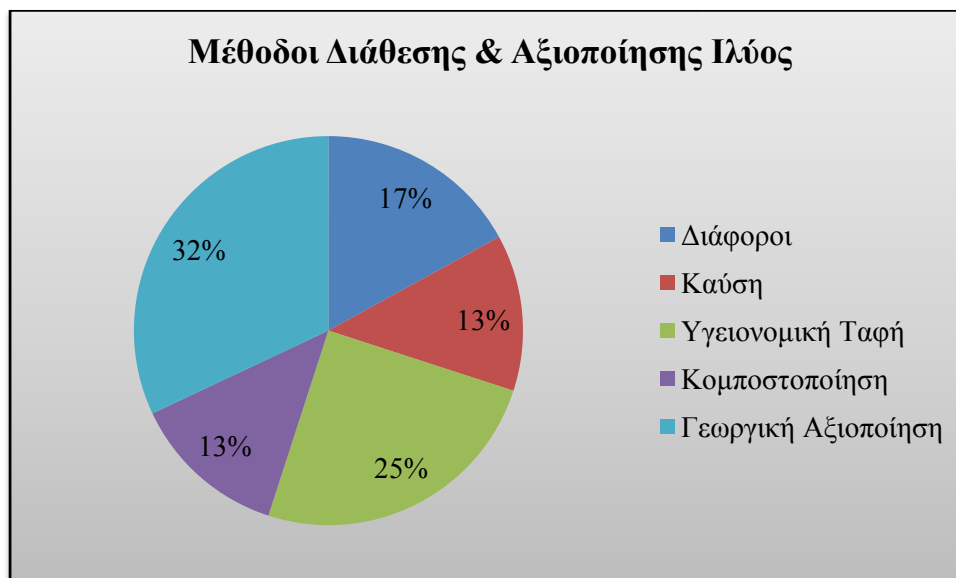
Άλλες, εναλλακτικές λύσεις ήταν η χρήση της ιλύος ως λίπασμα στη γεωργία, η αποτέφρωση της ή απλώς η απόθεση στο έδαφος.

Σύμφωνα όμως με την Οδηγία 91/271/EC για την επεξεργασία των λυμάτων, μετά την 31^η Δεκεμβρίου 1998 απαγορεύεται η διάθεση της ιλύος στα επιφανειακά νερά, εξαιτίας των περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούσε στους υδάτινους αποδέκτες [33].

Στις μέρες μας οι κυριότεροι μέθοδοι διάθεσης της ιλύος στις διάφορες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι :

- Η γεωργική αξιοποίηση
- Η καύση ή αποτέφρωση
- Η κομποστοποίηση
- Η υγειονομική ταφή.
- Άλλοι μέθοδοι διάθεσης όπως χρήση της ενεργού ιλύος για την αποκατάσταση εδαφών, στην τσιμεντοβιομηχανία, χρήση σε δασικές εκτάσεις, στην παραγωγή ενέργειας και διάφορες άλλες αναπτυσσόμενες τεχνολογίες.

Στο παρακάτω Διάγραμμα παρουσιάζονται οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι διάθεσης της ιλύος στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Διάγραμμα 4.1: Διάθεση ιλύος στα κράτη-μέλη της ΕΕ για το έτος 2002 [34]

4.3.1 Γεωργική Αξιοποίηση

Η γεωργική αξιοποίηση της ιλύος αποτελεί την ευχερέστερη, οικονομικότερη και περισσότερο πρακτική μορφή περιβαλλοντικής διαχείρισης αυτής ως υλικού, αφού η αξία της ως οργανικού λιπάσματος έχει επιβεβαιωθεί εδώ και πολλά χρόνια. Η ιλύς είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά αλλά και οργανική ύλη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι σημαντικές ποσότητες θρεπτικών συστατικών (N, P) που περιέχει, να μπορούν να ανακυκλωθούν, μέσω της γεωργικής αξιοποίησης της, με αποτέλεσμα η ιλύς να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των χημικών λιπασμάτων. Παρόλα αυτά αρκετές ανησυχίες σχετικά με τις χημικές και μικροβιολογικές ιδιότητες της θέτουν περιορισμούς στην πιο γενικευμένη χρήση της.

Για τον λόγο αυτό η Οδηγία **86/278/EEC** [77] που εφαρμόστηκε το 1989 για την προστασία του εδάφους από την γεωργική αξιοποίηση της ιλύος, θέσπισε ορισμένα κριτήρια για την ποιότητα του εδάφους και της ιλύος, ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο την αξιοπιστία της συγκεκριμένης μεθόδου διάθεσης [34].

4.3.2 Καύση ή Αποτέφρωση

Η θερμική επεξεργασία (καύση) της ιλύος συνιστά μία εναλλακτική μέθοδο της γεωργικής αξιοποίησης της ιλύος, η οποία κερδίζει συνεχώς έδαφος παγκοσμίως. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει πολλά πλεονεκτήματα τα οποία δεν παρουσιάζουν οι άλλες μέθοδοι όπως: η ελάττωση του όγκου της ιλύος, η ελαχιστοποίηση της οσμής και η καταστροφή των τοξικών ουσιών που περιλαμβάνονται στην ιλύ. Επιπλέον σύμφωνα με τους J. Werther, T Ogada η θερμική αξία της ιλύος προσεγγίζει αυτή του λιγνίτη και έτσι μέσω της αποτέφρωσης το ενεργειακό αυτό περιεχόμενο μπορεί να ανακτηθεί για την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας [31].

Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα όπως: υψηλές δαπάνες κατασκευής, μεγάλες λειτουργικές δαπάνες (καύσιμα), υψηλές απαιτήσεις συντήρησης και ενδεχόμενες αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον [8].

Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι πρόσφατες τεχνολογικές βελτιώσεις, σε συνδυασμό με την αυστηρή νομοθεσία που αφορά τα καυσαέρια και την τέφρα που παράγονται, δίνουν λύσεις για ασφαλή και αποτελεσματική λειτουργία των μονάδων καύσης, ωστόσο κάνουν τη μέθοδο αυτή ακόμη πιο δαπανηρή, τόσο στη κατασκευή όσο και στη λειτουργία [35].

Σε γενικές γραμμές η καύση της ιλύος μπορεί να ξεκίνησε ως μία μικρή μέθοδος διάθεσης της ιλύος στα προηγούμενα χρόνια αλλά στις μέρες μας η χρήση της έχει αυξηθεί και αναμένεται να αυξηθεί περισσότερο ούτως ώστε να καλύψει την αυξανόμενη παραγωγή ιλύος.

4.3.3 Υγειονομική Ταφή

Η υγειονομική ταφή της ιλύος είναι μία από τις κυρίαρχες μεθόδους διάθεσης της ιλύος στην Ευρώπη. Όμως τείνει να μειωθεί λόγω του συνεχούς αυξανόμενου χώρου για ταφή, του αυξανόμενου κόστους, των αυστηρών περιβαλλοντικών οδηγιών και της εφαρμογής πολιτικών για την προώθηση της γεωργικής αξιοποίησης της ιλύος. [33]

Γενικότερα, η υγειονομική ταφή ως μέθοδος διάθεσης της ιλύος θα πρέπει να επιλέγεται μόνο όταν δεν υπάρχει άλλος εναλλακτικός τρόπος διάθεσης αφού υφίσταται πάντα ο κίνδυνος μόλυνσης του υπεδάφους.

Στις χώρες-μέλη της ΕΕ ισχύουν περιορισμοί σχετικά με την διάθεση ιλύος σε ΧΥΤΑ. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι [8]:

- Στη Γαλλία επιτρέπεται η διάθεση ιλύος σε ΧΥΤΑ, μόνο όταν η συγκέντρωση ιλύος είναι μεγαλύτερη από 30%
- Στην Ολλανδία επιτρέπεται η διάθεση ιλύος στους ΧΥΤΑ, μόνο εάν η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη είναι μικρότερη του 10% της περιεκτικότητας σε ξηρά στερεά
- Στη Σουηδία δεν γίνεται αποδεκτή ιλύς σε ΧΥΤΑ μετά το 2005
- Στη Γερμανία επιτρέπεται η διάθεση ιλύος σε ΧΥΤΑ μόνο όταν ικανοποιούνται οι οριακές τιμές που αφορούν εδαφοτεχνικά χαρακτηριστικά της λάσπης, και εφόσον η οργανική ύλη είναι μικρότερη του 5%.

Υπάρχουν δύο τρόποι υγειονομικής ταφής της ιλύος: η μονο-διάθεση όταν ο ΧΥΤΑ χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την διάθεση ιλύος από την επεξεργασία λυμάτων και η συν-διάθεση όταν ο ΧΥΤΑ χρησιμοποιείται και για την διάθεση απορριμμάτων [35].

4.3.4 Κομποστοποίηση

Μία εναλλακτική μέθοδος διάθεσης της ιλύος είναι η κομποστοποίησή της. Η κομποστοποιημένη ιλύς θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική για τη προστασία του περιβάλλοντος ως βελτιωτικό υλικό. Συνιστάται σε περιπτώσεις τεχνητής επανόρθωσης (remediation)

διαφόρων εκτάσεων που έχουν ρυπανθεί, προκειμένου να πραγματοποιηθεί με τη πάροδο του χρόνου η αποκατάστασή τους και η επαναφορά αυτών στη φυσική κατάσταση. Ακόμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καλλιέργειες ή σε ανάμιξη με άλλα υλικά, για την παρασκευή υποστρωμάτων προκειμένου αυτά να χρησιμοποιηθούν στην ανθοκομία, λαχανοκομία και στην κηπουρική [7].

4.3.5 Χρήση σε Δασικές Εκτάσεις

Η διάθεση της ιλύος σε δασικές εκτάσεις μοιάζει να είναι μία εναλλακτική μέθοδος της γεωργικής αξιοποίησης. Ωστόσο, υπάρχουν σημαντικές διαφορές, οι οποίες οφείλονται σε διάφορους παράγοντες όπως η ιδιαιτερότητα των ειδών που αναπτύσσονται σε κάθε περίπτωση.

Από οικονομική άποψη η μέθοδος αυτή είναι δελεαστική στην περίπτωση που υπάρχουν διαθέσιμες εκτάσεις σε μικρή απόσταση από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων διότι ελαχιστοποιείται το κόστος μεταφοράς της ιλύος. Επισημαίνεται πάντως ότι οι ποσότητες της ιλύος που μπορούν να εφαρμοστούν είναι σχετικά μικρές (μέσος ρυθμός εφαρμογής 3tnDS/ha.έτος) [5] [32].

4.3.6 Αποκατάσταση Εδαφών

Η διάθεση της ιλύος για την αποκατάσταση εγκαταλελειμμένων εκτάσεων, αποσκοπεί στην προστασία των εκτάσεων αυτών από την διάβρωση και στον εμπλουτισμό τους με θρεπτικά στοιχεία και οργανική ύλη. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται ήδη σε διάφορες χώρες της Ευρώπης όπως η Σουηδία, η Φιλανδία και το Ηνωμένο Βασίλειο.

Ακόμα σκοπός της διάθεσης μπορεί να είναι η αύξηση της ποσότητας του εδάφους στην περιοχή.

Στη περίπτωση αυτή, δύο τεχνικές είναι γνωστές:

- η απ' ευθείας εφαρμογή της ιλύος πριν την μίξη με το υφιστάμενο έδαφος
- μίξη με το έδαφος πριν την εφαρμογή της.

Η ποσότητα της ιλύος που συνήθως εφαρμόζεται στις περιπτώσεις αυτές είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση της γεωργικής αξιοποίησης [5] [32].

4.3.7 Αεριοποίηση (Gasification)

Μία αναπτυσσόμενη τεχνολογία για την διάθεση της ιλύος είναι η αεριοποίηση. Η αεριοποίηση αποτελεί μια θερμική διεργασία αξιοποίησης αποβλήτων ως καύσιμα υλικά και λειτουργεί σε θερμοκρασίες 900 με 1100°C με την παρουσία αέρα ή στους 1000 με 1400°C με την παρουσία οξυγόνου. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας αυτής το ανθρακούχο περιεχόμενο των αποβλήτων μετατρέπεται σε καύσιμο αέριο και τέφρα. Θεωρητικά, όλα τα οργανικά απόβλητα με υγρασία της τάξης του 5-30% μπορούν να υποστούν αυτή την επεξεργασία. Όμως, δεν είναι όλα τόσο αποτελεσματικά σαν πρώτη ύλη. Συγκεκριμένα για

την ιλύ, έρευνες έδειξαν ότι αποτελεί ένα επιθυμητό υλικό για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η τεχνολογία της αεριοποίησης μπορεί να εφαρμοστεί ώστε η ιλύ να μετατρέπεται σε χρησιμοποιήσιμη ενέργεια και να μειώνεται με αυτό τον τρόπο το ενεργειακό πρόβλημα. Τέλος, σε σύγκριση με την καύση, η αεριοποίηση της ιλύος είναι μια χημικώς καθαρή αναγωγική διαδικασία η οποία προλαμβάνει προβλήματα όπως οι εκπομπές οξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου, τα βαρέα μέταλλα και η τέφρα [36].

4.3.8 Παραγωγή Βιοαερίου

Μέσω διαδικασιών αναερόβιας χώνευσης της ιλύος μπορεί να παραχθεί, κατ' ευθείαν από την υδατική φάση, χωρίς δηλαδή καύση, υψηλής ποιότητας βιοαέριο. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου αξιοποίησης της ιλύος είναι ιδιαίτερα σημαντικά:

- υψηλή σταθερότητα της διαδικασίας
- θετικό για το περιβάλλον ισοζύγιο CO₂
- κίνηση τροχοφόρων
- άλλες μελλοντικές ενεργειακές χρήσεις.

Ένα επιπρόσθετο πλεονέκτημα αυτής της προοπτικής αποτελεί η ενδεχόμενη δυνατότητα της συνδυασμένης ζύμωσης της ιλύος με βιοαπορρίμματα, Μία τέτοια λύση θα παρουσίαζε αναμφισβήτητα θετικά αποτελέσματα διότι, θα προέκυπταν τα εξής:

- Επωφελής από ενεργειακή άποψη διαχείριση ιλύος, όσο και των βιοαπορριμμάτων
- Μετά τη ζύμωση της ιλύος και των βιοαπορριμμάτων, το μίγμα αυτό μπορεί να κομποστοποιηθεί και να χρησιμοποιηθεί είτε στη γεωργία (μη επιβαρημένη ιλύς), είτε για χρησιμοποίηση στους ΧΥΤΑ (επιβαρημένη ιλύς) [7].

4.3.9 Παραγωγή Φωσφορικών Λιπασμάτων

Ιδιαίτερα εφαρμόσιμη και πολύ σημαντική δυνατότητα εκμετάλλευσης της ιλύος των αστικών λυμάτων, κατόπιν θερμικής επεξεργασίας, είναι η απόκτηση φωσφορικών λιπασμάτων μέσω της εκχύλισης αυτών από ιλύ αστικών λυμάτων. Η αξιοποίηση αυτή της ιλύος πρόκειται να εφαρμόζεται περισσότερο στο μέλλον, όταν η σχετική τεχνολογία θα έχει βελτιωθεί [7].

4.3.10 Παραγωγή Κεραμικών Οικοδομικών και Άλλων Υλικών

Η ιλύς, μπορεί, μετά από θερμική επεξεργασία, να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή εξειδικευμένων προσθετικών υλικών για οικοδομική χρήση, ασφαλτικών υλικών, τούβλων, τσιμέντου κεραμικών ειδών καθώς επίσης και για άλλους βιομηχανικούς λόγους (π.χ. ηχομονωτικά υλικά). Πλεονεκτήματα της παραγωγής των υλικών αυτών είναι η εξοικονόμηση πρώτων υλών. Μεταξύ των κυριότερων μειονεκτημάτων του τρόπου αυτού αξιοποίησης της ιλύος παραμένουν το υψηλό λειτουργικό κόστος της διαδικασίας, ο

απαιτούμενος για τούτο χρόνος και η αναμενόμενη αέρια ρύπανση, λόγω της θερμικής επεξεργασίας της ιλύος [7].

4.3.11 Παραγωγή Εναλλακτικών Καυσίμων (bio-oil)

Η πυρόλυση είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία αξιοποίησης της ιλύος για την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων όχι μόνο από οικονομική άποψη αλλά και περιβαλλοντική μειώνοντας τους ρύπους που σχετίζονται με την ιλύ.

Η πυρόλυση είναι η επεξεργασία κατά την οποία οι οργανικές ουσίες αποσυντίθεται θερμικά σε αναερόβιες συνθήκες σε θερμοκρασίες που ποικίλουν από 300-900°C. Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει μία σύνθετη σειρά χημικών αντιδράσεων για την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών. Τα προϊόντα που παράγονται μέσω της πυρόλυσης από την ιλύ, περιλαμβάνουν πετρέλαιο (βιολογικά υγρά και πίσσα – organic liquids and tar), αέρια (υδρογόνο, μεθάνιο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα) και μίγμα από καθαρό άνθρακα με μικρές ποσότητες αδρανών υλικών. Μερικά από αυτά όπως το πετρέλαιο και τα αέρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά καύσιμα αν και ακόμα χρειάζεται αρκετή μελέτη για την βελτίωση των ιδιοτήτων τους [37].

4.3.12 Παραγωγή Προσροφητικών Υλικών

Μία ακόμα εναλλακτική μέθοδος για την αξιοποίηση της ιλύος είναι η παρασκευή ενεργού άνθρακα. Η μέθοδος αυτή προσφέρει μια ελκυστική εκ νέου χρήση της ιλύος διαφορετική από της παραδοσιακές μεθόδους διάθεσης της. Λόγω του ότι η ιλύς είναι πλούσια σε οργανική ύλη έχει την δυνατότητα αν πυρολυθεί κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες να μετατραπεί σε ενεργό άνθρακα. Η μετατροπή αυτή προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως:

- Μείωση του όγκου της ιλύος
- Παραγωγή ενός πολύτιμου προσροφητικού υλικού με χαμηλότερο κόστος από τους εμπορικούς ενεργούς άνθρακες.

Παρόλα αυτά οι προσροφητικές ικανότητες των προσροφητικών από την ενεργό ιλύ που έχουν παρατηρηθεί δεν ήταν ικανοποιητικές [38].

Όμως συνεχώς αυξάνονται οι μελέτες που ασχολούνται με την εύρεση νέων τεχνικών για την παρασκευή προσροφητικών υλικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι, σύμφωνα με τον Victor Manuel Monsalvo, η πιθανότητα δημιουργίας ενεργών ανθράκων μεγάλης ειδικής επιφάνειας (surface area) μέσω της δραστηριοποίησης (activation) της ιλύος με KOH. Ακόμα η δραστηριοποίηση με αέρα (air-activation) είναι μία ακόμη τεχνική για την παρασκευή φθηνών προσροφητικών υλικών από την ιλύ με ειδική επιφάνεια έως και 100 m²/g [39].

4.3 Χαρακτηριστικά Ιλύος

Η ιλύς των λυμάτων περιέχει συστατικά με γεωργική αξία αλλά και ρύπους. Τα συστατικά με γεωργική αξία περιλαμβάνουν οργανική ύλη, άζωτο, φώσφορο και σε μικρότερη κλίμακα ασβέστιο, θείο και μαγνήσιο. Οι ρύποι είναι τα βαρέα μέταλλα, οι οργανικές ουσίες και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί.

Η σύσταση της ιλύος εξαρτάται από το ρυπαντικό φορτίο των προς επεξεργασία λυμάτων, από το είδος της επεξεργασίας των λυμάτων, καθώς επίσης και από την επεξεργασία της ιλύος. Τυπικά χαρακτηριστικά της ιλύος παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.6

Πίνακας 4.6: Τυπικά χαρακτηριστικά ιλύος ανάλογα με τον βαθμό επεξεργασίας [32]

Κατηγορία ιλύος		A	B1	B2	C	D
Ξηρά Ουσία (DS)	[kg/m ³]	12	9	7	10	30
Πτητική Ουσία (VS)	[% DS]	65	67	77	72	50
pH		6	7	7	6.5	7
C	[%VS]	51.5	52.5	53	51	49
H	[%VS]	7	6	6.7	7.4	7.7
O	[%VS]	35.5	33	33	33	35
N	[%VS]	4.5	7.5	6.3	7.1	6.2
C/N		11.4	7	8.7	7.2	7.9
P	[% DS]	2	2	2	2	2
Cl	[% DS]	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
K	[% DS]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Al	[% DS]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Ca	[% DS]	10	10	10	10	10
Fe	[% DS]	2	2	2	2	2
Mg	[% DS]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Λίπη	[% DS]	18	8	10	14	10
Πρωτεΐνες	[% DS]	24	36	34	30	18
Θερμική [kWh/t[DS]	ισχύς	4200	4100	4800	4600	3000

A: πρωτοβάθμια ιλύς,

B₁: βιολογική ιλύς (χαμηλή φόρτιση >0, 20 kg BOD₅/kg MLSS),

B₂: βιολογική ιλύς (υψηλή και μέση φόρτιση <0, 20 kg BOD₅/kg MLSS),

C: μικτή ιλύς (πρωτοβάθμια και βιολογική), D: χωνευμένη ιλύς

4.4.1 Οργανικά Συστατικά

Η οργανική ύλη (organic matter) της ιλύος αποτελείται κυρίως από διαλυτές ουσίες, όπως υδρογονάνθρακες, αμινοξέα, πρωτεΐνες ή λιπίδια. Το περιεχόμενο οργανικών ουσιών στα αστικά λύματα είναι υψηλό (συνήθως πάνω από 50% των στερεών) και κυμαίνεται ανάλογα

με την επεξεργασία στην οποία υπόκειται. Η προσθήκη οργανικής ύλης στο έδαφος μπορεί να βελτιώσει τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους και να μειώσει την πιθανότητα επιφανειακής απορροής και διάβρωσής του. Επιπλέον, με την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης μπορεί να αυξηθεί η περιεκτικότητα του εδάφους σε συστατικά υψηλής γεωργικής αξίας (N, S, Mg κτλ.). Τέλος, η οργανική ύλη είναι μία πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς που διαβιούν στο έδαφος και η εφαρμογή της ιλύος μπορεί να προκαλέσει αύξηση του εδαφικού πληθυσμού και της εδαφικής δράσης [32].

4.4.2 Άζωτο

Το άζωτο στην ιλύ βρίσκεται κυρίως σε οργανική μορφή (πρωτεΐνες, ουρία και αμινοξέα) και σε μικρότερη ποσότητα σε αμμωνιακό άζωτο (αμμωνιακά άλατα ή αμμωνία).

Ως προϊόν οξείδωσης των προηγούμενων μορφών το άζωτο μπορεί να υπάρχει ως νιτρικά και νιτρώδη.

Οι κυριότερες μετατροπές που υφίστανται οι παραπάνω μορφές αζώτου κατά την εφαρμογή της ιλύος στο έδαφος είναι [6]:

- Μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό από αερόβια ή αναερόβια βακτηρίδια
- Οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη από ειδικά αερόβια νιτροποιητικά βακτηρίδια (νιτροποίηση)
- Περαιτέρω οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά από ειδικά αερόβια νιτροποιητικά βακτηρίδια (νιτροποίηση)
- Αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη και τελικά σε αέριο άζωτο από αερόβια – αναερόβια βακτηρίδια. (απονιτροποίηση)

Η διαθεσιμότητα του αζώτου στην ιλύ επηρεάζεται σημαντικά από την επεξεργασία στην οποία υπόκειται. Συγκεκριμένα, καθώς το περισσότερο αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται στην υγρή φάση της ιλύος, ένα σημαντικό μέρος του θα απομακρυνθεί κατά τα στάδια της πάχυνσης και της αφυδάτωσης. Ακόμα επηρεάζεται από διάφορους άλλους παράγοντες όπως: η θερμοκρασία, η υγρασία, το pH και η υφή του εδάφους.

Όσον αφορά το κίνδυνο μόλυνσης των υπόγειων υδάτων από το άζωτο που περιέχεται στην ιλύ, δημιουργείται εάν η ποσότητα της εφαρμοζόμενης ιλύος δεν αντιστοιχεί στις ανάγκες των φυτών σε θρεπτικά στοιχεία και εάν γίνει γρήγορη αποικοδόμηση της οργανικής ύλης της ιλύος με αποτέλεσμα τη διήθηση των θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος [32].

4.4.3 Φώσφορος

Ο φώσφορος χρησιμοποιείται στη γεωργία για τις ευεργετικές του ιδιότητες στην ανάπτυξη των φυτών. Ο φώσφορος στην ιλύ βρίσκεται κυρίως σε ανόργανη μορφή (mineral form) και αντιπροσωπεύει από 30-98% του συνολικού φωσφόρου ανάλογα με τον τύπο της ιλύος.

Όπως και στην περίπτωση του αζώτου, η ποσότητα του διαθέσιμου φωσφόρου στην ιλύ εξαρτάται από την μέθοδο της επεξεργασίας και δεν είναι ανάλογη της ποσότητας του συνολικού φωσφόρου. Βέβαια, η συγκέντρωση του φωσφόρου στην ιλύ είναι πολύ

μεγαλύτερη στην περίπτωση που πραγματοποιείται απομάκρυνση του φωσφόρου στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων [32].

4.4.4 Άλλα Συστατικά με Γεωργική Αξία

Πολύ χρήσιμα για την γεωργική παραγωγή και την ανάπτυξη των φυτών είναι και κάποια άλλα συστατικά που περιέχονται στην ιλύ όπως κάλιο, θείο, μαγνήσιο, νάτριο και ιχνοστοιχεία (π.χ. βόριο, κοβάλτιο, σελήνιο, ιώδιο), τα οποία ενδεχομένως εμφανίζονται στην ιλύ σε διαφορετικές μορφές (για παράδειγμα θειικό μαγνήσιο ή οξειδίο του μαγνησίου). Ωστόσο, η γεωργική τους αξία που σχετίζεται με τη διαθεσιμότητά τους στην ιλύ, δεν έχει ακόμα εκτενώς μελετηθεί [8].

4.4.5 Βαρέα μέταλλα

Η ιλύς περιέχει συχνά σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων όπως κάδμιο, χρώμιο, ψευδάργυρο, χαλκό, υδράργυρο, νικέλιο και μόλυβδο που αποτελούν δυνητικές τοξικές ουσίες για τα φυτά και τους ζωντανούς οργανισμούς. Ανάλογα με την τοξικότητά τους τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Αυτά όπως ο χαλκός, ψευδάργυρος, νικέλιο και χρώμιο που είναι τοξικά για τα φυτά και μπορούν να προκαλέσουν σημαντική μείωση στη γεωργική παραγωγή
- Αυτά όπως ο μόλυβδος, κάδμιο και υδράργυρος που υπό κανονικές συνθήκες δεν αναχαιτίζουν την ανάπτυξη των φυτών αλλά μπορεί να προκαλέσουν σημαντικές οργανικές βλάβες στους ανθρώπους και τα ζώα που καταναλώνουν τα φυτά ή άμεσα τα μέταλλα αυτά [12].

Υπάρχουν τρεις κύριες πηγές βαρέων μετάλλων στην ιλύ των λυμάτων: τα αστικά λύματα, οι απορροές των δρόμων και τα βιομηχανικά απόβλητα.

Το ποσοστό και ο τρόπος απομάκρυνσής τους από την λάσπη διαφέρει. Ο Chipasa [40], χαρακτηριστικά αναφέρει ότι η σειρά απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από την ιλύ είναι η ακόλουθη: $Cd < Pb < Cu < Zn$, δηλαδή ο ψευδάργυρος απομακρύνεται δυσκολότερα σε σχέση με το κάδμιο.

Ακόμα πρέπει να αναφέρουμε ότι η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων επηρεάζεται άμεσα από τα χαρακτηριστικά του εδάφους και το pH. Τα περισσότερα μέταλλα είναι λιγότερο διαλυτά και συνεπώς λιγότερο διαθέσιμα στα φυτά σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH. Έτσι, σύμφωνα με τον Hansen et al [41], μία αύξηση της τιμής του pH κατά 0,5 μονάδες μπορεί να προκαλέσει ελάττωση της προσλαμβανόμενης ποσότητας Cd κατά 20-40%.

Στο Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται σύμφωνα με το ισχύον νομικό πλαίσιο, σε εφαρμογή της Κοινοτικής Οδηγίας 86/278/ΕΟΚ και της ΚΥΑ 80568/4225/1991, οι ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές των βαρέων μετάλλων στα εδάφη στα οποία πρόκειται να εφαρμοσθεί ιλύς, στην ιλύ και στις επιτρεπόμενες ποσότητες γεωργικής χρησιμοποίησης ιλύος σε ετήσια βάση.

Πίνακας 4.7: Ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων [7]

Βαρέα μέταλλα	Έδαφος (mg/kg ξηρή ύλη)	Ιλύς (mg/kg ξηρή ύλη)	Φορτίο (g/ha/έτος)
Cd	1-Μαρ	20-40	150
Cu	50-140	1000-1750	12000
Ni	30-75	300-400	3000
Pb	50-300	750-1200	15000
Zn	150-300	2500-4000	30000
Hg	1-1.5	16-25	100
Cr	-	-	-

Παρόλα αυτά όσον αφορά τις ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές των βαρέων μετάλλων οι A. Fliebach et al [42], σε μελέτη τους ανέφεραν ότι όσο παρατηρείται επίδραση των βαρέων μετάλλων στη δομή των οικοσυστημάτων και σε μικρότερες συγκεντρώσεις από αυτές των ανώτατων ορίων δεν εξασφαλίζεται η ασφάλεια των οικοσυστημάτων.

4.4.6 Οργανικοί Ρύποι

Παράλληλα με το πρόβλημα των βαρέων μετάλλων που πρέπει να αντιμετωπιστεί, η ιλύς περιέχει ένα πλήθος από οργανικούς ρύπους που μπορούν να επηρεάσουν το έδαφος, τα φυτά, την ανθρώπινη υγεία καθώς επίσης και το περιβάλλον. Οι οργανικές αυτές ενώσεις είναι τοξικές και πολύ ανθεκτικές στην αποσύνθεση σε αντίθεση με τα φυσικά οργανικά υλικά που είναι άφθονα στην ιλύ, για αυτό χαρακτηρίζονται από υψηλή οικοτοξικολογική σημασία.

Οι πηγές προέλευσης των ρύπων αυτών στην ιλύ ποικίλουν. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι [43]:

- Τα απόβλητα βιομηχανικής προέλευσης
- Τα οικιακά ή βιομηχανικά απορρυπαντικά και καθαριστικά
- Οι χημικές ουσίες που προστίθενται σκόπιμα κατά την διάρκεια επεξεργασίας λυμάτων
- Τα απόβλητα χλωρίωσης πόσιμου νερού
- Οι οργανικοί διαλύτες

Οι συνηθέστεροι οργανικοί ρύποι που συναντώνται στην ιλύ είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), τα χλωριωμένα και οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα. Παραδείγματα κοινών οργανικών ρύπων που έχουν ανιχνευθεί στην ιλύ αστικών λυμάτων στη διεθνή βιβλιογραφία, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από υψηλή οικοτοξικολογική σημασία, αναφέρονται στο Πίνακα 4.8 που ακολουθεί:

Πίνακας 4.8: Παραδείγματα κοινών οργανικών ρύπων που έχουν ανιχνευθεί στην ιλύ [7]

Προσροφημένα οργανικά αλογόνα (AOX)

Ενώσεις θεικού αλκυλοβενζολίου (Linear alkyl benzene sulphonates – LAS)

Δι-εθυλ-εξυλ-φθαλίδια [Di(2-ethylhexyl)phthalate – DEHP]

Αλκυλφαινόλες (Οκτυλ- & Εννεϋλφαινόλες, κλπ.)

Παράγωγα των εννεϋλφαινολών (NPE, Nonyphenol – Nonyphenol-(με 1 ή 2 ομάδες αιθοξυλίων) ethoxylates

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες

Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB)

Πολυχλωριωμένες διβενζοδιοξίνες /διβενζοφουράνια

Βουτυλ-υδροξυ-ανισόλη, διφαινόλες

Φθαλίδια, τενζίδια

Οργανικές ενώσεις κασσιτέρου

Φυτοπροστατευτικές ενώσεις, ορμόνες, αντιβιοτικά κλπ.

Η ΕΕ στην Οδηγία 86/278/ΕΟΚ δεν έχει θέσει όρια συγκεντρώσεων των οργανικών ρύπων στην ιλύ, ενώ αντίστοιχα και η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA) δεν συμπεριέλαβε κανένα οργανικό χημικό στους Κανονισμούς γεωργικής χρήσης της ιλύος καθώς όλα τα οργανικά χημικά που εξετάστηκαν πληρούν τουλάχιστον έναν από τους παρακάτω όρους [12]:

- το οργανικό χημικό δεν εμφανίζεται συχνά σε δείγματα ιλύος (συχνότητα εμφάνισης <5%)
- η παρασκευή και χρήση του χημικού έχει απαγορευθεί
- η συγκέντρωση του οργανικού χημικού στην ιλύ στο 99% των δειγμάτων που εξετάστηκαν ήταν αρκετά χαμηλή, ώστε η γεωργική χρήση της ιλύος να μην αποτελεί κίνδυνο για την δημόσια υγεία.

Μόνο ορισμένες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχουν θεσπίσει στην εθνική τους νομοθεσία περιορισμούς στις τιμές των οργανικών ρύπων για γεωργική χρήση των ιλύων που όμως δεν συμφωνούν μεταξύ τους ως προς το είδος των χημικών και τα όρια των συγκεντρώσεων. Επιπλέον, πρέπει να αναφέρουμε ότι στο Σχέδιο Αναθεώρησης της Οδηγίας 86/278/ΕΚ προβλέπονται σχετικές οριακές τιμές. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.9 που ακολουθεί [8]:

Πίνακας 4.9: Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις οργανικών ρύπων (mg/kg ξηρή ύλη) [8]

Ρυπαντής	PCDD,PCDF	PCB	AOX	LAS	DEHP	NPE	PAH
Σχέδιο Αναθεώρησης Οδηγίας 86/278		0.8	500	2600	100	50	6
Αυστρία	50-100	0.2-1	500				6
Δανία				1300	50	10	3
Γαλλία		0.8					1.5-5
Γερμανία	100						
Σουηδία		0.4				100	3

4.4.7 Παθογόνοι Μικροοργανισμοί

Η ιλύς των λυμάτων, περιέχει ένα πλήθος παθογόνων μικροοργανισμών ο αριθμός και ο τύπος των οποίων ποικίλει. Η φύση, η ποικιλότητα και οι συγκεντρώσεις των παθογόνων μικροοργανισμών στα λύματα εξαρτώνται από την υγεία, το μέγεθος του πληθυσμού που εξυπηρετείται από το δίκτυο αποχέτευσης και το είδος της βιομηχανίας στην περιοχή. Μεγαλύτερες διακυμάνσεις παρατηρούνται σε μικρά συστήματα αποχέτευσης αφού στις περιπτώσεις αυτές, τα περιττώματα ανθρώπων που ενδεχόμενα έχουν υψηλή επιβάρυνση αντιπροσωπεύουν μεγάλο ποσοστό του συνόλου των λυμάτων, με αποτέλεσμα στα λύματα να περιέχονται από μηδενικές έως σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών.

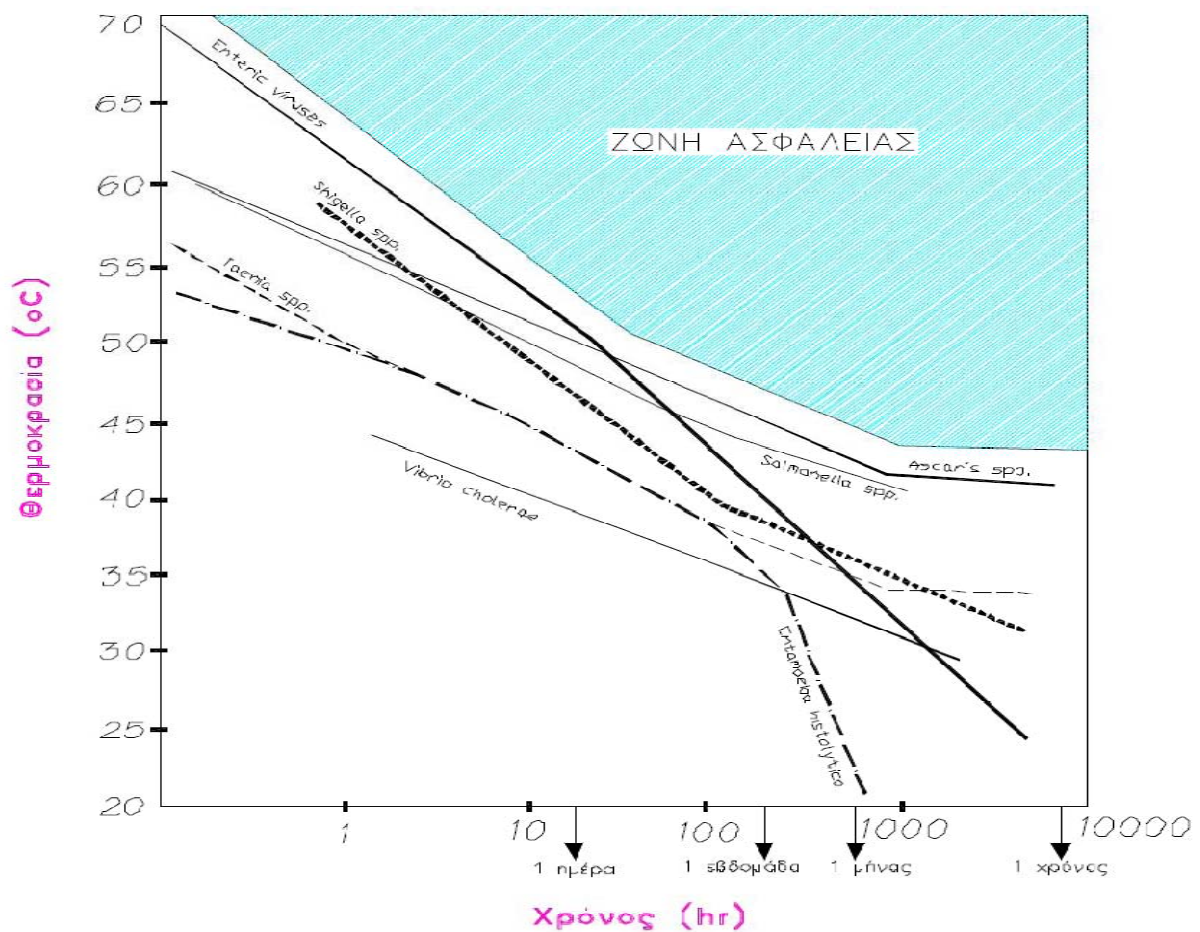
Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που περιέχονται στην ιλύ είναι κυρίως ιοί, βακτήρια, πρωτόζωα ή διάφορα παράσιτα τα είδη των οποίων παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.10 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.10: Παθογόνοι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στην ιλύ των αστικών λυμάτων [45]

Παράσιτα	Βακτήρια	Πρωτόζωα	Ιοί	Μύκητες
Taenia saginata	Salmonella spp.	Entamoeba histolytica	Poliovirus	Aspergillus spp.
Taenia solium	Shigella spp.	Giardia lamblia	Coxsackie virus	Aspergillus fumigatus
Diphyllobothrium latum	Escherichia coli	Toxoplasma gondii	Echovirus	Phialophora richardsonii
Echinococcus granulosus	Pseudomonas aeruginosa	Sarcocystis	'New' enterovirus	Geotrichum candidum
Ascaris lumbricoides	Yersinia enterocolitica	Ζύμες	Adenovirus	Trichophyton spp.
Ancylostoma duodenale	Clostridium perfringens	Candida albicans	Reovirus	Epidermophyton spp.
Toxocara canis	Clostridium botulinum	Candida krusei	Hepatitis A-virus	
Toxocara cati	Bacillus anthracis	Candida tropicalis	Rotavirus	
Trichuris trichura	Listeria monocytogenes	Candida guilliermondii	Astrovirus	
	Vibrio cholera	Cryptococcus neoformans	Calicivirus	

Mycobacterium spp.	Trichosporon	Coronavirus
Leptospira spp.		Norwalk-like calicivirus
Campylobacter spp.		Small round viruses
Staphylococcus		Parvovirus
Streptococcus		Adenoassociated viruses
		Influenza virus

Οι κλασικές μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος, όπως η αερόβια και η αναερόβια χώνευση, μειώνουν σημαντικά τον αριθμό των βακτηρίων και των ιών. Οι μικροοργανισμοί που παραμένουν στην ιλύ, μπορούν να επιβιώσουν στο έδαφος για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ειδικά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 4°C. Με την έκθεσή τους στη θερμοκρασία οι παθογόνοι οργανισμοί αδρανοποιούνται και η διάρκεια της έκθεσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τα είδη των οργανισμών όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.2 [8]. Γενικά ο ρυθμός θνησιμότητας των μικροοργανισμών διπλασιάζεται για άνοδο της θερμοκρασίας κατά 10°C, ενώ είναι ευαίσθητοι και σε τυχόν μεταβολή του pH.



Διάγραμμα 4.2: Έκθεση της ιλύος σε θερμοκρασία για την επίτευξη ιλύος απαλλαγμένης από παθογόνους μικροοργανισμούς [44]

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θνησιμότητα των μικροοργανισμών στην ιλύ των αστικών λυμάτων παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.11 που ακολουθεί:

Πίνακας 4.11: Παράγοντες που επηρεάζουν την επιβίωση των βακτηρίων και των ιών στο έδαφος [4]

Παράμετρος	Βακτήρια	Ιοί
Θερμοκρασία	Μεγαλύτερη επιβίωση στις χαμηλές θερμοκρασίες	Μεγαλύτερη επιβίωση στις χαμηλές θερμοκρασίες
pH	Βραχύτερη επιβίωση σε όξινα εδάφη (pH: 3-5) παρά σε αλκαλικά	Επηρεάζει έμμεσα την επιβίωση των ιών μέσω της αυξημένης προσρόφησης τους από το έδαφος
Κατιόντα		Επηρεάζει την επιβίωση των ιών μέσω της αυξημένης προσρόφησης τους από το έδαφος
Εδαφική υγρασία	Μεγαλύτερη επιβίωση σε υγρά εδάφη. Αμμώδη εδάφη έχουν μικρότερη ικανότητα κατακράτησης υγρασίας	Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες διαβίωσης των ιών. Αυξημένη θνησιμότητα σε εδάφη με καλή αποστράγγιση
Ηλιακή ακτινοβολία	Επιδρά κυρίως στο επιφανειακό εδαφικό στρώμα	Επιδρά κυρίως στο επιφανειακό εδαφικό στρώμα
Ανταγωνισμός με το μικροπλαγκτόν του εδάφους	Αυξημένοι χρόνοι επιβίωσης σε αποστειρωμένα εδάφη	Δεν υπάρχει σαφής ένδειξη για την επίδραση του φυτοπλαγκτού στους ιούς
Οργανική ύλη	Αυξημένη επιβίωση και πιθανή αναζωογόνηση με την παρουσία οργανικής ύλης	Άγνωστη επίδραση

Τα βακτήρια μπορούν να πολλαπλασιαστούν οπουδήποτε, αρκεί να υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες για αυτά. Τα περισσότερα βακτήρια αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από τους 70 °C, σε σύντομη χρονική περίοδο. Ωστόσο και χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι εξίσου αποτελεσματικές όταν εφαρμόζονται για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Εντούτοις, ορισμένα βακτήρια έχουν την ιδιότητα να παράγουν ενδοσπόρια, όπως τα κλωστρίδια

(Clostridium species), οπότε απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης θανάτωση αυτών. Για τον πολλαπλασιασμό τους χρειάζονται επίσης τις κατάλληλες θρεπτικές ουσίες και νερό. Επειδή λοιπόν ο φυσικός βίοτοπος αυτών των οργανισμών είναι το έντερο, οι θρεπτικές ουσίες δεν λείπουν από τα λύματα και κατά επέκταση από την ιλύ που παράγεται από αυτά [45].

Τα κυριότερα είδη βακτηρίων που παρατηρούνται στην ιλύ των αστικών λυμάτων είναι αερόβια, ετερότροφα, ανήκουν στα γένη Pseudomonas, Flavobacterium, Arthrobacter, Achromobacter, Alcaligenes, Zooglea και χαρακτηρίζονται ως βακτήρια που παρουσιάζουν την τάση σχηματισμού βιοκροκίδων (floc-forming bacteria). Επίσης υπάρχουν ως ελεύθερα, διεσπαρμένα βακτήρια (free swimming bacteria) και ως νηματοειδή βακτήρια (filamentous bacteria). [46]

Οι ιοί είναι ανίκανοι να πολλαπλασιαστούν έξω από τα ζωντανά κύτταρα ενός οργανισμού (ξενιστή - host), αλλά μπορούν να επιβιώσουν κάτω από δυσμενείς συνθήκες.

Οι μύκητες σπάνια εμφανίζονται ως κυρίαρχος οργανισμός στην ιλύ. Ανταγωνίζονται τα βακτήρια σε τιμές pH μικρότερες του 6 και η παρουσία τους στην ιλύ αποτελεί δείκτη τοξικής φόρτισης. Τα κυριότερα είδη μυκήτων, που απαντώνται σε συστήματα ενεργού ιλύος είναι τα Geotrichium candidum και Trichosporon sp [47].

Τα παράσιτα, έχουν την ιδιότητα να επιβιώνουν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Κάποιοι σκώληκες (worms) όπως οι *Taenia* spp και *Ascaris* spp, έχουν εξελίξει τα αυγά τους ώστε να επιτύχουν τη μεταφορά τους από τον ένα οργανισμό στον άλλο. Επίσης παθογόνα πρωτόζωα όπως τα γένη *Cryptosporidium* και *Giardia* έχουν εξελίξει ένα μηχανισμό κύστεων για τον ίδιο σκοπό. Αυτές οι δομές είναι εξαιρετικά ανθεκτικές στις πιέσεις του περιβάλλοντος αλλά οι οργανισμοί αυτοί δεν μπορούν να αναπαραχθούν έξω από έναν κατάλληλο οργανισμό και αυτό σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις τους στην ιλύ είναι σχετικά χαμηλές [45].

Οι μικροοργανισμοί στα απόβλητα διαφέρουν στις αρχικές τους συγκεντρώσεις, στους ρυθμούς θανάτου και στην ευαισθησία τους στα διάφορα μέσα απολύμανσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα βακτήρια υπερτερούν σε αριθμό των ιών και άλλων παθογόνων μικροοργανισμών κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Για το λόγο αυτό τις περισσότερες φορές μόνο τα βακτήρια αποτελούν δείκτη μικροβιολογικής ποιότητας [13].

Γενικότερα η επιλογή των μικροοργανισμών που θα επικρατήσουν στην ιλύ βασίζεται σε τρία κύρια κριτήρια. Το πρώτο αφορά στην ικανότητα των μικροοργανισμών να σχηματίζουν βιοκροκίδες. Με τον τρόπο αυτό οι μικροοργανισμοί παραμένουν στο σύστημα μέσω της ανακυκλοφορούσας ιλύος. Το δεύτερο αφορά στην εμφάνιση ρυθμού ανάπτυξης μεγαλύτερου από τον ρυθμό απομάκρυνσης στερεών από τη μονάδα, ενώ το τρίτο στην προσαρμογή τους στις εκάστοτε περιβαλλοντικές συνθήκες [48].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: Πειραματικό Μέρος

5.1 Ρύποι

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι ρύποι, οι οποίοι εξετάστηκαν, ως προς τη δυνατότητα προσρόφησης τους με τη χρήση ιλύος αστικών λυμάτων, ήταν οι εξής:

- βενζόλιο (benzene)
- τολουόλιο (toluene)
- αιθυλοβενζόλιο (ethyl benzene)
- ξυλόλιο (xylene)
- TAME (tert-amyl methyl ether)

Ο λόγος επιλογής των συγκεκριμένων ρύπων ήταν αφενός το γεγονός ότι αποτελούν τυπικούς πετρελαϊκούς ρύπους, που απαντώνται σε πολλά ρυπασμένα πεδία και ως εκ τούτου πολλοί επιστήμονες και μηχανικοί καλούνται να ερευνήσουν και να εφαρμόσουν τρόπους απομάκρυνσης αυτών και αφετέρου το ότι παρουσιάζουν αρκετές διαφορές στις ιδιότητες (π.χ. διαλυτότητα, πτητικότητα, κτλ) και κατ' επέκταση στη συμπεριφορά τους στους υπόγειους υδροφορείς. Η συγκεκριμένη διαφορετικότητα αποτελεί σημαντική βοήθεια στην αξιολόγηση του υπό εξέταση πληρωτικού υλικού.

Πιο συγκεκριμένα, οι ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν οι εξής:

- Benzene 99,7% (Riedel-deHaen)
- Toluene 99,7% (Riedel-deHaen)
- Ethylbenzene 99% (Fluka)
- p-Xylene 99% (Fluka)
- o-xylene 99% (Fluka)
- TAME 99% (Supelco)

5.2 Δειγματοληψία Ιλύος-Προετοιμασία Δειγμάτων

5.2.1 Δειγματοληψία Ιλύος

Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε ιλύς η οποία προέρχεται από τη Μονάδα Βιολογικής Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων της πόλης των Χανίων.

Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές δειγματοληψίας 1,5kg χωνευμένης και 1,5kg μη χωνευμένης ιλύος τις ημερομηνίες 3/02/2011 και 3/06/2011.

Η χωνευμένη ιλύς στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) Χανίων προέρχεται από την πρωτοβάθμια επεξεργασία.

Ως μη χωνευμένη εννοούμε την παχυμένη περίσσεια ιλύος της βιολογικής βαθμίδας της ΕΕΛ.

Τα στάδια της δειγματοληψίας συνοψίζονται στα εξής:

- Επιλογή κατάλληλων αποθηκευτικών μέσων για την αποθήκευση των δειγμάτων της ιλύος από τον βιολογικό καθαρισμό (σακούλες)
- Μετάβαση στο βιολογικό καθαρισμό, στο χώρο των εγκαταστάσεων της αφυδάτωσης όπου καταλήγει η χωνευμένη και μη χωνευμένη ιλύς.
- Συλλογή των δειγμάτων της ιλύος
- Μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο και αποθήκευσή τους στο ψυγείο στους 5°C, έτσι ώστε να συντηρηθούν μέχρι να αρχίσει η πειραματική επεξεργασία τους.

5.2.2 Προετοιμασία Δειγμάτων

Μετά την δειγματοληψία της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος δημιουργήθηκαν τέσσερα διαφορετικά δείγματα ιλύος που εξετάστηκαν ως προς διάφορες παραμέτρους για τις οποίες γίνεται αναλυτική περιγραφή στα επόμενα κεφάλαια.

Τα δείγματα αυτά είναι:

- Χωνευμένη ιλύς
- Μη χωνευμένη ιλύς
- Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος σε αναλογία 50:50
- Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος σε αναλογία 30:70

Στόχος της δημιουργίας των μειγμάτων χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος είναι η δημιουργία δείγματος πλούσιο σε οργανικά συστατικά, όσο το δυνατό μικρότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, χαμηλής τοξικότητας και φυτοτοξικότητας καθώς επίσης και υψηλού μικροβιακού πληθυσμού.

5.3 Ξήρανση- Κονιορτοποίηση Δειγμάτων

5.3.1 Ξήρανση

Με την ολοκλήρωση της δειγματοληψίας και της προετοιμασίας των δειγμάτων για ανάλυση ακολούθησε η ξήρασή τους. Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων στους 105 °C για 24 ώρες χρησιμοποιώντας φούρνο ξήρασης της εταιρίας Jouan.

5.3.2 Κονιορτοποίηση

Η κονιορτοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης με χρήση του πλανητικού περιστρεφόμενου σπαστήρα. Έτσι, οι κόκκοι των διαφόρων ξηρών πλέον δειγμάτων ιλύος από το αρχικό ακανόνιστο μέγεθος της τάξης των εκατοστών που είχαν απέκτησαν μέγεθος μικρότερο των 3mm. Έπειτα αποθηκεύτηκαν σε κλειστά πλαστικά δοχεία σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον, μέχρι την χρήση τους κατά τη διάρκεια της πειραματική διεργασίας.

5.4 Χαρακτηρισμός Ιλύος

Με το χαρακτηρισμό της ιλύος μπορούμε να προσδιορίσουμε τα χαρακτηριστικά της δηλαδή τις φυσικοχημικές παραμέτρους της, την τοξικότητα και φυτοτοξικότητά της, την περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα άνθρακα και άζωτο, το πλήθος των μικροβιακών πληθυσμών που αναπτύσσονται καθώς επίσης το pH και την υγρασία της. Γνωρίζοντας τα παραπάνω στοιχεία παρέχεται μια γενικότερη εικόνα για την ποιότητα του συγκεκριμένου αποβλήτου.

5.4.1 Προσδιορισμός Φυσικής Υγρασίας, pH, Στοιχειακής Ανάλυσης

5.4.1.1 Φυσική Υγρασία

Τα δείγματα ιλύος καθορισμένης αρχικής μάζας, ζυγίστηκαν μετά από ξήρανση στους 105°C για 24 ώρες. Η φυσική τους υγρασία υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$\text{Υγρασία}\% = \left[\frac{W_{in} - W_{fin}}{W_{in}} \right] * 100 \quad \text{Εξίσωση 5.1}$$

Όπου:

- W_{in} : το αρχικό βάρος του δείγματος σε gr
- W_{fin} : το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε gr

5.4.1.2 Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων βάσει της πρότυπης μεθόδου D 4972-01. Η μέτρηση του pH έγινε με τη χρήση ποτενσιόμετρου με ένα σύστημα ευαίσθητου ηλεκτροδίου. Αφού ζυγίστηκε ποσότητα 10gr από κάθε ξηρό δείγμα ιλύος τοποθετήθηκε το κάθε ένα μαζί με 30ml απιονισμένου νερού σε πλαστικό σωληνάριο. Ακολούθησε ανάδευση του κάθε δείγματος για 20 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για περίπου 10min ώστε να καθιζάνει το στερεό και έπειτα μετρήθηκε το pH.

5.4.1.3 Στοιχειακή Ανάλυση (ultimate analysis)

Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων της ιλύος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του άνθρακα (C), και του αζώτου (N). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα και του αζώτου έγινε στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή Euro Vector, Elemental Analysis CHNS-O.

5.4.2 Μετρήσεις Φυσικοχημικών Χαρακτηριστικών

Για τις μετρήσεις των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος εκχύλισης με απιονισμένο νερό DIN 38414 (S4) για κάθε δείγμα ιλύος ξεχωριστά. Η μέθοδος της εκχύλισης αυτής περιλαμβάνει:

- Παρασκευή διαλύματος ξηρού δείγματος ιλύος και απιονισμένου νερού σε αναλογία 1:10 μέσα σε πλαστικά δοχεία
- Ανάδευση των πλαστικών δοχείων για 24 ώρες στις 250 rpm στροφές/λεπτό
- Φυγοκέντριση του δείγματος στις 3500 στροφές/λεπτό για 15 λεπτά
- Διήθηση του δείγματος υπό πίεση κενού με φίλτρο 0,45 μm
- Αποθήκευση των εκχυλισμάτων στους 4°C

Μετά το πέρας της διαδικασίας της εκχύλισης τα εκχυλίσματα χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των: COD, BOD₅, N, NO₃⁻, NO₂, Cl, P, καθώς επίσης του NH₄⁺ και SO₄⁻².

5.4.2.1 Υπολογισμός COD

Τα πειράματα της μέτρησης του COD έγιναν με την βοήθεια των Kit τεστ της εταιρείας Merck. Η διαδικασία μέτρησης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Τοποθέτηση 3 ml δείγματος (από το εκχύλισμα) στην κυψελίδα με το τεστ.
- Τοποθέτηση της κυψελίδας στον βιοαντιδραστήρα για 2 hr στους 148 °C.
- Μετά το πέρας των 2 hr η κυψελίδα αφήνεται να κρυώσει σε καρουζέλ.
- Μετά από 10 λεπτά ανακινείται και αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

5.4.2.2 Υπολογισμός BOD₅

Ο πειραματικός προσδιορισμός του BOD₅, έγινε με βάση την υποπίεση που δημιουργείται σε ειδική φιάλη κατά την δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα από το καυστικό κάλιο. Χρησιμοποιήθηκαν μανόμετρα τύπου “OxiTop”, με χρόνο επώασης 5 ημέρες, σε θερμοκρασία 20 °C.

5.4.2.3 Υπολογισμός N, NO₃, NO₂⁻, Cl, P, NH₄⁺, SO₄⁻²

5.4.2.3.1 Μέτρηση SO₄⁻² Κωδ Merck: 1.14564

- Έλεγχος του pH ώστε να κυμαίνεται στο εύρος 2-10.
- Προσθήκη 1 ml δείγματος (από το εκχύλισμα) στην κυψελίδα με το test και ανάμιξη.
- Προσθήκη μίας δόσης του αντιδραστηρίου SO₄ 1K και ανακίνηση.
- Χρόνος αντίδρασης 2 λεπτά και άμεση μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

5.4.2.3.2 Μέτρηση NH₄⁺ Κωδ Merck: 1.00683

- Προσθήκη σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα 5 ml του αντιδραστηρίου NH₄⁻¹.
- Προσθήκη με μια πιπέτα 0,2ml δείγματος (από το εκχύλισμα) για την περιοχή μέτρησης 2-75 mg/l NH₄⁻¹.
- Προσθήκη 2 δόσεων του αντιδραστηρίου NH₄⁻².
- Καλή ανακίνηση μέχρι να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.
- Χρόνος αντίδρασης 15 λεπτά.
- Άδειασμα του διαλύματος σε κυψελίδα.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

5.4.2.3.3 Μέτρηση NO₃ Κωδ Merck 1.14542

- Προσθήκη μίας δόσης του αντιδραστηρίου NO₃^{-1K} στην κυψελίδα με το test και ανάμιξη.
- Προσθήκη 1,5 ml δείγματος (από το εκχύλισμα) και ανακίνηση.
- Χρόνος αντίδρασης 10 λεπτά.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

5.4.2.3.4 Μέτρηση NO₂⁻ Κωδ Merck 1.14547

- Προσθήκη 5ml δείγματος (από το εκχύλισμα) στην κυψελίδα με το test και ανάμιξη.
- Καλή ανακίνηση μέχρι να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.
- Χρόνος αντίδρασης 10 λεπτά.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

5.4.2.3.5 Μέτρηση P Κωδ Merck 1.14543

- Έλεγχος του pH ώστε να κυμαίνεται στο εύρος 0-10.
- Προσθήκη 5 ml δείγματος (από το εκχύλισμα) στην κυψελίδα με το test και ανάμιξη.
- Προσθήκη μιας δόσης του αντιδραστηρίου P⁻1K και ανακίνηση.
- Τοποθέτηση της κυψελίδας με το test στον βιοαντιδραστήρα Spectroquant TR 420 της Merck, για 30min στους 120 °C.
- Αναμονή ώστε η κυψελίδα να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Προσθήκη 5 σταγόνων του αντιδραστηρίου P-2K και ανάμιξη.
- Καλή ανακίνηση για να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.
- Προσθήκη μιας δόσης του αντιδραστηρίου P-3K.
- Χρόνος αντίδρασης 5 λεπτά.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

5.4.2.3.6 Μέτρηση N Κωδ Merck 1.00613

- Προσθήκη 10ml δείγματος (από το εκχύλισμα) σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
- Προσθήκη μίας δόσης του αντιδραστηρίου N-1K
- Προσθήκη 6 σταγόνων του αντιδραστηρίου N-2K και ανάμιξη
- Τοποθέτηση του δοκιμαστικού σωλήνα στον βιοαντιδραστήρα Spectroquant TR 420 της Merck, για 60min στους 120 °C.
- Αναμονή ώστε ο δοκιμαστικός σωλήνας να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Προσθήκη 1ml του προπαρασκευασμένου δείγματος στη κυψελίδα με το test.
- Προσθήκη 1ml του αντιδραστηρίου N-3K και ανάμιξη.
- Χρόνος αντίδρασης 10 λεπτά.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

5.4.2.3.7 Μέτρηση Cl Κωδ Merck 1.14897

- Έλεγχος του pH ώστε να κυμαίνεται στο εύρος 1-12.
- Προσθήκη 1ml δείγματος (από το εκχύλισμα) σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
- Προσθήκη 2,5ml του αντιδραστηρίου Cl-1 και ανάμιξη.
- Προσθήκη 0,5ml του αντιδραστηρίου Cl-2 και ανάμιξη.
- Χρόνος αντίδρασης 1 λεπτό
- Άδειασμα του διαλύματος σε κυψελίδα
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

5.4.3 Ανάλυση Βαρέων Μετάλλων

Η ανάλυση των βαρέων μετάλλων έγινε στα εκχυλίσματα των τεσσάρων δειγμάτων ιλύος. Για την παρασκευή των εκχυλισμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) [49], η οποία οριστικοποιήθηκε ως πρότυπη δοκιμή το Μάρτιο του 1990 και επιτρέπει τον προσδιορισμό της τοξικότητας περισσότερων ρύπων σε σχέση με άλλες μεθόδους εκχύλισης όπως η δοκιμή EP (Extraction Procedure).

Η πρότυπη αυτή δοκιμή περιλαμβάνει αρχικά τη δημιουργία δύο διαλυμάτων εκχύλισης. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται ως εξής:

1^ο Διάλυμα Εκχύλισης:

- Προσθήκη 5,7 ml CH_3COOH σε 500ml απιονισμένου νερού
- Προσθήκη 64,3 ml 1N NaOH
- Αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι ο τελικός όγκος να φτάσει το 1L
- Το pH του διαλύματος θα πρέπει να είναι $4,93 \pm 0,05$

2^ο Διάλυμα Εκχύλισης

- Προσθήκη 5,7 ml CH_3COOH σε 500ml απιονισμένου νερού
- Αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι ο τελικός όγκος να φτάσει το 1L
- Το pH του διαλύματος θα πρέπει να είναι $2,88 \pm 0,05$

Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία επιλογής του διαλύματος εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε για την ολοκλήρωση της μεθόδου (τα παρακάτω βήματα πραγματοποιούνται για κάθε ένα δείγμα ξεχωριστά):

- Ζυγίζονται 5gr ξηρού δείγματος ιλύος
- Μεταφορά υλικού σε κωνική φιάλη 500 ml
- Προσθήκη 96,5ml απιονισμένου νερού και τοποθέτηση της κωνικής φιάλης για 5 λεπτά σε υδατόλουτρο WB με μηχανική ανάδευση της εταιρίας Memmert
- Καταγραφή ένδειξης pH του διαλύματος και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1^ο διάλυμα εκχύλισης
- Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική 3,5ml 1N HCl και ακολουθεί πολυφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος σε 50^ο C για 10 λεπτά
 - Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν το $\text{pH} < 5$, τότε χρησιμοποιείται το 1^ο διάλυμα εκχύλισης ενώ αν το $\text{pH} > 5$ χρησιμοποιείται το 2^ο διάλυμα εκχύλισης.

Στα πειράματά μας αρχικά το pH ήταν μεγαλύτερο του 5 για όλα τα δείγματα. Μετά την προσθήκη 3,5ml 1N HCl ήταν μικρότερο. Για αυτό, όπως εξάλλου προσδιορίζει η μέθοδος, χρησιμοποιήσαμε το 1^ο διάλυμα εκχύλισης.

Αφού λοιπόν επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκτελούνται τα ακόλουθα στάδια της δοκιμής για όλα τα δείγματα:

- Παρασκευή διαλύματος ξηρού δείγματος ιλύος και του επιλεγμένου διαλύματος εκχύλισης σε αναλογία 1:20 μέσα σε πλαστικό δοχείο
- Τοποθέτηση του πλαστικού δοχείου στη βάση ανακίνησης για 18 ± 2 ώρες στις 30 ± 2 στροφές/λεπτό
- Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό
- Διήθηση των διαλυμάτων με nylon φίλτρο 0,45 μm
- Οξίνιση των δειγμάτων με HNO_3 υψηλής καθαρότητας σε συγκέντρωση 1% και συντήρηση στους 4 °C μέχρι την ανάλυση τους στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται για ορισμένα συστατικά που εξετάζονται στη παρούσα εργασία τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης που ορίστηκαν από την ΕΡΑ.

Πίνακας 5.1: Επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών συστατικών

Συστατικό	Συγκέντρωση mg/L
As	5,0
Cd	1,0
Cr	5,0
Pb	5,0
Hg	0,2

5.4.4 Τέστ Τοξικότητας

Η εκτίμηση της τοξικότητας των εκχυλισμάτων της ιλύος από την εκχύλιση με απιονισμένο νερό μπορεί να γίνει με τον προσδιορισμό του δείκτη LC50 (Lethal Concentration: θανατηφόρα συγκέντρωση), ο οποίος εκφράζει τη συγκέντρωση της υπό εξέταση τοξικής ουσίας ή επικίνδυνης ουσίας που προκαλεί θάνατο στο 50% των πειραματόζωων. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε το παρακάτω τέστ.

Μέθοδος Προσδιορισμού Τοξικότητας

Για την διεξαγωγή των τεστ τοξικότητας χρησιμοποιήθηκαν σετ Daphtoxkit F Magna. Οι δοκιμές χρησιμοποιούν τα νεογνά *Daphnia magna* που εκκολάπτονται σε περίπου 3 ημέρες από τα αυγά –εφίπια.

Τα όργανα και τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι τα ακόλουθα:

Εφίπια *Daphnia Magna* (συμπυκνωμένο διάλυμα ISO), δισκίο επώασης, φύλλα parafilm, μικροσιφόνια, σιφόνια, θάλαμος επώασης, εμφιαλωμένο μη χλωριωμένο νερό, πιάτο με

κυψελίδες, τραπέζι φωτισμού και δείγματα από τα εκχυλίσματα που προέκυψαν από την εκχύλιση με απιονισμένο νερό.

Εκκόλαψη των Εφίππων *Daphnia Magna*

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Εκκένωση του φιαλιδίου με τα εφίππια και ξέπλυμα ώστε να απομακρυνθούν όλα τα υπολείμματα. Τα εφίππια μεταφέρονται στο δισκίο επώασης σε 50ml εμφιαλωμένου μη χλωριωμένου νερού, στο οποίο έχει διοχετευτεί αέρας έτσι ώστε να επιτευχθεί η αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου. Κάλυψη του δισκίου και επώαση για 3 ημέρες. Η επώαση γίνεται σε θερμοκρασία 20–22 °C και με συνεχή φωτισμό (6000lux).

Δημιουργία Διαλυμάτων Αραίωσης Τοξικού Αποβλήτου

Για το συγκεκριμένο πείραμα δημιουργήθηκαν 4 διαλύματα των 50ml από τα εκχυλίσματα της μεθόδου εκχύλισης με απιονισμένο νερό για κάθε ένα από τα δείγματα ιλύος με τις εξής συγκεντρώσεις: 100%, 50%, 25%, 1%.

Πλήρωση κυψελίδων

Η 1^η στήλη του δισκίου επώασης αποτελεί χώρο αποθήκευσης των νεογνών με σκοπό να αποτραπεί η αραίωση της τοξικής ουσίας κατά την διάρκεια της μεταφοράς των νεογνών από το δισκίο εκκόλαψης στις κυψελίδες δοκιμής εξαιτίας του νερού που θα μεταφερθεί αναγκαστικά μαζί με τα νεογνά. Στις επόμενες γραμμές τοποθετούνται τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν παραπάνω (10ml /κυψελίδα).

Μεταφορά των νεογνών στις κυψελίδες δοκιμής

Αφού τοποθετηθεί το δισκίο επώασης στην φωτιζόμενη πλάκα μεταφέρονται με μικροσιφόνια 20 (κολυμπώντας ενεργά) νεογνά στις κυψελίδες αποθήκευσης. Στην συνέχεια τοποθετούνται οι κυψελίδες στη φωτιζόμενη πλάκα και μεταφέρονται 5 νεογνά σε κάθε μία κυψελίδα της ίδιας γραμμής με την κυψελίδα αποθήκευσης.

Επώαση των νεογνών εντός των κυψελίδων και σημείωση των αποτελεσμάτων

Αφού τοποθετηθεί ένα φύλλο Parafilm για την κάλυψη των κυψελίδων, τα νεογνά αφήνονται να επωαστούν στους 20 °C στο σκοτάδι. Μετά από ένα εικοσιτετράωρο τοποθετούνται οι κυψελίδες στη φωτεινή πλάκα και μετράται ο αριθμός των νεκρών και ακινητοποιημένων οργανισμών στις κυψελίδες.

Υπολογισμός μέσου όρου νεκρών μικροοργανισμών *Daphnia magna* στις κυψελίδες και υπολογισμός ποσοστού θανάτωσης

Ο μέσος όρος των νεκρών μικροοργανισμών για όλες τις κυψελίδες υπολογίζεται ως εξής: Σε κάθε κυψελίδα τοποθετούνται 5 μικροοργανισμοί. Οι κυψελίδες είναι 4 άρα το πλήθος των μικροοργανισμών είναι 20. Υπολογίζεται το άθροισμα των νεκρών μικροοργανισμών από κάθε αραιώση και διαιρείται με το 20. Το ποσοστό των νεκρών μικροοργανισμών είναι ο μέσος όρος επί 100%. Ο μέσος όρος των νεκρών μικροοργανισμών *Daphnia magna* στις κυψελίδες αναφοράς αφαιρείται από τον αντίστοιχο μέσο όρο για τις υπόλοιπες κυψελίδες, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι πιο αξιόπιστα.

5.4.5 Τέστ Φυτοτοξικότητας

Ο προσδιορισμός της τοξικότητας εδαφών, ίζημάτων, κομπόστ και βιομηχανικών λασπών μπορεί να γίνει με την εκτίμηση του δείκτη βλαστικότητας (Germination Index –GI) ο οποίος επιτρέπει τον προσδιορισμό της φυτοτοξικότητας ενός ρυπασμένου στερεού υλικού σε μικρό χρονικό διάστημα (τρεις μέρες) και με μικρό κόστος.

Η φυτοτοξικότητα προσδιορίζεται από τη σύγκριση της βλαστικότητας (ανάπτυξη ριζών) κάποιου είδους σπόρων στο υπό μελέτη ρυπασμένο έδαφος και της βλαστικότητας των ίδιων σπόρων σε πρότυπο εδαφικό υλικό (δείγμα αναφοράς).

Ο δείκτης βλάστησης υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$G.I(\%) = \frac{\Psi}{X_0} \frac{D}{C} 100$$

Εξίσωση 5.2

Όπου:

- Ψ: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα
- X_0 : ο μέσος όρος των σπόρων που βλάστησαν στα δείγματα αναφοράς
- C: ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο δείγμα αναφοράς
- D: ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα

Η τιμή του δείκτη βλάστησης καθορίζει την φυτοτοξικότητα του ρυπασμένου εδάφους ως εξής:

- Δείκτης Βλάστησης = 0-65% το έδαφος χαρακτηρίζεται ως φυτοτοξικό
- Δείκτης Βλάστησης = 66-100% το έδαφος χαρακτηρίζεται ως μη φυτοτοξικό
- Δείκτης Βλάστησης = >100% το έδαφος χαρακτηρίζεται ως φυτοδιεγερτικό

Μια ακόμα παράμετρος που μπορεί να δώσει εξίσου σημαντικά στοιχεία για την τοξικότητα ενός στερεού δείγματος είναι ο συντελεστής αναστολής βλάστησης των σπόρων, ο οποίος

καθορίζει την επί τις εκτατό αναστολή της βλάστησης των σπόρων η οποία οφείλεται στην τοξικότητα ρύπων που πιθανόν βρίσκεται μέσα στο έδαφος.

Ο συντελεστής αναστολής βλάστησης προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

Συντελεστής Αναστολής Βλάστησης (των σπόρων ή του μήκους των ριζών)

$$\frac{A-B}{A} 100\%$$

Εξίσωση 5.3

Όπου:

- A: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν ή ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο δείγμα αναφοράς
- B: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν ή ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα

Όργανα και Υλικά

Για την διεξαγωγή των τεστ φυτοτοξικότητας χρησιμοποιήθηκε σετ Phytotoxkit [50] [51]. Για τις δοκιμές που έγιναν χρησιμοποιήθηκαν σπόροι με τις ονομασίες : *Lepidium sativum* (LES), *Sinapis alba* (SIA) και *Sorghum saccharatum* (SOS).

Αναλυτικά τα όργανα και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

- Πρότυπο έδαφος OECD
- Φρέσκα δείγματα ιλύος
- Απιονισμένο νερό
- Θάλαμος επώασης
- Διηθητικό χαρτί
- Τριβλία
- 3 είδη σπόρων

Πειραματική Διαδικασία

Τα παρακάτω βήματα της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα δείγματα ιλύος. Τα βήματα αυτά είναι τα εξής:

Αρχικά η διαδικασία ξεκινάει με την προετοιμασία του δείγματος αναφοράς ως εξής:

- Τοποθέτηση στο τριβλίο πρότυπου εδάφους με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:10
- Τοποθέτηση σε κατάλληλο μέγεθος, φύλλο διηθητικού χαρτιού
- Με τη βοήθεια πιπέτας διοχετεύονται 10ml απιονισμένου νερού πάνω στο διηθητικό χαρτί
- Τοποθέτηση σε αραιή διάταξη 10 σπόρων *Lepidium sativum* (LES)

Στη συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία για την προετοιμασία των υπό εξέταση δειγμάτων

- Ζυγίζονται 60gr φρέσκου δείγματος ιλύος και τοποθετούνται στο ειδικό τριβλίο
- Τοποθέτηση σε κατάλληλο μέγεθος, φύλλο διηθητικού χαρτιού
- Με τη βοήθεια πιπέτας διοχετεύονται 10ml απιονισμένου νερού πάνω στο διηθητικό χαρτί
- Τοποθέτηση σε αραιή διάταξη 10 σπόρων *Lepidium sativum* (LES)

Εφόσον η παραπάνω διαδικασία ολοκληρωθεί για ένα είδος σπόρων συνεχίζεται για τα άλλα δυο είδη, το σπόρο *Sinapis alba* (SIA) και το σπόρο *Sorghum saccharatum* (SOS).

Συνολικά λοιπόν πρέπει να δημιουργηθούν για όλα τα δείγματα ιλύος με τρεις επαναλήψεις:

- 3 τριβλία με το δείγμα αναφοράς
- 12 τριβλία με σπόρους *Lepidium sativum* (LES) για όλα τα δείγματα ιλύος
- 12 τριβλία με σπόρους *Sinapis alba* (SIA) για όλα τα δείγματα ιλύος
- 12 τριβλία με σπόρους *Sorghum saccharatum* (SOS) για όλα τα δείγματα ιλύος

Τέλος, όλα τα τριβλία τοποθετούνται και μένουν 3 ημέρες (72 ώρες) σε επωαστικό θάλαμο στους 25-26 °C στο σκοτάδι. Μετά το πέρας των 3 ημερών καταγράφεται σε κάθε τριβλίο ο αριθμός των σπόρων που έχουν βλαστήσει καθώς και το μέγεθος σε mm των ριζών που έχουν αναπτυχθεί, δεδομένα που θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του δείκτη βλάστησης και του δείκτη αναστολής βλάστησης των δειγμάτων.

5.4.6 Μικροβιολογικές Αναλύσεις

Η μέτρηση των μικροοργανισμών της ιλύος έγινε χρησιμοποιώντας κλασικές τεχνικές καλλιέργειας και συγκεκριμένα την Βιώσιμη Ετεροτροφική Καλλιέργεια. Πρόκειται για μία τεχνική που βασίζεται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών σε στερεό θρεπτικό υλικό και ανάλογα με την παρουσία ή απουσία θρεπτικών (που βοηθούν στην ανάπτυξη κάποιων βακτηρίων) ή αναστολέων γίνεται επιλογή συγκεκριμένης κατηγορίας μικροοργανισμών.

Η εκτίμηση του πληθυσμού των μικροοργανισμών έγινε με την μέθοδο καταμέτρησης CFUs (Colony Forming Units) και τα αποτελέσματα εκφράζονται σε όρους μικροοργανισμού ανά γραμμάριο ξηράς ιλύος με την προϋπόθεση ότι μια αποικία προέρχεται από ένα μικροοργανισμό. Ο εμβολιασμός πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της επίστρωσης (spread plate method-SP) [52] κατά την οποία, γνωστός όγκος (0,1ml από κάθε αραιώση) επιστρώνεται, με τη βοήθεια ειδικά διαμορφωμένης ράβδου (glass hockey stick) υπό ασηπτικές συνθήκες σε τριβλία με κατάλληλο θρεπτικό υπόστρωμα, ανάλογα με την κατηγορία μικροοργανισμών των οποίων θα γίνει η καταμέτρηση. Στη συνέχεια ακολουθεί επώαση των τριβλίων στις αντίστοιχες συνθήκες και τέλος γίνεται καταμέτρηση μεμονωμένων αποικιών και υπολογίζεται ο μικροβιακός πληθυσμός.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσδιορισμός του μικροβιακού πληθυσμού των βακτηρίων και όχι των μυκήτων σε όλα τα δείγματα ιλύος διότι ο πληθυσμός των βακτηρίων είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος σε σχέση με το πληθυσμό των μυκήτων.

Όργανα και Υλικά

Για τις μικροβιολογικές αναλύσεις και τον προσδιορισμό του μικροβιακού πληθυσμού των βακτηρίων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής όργανα και υλικά:

- Φρέσκα δείγματα ιλύος
- Ηλεκτρονικός ζυγός υψηλής ακρίβειας
- Τριβλία με peptone-yeast agar
- Αποστειρωμένο απιονισμένο νερό (Buffered Peptone Water)
- Αποστειρωμένα σιφώνια του 1ml
- Ειδικά διαμορφωμένες ράβδοι (glass hockey stick spreader)
- Αιθυλική αλκοόλη για αποστείρωση σε φλόγα
- Φλόγα γκαζιού
- Μηχανικός αναδευτήρας
- Αποστειρωτικός κλίβανος
- Αποστειρωμένοι δοκιμαστικοί σωλήνες

Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία για κάθε φρέσκο δείγμα ιλύος περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Παρασκευή τριβλίων Peptone Yeast Agar: Το θρεπτικό αυτό υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των βακτηρίων παρασκευάστηκε διαλύοντας σε 1L απιονισμένου νερού 5gr Peptone, 3gr Yeast Extract και 15gr Agar, αποστειρώθηκε σε αποστειρωτικό κλίβανο στους 121°C για 15 λεπτά και αφού ψύχθηκε στους 47 °C έγινε προσθήκη 10ml CaCl₂ 1 M. Έπειτα μοιράστηκε σε τριβλία.
- Παρασκευή Buffered Peptone Water: Η παρασκευή 1L Buffered Peptone Water έγινε διαλύοντας 20,07gr Buffered σε απιονισμένο νερό και στη συνέχεια το διάλυμα αποστειρώθηκε σε αποστειρωτικό κλίβανο στους 121°C για 15 λεπτά.
- Παρασκευή διαλύματος ιλύος διαλύοντας 10gr φρέσκου δείγματος ιλύος σε 95ml αποστειρωμένου απιονισμένου νερού (Buffered Peptone Water)
- Ανάδευση του διαλύματος
- Μεταφορά 1ml από το διάλυμα με αποστειρωμένο σιφόνιο σε αποστειρωμένο δοκιμαστικό σωλήνα και προσθήκη 9 ml Buffered Peptone Water
- Εκτέλεση τμηματικών αραιώσεων (1ml από την προηγούμενη κάθε φορά αραιώση σε αποστειρωμένο δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει 9ml Buffered Peptone Water) μέχρι την 10⁻⁵ αραιώση.

Στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας ετοιμάζονται 3 καλλιέργειες για τα διαλύματα 10⁻³, 10⁻⁴ και 10⁻⁵ ως ακολούθως:

- Ανάδευση των διαλυμάτων αραιώσης και μεταφορά 0,1ml από κάθε διάλυμα σε τρία τριβλία με peptone-yeast agar
- Επώαση των τριβλίων σε επωαστικό θάλαμο για 72 ώρες στους 22°C

- Μετά το πέρας της περιόδου επώασης λαμβάνει χώρα καταμέτρηση των αποικιών των μικροοργανισμών

5.4.7 Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου pH_{pzc}

Το pH_{pzc} είναι το σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge), το οποίο αποτελεί σημαντική παράμετρος των σωματιδίων των ιζημάτων που εμφανίζουν μεταβαλλόμενο φορτίο. Πιο συγκεκριμένα ορίζεται, ως η τιμή του pH, στην οποία μία ή περισσότερες συνιστώσες του επιφανειακού φορτίου μηδενίζονται. Σε τιμές pH μεγαλύτερες από το pH_{pzc} η επιφάνεια των σωματιδίων παρουσιάζει περίσσεια αρνητικού φορτίου, ενώ σε τιμές pH μικρότερες του pH_{pzc} εμφανίζεται περίσσεια θετικού φορτίου [15].

Για τον προσδιορισμό του pH_{pzc} χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος drift (pH drift method) η οποία αρχικά αναπτύχθηκε για τον ενεργό άνθρακα και παρέχει ένα γρήγορο και αξιόπιστο προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου [53].

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Παρασκευή διαλύματος 0,005M $CaCl_2$
- Βράσιμο του διαλύματος και ταυτόχρονη ανάδευσή του στο μαγνητικό αναδευτήρα με σκοπό την απομάκρυνση του CO_2
- Δημιουργία πέντε διαλυμάτων με pH 2-4-6-8-10 χρησιμοποιώντας 0,5M HCl και 0,5M NaOH και το προπαρασκευασμένο διάλυμα $CaCl_2$
- Μεταφορά 20ml από κάθε διάλυμα σε γυάλινο μπουκάλι όγκου 40ml
- Προσθήκη 0,06gr ξηρού δείγματος ιλύος σε κάθε μπουκάλι
- Ανάδευση των διαλυμάτων για 24 ώρες
- Μέτρηση του νέου pH για όλα τα διαλύματα
- Το σημείο στο οποίο η καμπύλη από τα τελικά pH συναντήσει την ευθεία $pH_{αρχ} = pH_{τελ}$ είναι το σημείο pH_{pzc}

5.4.8 Αναλύσεις Ειδικής Επιφάνειας

Ο όρος ειδική επιφάνεια υλικού, προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο. Οι μονάδες μέτρησης της ειδικής επιφάνειας είναι συνήθως m^2/gr υλικού.

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας γίνεται συνήθως με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου ($-195,8^\circ C$) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική, ενώ απαιτείται η εκ των προτέρων απαρέωση των δειγμάτων στους $150^\circ C$

[39]. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατό να προσροφηθούν αρκετά στρώματα μορίων τα οποία επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφάνειας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια (V_m).

Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής απεικόνισης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης BET.

$$\frac{P}{V_n(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_o} \quad \text{Εξίσωση 5.3}$$

Όπου :

- V_n : ο όγκος του αζώτου που προσροφάται σε πίεση P
- P_o : η πίεση κορεσμού των ατμών στην θερμοκρασία που γίνεται το πείραμα ($P_o = 753,80 \text{ mmHg}$)
- V_m : ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια
- c : η σταθερά BET που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης για το πρώτο μονομοριακό στρώμα

Το V_m υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή του διαγράμματος $P/V_n (P_o - P)$ vs. P / P_o .

Στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια, S_{BET} , υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$S_{BET} = V_m n_a a_m / m V_L \quad \text{Εξίσωση 5.4}$$

Όπου :

- n_a : είναι ο αριθμός Avogadro (6.023×10^{23} μόρια/mol),
- a_m : είναι περιοχή που καταλαμβάνει ένα μόριο αζώτου ($0,162 \text{ nm}^2$),
- m : είναι το βάρος του δείγματος και
- V_L : είναι ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου αζώτου ($22,414 \text{ cm}^3$).

Η ειδική επιφάνεια που υπολογίζεται με την μέθοδο BET, ενδέχεται να μην είναι η αποτελεσματική ειδική επιφάνεια στην περίπτωση χημειορόφησης και σε περιπτώσεις ηλεκτροστατικής έλξης, καθότι το άζωτο είναι δυνατό να προσροφάται φυσικά σε ένα πολύ μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του στερεού, ενώ σε ορισμένες μόνο περιοχές της να ενεργοποιούνται τα ενεργά κέντρα για τη χημειορόφηση ή ιονταλλαγή του αντιδρώντος (προσροφηθήσας ουσίας).

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας στην συγκεκριμένη εργασία έγινε χρησιμοποιώντας την συσκευή Nova 2200 Quanta Chrome και έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

5.5 Πειράματα Προσρόφησης

Τα δείγματα ιλύος εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης των βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, p-ξυλολίου, m-ξυλολίου, o-ξυλολίου και TAME από υδατικά διαλύματα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου.

Σκοπός λοιπόν των πειραμάτων αυτών είναι να προσδιοριστεί η ικανότητα προσρόφησης των παραπάνω πετρελαϊκών ρύπων από την ιλύ αστικών λυμάτων.

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε δύο κατηγορίες:

- Πειράματα κινητικής της προσρόφησης
- Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης

Και στις δύο κατηγορίες πειραμάτων επιλέχθηκε αρχική συγκέντρωση 8 mg/L ή 8 ppm για κάθε μία από τις ουσίες (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, p-ξυλόλιο, m-ξυλόλιο, o-ξυλόλιο και TAME).

Για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων, μικροποσότητες της τάξης των μL των καθαρών ουσιών διαλύονταν αρχικά σε 10 ml μεθανόλης (η μεθανόλη είναι ένας οργανικός διαλύτης και βοηθάει στην διάλυση των οργανικών χημικών ουσιών στα υδατικά διαλύματα). Η συλλογή των επιθυμητών ποσοτήτων των καθαρών ουσιών και η μεταφορά τους στην ογκομετρική φιάλη των 10mL γινόταν με τη βοήθεια μικροσυριγγών. Στην συνέχεια ποσότητες της τάξης των ml του διαλύματος (μεθανόλη-οργανικοί ρύποι) συλλέγονταν και μεταφέρονταν με την βοήθεια μικροσυριγγών σε καθορισμένο όγκο υπερκάθαρου νερού για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε ότι οι συγκεκριμένοι ρύποι είναι εξαιρετικά πτητικοί με αποτέλεσμα η προσέγγιση της συγκέντρωσης των 8ppm για BTEX και TAME να είναι δύσκολη.

5.5.1 Πειράματα Κινητικής της Προσρόφησης

Σκοπός των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης είναι να προσδιοριστεί:

- η προσροφητική ικανότητα της ιλύος
- ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία
- το κινητικό μοντέλο (ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και intraparticle μοντέλο διάχυσης), που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα.

Συνολικά έγιναν δύο κινητικά πειράματα χρησιμοποιώντας το δείγμα της χωνευμένης ιλύος και το δείγμα της μη χωνευμένης ιλύος.

Για κάθε ένα από τα πειράματα κρατήθηκαν σταθερά:

- Η μάζα του προσροφητικού υλικού
- Ο όγκος του διαλύματος
- Η θερμοκρασία (20° C)
- Η αρχική συγκέντρωση.

Η προσρόφιση λάμβανε χώρα σε γυάλινα μπουκάλια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε δείγμα ιλύος 1gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα του ρύπου, κλείστηκαν με τα ειδικά καπάκια τους, τοποθετήθηκαν στους μαγνητικούς αναδευτήρες μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20° C, όπου παρέμειναν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα, από μία ώρα έως και 48 ώρες

5.5.2 Πειράματα Ισορροπίας της Προσρόφισης

Σκοπός των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφισης είναι να προσδιοριστεί:

- η καλύτερη δυνατή δόση προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση των BTEX και TAME από το υδατικό διάλυμα,
- το μοντέλο ισόθερμης προσρόφισης (Freundlich, Langmuir και Γραμμική ισόθερμη) που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα.

Συνολικά έγιναν δύο πειράματα ισορροπίας χρησιμοποιώντας το δείγμα της χωνευμένης ιλύος και το δείγμα της μη χωνευμένης ιλύος.

Για κάθε ένα από τα πειράματα κρατήθηκαν σταθερά:

- Ο χρόνος ανάδευσης
- Η αρχική συγκέντρωση
- Η θερμοκρασία (20° C)

Η προσρόφιση λάμβανε χώρα όπως και στα πειράματα κινητικής της προσρόφισης σε γυάλινα μπουκαλάκια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε δείγμα ιλύος μάζας 0,25gr , 0,5gr, 1gr, 1,5gr και 2gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα του ρύπου, κλείστηκαν με τα ειδικά καπάκια τους, τοποθετήθηκαν στους μαγνητικούς αναδευτήρες μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20° C, όπου παρέμειναν για καθορισμένο χρονικό διάστημα 24 ωρών.

5.5.3 Δειγματοληψία

Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης τα δείγματα αφήνονταν σε ηρεμία για 10 λεπτά, ώστε να καθιζάνει το στερεό υλικό. Στη συνέχεια μέρος της υπερκείμενης φάσης λαμβανόταν με τη βοήθεια σύριγγας, από κάθε δείγμα-μπουκάλι και μέσω διήθησης με χρήση φίλτρου 0.45μm, συλλέγονταν 2 ml στα ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια. Τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, αφού γέμιζαν πλήρως κλείστηκαν αεροστεγώς με τα ειδικά καπάκια και φυλάσσονταν σε ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους.

5.5.4 Χημική Ανάλυση

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, αναλύθηκαν με χρήση του αέριου χρωματογράφου (GCMS-QP2010 Plus) με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS) και με χρήση της μεθόδου μικροεκχύλισης στερεής φάσης SPME. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

5.5.4.1 Χρωματογραφική Ανάλυση

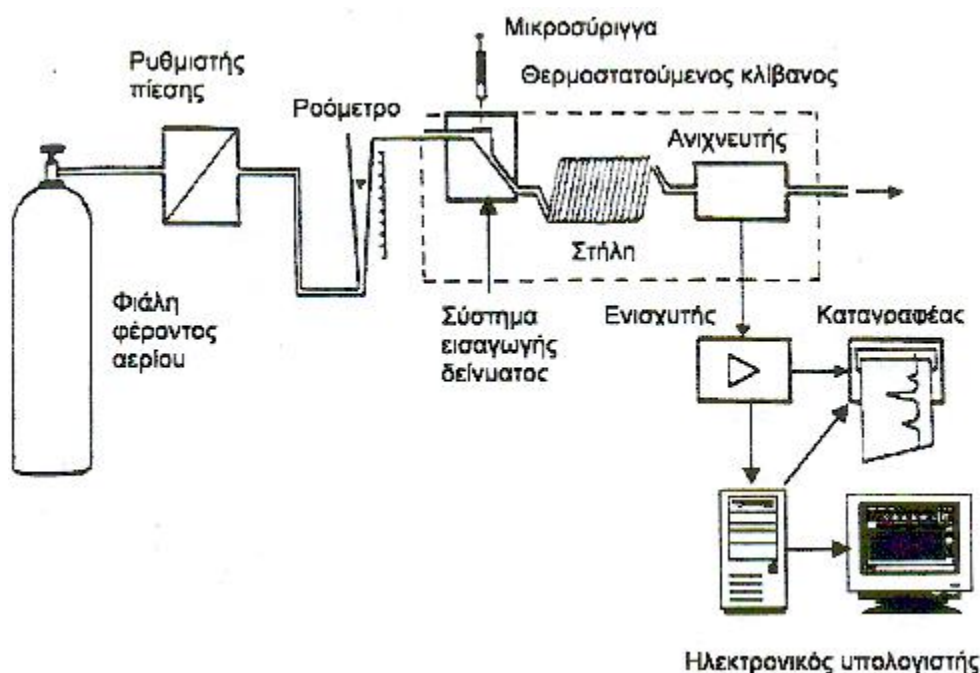
Η αέρια χρωματογραφία (GC) ήταν μία από τις πρώτες τεχνικές χρωματογραφικού διαχωρισμού που αναπτύχθηκε η οποία ακόμα και σήμερα δεν έχει χάσει την υπεροχή της. Η δημοτικότητά της οφείλεται στον συνδυασμό της πολύ υψηλής εκλεκτικότητας και ικανότητας διαχωρισμού, της καλής ακρίβειας και της υψηλής ευαισθησίας που παρουσιάζει.

Είναι μία μέθοδος συνεχόμενου χημικού διαχωρισμού ενός ή περισσότερων ξεχωριστών ενώσεων μεταξύ δύο φάσεων. Η μία φάση παραμένει ακίνητη (stationary phase) και η άλλη, η κινητή φάση (αέριο μεταφοράς- carrier gas) ρέει πάνω από τη στατική φάση.

Τα συστατικά εισέρχονται στη στατική φάση ταυτόχρονα από τον εισαγωγέα αλλά κινούνται με διαφορετικούς ρυθμούς κατά μήκος της. Όσο χαμηλότερη είναι η πίεση ατμών ενός συστατικού (υψηλότερο σημείο βρασμού), τόσο περισσότερο θα παραμείνει το συστατικό στη στατική φάση [54].

Στην αέρια χρωματογραφία η κινητή φάση αποτελείται από ένα χημικά αδρανές αέριο ενώ τα αέρια που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το ήλιο, υδρογόνο και το άζωτο.

Ένας αέριος χρωματογράφος είναι ένα τελείως κλειστό σύστημα (εκτός από την έξοδο του αερίου στο τέλος), με τα βασικά χαρακτηριστικά του να είναι ο θάλαμος εισαγωγής του δείγματος, η χρωματογραφική στήλη και ο ανιχνευτής.



Εικόνα 5.1: Βασικά χαρακτηριστικά ενός αέριου χρωματογράφου [76]

Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στην συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο με μια σύριγγα που τρυπάει μια ειδική βαλβίδα. Τα φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα μετά το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, που στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.

Σε κανονικές πιέσεις και θερμοκρασίες, τα συνηθισμένα φέροντα αέρια θεωρούνται χημικά αδρανή. Για το λόγο αυτό οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του δείγματος και των μορίων του φέροντος αερίου μπορούν να αγνοηθούν. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από την κατάσταση καθαρότητας στην οποία βρίσκεται ή από τις απαιτήσεις του ανιχνευτή, που πρέπει να ανιχνεύει τα συστατικά που βρίσκονται στο φέρον αέριο σε πολύ μεγάλη αραιώση. Η καθαρότητα του φέροντος αερίου είναι πολύ σημαντική, αφού και ίχνη ακαθαρσιών μπορούν να προκαλέσουν θόρυβο στο σήμα του ανιχνευτή.

Οι στήλες διαχωρισμού, που αποτελούν την στατική φάση της χρωματογραφίας, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, τις γεμισμένες και τις τριχοειδείς.

- Οι γεμισμένες στήλες: κατασκευάζονται ευκολότερα, είναι φθηνότερες, έχουν μεγάλη χωρητικότητα, μεγάλο χρόνο ζωής και είναι κατάλληλες για τους πιο δύσκολους διαχωρισμούς
- Οι τριχοειδείς στήλες: έχουν καλυμμένη την εσωτερική τους επιφάνεια με στοιβάδα υγρού που έχει διαλυτικές ή πολικές ιδιότητες και ως εκ τούτου τα όργανα που

χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-υγρής φάσης (GLC).

Όσον αφορά τον ανιχνευτή, η επιλογή του πρέπει να είναι πολύ προσεκτική και να βασίζεται σε κριτήρια όπως η ειδική εφαρμογή του στο συγκεκριμένο πρόβλημα, η ευελιξία του, η ακρίβειά του, η ευκολία επισκευής του και το κόστος του.

Οι σπουδαιότεροι από τους ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι διαφορικοί και οι ολοκληρωμένοι ανιχνευτές.

- Διαφορικοί ανιχνευτές: μετρούν στιγμιαίες συγκεντρώσεις ή στιγμιαίες ταχύτητες εμφάνισης των συστατικών και στη συνέχεια τα σήματα ολοκληρώνονται στη ποσοτική ανάλυση
- Ολοκληρωμένοι ανιχνευτές: αθροίζουν τα στιγμιαία σήματα και δίνουν το ολικό ποσό που έχει μετρηθεί μέχρι μια ορισμένη στιγμή και στη συνέχεια τα σήματα διαφορίζονται για να διευκολύνουν την ποιοτική ανάλυση.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι ανιχνευτών, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι οι εξής:

- Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD)
- Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (FID)
- Ανιχνευτής Δέσμησης Ηλεκτρονίων (ECD)
- Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID)
- Ανιχνευτής Φασματομετρίας Μαζών (MS)

Ο τελευταίος τύπος είναι και αυτός που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z), με εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου ή με συνδυασμό των δύο και τέλος την καταγραφή τους.

5.5.5 Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME)

Η SPME είναι μια μέθοδος που δημιουργήθηκε για την προετοιμασία του δείγματος στην ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών, πολικών και μη πολικών ενώσεων σε διάφορες μήτρες. Οι παραδοσιακές μέθοδοι προετοιμασίας δειγμάτων χρειάζονται χρόνο και εργατικό δυναμικό, αποτελούνται από διεργασίες πολλαπλών σταδίων και χρησιμοποιούν τοξικούς διαλύτες (Soxhlet extraction και Liquid-Liquid extraction, LLE).

Η τεχνική SPME αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο γίνεται διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του επικαλυπτικού στρώματος και τη μήτρα του

δείγματος. Μια ίνα, η οποία περιέχεται σε βελόνα μιας σύριγγας βυθίζεται είτε στη μήτρα του δείγματος είτε εκτίθεται στο κενό πάνω από το υδατικό δείγμα. Τα διαλυμένα συστατικά χωρίζονται ανάμεσα στο δείγμα και την ίνα. Αφού επέλθει ισορροπία η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα για αποθήκευση των συστατικών πριν την ανάλυση. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η εκρόφιση του συγκεντρωμένου εκχυλίσματος στο ακολουθούμενο αναλυτικό όργανο GC. Στον αέριο χρωματογράφο (GC) η ίνα ενώ βρίσκεται μέσα στη βελόνα, εισάγεται απευθείας στον εισαγωγέα του χρωματογράφου και εξέρχεται από αυτήν όταν η βελόνα τρυπήσει το septum του εισαγωγέα.

Υπάρχουν τρεις τρόποι εφαρμογής της SPME:

- η απευθείας εκχύλιση, όπου η βελόνα βυθίζεται απευθείας στο δείγμα και τα συστατικά μεταφέρονται από τη μήτρα απευθείας στο επικαλυπτικό στρώμα της ίνας, η εκχύλιση υπερκείμενου χώρου, όπου τα συστατικά μεταφέρονται στην ίνα
- μέσω του κενού χώρου που βρίσκεται πάνω από το δείγμα. Το κενό αυτό προστατεύει την ίνα από φθορά και
- η παρουσία της ίνας με μεμβράνη, η οποία χρησιμοποιείται για πολύ βρώμικα δείγματα προκειμένου να προστατευτεί η ίνα από τη φθορά.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία έχει ως εξής:

Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση BTEX –MtBE-TAME:

- Ζύγιση 3gr χλωριούχου νατρίου (NaCl).
- Μεταφορά αυτών σε δοχείο 22ml.
- Ξέπλυμα κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό.
- Πλήρωση κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό λίγο πιο κάτω από την χαραγή.
- Προσθήκη 100μL δείγματος – Ανάδευση 3 φορές (αραίωση 1:100).
- Προσθήκη 5μL εσωτερικού προτύπου (Toluene-d8 – 20ppm) – Ανάδευση 3 φορές.
- Συμπλήρωση κωνικής φιάλης με υπερκάθαρο νερό έως την χαραγή – Ανάδευση.
- Μεταφορά περιεχομένου κωνικής φιάλης στο δοχείο των 22ml.

Ανάλυση δείγματος νερού για BTEX –MtBE-TAME:

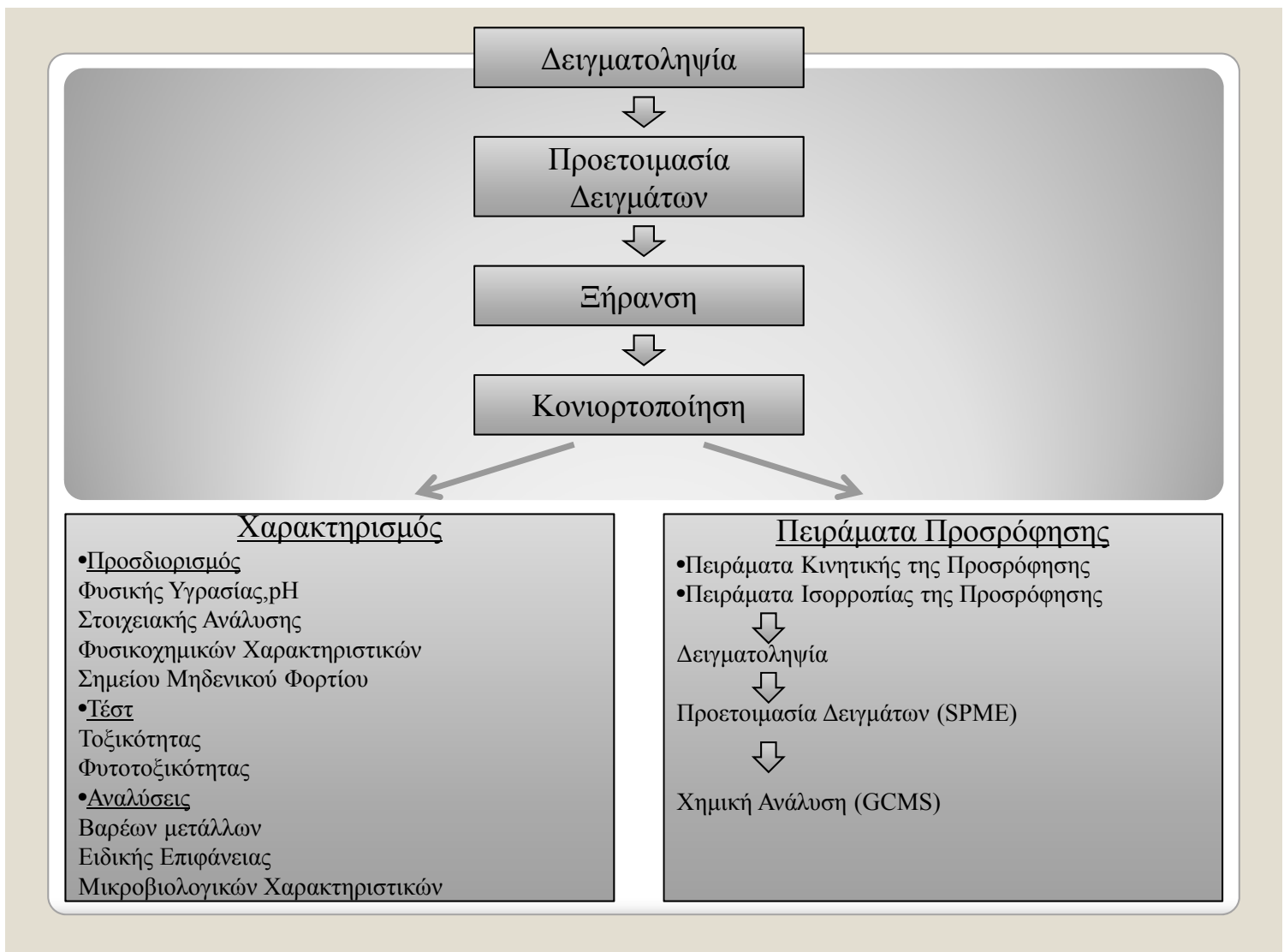
- Έλεγχος θερμοκρασίας νερού (~20° C)
- Επιλογή μέγιστων στροφών ανάδευσης (1400).
- Τοποθέτηση δοχείου δείγματος (22ml) στον μαγνητικό αναδευτήρα για 1min, προκειμένου να διαλυθεί το χλωριούχο νάτριο.
- Εισαγωγή ίνας στο δοχείο (22ml) για 4 min.
- Εισαγωγή ίνας στο GC. Παραμονή για 7 min.
- Η λήψη και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγιναν με την βοήθεια υπολογιστή, που ήταν συνδεδεμένος με τον ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS) και με την χρήση του ειδικού λογισμικού.

Οι συνθήκες ανάλυσης του αέριου χρωματογράφου (GC-MS) ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250° C

- Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 200° C
- Θερμοκρασία interface: 280° C
- Αρχική θερμοκρασία: 40° C (1 min)
- Ρυθμός ανόδου: 5° C/min έως 60° C (0,5 min)
- Ρυθμός ανόδου: 30° C/min έως 270° C (2 min)
- Τελική θερμοκρασία: 270° C
- Χρόνος παραμονής ίνα στον εισαγωγέα: 7 min
- Αρχικά splitless και split στα 5 min (1/50)

Στην Εικόνα 5.2 περιγράφονται με σειρά τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήσαμε στη παρούσα διπλωματική εργασία.



Εικόνα 5.2: Βήματα πειραματικής διαδικασίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: Αποτελέσματα-Σχολιασμός

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών αναλύσεων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων, του οργανικού φορτίου, της τοξικότητας και φυτοτοξικότητας αλλά και του μικροβιακού πληθυσμού των δειγμάτων της ύλης. Επίσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής και ισορροπίας της προσρόφησης για τη χωνευμένη και μη χωνευμένη ύλη, καθώς επίσης και ο αντίστοιχος σχολιασμός τους.

6.1 Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσδιορισμού pH, Υγρασίας, Στοιχειακής Ανάλυσης

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσδιορισμού του pH, της %-περιεκτικότητας σε υγρασία και της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων ύλης σε δύο διαφορετικές περιόδους παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.1 και 6.2 που ακολουθούν:

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα pH, % υγρασίας, στοιχειακής ανάλυσης 1^{ης} δειγματοληψίας

1 ^η Δειγματοληψία				
Δείγματα	Χωνευμένη ύλη	Μη χωνευμένη ύλη	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ύλης (50:50)	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ύλης (30:70)
pH	6,3	6,97	7,13	7,22
C%	34,04	39,89	35,49	37,85
N%	7,36	2,96	5,24	4,59
Υγρασία (%)	85,78	72,82	78,39	74,85

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα pH, % υγρασίας, στοιχειακής ανάλυσης 2^{ης} δειγματοληψίας

2 ^η Δειγματοληψία				
Δείγματα	Χωνευμένη ύλη	Μη χωνευμένη ύλη	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ύλης (50:50)	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ύλης (30:70)
pH	6,9	7,32	7,29	7,31
C%	27,64	31,14	31,4	32,02
N%	9,72	9,59	9,51	9,29
Υγρασία (%)	76,43	74,88	76,23	75,61

Με βάση τους Πίνακες 6.1 και 6.2 αρχικά, παρατηρούμε ότι το pH των δειγμάτων ιλύος της 1^{ης} δειγματοληψίας κυμαίνεται από 6,3 έως 7,2 με την μικρότερη τιμή να έχει η χωνευμένη ιλύς ενώ την μεγαλύτερη το μείγμα χωνευμένης-μη χωνευμένης (30:70). Όσον αφορά τις τιμές pH της 2^{ης} δειγματοληψίας είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες της 1^{ης} δειγματοληψίας παρουσιάζοντας μικρότερη διακύμανση αφού εκτός από την χωνευμένη ιλύ τα τρία άλλα δείγματα ιλύος έχουν σχεδόν την ίδια τιμή pH.

Γενικότερα, οι τιμές pH της ιλύος προσεγγίζουν τις τιμές pH που έχουν προσδιορίσει διάφορες μελέτες, έχοντας τιμές ευνοϊκές για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών [55] [56].

Όσον αφορά την % περιεκτικότητα σε υγρασία, παρατηρούμε ότι οι τιμές της υγρασίας στην 1^η δειγματοληψία κυμαίνονται από 72 έως και 85%, με την μεγαλύτερη τιμή να αντιστοιχεί στην χωνευμένη ιλύ. Ακόμα, σε όλα τα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας τα ποσοστά κυμαίνονται από 74 έως και 76%.

Όλες οι τιμές υγρασίας, προσεγγίζουν αντίστοιχες τιμές υγρασίας δειγμάτων ιλύος που έχουν προσδιοριστεί σε άλλες μελέτες και ευνοούν την επιβίωση και ανάπτυξη των βακτηρίων [57] [58].

Τέλος, από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης διαπιστώνουμε ότι τα δείγματα της 1^{ης} δειγματοληψίας παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές άνθρακα (C) από τα δείγματα της 2^{ης} ενώ, όσον αφορά τις τιμές αζώτου (N) τα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές.

Ο προσδιορισμός όλων αυτών των παραμέτρων είναι πολύ σημαντικός διότι μας δίνει μια γενικότερη εικόνα για την ποιότητα των προς εξέταση δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, με την στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άνθρακα και άζωτο τα οποία αποτελούν σημαντικά στοιχεία για την ανάπτυξη του μικροβιακού πληθυσμού. Επιπλέον, ο προσδιορισμός του pH είναι απαραίτητος αφού αποτελεί ένα από τους παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα και τη φυτοτοξικότητα. Τέλος, βασική παράμετρος για τον χαρακτηρισμό της ιλύος είναι η υγρασία αφού παίζει σημαντικό ρόλο στην δράση των μικροοργανισμών.

6.2 Αποτελέσματα Προσδιορισμού Φυσικοχημικών Χαρακτηριστικών

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσδιορισμού των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των δυο δειγματοληψιών, παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.3 και 6.4 που ακολουθούν:

Πίνακας 6.3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά 1^{ης} δειγματοληψίας

1 ^η Δειγματοληψία				
Δείγματα mg/L	Χωνευμένη ιλύς	Μη χωνευμένη ιλύς	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (50:50)	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (30:70)
BOD₅	1550	2300	2050	1950
COD	3050	3600	3220	3300
N	295,4	246	267	250,6
NO₃	11,3	28,6	21,8	25,5
NO₂⁻	0,08	0,33	0,12	0,19
NH₄⁺	2,5	<2	<2	<2
SO₄⁻²	540	145	170	150
P	4,69	15	8	12
Cl	121	97	53	47
Mg	100,85	32,80	63,59	46,01
Ca	135,57	347,14	211,13	231,26

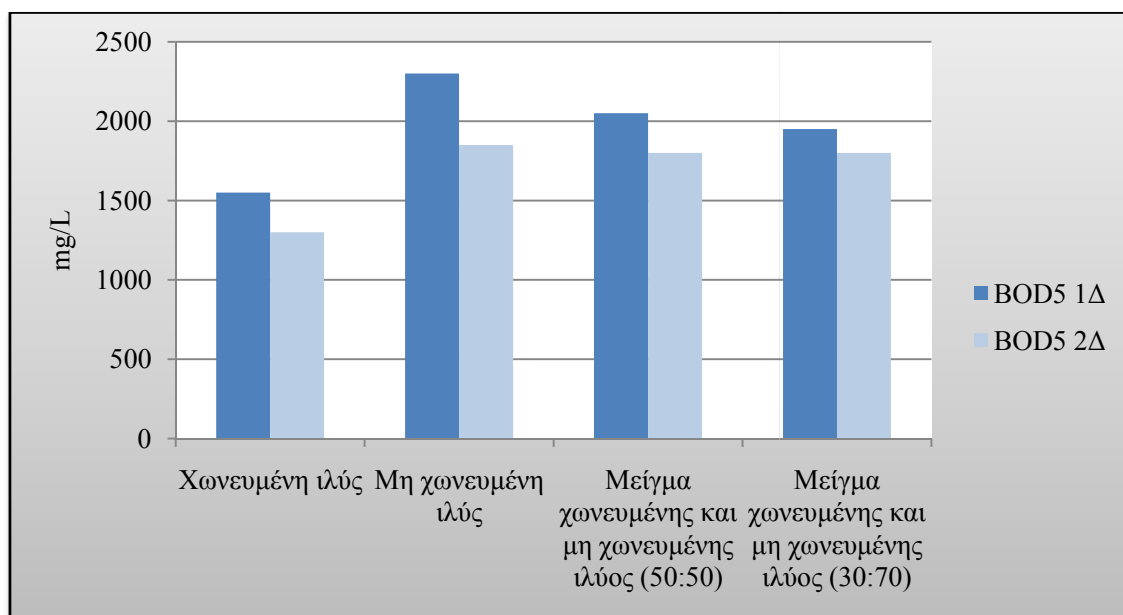
Πίνακας 6.4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά 2^{ης} δειγματοληψίας

2η Δειγματοληψία				
Δείγματα mg/L	Χωνευμένη ιλύς	Μη χωνευμένη ιλύς	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (50:50)	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (30:70)
BOD₅	1550	2300	2050	1950
COD	3050	3600	3220	3300
N	353,7	232,5	323,1	310,86
NO₃	11,7	35,9	21,4	28,2
NO₂⁻	0,062	0,055	0,056	0,065
NH₄⁺	3,6	<2	1,7	1,1
SO₄⁻²	470	450	440	435
P	4,94	6,5	4,9	5,1
Cl⁻	105	94	86	82
Mg	38,51	35,06	37,49	35,67
Ca	544,84	553,62	549,10	552,92

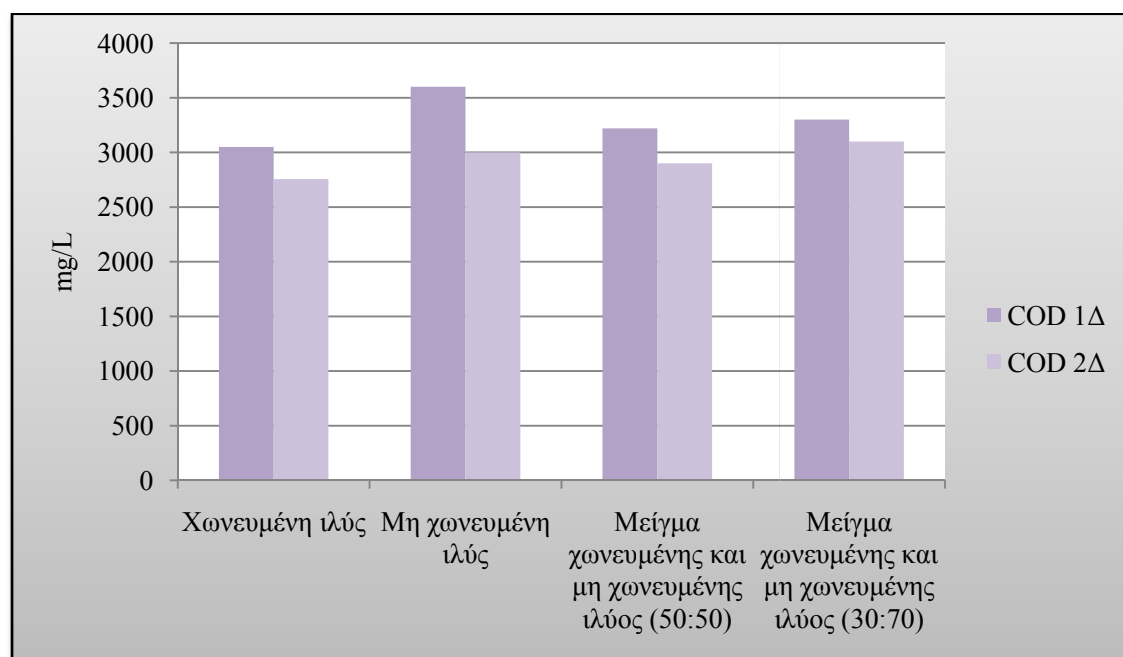
Από τον Πίνακα 6.3 παρατηρούμε ότι η χωνευμένη ιλύς παρουσιάζει μικρότερες τιμές BOD₅ (1550mg/l) και COD (3050mg/l) από τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης κατά την διάρκεια της οποίας μεγάλο μέρος του οργανικού φορτίου αποδομείται, όπως επισημαίνει στη μελέτη του για τον κίνδυνο των χημικών στην ιλύ ο Dean R.B et al [43]. Τις μεγαλύτερες τιμές BOD₅ και COD έχει η μη χωνευμένη ιλύς με τη τιμή του BOD₅ να είναι 2300mg/l και του COD 3600mg/l.

Όσον αφορά τις τιμές BOD₅ και COD των δειγμάτων της 2^{ης} δειγματοληψίας, από τον Πίνακα 6.4 διαπιστώνουμε ότι για άλλη μία φορά, τις μικρότερες τιμές BOD₅ και COD παρουσιάζει η χωνευμένη ιλύς με τις τιμές αυτές να κυμαίνονται μεταξύ 1300 και 2756 mg/L αντίστοιχα. Πάντως, όλα τα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας εκτός της μη χωνευμένης ιλύος, εμφανίζουν παρόμοιες τιμές οργανικού φορτίου.

Στα Διαγράμματα 6.1 και 6.2 που ακολουθούν, παρουσιάζονται γραφικά οι συγκεντρώσεις του οργανικού φορτίου που σχολιάσαμε (BOD₅, COD) για τα δείγματα των δύο δειγματοληψιών.



Διάγραμμα 6.1: Γραφική αναπαράσταση BOD₅ των δειγμάτων των δύο δειγματοληψιών



Διάγραμμα 6.2: Γραφική αναπαράσταση COD των δειγμάτων των δύο δειγματοληψιών

Παρατηρώντας τις συγκεντρώσεις οργανικού αζώτου (N) των δύο δειγματοληψιών διαπιστώνουμε ότι η 2^η δειγματοληψία έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οργανικού αζώτου από την 1^η. Συγκεκριμένα το δείγμα της χωνευμένης ιλύος της 2^{ης} δειγματοληψίας παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή (353,7mg/l) από τα υπόλοιπα των δύο δειγματοληψιών. Ακόμα παρατηρούμε ότι τα δείγματα ιλύος των δύο δειγματοληψιών εμφανίζουν μικρές έως ανύπαρκτες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου (NH₄⁺), λόγω της οξείδωσής του σε νιτρώδη (NO₂⁻) και νιτρικά (NO₃⁻) ιόντα. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα της χωνευμένης ιλύος, το οποίο λόγω της έλλειψης αερόβιων βακτηρίων κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, δεν μετατρέπει μεγάλο μέρος του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη και νιτρικά ιόντα, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους στο συγκεκριμένο δείγμα να είναι χαμηλές. Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα, οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων είναι μικρότερες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των νιτρικών.

Τα θειικά ιόντα SO₄⁻², στο δείγμα της χωνευμένης ιλύος της 1^{ης} δειγματοληψίας εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (540mg/L) από όλα τα δείγματα των δύο δειγματοληψιών. Παρόλα αυτά τα υπόλοιπα δείγματα της 1^{ης} δειγματοληψίας παρουσιάζουν πολύ μικρότερες τιμές συγκεντρώσεων από τα αντίστοιχα της 2^{ης} δειγματοληψίας, με τις τιμές αυτών να κυμαίνονται από 145 έως 170mg/L ενώ της 2^{ης} δειγματοληψίας από 440 έως 470mg/L αντίστοιχα.

Ο φώσφορος (P), σημαντικό θρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη των μικροβιακών πληθυσμών και των φυτών, παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα δείγματα της 1^{ης} δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, κυμαίνεται από 4,7 έως 15mg/L με την μεγαλύτερη συγκέντρωση να έχει η μη χωνευμένη ιλύς. Στη 2^η δειγματοληψία οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων κυμαίνονται από 4,95 έως 6,5mg/L όπου και εδώ η μη χωνευμένη ιλύς παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή (6,5mg/L).

Οι συγκεντρώσεις ασβεστίου (Ca) της 2^{ης} δειγματοληψίας, είναι υψηλότερες από αυτές της 1^{ης} και κυμαίνονται από 549 έως 553mg/L με το δείγμα της μη χωνευμένης ιλύος να έχει τη μεγαλύτερη τιμή. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των δειγμάτων της 1^{ης} δειγματοληψίας κυμαίνονται από 135 έως 347mg/L, γεγονός στο οποίο πιθανό να οφείλονται οι μικρότερες τιμές pH της 1^{ης} δειγματοληψίας αφού η ύπαρξη ασβεστίου αποτελεί παράγοντα αύξησής του.

Σχολιάζοντας τις συγκεντρώσεις μαγνησίου (Mg) των δύο δειγματοληψιών, το οποίο και αυτό με τη σειρά του αποτελεί θρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη των φυτών, διαπιστώνουμε ότι στις συγκεντρώσεις των δειγμάτων της 2ης δειγματοληψίας δεν εντοπίζονται έντονες διακυμάνσεις με τις τιμές να κυμαίνονται από 35 έως 38,5 mg/L σε αντίθεση με τις συγκεντρώσεις της 1^{ης} δειγματοληψίας οι οποίες βρίσκονται μεταξύ 32 έως 100 mg/L.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις των χλωριούχων της 1^{ης} δειγματοληψίας, βρίσκονται μεταξύ 47 και 121mg/L ενώ της 2^{ης} μεταξύ 82 και 105mg/L με το δείγμα της χωνευμένης ιλύος και στις δύο δειγματοληψίες να έχει την μεγαλύτερη τιμή.

6.3 Αποτελέσματα Αναλύσεων Βαρέων Μετάλλων

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που ανιχνεύτηκαν στα εκχυλίσματα των δειγμάτων ιλύος των δύο δειγματοληψιών παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.5 και 6.6 που ακολουθούν:

Πίνακας 6.5: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων των δειγμάτων της 1^{ης} δειγματοληψίας

1η Δειγματοληψία				
Δείγματα (µg/L)	Χωνευμένη ιλύς	Μη χωνευμένη ιλύς	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (50:50)	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (30:70)
Cr	11,93	<DL	<DL	<DL
Ni	317,69	201,42	289,31	255,74
Cu	294,42	371,28	465,37	401,65
Zn	728,78	747,80	1178,00	922,67
As	214,15	35,69	165,36	125,03
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	<DL	<DL	<DL	<DL
Pb	7,45	8,82	6,41	7,75

Πίνακας 6.6: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων των δειγμάτων της 2^{ης} δειγματοληψίας

2η Δειγματοληψία				
Δείγματα (µg/L)	Χωνευμένη ιλύς	Μη χωνευμένη ιλύς	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (50:50)	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (30:70)
Cr	29,61	21,51	24,60	23,74
Ni	243,39	217,21	235,56	226,51
Cu	268,58	240,46	269,98	250,50
Zn	1298,94	1419,64	1355,02	1231,46
As	43,74	39,80	42,52	41,62
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	23,17	78,55	39,66	49,13
Pb	5,54	2,75	5,29	5,44

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων είναι πολύ σημαντικός διότι αποτελεί σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει την τοξικότητα και την φυτοτοξικότητα των δειγμάτων, καθορίζει τη τελική διάθεση της ύλης καθώς επίσης και την ανάπτυξη του μικροβιακού πληθυσμού.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.5 παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις χρωμίου (Cr) είναι ελάχιστες σε όλα τα δείγματα αφού κυμαίνονταν κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου, με εξαίρεση το δείγμα της χωνευμένης ύλης του οποίου η συγκέντρωση ανέρχεται σε 11,93μg/L. Αντίθετα, σύμφωνα με το Πίνακα 6.6, διαπιστώνουμε ότι όλα τα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας εμφανίζουν συγκεντρώσεις χρωμίου μεγαλύτερες από τη χωνευμένη ύλη της 1^{ης} δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, οι τιμές τους βρίσκονται μεταξύ 21 και 29μg/L με τη χωνευμένη ύλη και σε αυτή τη δειγματοληψία να έχει τη μεγαλύτερη τιμή (29,61μg/L), κάτι το οποίο αναφέρει και στη μελέτη της για το προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων σε διαφορετικά είδη ύλης η Ana Fuentes et al [58].

Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση από όλα τα βαρέα μέταλλα και στις δύο δειγματοληψίες εμφανίζει ο ψευδάργυρος (Zn) με τις τιμές των συγκεντρώσεών του να κυμαίνονται στη 1^η δειγματοληψία από 728 έως 1178μg/L και στη 2^η από 1298 έως 1419μg/L ενώ, ακολουθεί ο χαλκός (Cu) με τις τιμές των συγκεντρώσεών του να κυμαίνονται αντίστοιχα για την 1^η και 2^η δειγματοληψία από 293 έως 465μg/L και 240 έως 269μg/L. Το ίδιο επισημαίνει και στη μελέτη του ο Chao Wang et al, ο οποίος προσδιόρισε τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε διάφορα δείγματα ύλης χρησιμοποιώντας την μέθοδο διαδοχικής εκχύλισης BCR (Community Bureau of Reference) [56].

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι και στις δύο δειγματοληψίες δεν έχει ανιχνευτεί κάδμιο (Cd). Το ίδιο ισχύει και για τις συγκεντρώσεις υδραργύρου (Hg) στα δείγματα ύλης της 1^{ης} δειγματοληψίας ενώ στα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου κυμαίνονται από 23 έως 78μg/L με την μη χωνευμένη ύλη να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (78,55μg/L).

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις μολύβδου (Pb) των δύο δειγματοληψιών, είναι πολύ μικρότερες από τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων βαρέων μετάλλων. Συγκεκριμένα, κυμαίνονται από 6,4 έως 7,7μg/L για την 1^η δειγματοληψία και 2,7 έως 5,5μg/L για την 2^η.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του νικελίου (Ni) διαφέρουν αρκετά μεταξύ των δύο δειγματοληψιών με τις υψηλότερες να αντιστοιχούν στην 1^η δειγματοληψία. Το δείγμα της χωνευμένης ύλης παρουσιάζει παρόλα αυτά και στις δύο δειγματοληψίες τη μεγαλύτερη συγκέντρωση η τιμή της οποίας για την 1^η δειγματοληψία είναι 317,69μg/L και για την 2^η 243μg/L.

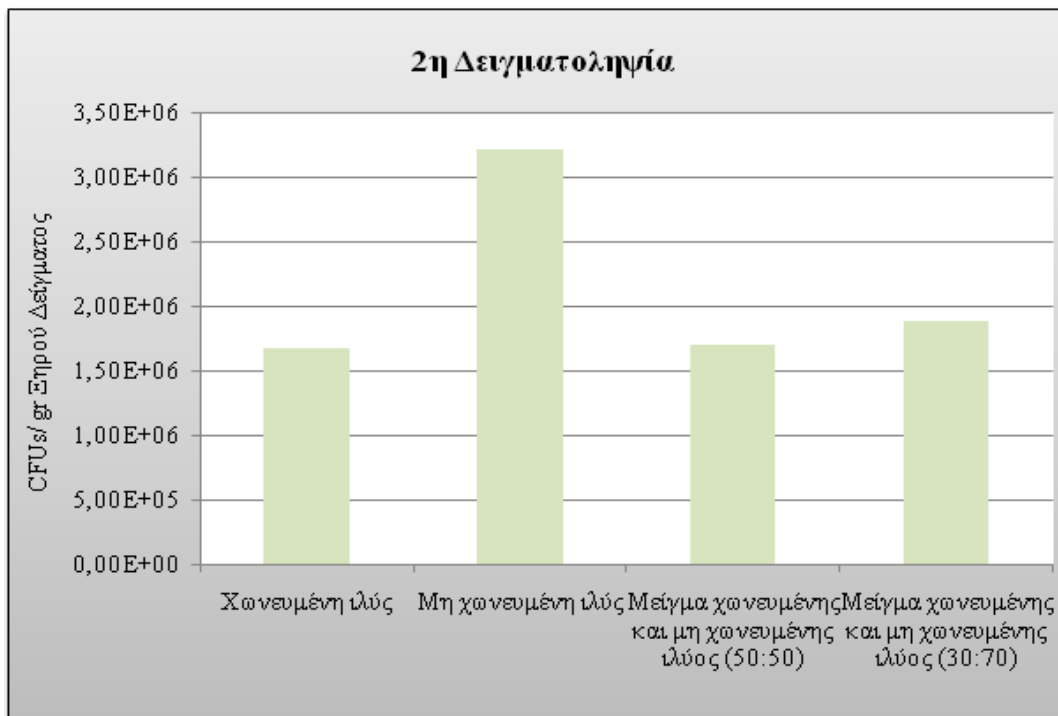
Τέλος, όπως και στο νικέλιο έτσι και στο αρσενικό (As) οι τιμές των συγκεντρώσεων διαφέρουν, με τις αντίστοιχες της 1^{ης} δειγματοληψίας να είναι πολύ υψηλότερες. Συγκεκριμένα, βρίσκονται μεταξύ 35 και 214μg/L ενώ στη 2^η δειγματοληψία κυμαίνονται από 39 έως 43μg/L αντίστοιχα.

6.4 Αποτελέσματα Μικροβιολογικών Αναλύσεων

Βάσει των αποτελεσμάτων των μικροβιολογικών αναλύσεων προέκυψαν τα Διαγράμματα 6.3 και 6.4 τα οποία προσδιορίζουν τον πληθυσμό των βακτηρίων στα δείγματα ιλύος των δύο δειγματοληψιών.



Διάγραμμα 6.3: Πληθυσμός βακτηρίων στα δείγματα ιλύος της 1^{ης} δειγματοληψίας



Διάγραμμα 6.4: Πληθυσμός βακτηρίων στα δείγματα ιλύος της 2^{ης} δειγματοληψίας

Παρατηρώντας τα Διαγράμματα 6.3 και 6.4 διαπιστώνουμε ότι το δείγμα που εμφάνισε τους μεγαλύτερους πληθυσμούς βακτηρίων και στις δύο δειγματοληψίες είναι η μη χωνευμένη ιλύς. Αυτό οφείλεται όπως αναφέρουν και στη μελέτη τους οι J.A. Lima et al, στο υψηλό οργανικό φορτίο καθώς επίσης και στις υψηλότερες συγκεντρώσεις φωσφόρου, που σύμφωνα με τις μετρήσεις μας παρουσιάζει το συγκεκριμένο δείγμα [59].

Επιπλέον, ένας ακόμα λόγος στον οποίο οφείλεται ο μεγαλύτερος πληθυσμός βακτηρίων της χωνευμένης ιλύος, αποτελούν τα βαρέα μέταλλα. Όπως αναφέρει ο Kangala B. Chipasa τα βαρέα μέταλλα λειτουργούν ανασταλτικά για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Χαρακτηριστικά αναφέρει ότι τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά για τους μικροοργανισμούς και μειώνουν την μικροβιακή οξείδωση των οργανικών ενώσεων (reduced microbial oxidation of organic compounds) [40]. Παρατηρώντας τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και στις δύο δειγματοληψίες η μη χωνευμένη ιλύς εμφανίζει σχεδόν σε όλα τα βαρέα μέταλλα που εξετάσαμε τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις εκτός από τον ψευδάργυρο.

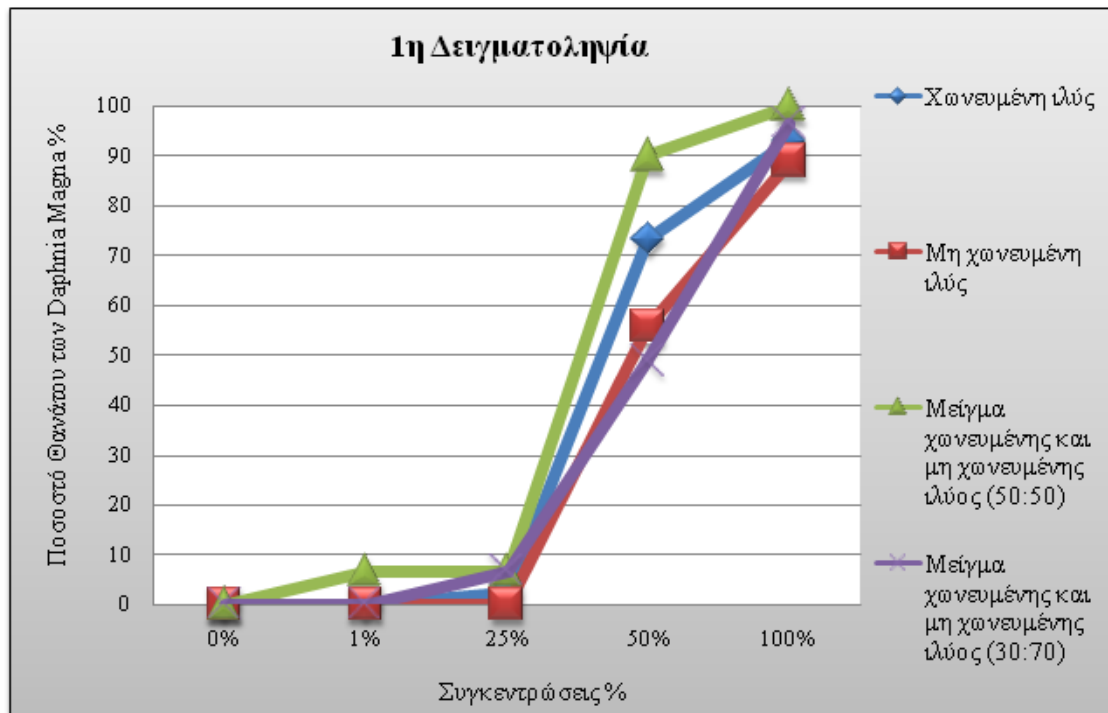
Ο πληθυσμός των βακτηρίων της 1^{ης} δειγματοληψίας για το συγκεκριμένο δείγμα έχει τιμή $4,7 \times 10^7$ ενώ της 2^{ης} $3,2 \times 10^6$ CFUs/ gr ξηρού δείγματος.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα είναι εμφανές ότι η χωνευμένη ιλύ έχει τους μικρότερους πληθυσμούς βακτηρίων και στις δύο δειγματοληψίες. Το γεγονός αυτό, εκτός από τους παράγοντες που αναφέραμε, οφείλεται και στη τιμή του pH. Ο A.Fliebach et al σε μελέτη για την μικροβιακή βιομάζα και μικροβιακή δραστηριότητα σε εδάφη ρυπασμένα από ιλύ που περιέχει βαρέα μέταλλα, υποστηρίζει ότι περισσότερη μικροβιακή βιομάζα (microbial biomass) αναπτύχθηκε σε εδάφη με υψηλότερο pH. [42]

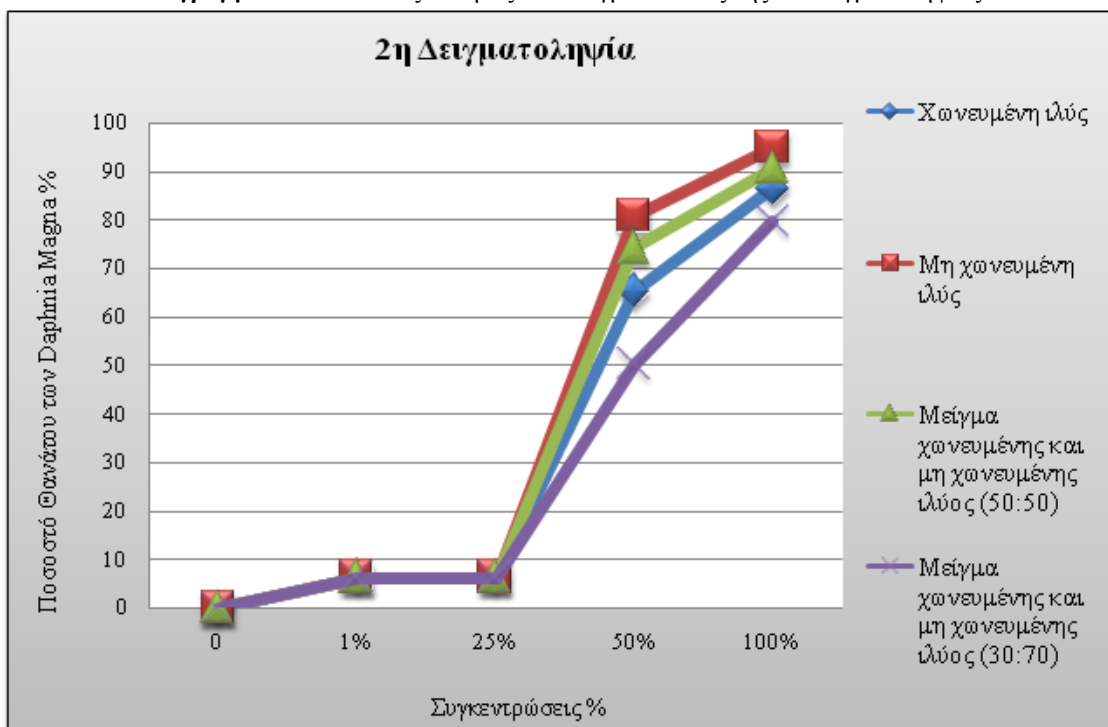
Τέλος, τα δύο μείγματα παρουσιάζουν ικανοποιητικό αριθμό βακτηρίων πιθανόν όπως προαναφέραμε λόγω της ‘συνεισφοράς’ της μη χωνευμένης ιλύος σε οργανικό φορτίο και φώσφορο.

6.5 Αποτελέσματα Τεστ Τοξικότητας

Τα αποτελέσματα των τεστ τοξικότητας των δύο δειγματοληψιών, που πραγματοποιήθηκαν σε μικροοργανισμούς *Daphnia Magna* παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 6.5 και 6.6 που ακολουθούν.



Διάγραμμα 6.5: Τέστ Τοξικότητας στα δείγματα ιλύος της 1^{ης} δειγματοληψίας



Διάγραμμα 6.6: Τέστ Τοξικότητας στα δείγματα ιλύος της 2^{ης} δειγματοληψίας

Βάσει των παραπάνω διαγραμμάτων αρχικά διαπιστώνουμε ότι η τοξικότητα των δειγμάτων μεταξύ των δύο δειγματοληψιών διαφέρει ως προς το ποσοστό θανάτου για συγκεντρώσεις 100% . Στο Διάγραμμα 6.5 παρατηρούμε ότι το πιο τοξικό δείγμα είναι το μείγμα χωνευμένης-μη χωνευμένης ιλύος (50:50) με τιμή LC50 35% και ποσοστό θανάτου σχεδόν 100% για συγκέντρωση μεγαλύτερη από 50%. Τοξικό για τους υπό μελέτη μικροοργανισμούς επίσης είναι το μείγμα χωνευμένης-μη χωνευμένης ιλύος (30:70), παρότι εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή LC50 (50%), αφού το ποσοστό θανάτου ανέρχεται σε 96% σε συγκέντρωση 100%. Οι τιμές LC50 των δειγμάτων χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος είναι 42% και 48% αντίστοιχα, με το ποσοστό θανάτου της μη χωνευμένης ιλύος (89%) να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της χωνευμένης (93%) σε συγκέντρωση 100%. Για το λόγο αυτό το λιγότερο τοξικό δείγμα είναι η μη χωνευμένη ιλύς.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 6.6 γίνεται αντιληπτό ότι το δείγμα με την μεγαλύτερη τοξικότητα είναι η μη χωνευμένη ιλύς, αφού η τιμή του LC50 είναι η μικρότερη όλων και ταυτόχρονα το ποσοστό θανάτου το μεγαλύτερο, φτάνοντας το 95% για συγκέντρωση 100%. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με το αντίστοιχο της 1^{ης} δειγματοληψίας όπου το συγκεκριμένο δείγμα ήταν το λιγότερο τοξικό. Παρόλα αυτά, η διαφορά που προκύπτει μεταξύ των δύο δειγματοληψιών βασίζεται σε ορισμένους παράγοντες που ο B. Fjallborg et al αναφέρει στην έρευνά του, σχετικά με τον προσδιορισμό της τοξικότητας των μετάλλων στα εκχυλίσματα της ιλύος χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς *Daphnia Magna*. Συγκεκριμένα, ο B. Fjallborg et al αναφέρει ότι τα βαρέα μέταλλα αποτελούν την αιτία για την τοξικότητα των εκχυλισμάτων ιλύος στους μικροοργανισμούς. Ακόμα, διατυπώνει ότι ο ψευδάργυρος και ο χαλκός συμβάλλουν περισσότερο από τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα στην τοξικότητα των δειγμάτων καθώς επίσης η συγκέντρωση του ασβεστίου στα εκχυλίσματα της ιλύος μειώνει την τοξική δράση του ψευδαργύρου [60].

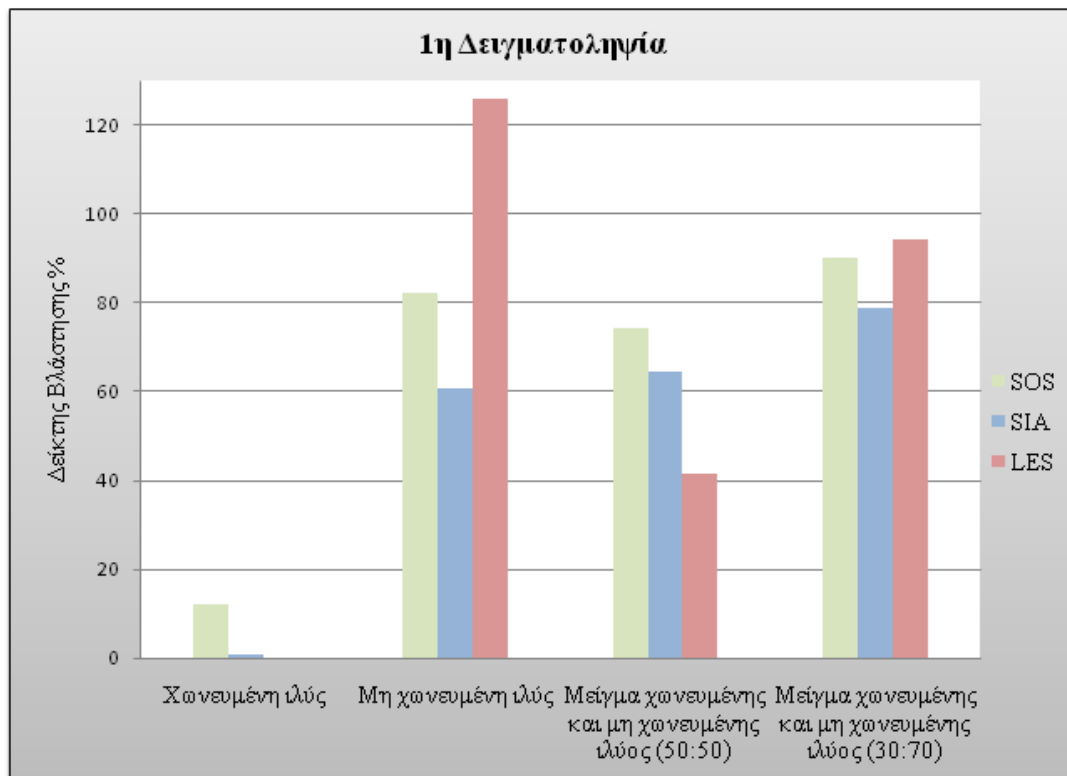
Έτσι, παρατηρώντας τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών μετρήσεων και των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων της 1^{ης} δειγματοληψίας, διαπιστώνεται ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και χαλκού εμφανίζονται στο μείγμα χωνευμένης-μη χωνευμένης ιλύος (50:50), ενώ οι μικρότερες στη χωνευμένη και μη χωνευμένη ιλύ. Επειδή όμως η μη χωνευμένη ιλύς παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ασβεστίου εμφανίζει μειωμένη τοξικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, κάτι που αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 6.5.

Από την άλλη πλευρά τα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας εμφανίζουν παρόμοιες συγκεντρώσεις ασβεστίου, με τη μη χωνευμένη ιλύ να έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ψευδαργύρου. Για το λόγο αυτό το συγκεκριμένο δείγμα εμφανίζει τη μεγαλύτερη τοξικότητα.

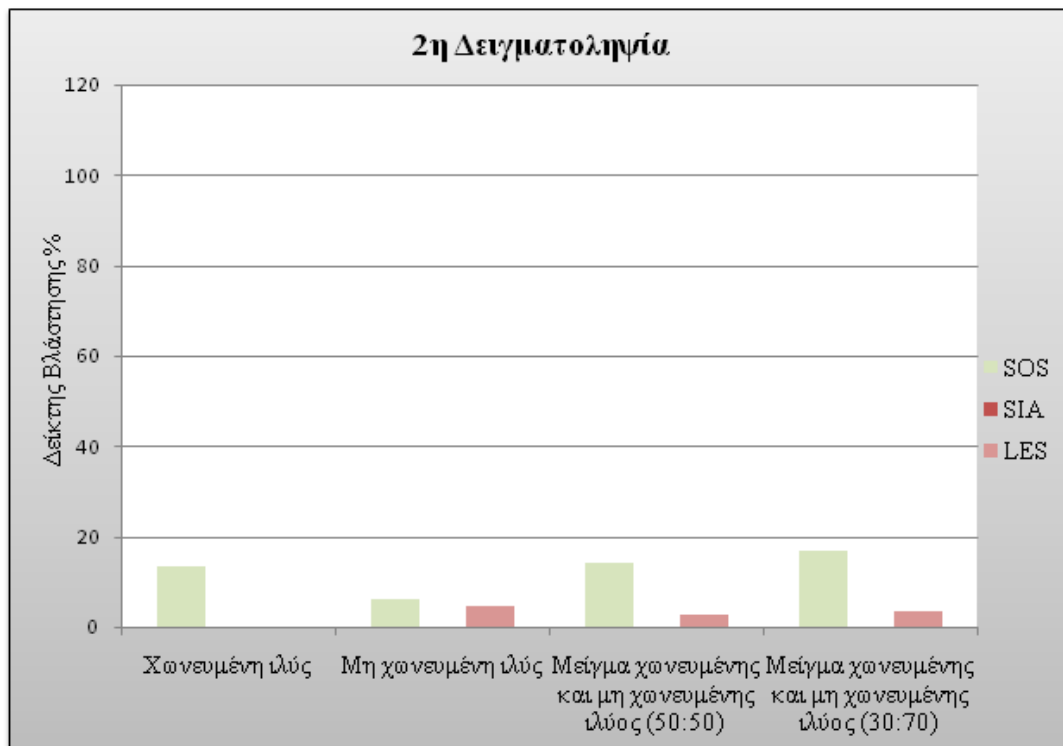
Τέλος, σχολιάζοντας τα υπόλοιπα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας παρατηρούμε ότι οι τιμές LC50 δεν έχουν μεγάλες διαφορές, ενώ τα μικρότερα ποσοστά θανάτου για συγκεντρώσεις 50 και 100% παρουσιάζονται στο δείγμα της χωνευμένης-μη χωνευμένης ιλύος (30:70).

6.6 Αποτελέσματα Τεστ Φυτοτοξικότητας

Οι δείκτες βλάστησης των τεστ φυτοτοξικότητας των δύο δειγματοληψιών παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 6.7 και 6.8 που ακολουθούν.



Διάγραμμα 6.7: Δείκτης βλάστησης δειγμάτων 1^{ης} δειγματοληψίας



Διάγραμμα 6.8: Δείκτης βλάστησης δειγμάτων 2^{ης} δειγματοληψίας

Με βάση τα Διαγράμματα 6.7 και 6.8 είναι προφανές ότι στα δείγματα ιλύος της 1^{ης} δειγματοληψίας εμφανίσαν οι υπό μελέτη σπόροι μεγαλύτερη βλάστηση. Συγκεκριμένα, από το Διάγραμμα 6.7 διαπιστώνουμε ότι με εξαίρεση το δείγμα της χωνευμένης ιλύος, που είναι φυτοτοξικό σε όλους τους σπόρους, τα υπόλοιπα δείγματα είναι μη φυτοτοξικά στους σπόρους *Sorghum saccharatum* και *Sinapis alba* αφού ο δείκτης βλάστησης είναι μεγαλύτερος από 66% (το δείγμα της μη χωνευμένης ιλύος είναι οριακά μη φυτοτοξικό στο σπόρο *Sinapis alba* αφού ο δείκτης βλάστησης έχει τιμή 60%). Στο σπόρο *Lepidium sativum* τα δείγματα της μη χωνευμένης ιλύος όπως επίσης και το μείγμα χωνευμένης-μη χωνευμένης (30:70) δεν παρουσιάζουν φυτοτοξικότητα ενώ το μείγμα χωνευμένης-μη χωνευμένης (50:50) εμφανίζει φυτοτοξικότητα (ο δείκτης βλάστησης είναι 41%).

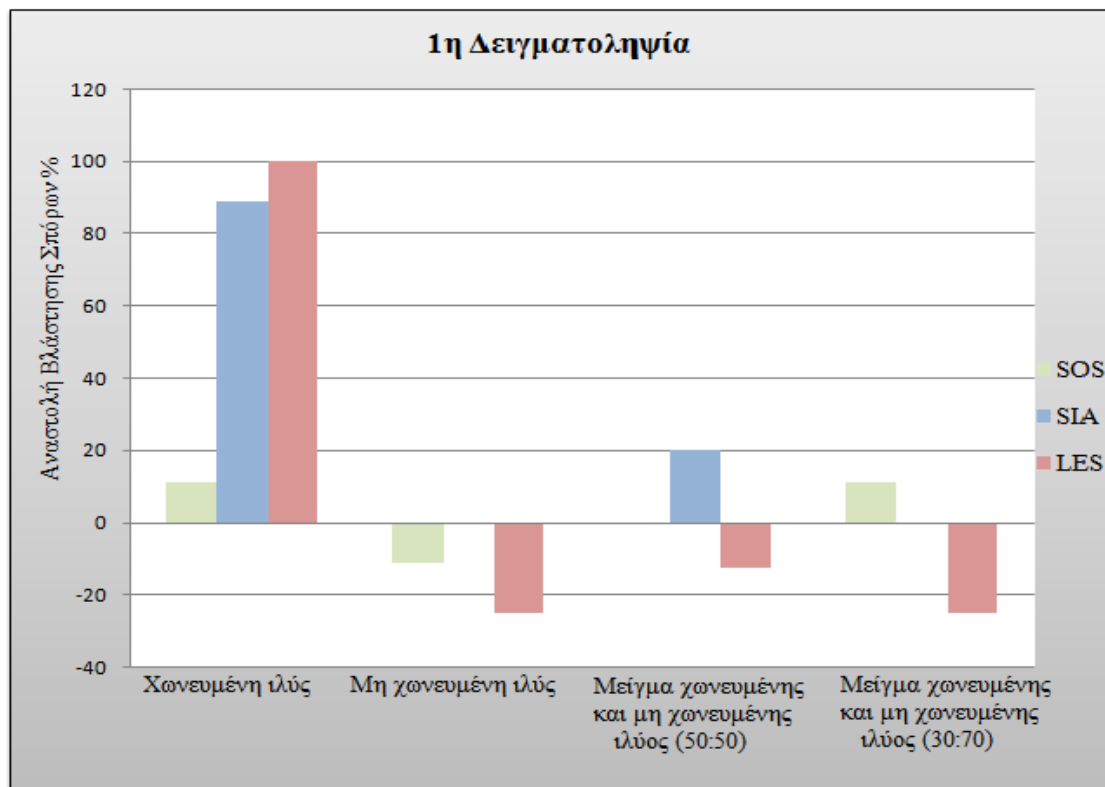
Όσον αφορά τη 2^η δειγματοληψία από το Διάγραμμα 6.8 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν σε όλους τους σπόρους ιδιαίτερα χαμηλές τιμές στο δείκτη βλάστησης (<66%) με αποτέλεσμα να είναι φυτοτοξικά.

Η φυτοτοξικότητα της χωνευμένης ιλύος της 1^{ης} δειγματοληψίας, όπως επίσης όλων των δειγμάτων της 2^{ης} οφείλεται κατά κύριο λόγο στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων. Η χωνευμένη ιλύς είναι το μόνο δείγμα που εμφανίζει συγκεντρώσεις χρωμίου στη 1^η δειγματοληψία ενώ στη 2^η δειγματοληψία συγκεντρώσεις χρωμίου εμφανίζουν όλα τα δείγματα. Ο Patryk Oleszczuk μελετώντας την φυτοτοξικότητα της κομποστοποιημένης ιλύος σε σχέση με τα φυσικοχημικά της χαρακτηριστικά, τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και την περιεκτικότητα σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) αναφέρει ότι οι συγκεντρώσεις χρωμίου και νικελίου στην ιλύ έχουν δυσμενή επίδραση στο δείκτη βλάστησης και αναστολής βλάστησης, οι οποίοι προσεγγίζουν πολλές φορές αναστολή 100% [51].

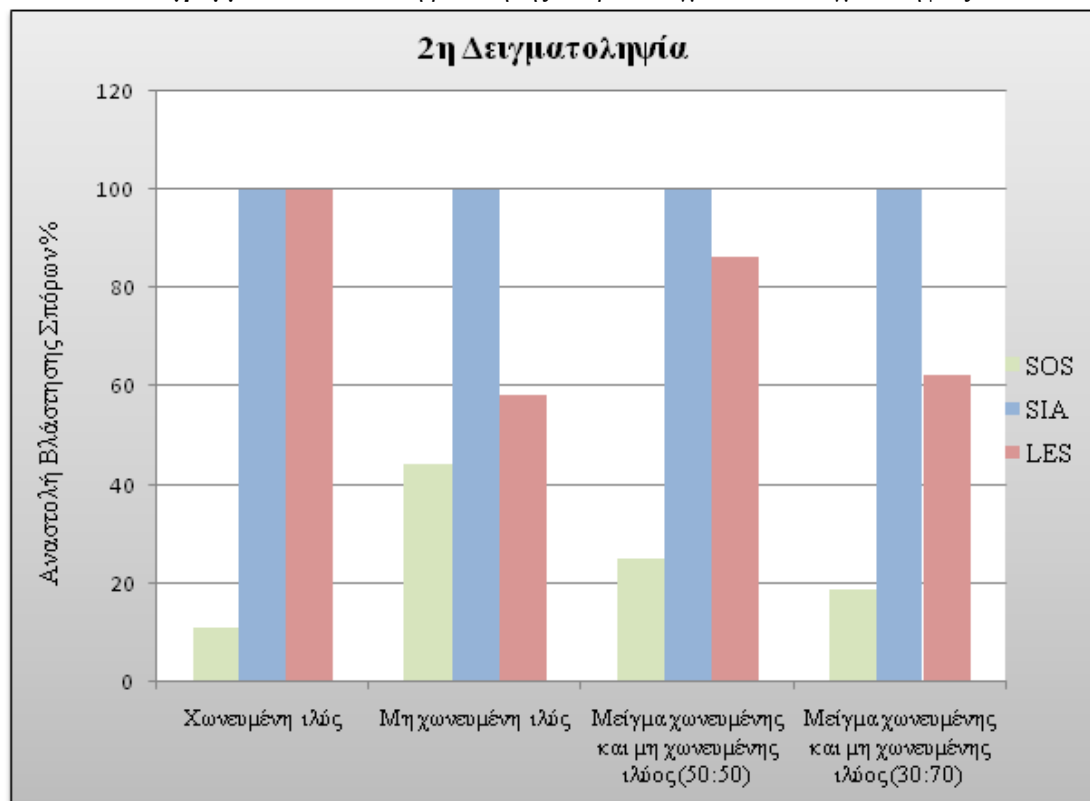
Έναν ακόμα λόγο της υψηλής φυτοτοξικότητας της χωνευμένης ιλύος σε όλους τους σπόρους, αποτελούν οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων. Ο W.A. Ramirez et al χαρακτηριστικά αναφέρει ότι η φρέσκια χωνευμένη ιλύς (fresh digested sludge) έχει μία αξιοσημείωτη ανασταλτική δράση στη βλάστηση των σπόρων η οποία πιθανόν να οφείλεται στις συγκεντρώσεις αμμωνιακών [55].

Τέλος, σημαντική στη φυτοτοξικότητα των δειγμάτων είναι η επίδραση του pH. Σε μελέτη της η Lovisa Stjernman αναφέρει ότι η μείωση του pH αυξάνει τη διαθεσιμότητα των μετάλλων στα φυτά [61]. Η τοξικότητα λοιπόν του δείγματος της χωνευμένης ιλύος, πιθανόν να οφείλεται και στις χαμηλότερες τιμές pH που εμφανίζει σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα των δύο δειγματοληψιών.

Η αναστολή βλάστησης των υπό μελέτη σπόρων για τις 2 δειγματοληψίες παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 6.9 και 6.10 που ακολουθούν.



Διάγραμμα 6.9: Αναστολή βλάστησης σπόρων δειγμάτων 1^{ης} δειγματοληψίας

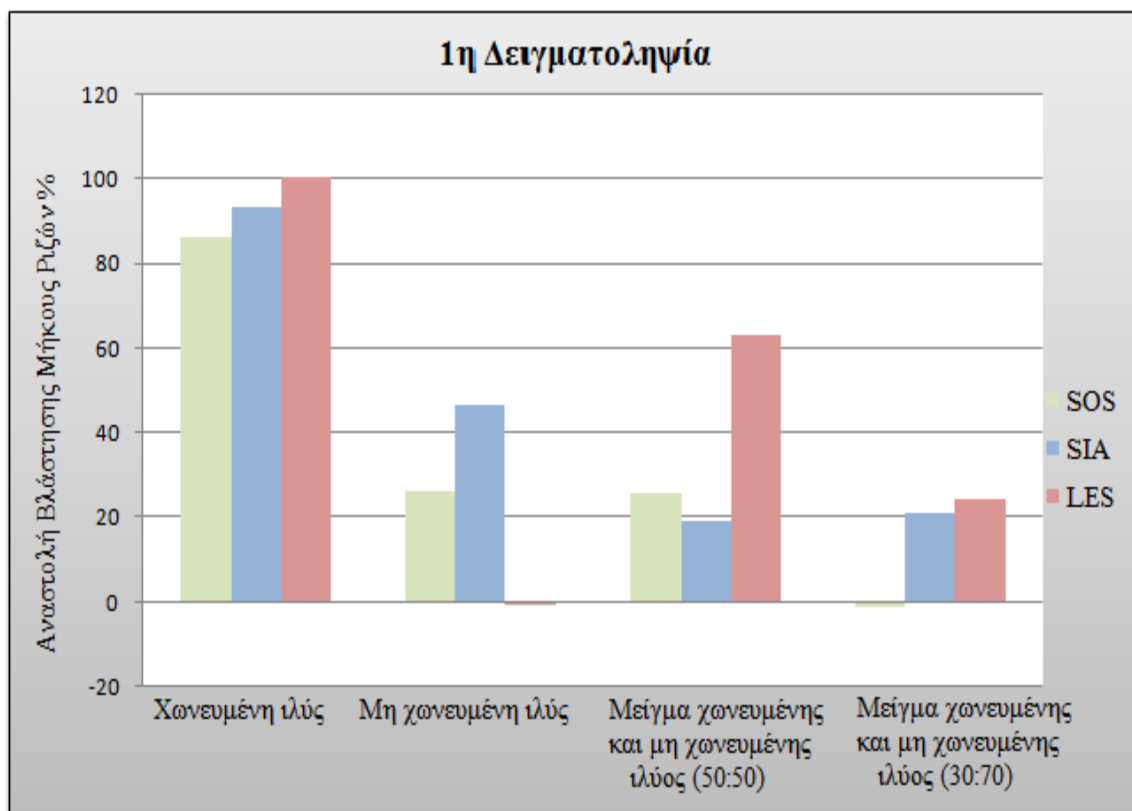


Διάγραμμα 6.10: Αναστολή βλάστησης σπόρων δειγμάτων 2^{ης} δειγματοληψίας

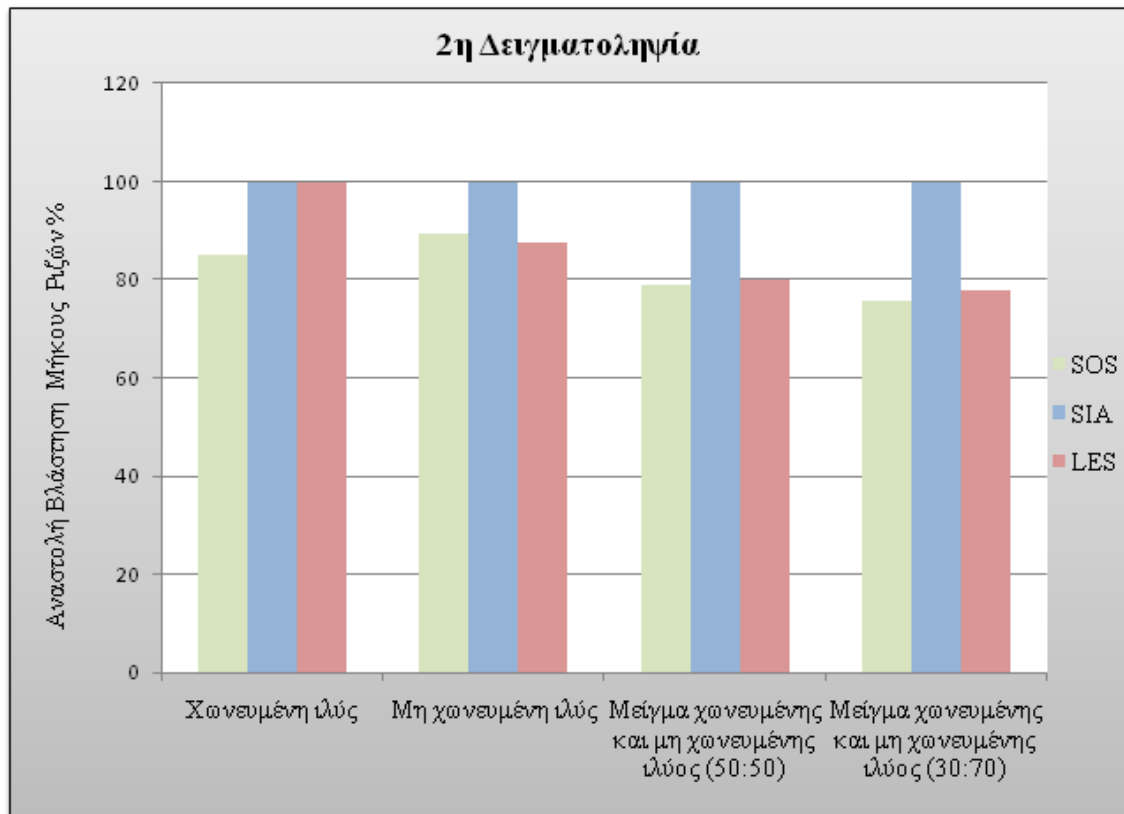
Σύμφωνα με τα Διαγράμματα 6.9 και 6.10 της αναστολής βλάστησης των σπόρων, οι τιμές για την 1^η δειγματοληψία είναι σχετικά χαμηλές, το οποίο σημαίνει ότι οι περισσότεροι σπόροι στα δείγματα βλάστησαν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο σπόρος *Lepidium sativum* όπου μεγαλύτερος αριθμός αυτών βλάστησε στα δείγματα σε σχέση με τα δείγματα αναφοράς και γι' αυτό και εμφανίζουν αρνητικές τιμές. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα της χωνευμένης ιλύος εμφανίζοντας για τους σπόρους *Sinapis alba* και *Lepidium sativum* υψηλή αναστολή.

Για την 2^η δειγματοληψία η αναστολή βλάστησης των σπόρων είναι πολύ υψηλή που σε ορισμένους σπόρους φτάνει το 100%. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα του J.W.C Wong et al στη μελέτη του οποίου για τον προσδιορισμό της φυτοτοξικότητας διαφόρων ιλύων στο Χονγκ Κονγκ αποδείχθηκε ότι οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και χρωμίου είναι υπεύθυνες για την αναστολή βλάστησης των σπόρων [57].

Τα Διαγράμματα 6.11 και 6.12 αφορούν την αναστολή βλάστησης του μήκους των ριζών των δύο δειγματοληψιών.



Διάγραμμα 6.11: Αναστολή βλάστησης μήκους ριζών δειγμάτων 1^{ης} δειγματοληψίας



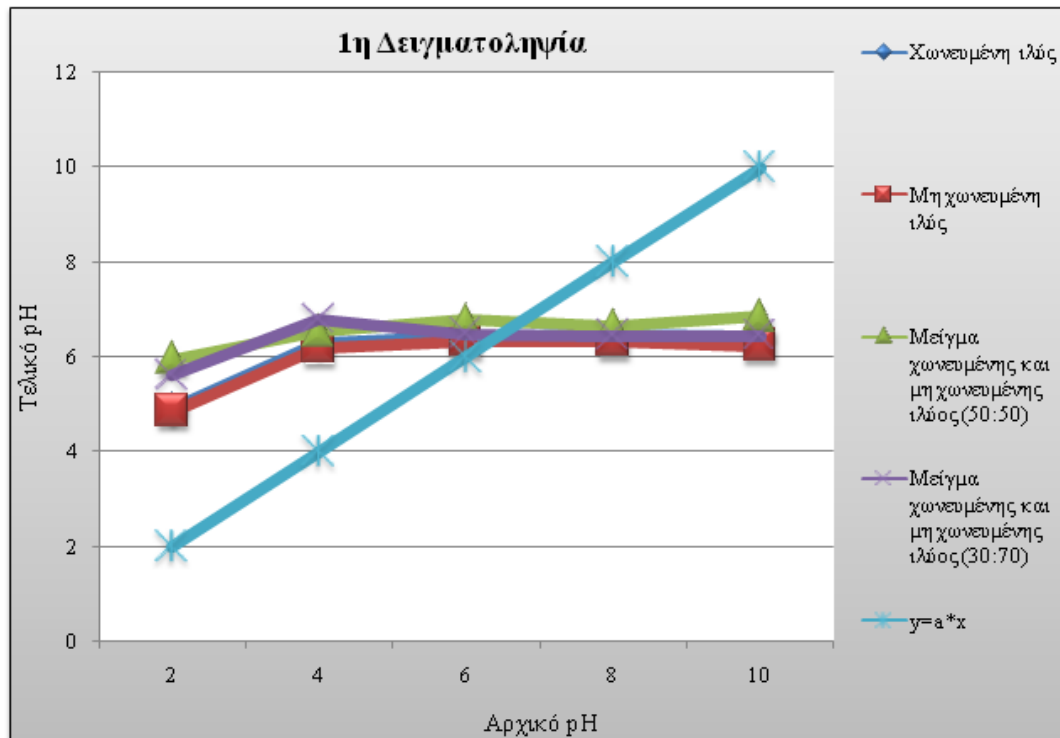
Διάγραμμα 6.12: Αναστολή βλάστησης μήκους ριζών δειγμάτων 2^{ης} δειγματοληψίας

Πολλές μελέτες αναφέρουν ότι ο προσδιορισμός της αναστολής βλάστησης του μήκους των ριζών αποτελεί μία ευαίσθητη παράμετρος από την αναστολή βλάστησης των σπόρων [51].

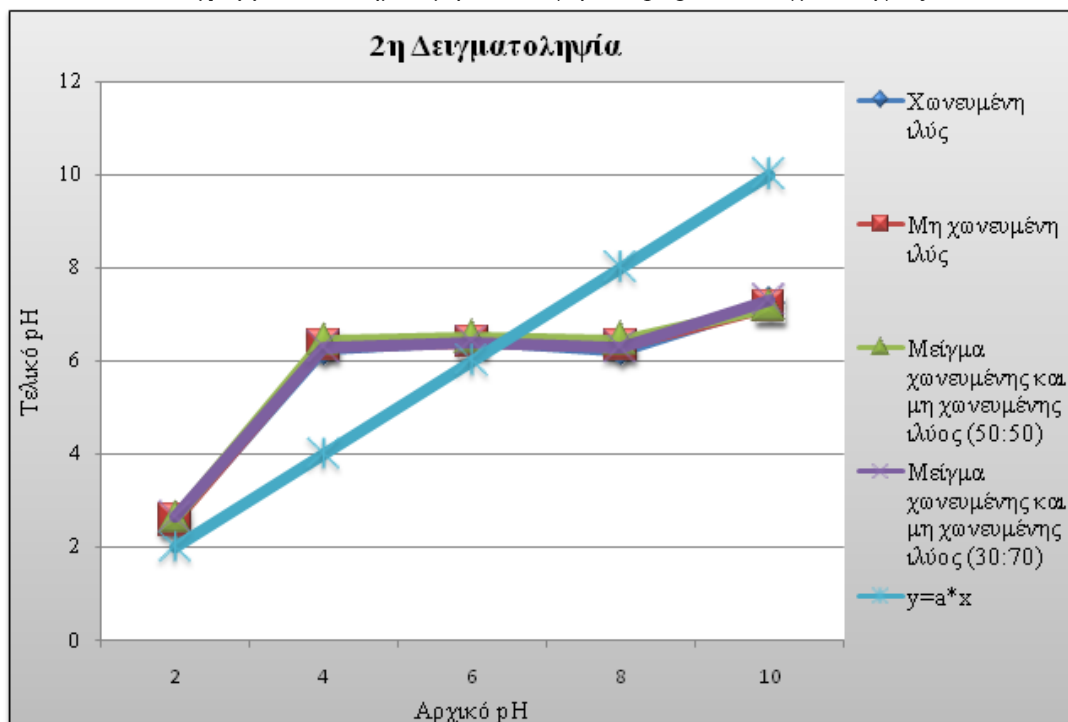
Όλα τα δείγματα εμφάνισαν υψηλή αναστολή βλάστησης στο μήκος των ριζών και ιδιαίτερα στα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας, όπως προκύπτει εξάλλου από το Διάγραμμα 6.12 και στη χωνευμένη ιλύ της 1^{ης} δειγματοληψίας. Βέβαια, οι υψηλές αυτές τιμές είναι πολύ φυσιολογικές δεδομένου των τιμών για το δείκτη βλάστησης και την αναστολή βλάστησης των σπόρων που εμφάνισαν.

6.7 Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσδιορισμού Σημείου Μηδενικού Φορτίου

Τα σημεία μηδενικού φορτίου (pH_z) που προέκυψαν για την 1^η και 2^η δειγματοληψία αντίστοιχα, παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 6.13 και 6.14 που ακολουθούν.



Διάγραμμα 6.13: Σημείο μηδενικού φορτίου pH_z 1^{ης} δειγματοληψίας



Διάγραμμα 6.14: Σημείο μηδενικού φορτίου pH_z 2^{ης} δειγματοληψίας

Από τα εν λόγω Διαγράμματα διαπιστώνεται ότι, το σημείο μηδενικού φορτίου για τα δείγματα, τόσο της 1^{ης} όσο και της 2^{ης} δειγματοληψίας κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 6,5 και 7. Παρόμοια τιμή για την ιλύ των αστικών αποβλήτων (pH_{pzc}= 6,6) προσδιόρισε στην μελέτη του για την πυρόλυση της ιλύος ο M. Inguanzo et al [62]. Από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της τιμής του pH που λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, διαπιστώνουμε ότι το pH της προσρόφησης συμπίπτει με το σημείο μηδενικού φορτίου.

Όσον αφορά τους εξεταζόμενους ρύπους, το Βενζόλιο όπως και κάθε αρωματικό παράγωγο (αρωματικό παράγωγο αποτελεί κάθε οργανική ένωση που περιέχει βενζοϊκό δακτύλιο, όπως Τολουόλιο, Ξυλόλιο κλπ.), συμπεριφέρεται σαν δότης ηλεκτρονίων (Βάση κατά Lewis) δίνοντας ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση. Άρα, αντιδρά με θετικά ιόντα, αλλά δεν παρέχει φορτιακή ανισοκατανομή και ως εκ τούτου δεν εμφανίζει ηλεκτρικό φορτίο. Συνεπώς, δεν αναμένεται από τους ρύπους να παρουσιάσουν φόρτιση [63].

Εφόσον λοιπόν οι ρύποι δεν έχουν ηλεκτρικό φορτίο θα προσροφούνται καλύτερα σε τιμές pH κοντά στο 7, τιμή στην οποία όπως ήδη έγινε αναφορά πραγματοποιείται η προσρόφηση.

6.8 Αποτελέσματα Αναλύσεων Ειδικής Επιφάνειας

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων ειδικής επιφάνειας για τα δείγματα των δύο δειγματοληψιών παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα αναλύσεων ειδικής επιφάνειας 1^{ης} δειγματοληψίας

1η Δειγματοληψία				
Δείγματα	Χωνευμένη ιλύς	Μη χωνευμένη ιλύς	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (50:50)	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (30:70)
Ολική Ειδική Επιφάνεια S_{BET} (m^2/gr)	2,76	3,17	2,22	2,35

Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα αναλύσεων ειδικής επιφάνειας 2^{ης} δειγματοληψίας

2η Δειγματοληψία				
Δείγματα	Χωνευμένη ιλύς	Μη χωνευμένη ιλύς	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (50:50)	Μείγμα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος (30:70)
Ολική Ειδική Επιφάνεια S_{BET} (m^2/gr)	2,91	3,96	2,43	2,53

Από τους παραπάνω πίνακες διαπιστώνεται ότι τα δείγματα ιλύος εμφάνισαν παρόμοιες τιμές, με τη μη χωνευμένη ιλύ να έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τη χωνευμένη και στις δύο δειγματοληψίες. Ο J.H. Tay σε μελέτη του για την προετοιμασία ενεργού άνθρακα (preparation of activated carbon) από αναερόβια χωνευμένη κα μη χωνευμένη ιλύ παρατήρησε ότι ο ενεργός άνθρακας που προέρχεται από τη μη χωνευμένη ιλύ εμφανίζει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια [38]. Γενικότερα, οι τιμές σύμφωνα με το Πίνακα 6.7 κυμαίνονται μεταξύ 2,2 και 3,1 m^2/gr και το Πίνακα 6.8 2,4 με 3,96 m^2/gr αντίστοιχα.

6.9 Αποτελέσματα της Κινητικής της Προσρόφησης

Τα δείγματα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης των BTEX και TAME από υδατικό διάλυμα.

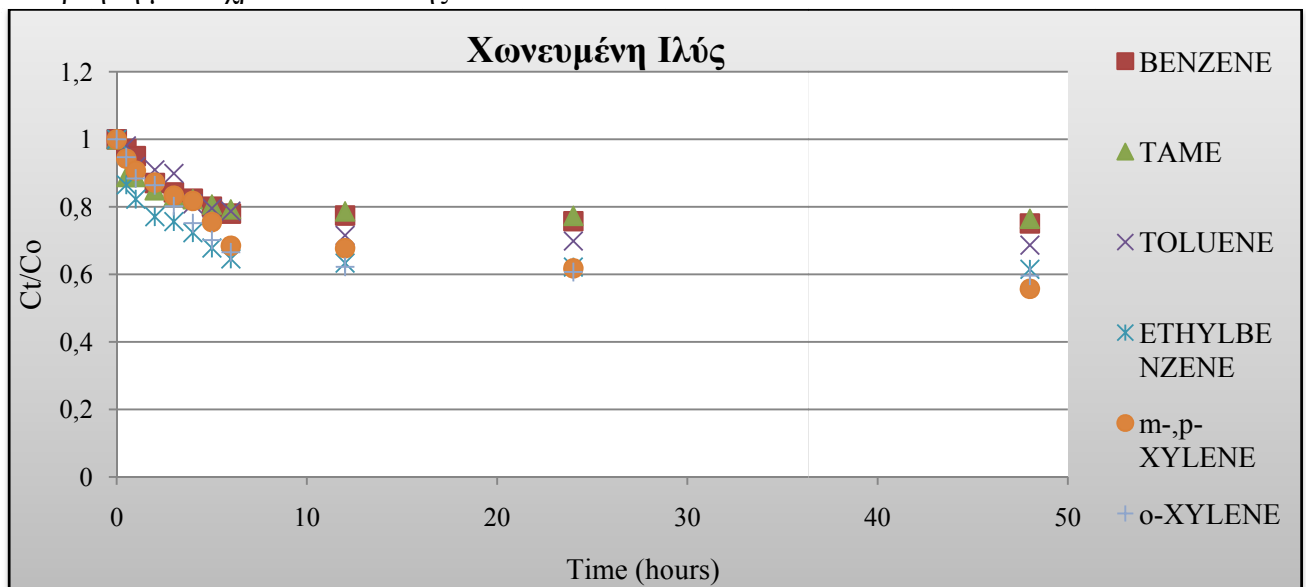
6.9.1 Κινητική της Προσρόφησης για τη Χωνευμένη Ιλύ

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της υγρής φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε χρόνο t για τη χωνευμένη ιλύ παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.9 που ακολουθεί.

Πίνακας 6.9: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για τη χωνευμένη ιλύ

Χρόνος Ανάδευσης (hr)	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
0	7,836	8,971	8,635	8,208	17,563	8,668
0,5	7,614	7,970	8,468	7,102	16,556	8,208
1	7,446	7,968	7,943	6,752	15,931	7,663
2	6,822	7,617	7,856	6,330	15,315	7,489
3	6,605	7,449	7,764	6,209	14,634	6,953
4	6,460	7,375	6,986	5,938	14,360	6,516
5	6,275	7,236	6,873	5,566	13,262	6,080
6	6,112	7,112	6,797	5,303	12,029	5,770
12	6,069	7,054	6,179	5,200	11,902	5,396
24	5,936	6,936	6,034	5,103	10,852	5,261
48	5,884	6,860	5,930	5,050	9,790	5,167

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t .



Διάγραμμα 6.15: Μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων στην υγρή φάση (C_t/C_0) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr) για τη χωνευμένη ιλύ

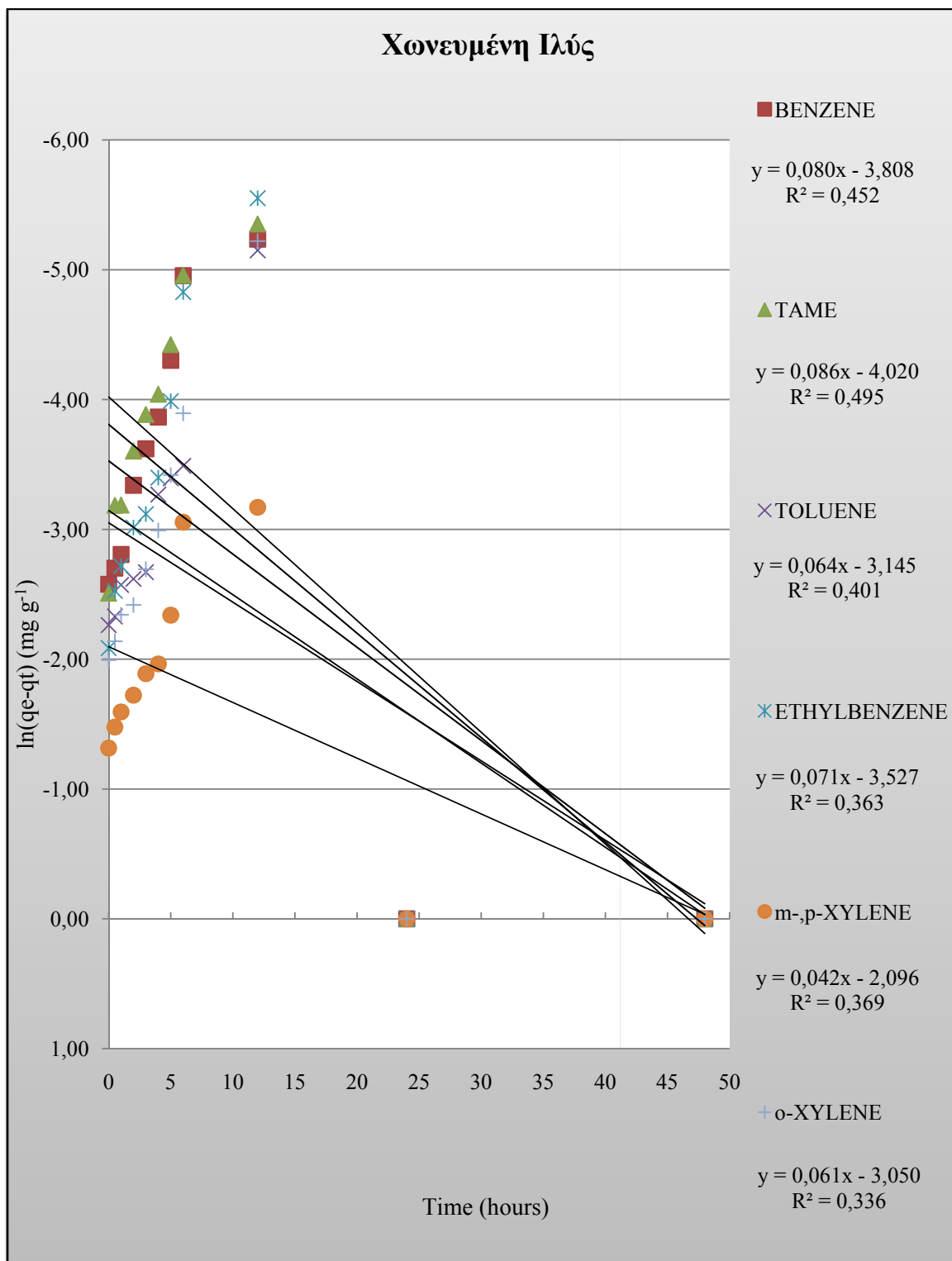
Επίσης, υπολογίστηκε και η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) * 100\%$ από το υδατικό διάλυμα η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.10

Πίνακας 6.10: Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για τη χωνευμένη ιλύ

Χρόνος Ανάδευσης (hr)	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	2,833	11,158	1,928	13,474	5,732	5,304
1	4,979	11,176	8,019	17,733	9,295	11,595
2	12,938	15,089	9,023	22,879	12,801	13,597
3	15,711	16,960	10,082	24,354	16,675	19,784
4	17,562	17,785	19,102	27,653	18,238	24,830
5	19,927	19,341	20,401	32,184	24,488	29,853
6	21,996	20,727	21,285	35,392	31,509	33,433
12	22,546	21,364	28,442	36,647	32,233	37,748
24	24,244	22,684	30,122	37,829	38,211	39,305
48	24,907	23,535	31,326	38,475	44,258	40,390

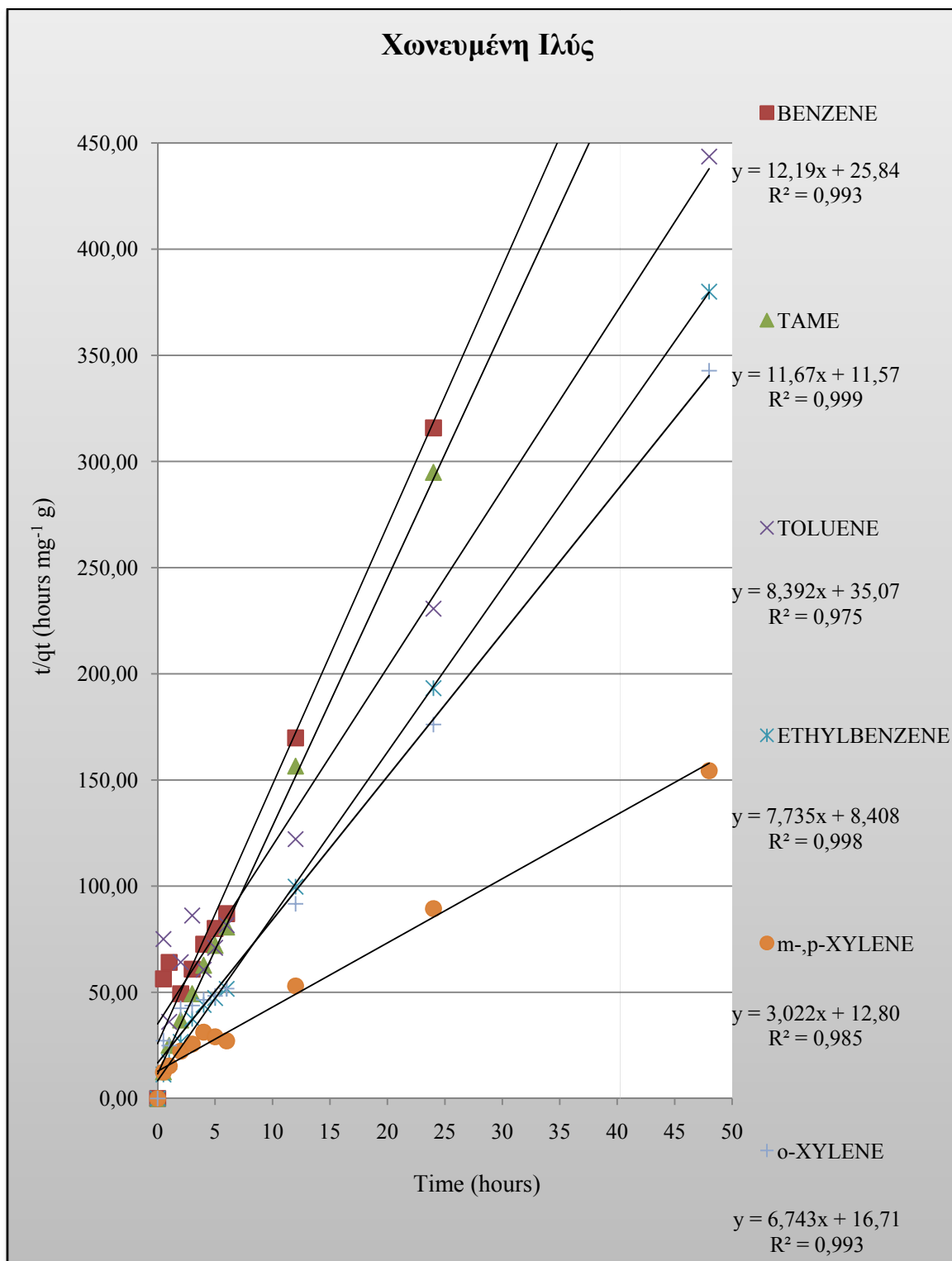
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για τη χωνευμένη ιλύ σε κάθε ένα από τα τρία κινητικά μοντέλα δηλαδή στο Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης, Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης και στο διασωματιακό Μοντέλο διάχυσης.

Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη χωνευμένη ιλύ



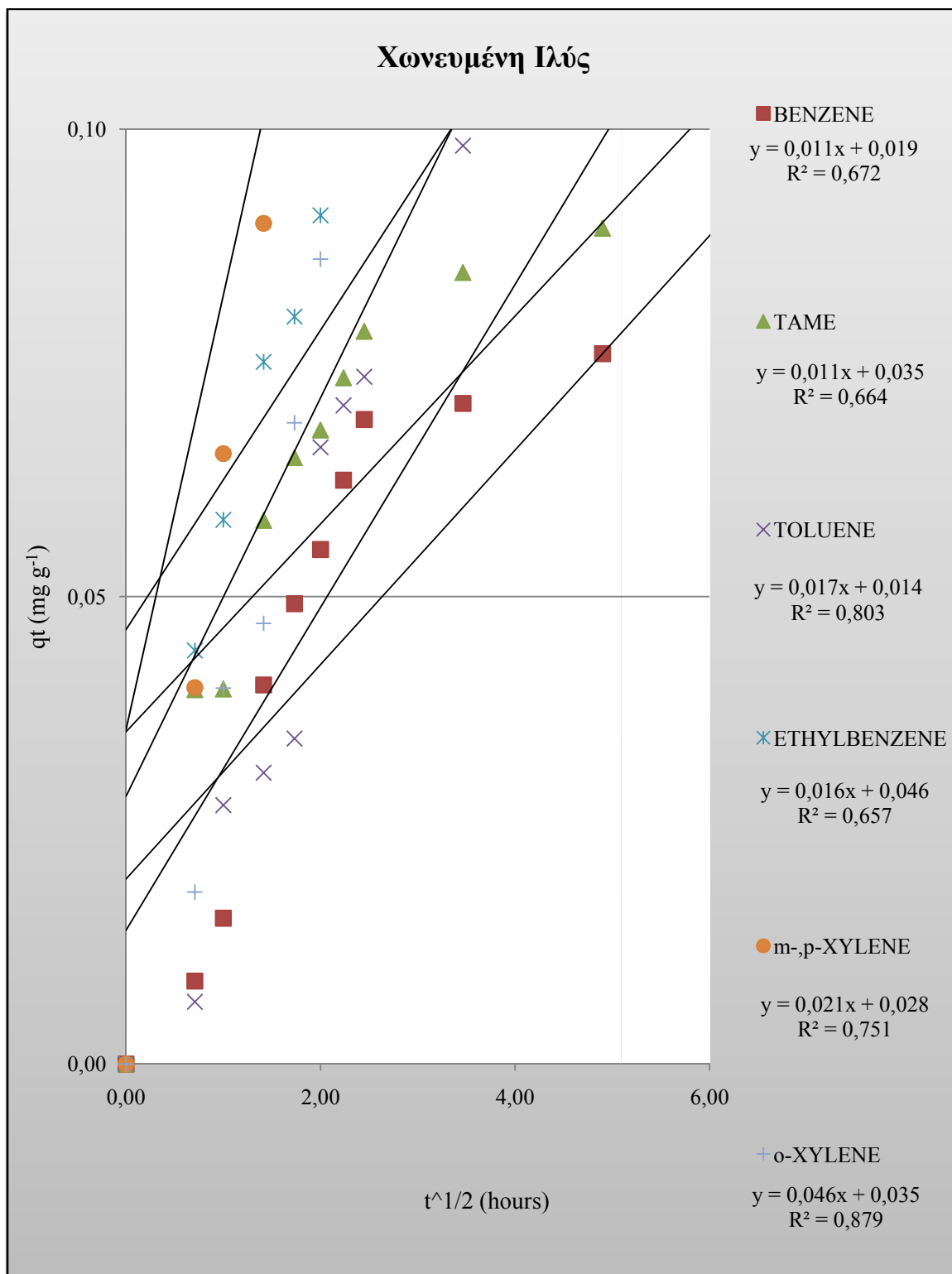
Διάγραμμα 6.16: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της χωνευμένης ιλύος

Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη χωνευμένη ιλύ



Διάγραμμα 6.17: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της χωνευμένης ιλύος

Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη χωνευμένη ιλύ



Διάγραμμα 6.18: Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της χωνευμένης ιλύος

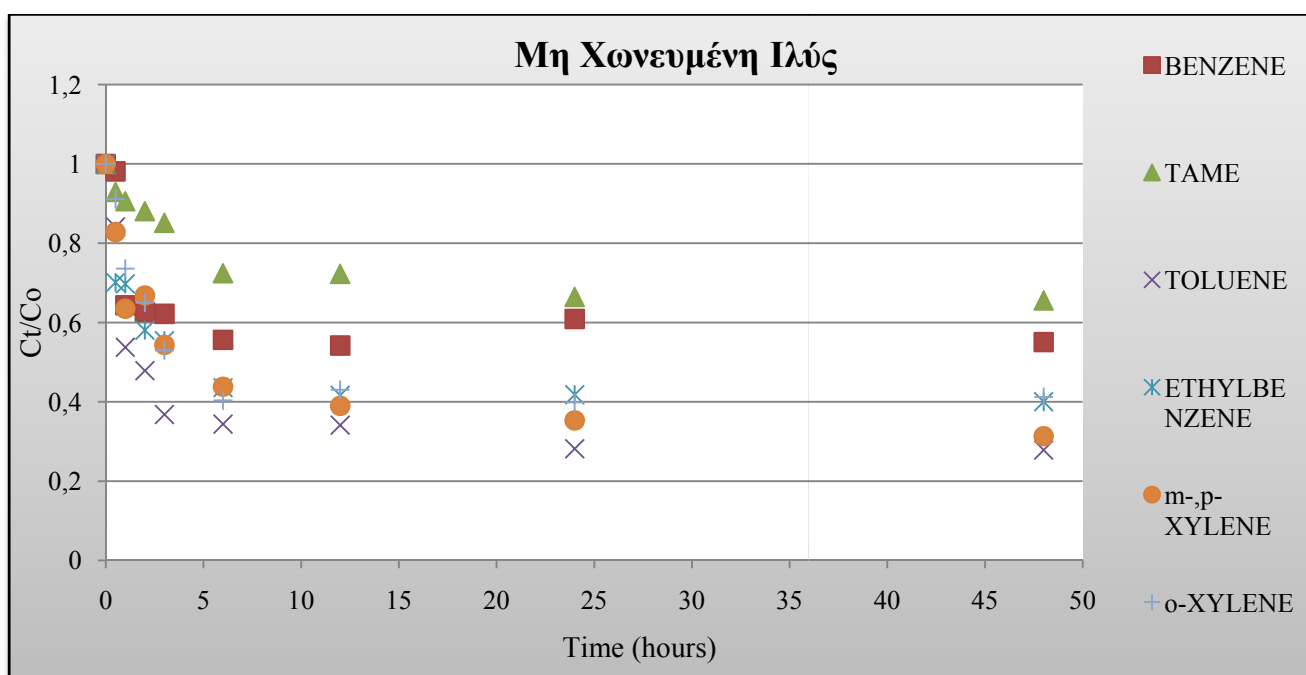
6.9.2 Κινητική της Προσρόφησης για τη Μη Χωνευμένη Ιλύ

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της υγρής φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε χρόνο t για τη μη χωνευμένη ιλύ παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.11 που ακολουθεί.

Πίνακας 6.11: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για τη μη χωνευμένη ιλύ

Χρόνος Ανάδευσης (hr)	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	8,114	8,310	8,234	7,244	17,872	8,155
0,5	7,961	7,723	6,928	5,080	14,800	7,432
1	5,221	7,528	4,427	5,052	11,345	6,000
2	5,088	7,320	3,941	4,207	11,941	5,300
3	5,048	7,073	3,030	4,014	9,717	4,320
6	4,514	6,019	2,831	3,156	7,830	3,290
12	4,398	6,004	2,810	3,018	6,967	3,510
24	4,941	5,521	2,320	3,029	6,312	3,250
48	4,468	5,447	2,293	2,900	5,600	3,360

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων Ct/Co σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t.



Διάγραμμα 6.19: Μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr) για τη χωνευμένη ιλύ

Επίσης, υπολογίστηκε και η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας

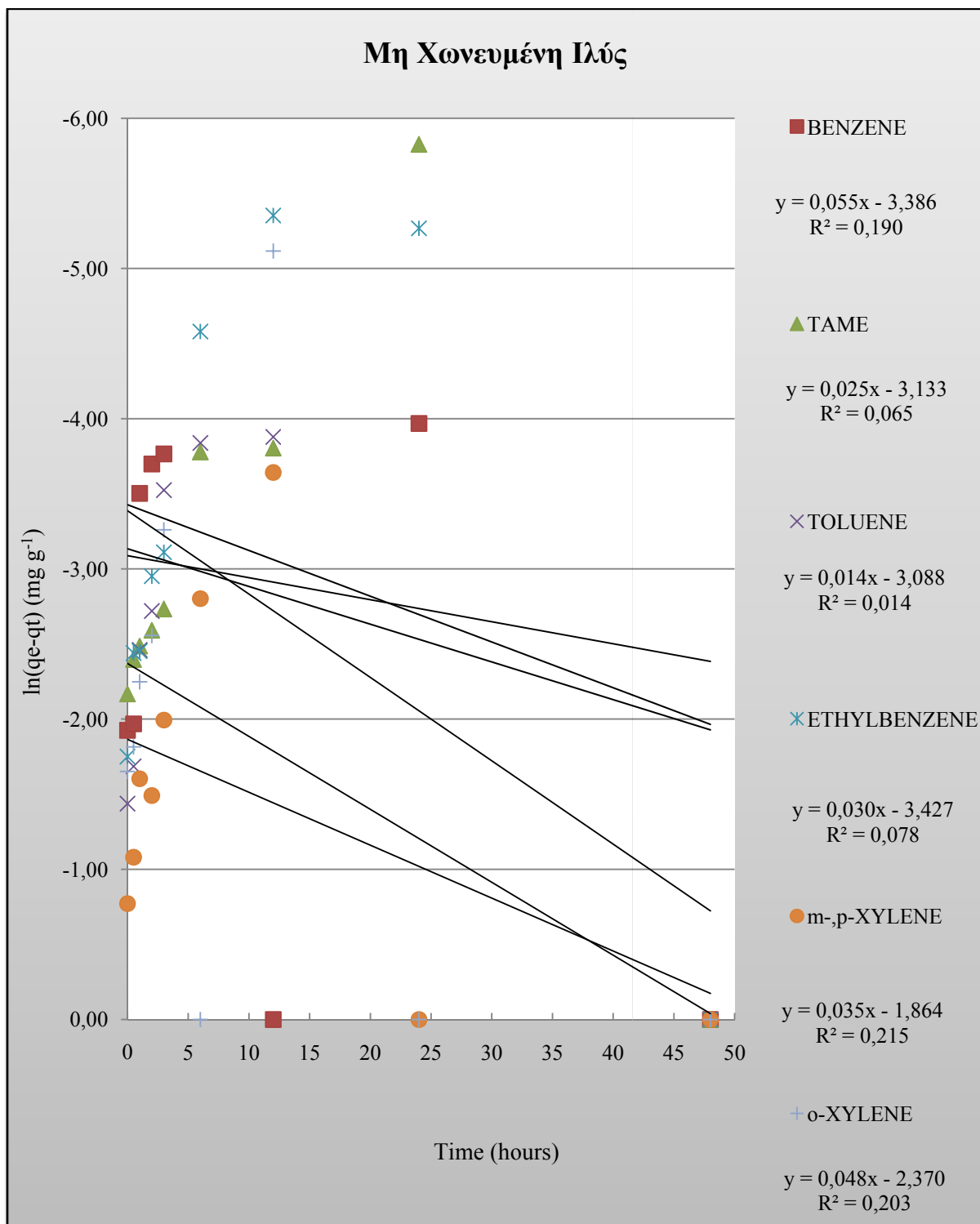
$$\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100\% \text{ από το υδατικό διάλυμα η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.12}$$

Πίνακας 6.12: Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για τη μη χωνευμένη ιλύ

Χρόνος Ανάδευσης (hr)	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
0	0	0	0	0	0	0
0,5	1,886	7,069	15,863	29,874	17,187	8,864
1	35,652	9,414	46,235	30,265	36,520	26,422
2	37,301	11,918	52,138	41,931	33,182	35,006
3	37,794	14,890	63,204	44,587	45,627	47,024
6	44,364	27,576	65,619	56,430	56,190	59,655
12	45,799	27,755	65,876	58,334	61,017	56,957
24	39,103	33,570	71,828	58,189	64,683	60,145
48	44,931	34,457	72,155	59,968	68,665	58,796

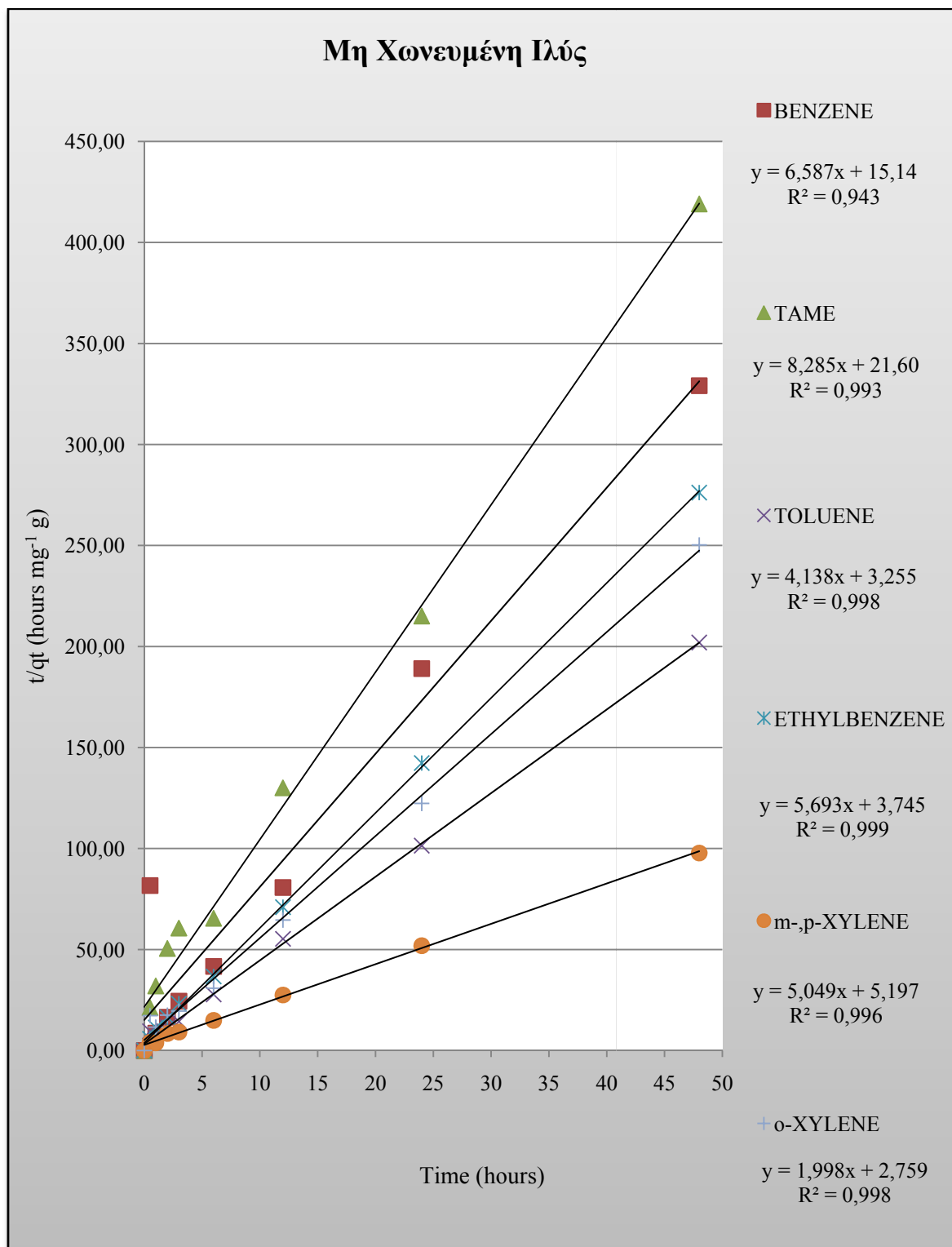
Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα με τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για τη μη χωνευμένη ιλύ σε κάθε ένα από τα τρία κινητικά μοντέλα.

Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη μη χωνευμένη ιλύ



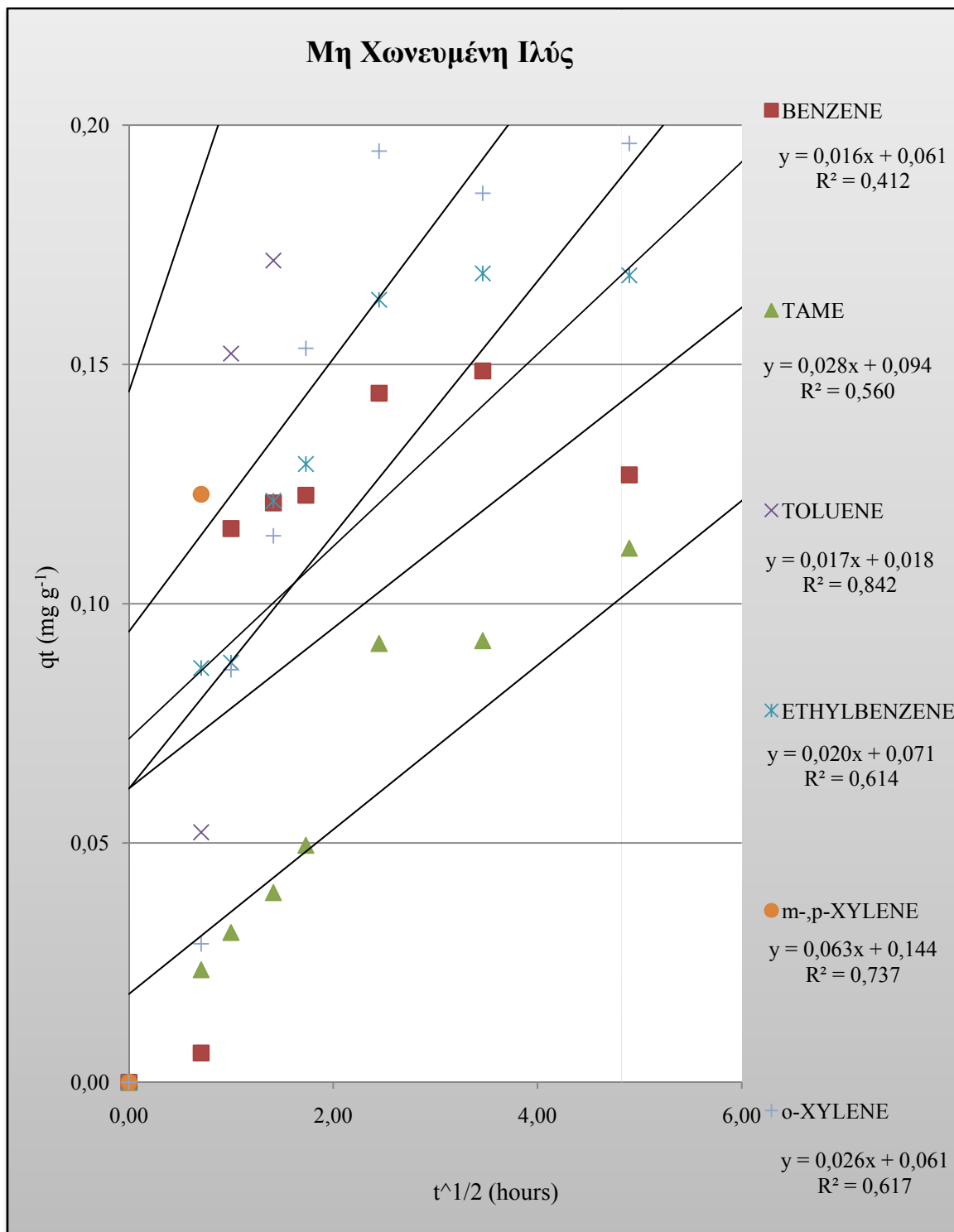
Διάγραμμα 6.20: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της μη χωνευμένης ιλύος

Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη μη χωνευμένη ιλύ



Διάγραμμα 6.21: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους της μη χωνευμένης ιλύος

Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη μη χωνευμένη ιλύ

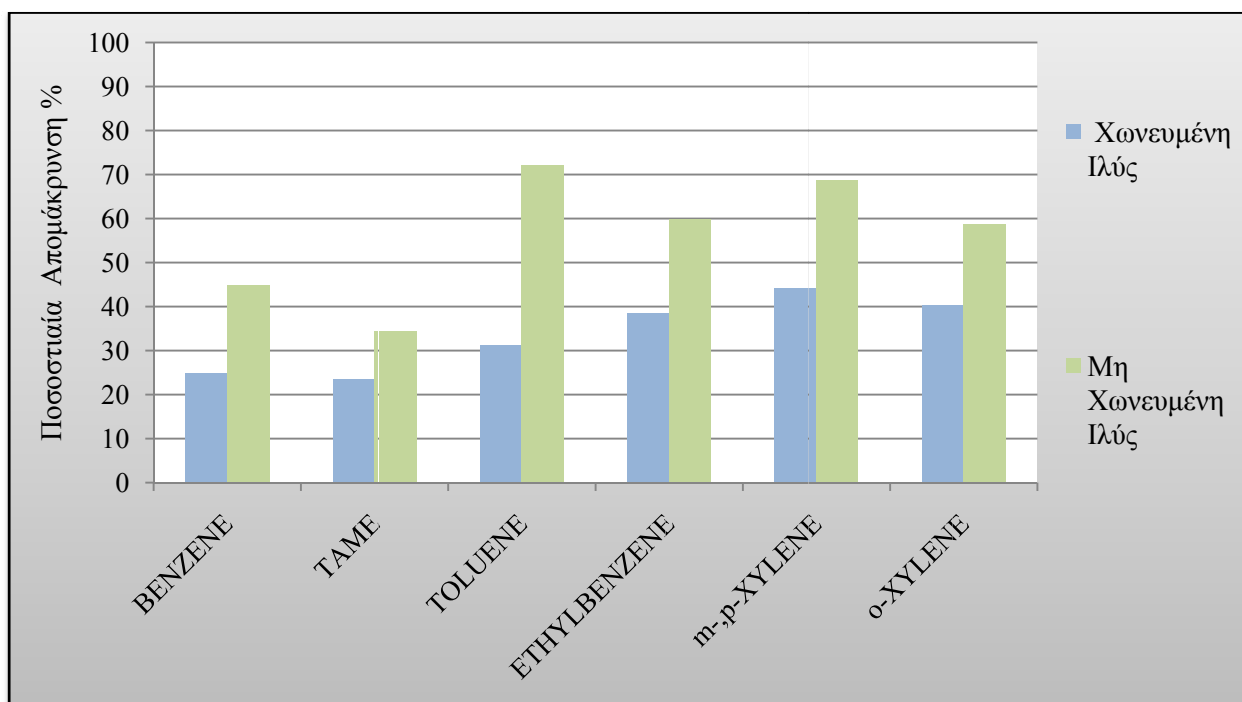


Διάγραμμα 6.22: Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης για όλους της εξεταζόμενους ρύπους της μη χωνευμένης ιλύος

6.9.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης για τα δείγματα της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος παρατηρείτε ότι για χρόνους ανάδευσης μεγαλύτερους των 40-48 ωρών δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ρύπων. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι έχει επέλθει ισορροπία της προσρόφησης, με αποτέλεσμα η περαιτέρω πρόσληψη μορίων στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών να συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων και έτσι η συγκέντρωση των ρύπων στην υγρή φάση να είναι σταθερή. Καταλήγουμε επομένως στο συμπέρασμα ότι ο βέλτιστος χρόνος ώστε να επέλθει ισορροπία είναι οι 48 ώρες.

Επίσης, με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων (πειράματα κινητικής) μπορεί να γίνει και μια πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων ιλύος. Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6.23 η μη χωνευμένη ιλύς εμφανίζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από την χωνευμένη ιλύ.



Διάγραμμα 6.23: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX και TAME

Γενικότερα το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο, τα m, p ξυλένια και το ο-ξυλένιο απομακρύνονται περισσότερο και στα δύο δείγματα από τους ρύπους TAME και βενζόλιο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους ή και την αύξηση της υδροφοβικότητας των χημικών ουσιών, όπως εξάλλου προκύπτει και από τον Πίνακα 6.13 που ακολουθεί. Η υδροφοβικότητα της κάθε ουσίας εκτιμήθηκε σύμφωνα με τις τιμές των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού. Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή του $\log K_{ow}$ τόσο πιο υδρόφιλη χαρακτηρίζεται μια ουσία.

Πίνακας 6.13: Ιδιότητες ρύπων

	Αιθυλοβενζόλιο	ο-ξυλόλιο	Τολουόλιο	Βενζόλιο	TAME
Διαλυτότητα (g/L στους 25°C)	0,15	0,175	0,53	1,79	12
Μοριακό Βάρος (g/mol)	106,167	106,16	92,14	78,1121	102,18
Κατανομή οκτανόλης-νερού logKow-20°C	3,15	2,77	2,69	2,13	1,55

Από τα διαγράμματα των κινητικών μοντέλων, η προσρόφιση των ρύπων σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να ακολουθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια τον μηχανισμό του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης.

Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης (t και t/qt) του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης, που υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα για κάθε προσροφούμενη ουσία, δίνουν συντελεστές συσχέτισης R^2 με τιμές που κυμαίνονται από 94 - 99%. Αυτό επιβεβαιώνει ότι υπάρχει μια αρκετά καλή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης σε αντίθεση με τα άλλα δύο μοντέλα. Τέλος, υπολογίστηκε ο συντελεστής K_2 της εξίσωσης του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για κάθε ρύπο.

Στους Πίνακες 6.14 και 6.15 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμού για τη χωνευμένη και μη χωνευμένη ιλύ.

Πίνακας 6.14: Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για τη χωνευμένη ιλύ

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
BENZENE	$y = 12,19x + 25,84$	0,993	12,19	25,84	5,750623
TAME	$y = 10,62x + 11,87$	0,999	10,62	11,87	9,501634
TOLUENE	$y = 8,392x + 35,07$	0,975	8,392	35,07	2,008146
ETHYLBENZENE	$y = 7,735x + 8,408$	0,998	7,735	8,408	7,115869
m-,p-XYLENE	$y = 3,022x + 12,80$	0,985	3,022	12,8	0,713475
o-XYLENE	$y = 6,743x + 16,71$	0,993	6,743	16,71	2,721008

Πίνακας 6.15: Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για τη μη χωνευμένη ιλύ.

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
BENZENE	$y = 6,587x + 15,14$	0,943	6,587	15,14	0,435073
TAME	$y = 8,285x + 21,60$	0,993	8,285	21,6	0,383565
TOLUENE	$y = 4,138x + 3,255$	0,998	4,138	3,255	1,271275
ETHYLBENZENE	$y = 5,693x + 3,745$	0,999	5,693	3,745	1,520160
m-,p-XYLENE	$y = 3,996x + 5,518$	0,998	3,996	5,518	0,724175
o-XYLENE	$y = 5,049x + 5,197$	0,996	5,049	5,197	0,971522

6.10 Αποτελέσματα των Πειραμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης

Τα δείγματα χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης των ρύπων από υδατικό διάλυμα συναρτήσει της δόσης τους.

6.10.1 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για τη Χωνευμένη Ιλύ

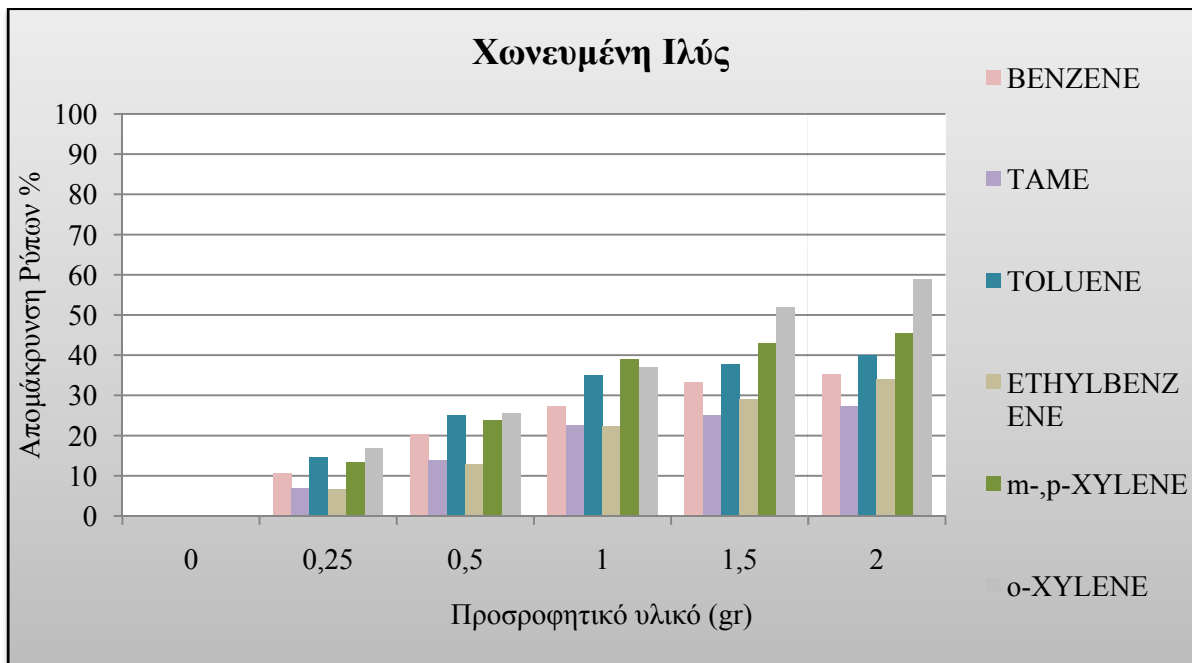
Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.16 που ακολουθεί.

Πίνακας 6.16: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη χωνευμένη ιλύ.

	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	7,837	8,972	8,635	8,209	18,563	8,668
0,25	7,011	8,350	7,372	7,661	16,104	7,209
0,5	6,241	7,737	6,467	7,154	14,135	6,456
1	5,699	6,948	5,608	6,374	11,356	5,467
1,5	5,235	6,723	5,382	5,834	10,618	4,170
2	5,073	6,526	5,182	5,419	10,148	3,578

Από το Πίνακα 6.16 διαπιστώνεται ότι η αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού συνεπάγεται περαιτέρω μείωση των συγκεντρώσεων των προσροφούμενων ουσιών.

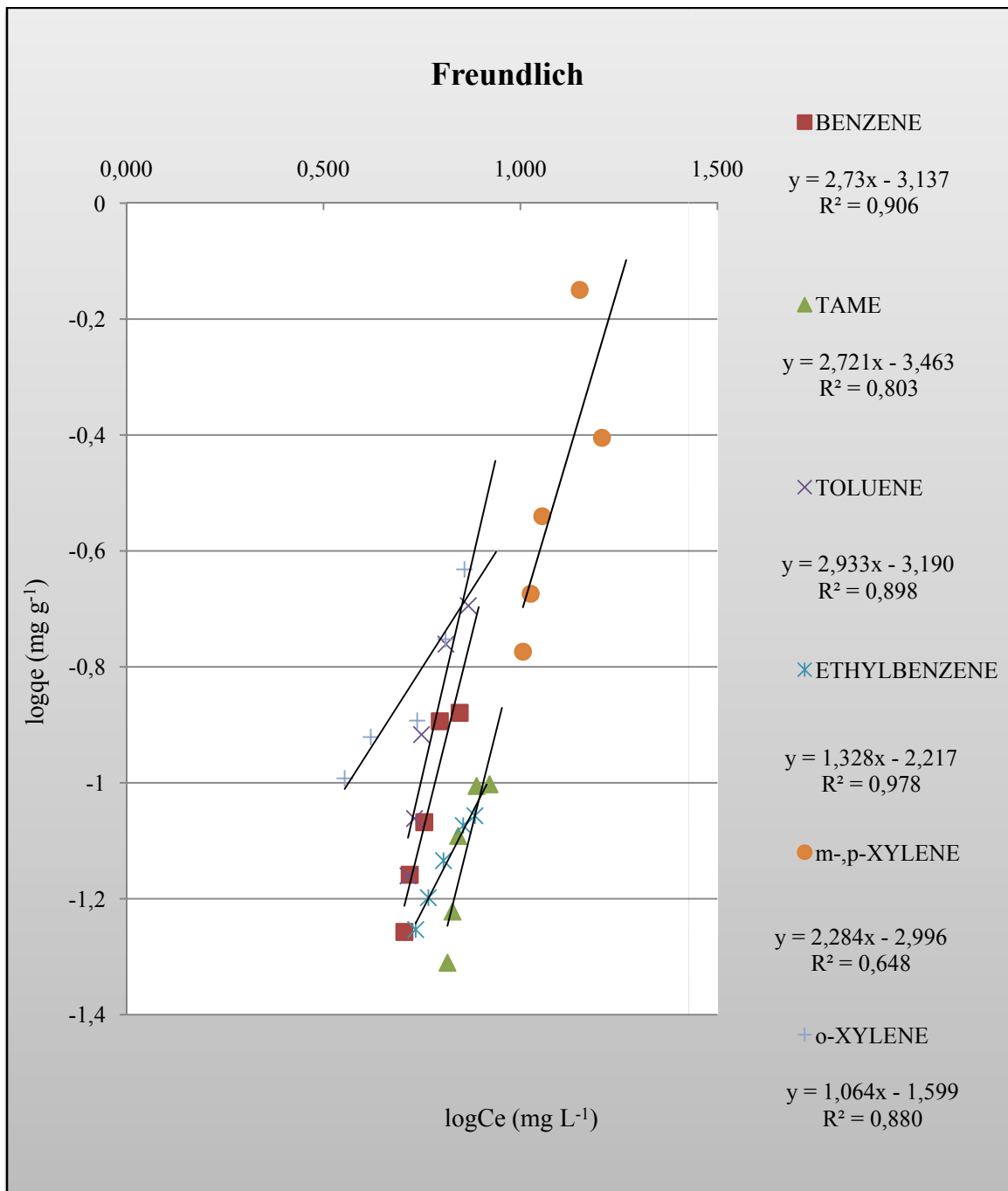
Στο Διάγραμμα 6.24 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού.



Διάγραμμα 6.24: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη χωνευμένη ιλύ

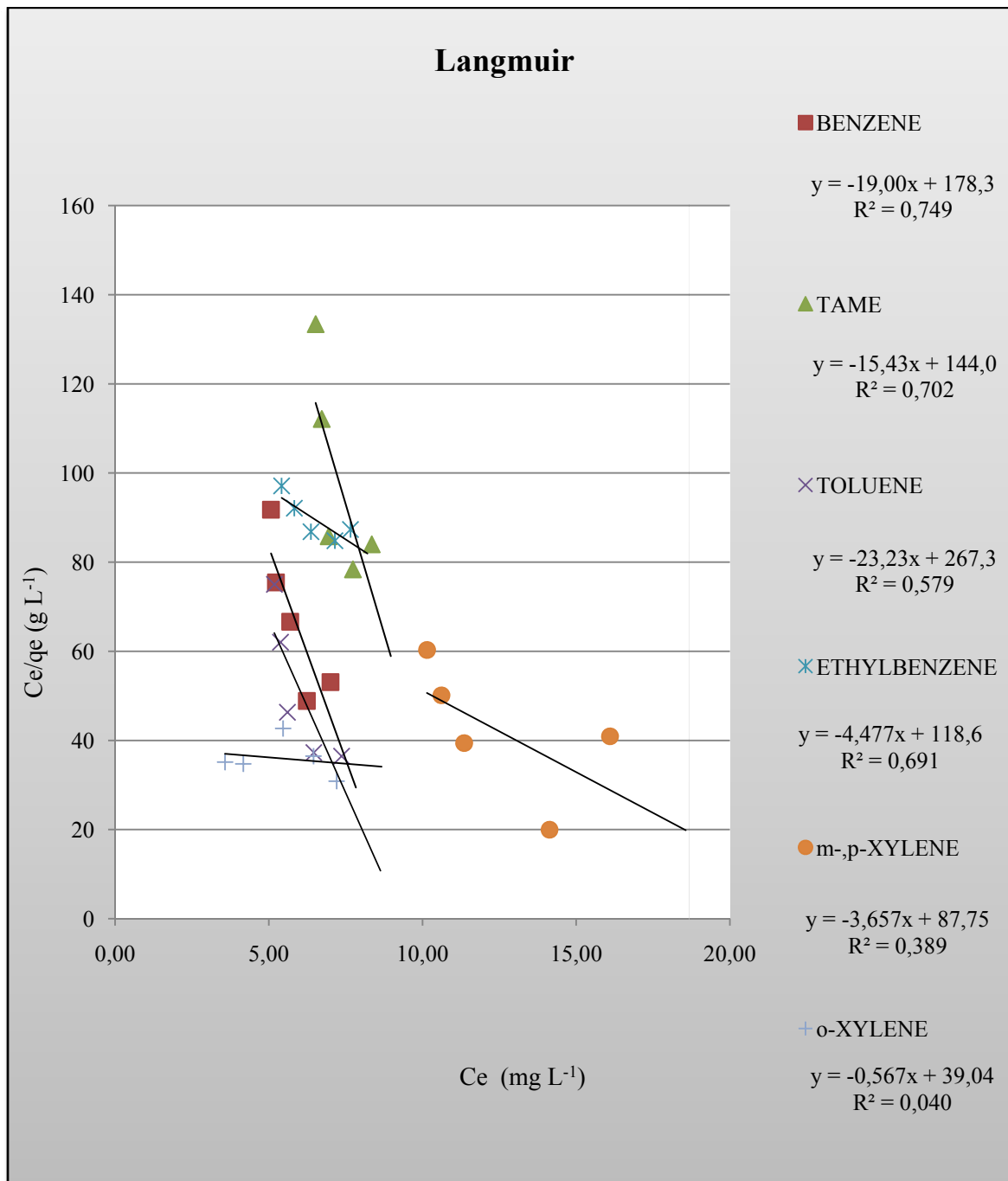
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για τη χωνευμένη ιλύ σε κάθε ένα από τα τρία μοντέλα ισόθερμων.

Μοντέλο Freundlich για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη χωνευμένη ιλύ



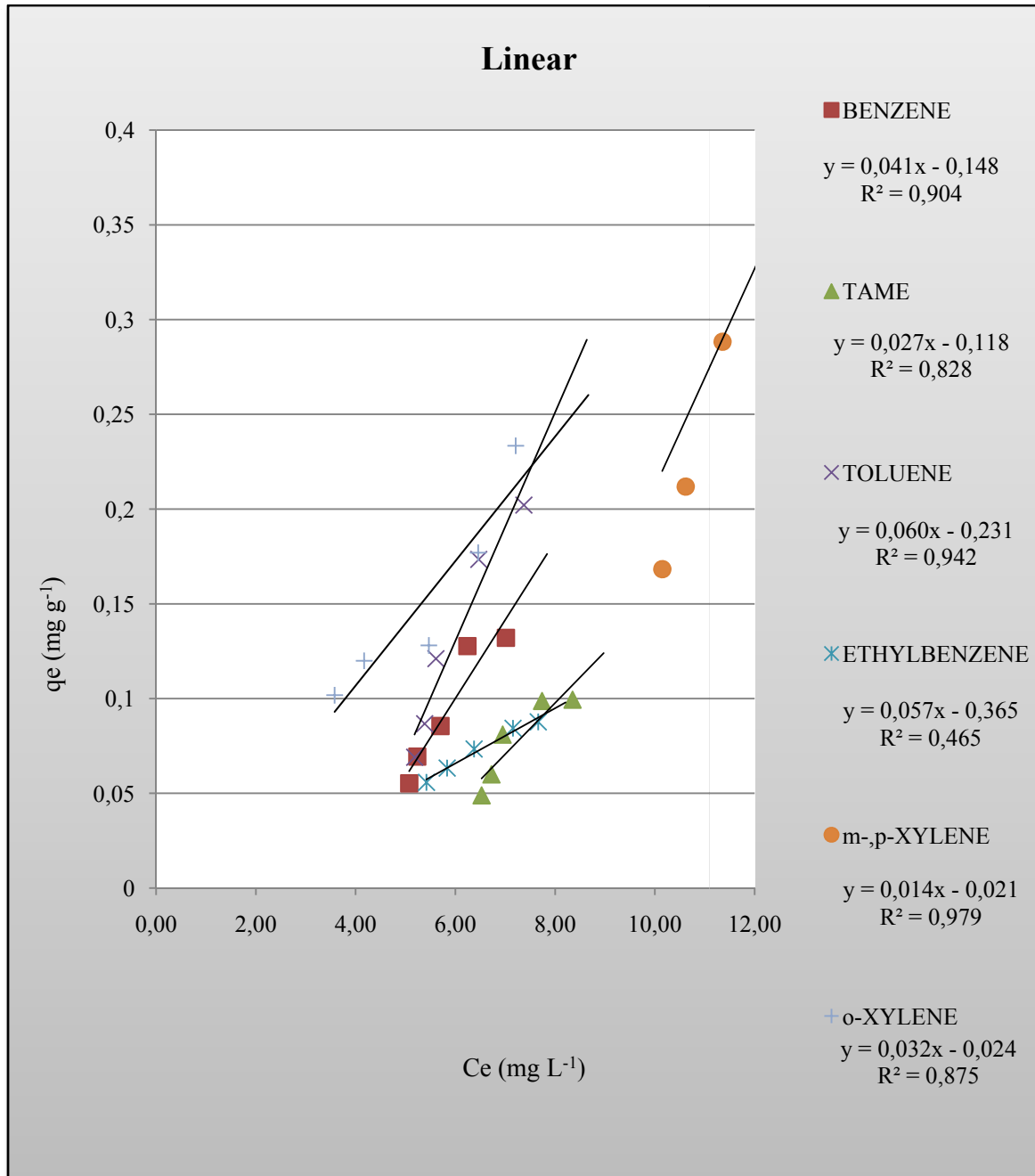
Διάγραμμα 6.25: Μοντέλο Freundlich για τη χωνευμένη ιλύ

Μοντέλο Langmuir για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη χωνευμένη ιλύ



Διάγραμμα 6.26: Μοντέλο Langmuir για τη χωνευμένη ιλύ

Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης (Linear) για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη χωνευμένη ιλύ



Διάγραμμα 6.27: Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης για τη χωνευμένη ιλύ

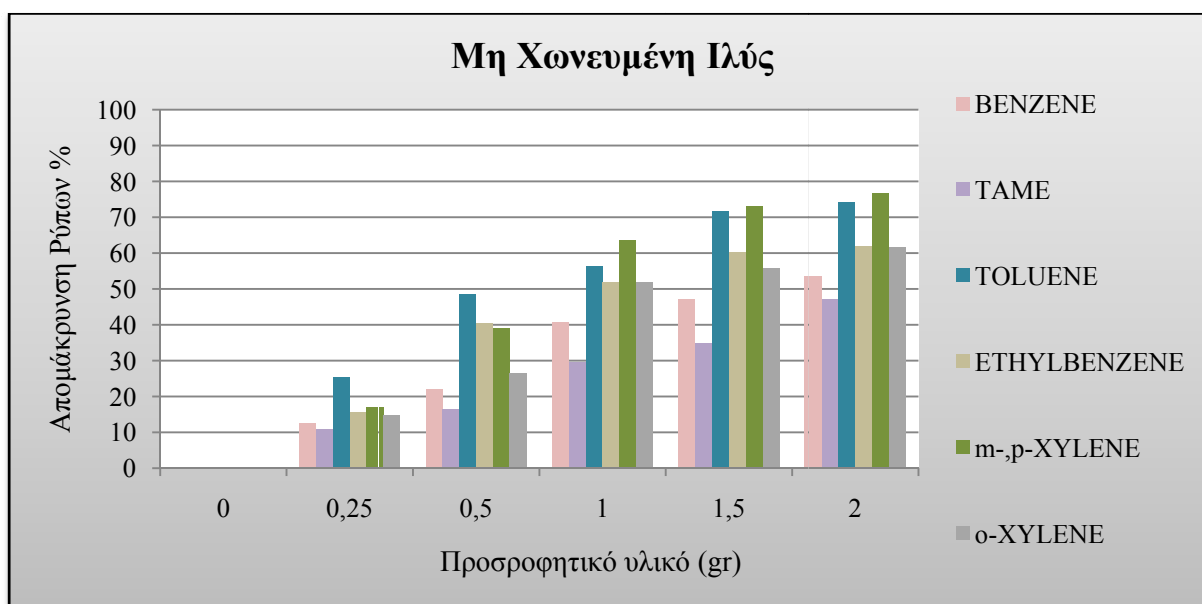
6.10.2 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για τη Μη Χωνευμένη Ιλύ

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.17 που ακολουθεί.

Πίνακας 6.17: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη μη χωνευμένη ιλύ.

	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	8,214	8,310	8,234	7,244	17,872	8,155
0,25	7,176	7,422	6,134	6,113	14,850	6,951
0,5	6,409	6,942	4,245	4,326	10,874	6,005
1	4,868	5,847	3,593	3,480	6,506	3,930
1,5	4,341	5,421	2,333	2,891	4,830	3,621
2	3,817	4,403	2,127	2,769	4,151	3,124

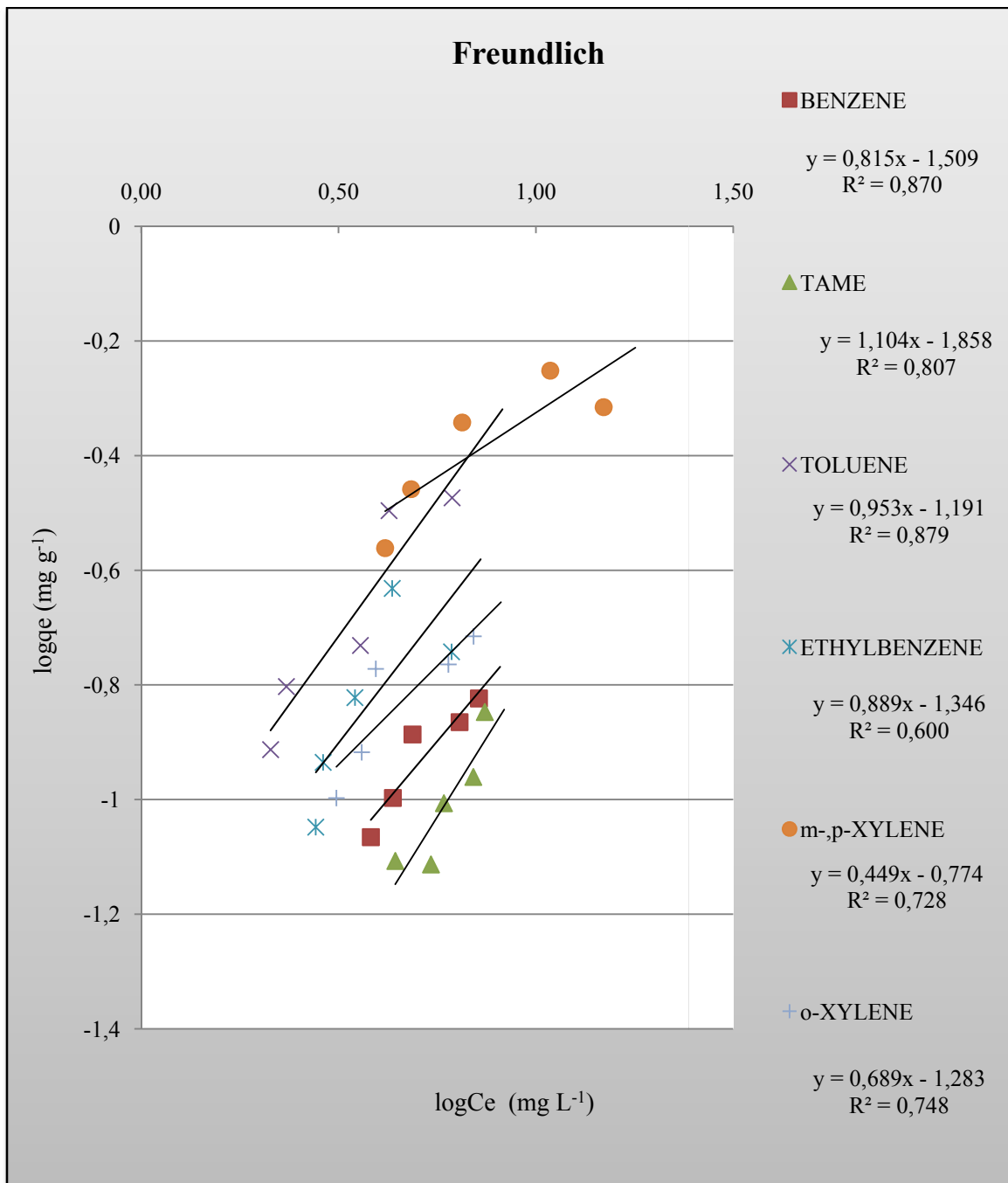
Στο Διάγραμμα 6.27 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού.



Διάγραμμα 6.28: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη μη χωνευμένη ιλύ

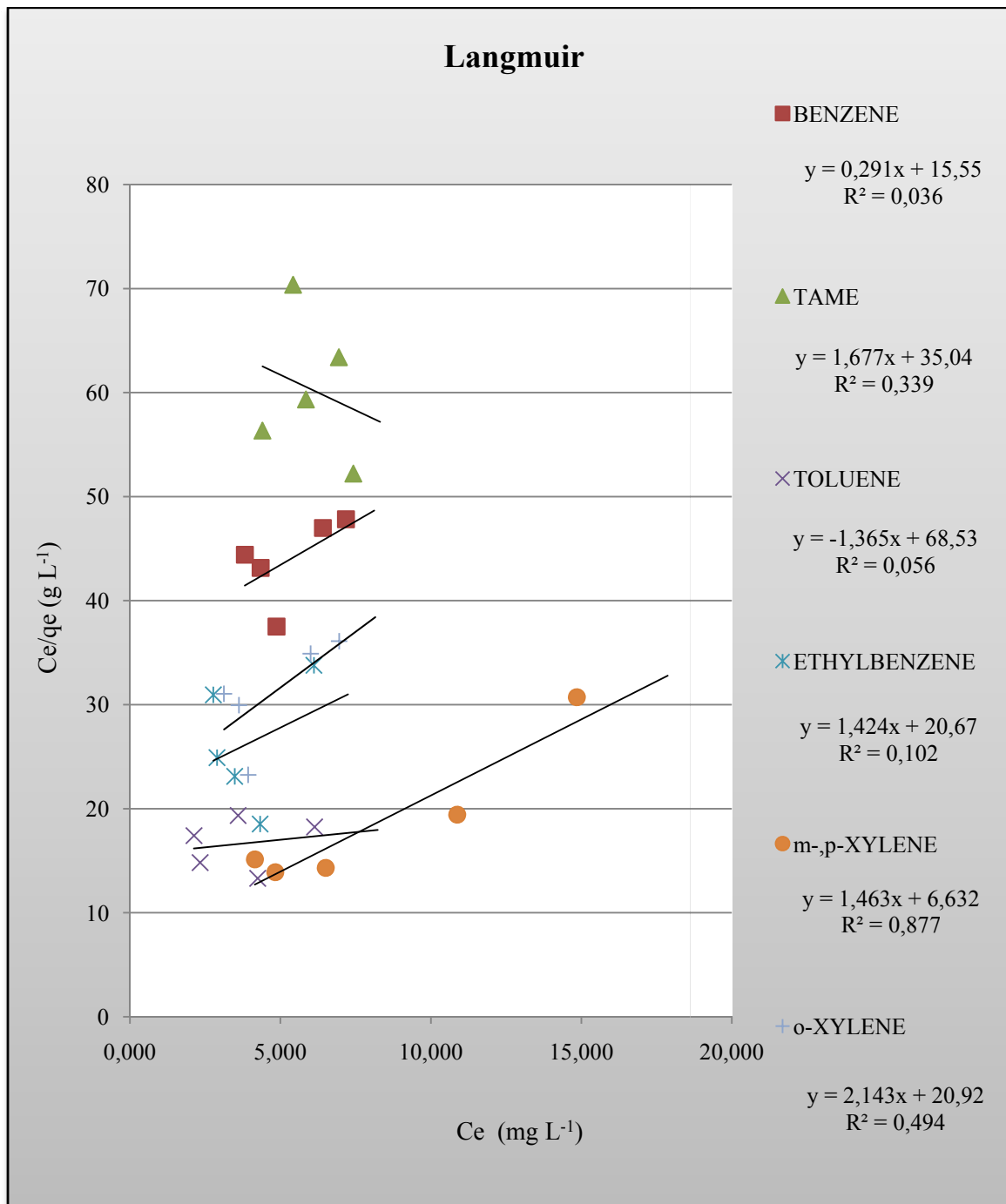
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για τη μη χωνευμένη ιλύ σε κάθε ένα από τα τρία μοντέλα ισόθερμων.

Μοντέλο Freundlich για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη μη χωνευμένη ιλύ



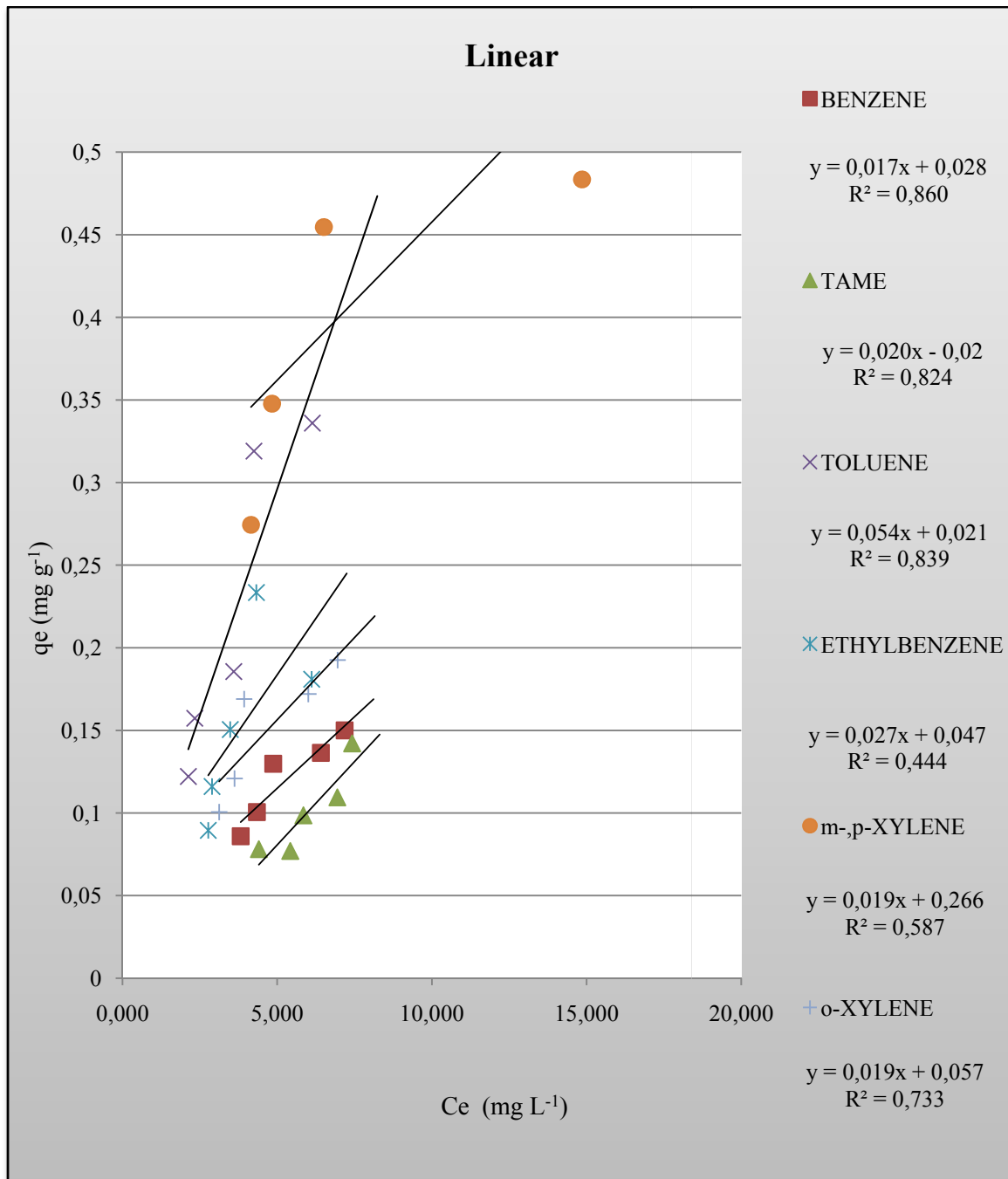
Διάγραμμα 6.29: Μοντέλο Freundlich για τη μη χωνευμένη ιλύ

Μοντέλο Langmuir για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη μη χωνευμένη ιλύ



Διάγραμμα 6.30: Μοντέλο Langmuir για τη μη χωνευμένη ιλύ

Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης (Linear) για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για τη μη χωνευμένη ιλύ



Διάγραμμα 6.31: Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης για τη μη χωνευμένη ιλύ

6.10.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης

Όπως παρατηρείται από τα γραφήματα των ισόθερμων, η προσρόφηση των ρύπων στη χωνευμένη και μη χωνευμένη ιλύ, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να περιγράφεται με μεγαλύτερη ακρίβεια από την εξίσωση του Freundlich. Με τη βοήθεια των ισόθερμων (γραφημάτων) υπολογίστηκαν οι συντελεστές των εξισώσεων Freundlich. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.18 και 6.19 που ακολουθούν.

Πίνακας 6.18: Συντελεστές των εξισώσεων Freundlich για τη χωνευμένη ιλύ

		R^2	1/n	log k_f	k_f
BENZENE	$y = 2,73x - 3,137$	0,906	2,73	-3,137	7,29E-04
TAME	$y = 2,721x - 3,463$	0,803	2,721	-3,463	3,44E-04
TOLUENE	$y = 2,933x - 3,190$	0,898	2,933	-3,19	6,46E-04
ETHYLBENZENE	$y = 1,328x - 2,217$	0,978	1,328	-2,217	6,07E-03
m-,p-XYLENE	$y = 2,284x - 2,996$	0,648	2,284	-2,996	1,01E-03
o-XYLENE	$y = 1,064x - 1,599$	0,880	1,064	-1,599	2,52E-02

Πίνακας 6.19: Συντελεστές των εξισώσεων Freundlich για τη μη χωνευμένη ιλύ

		R^2	1/n	log k_f	k_f
BENZENE	$y = 0,815x - 1,509$	0,87	0,815	-1,509	3,10E-02
TAME	$y = 1,104x - 1,858$	0,807	1,104	-1,858	1,39E-02
TOLUENE	$y = 0,953x - 1,191$	0,879	0,953	-1,191	6,44E-02
ETHYLBENZENE	$y = 0,889x - 1,346$	0,6	0,889	-1,346	4,51E-02
m-,p-XYLENE	$y = 0,449x - 0,774$	0,728	0,449	-0,774	1,68E-01
o-XYLENE	$y = 0,689x - 1,283$	0,748	0,689	-1,283	5,21E-02

Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης του Freundlich $\log(q_e)$ και $\log(C_e)$ που υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα για τη χωνευμένη και μη χωνευμένη ιλύ, δίνουν συντελεστές συσχέτισης R^2 με τιμές που κυμαίνονται από 60 – 97%. Έτσι διαπιστώνεται ότι υπάρχει μια σχετικά καλή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ισόθερμης της προσρόφησης.

Από τους πίνακες επίσης παρατηρούμε ότι όλες οι τιμές του συντελεστή 1/n για τη χωνευμένη ιλύ είναι μεγαλύτερες του 1 ενώ για τη μη χωνευμένη ιλύ, με εξαίρεση τη τιμή που αντιστοιχεί στο ρύπο TAME, είναι μικρότερες. Η παραπάνω παρατήρηση σημαίνει ότι για τη χωνευμένη ιλύ η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή ενώ για τη μη χωνευμένη είναι ευνοϊκή.

Τέλος, από τα διαγράμματα της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ρύπων είναι φανερό ότι η αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού συνεπάγεται αύξηση της προσροφούμενης ουσίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: Συμπεράσματα και Προτάσεις

7.1 Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία έγινε χαρακτηρισμός της πρωτοβάθμιας χωνευμένης και δευτεροβάθμιας ιλύος καθώς επίσης και των μιγμάτων αυτών αναφορικά με την σύστασή τους. Επιπλέον, μελετήθηκε η ικανότητα της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος στην προσρόφηση των ρύπων BTEX και TAME από υδατικά διαλύματα.

Από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων προέκυψαν τα εξής:

- ❖ Από τα δείγματα ιλύος που εξετάστηκαν, κυρίως η χωνευμένη και μη χωνευμένη ιλύς παρουσιάζουν αρκετές διαφορές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τις διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας που έχουν υποστεί.
- ❖ Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσδιορισμού των μικροβιακών πληθυσμών στα δείγματα ιλύος, έδειξαν ότι στη μη χωνευμένη ιλύ εμφανίζονται μεγαλύτεροι πληθυσμοί, στοιχείο βασικό για την εξέταση της βιοαποδόμησης των πετρελαϊκών ρύπων από το συγκεκριμένο στερεό απόβλητο.
- ❖ Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα του Zn και του Cr, παρότι δεν υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια, φαίνεται να είναι υπεύθυνες για την τοξικότητα των δειγμάτων στους μικροοργανισμούς *Daphnia Magna*. Επιπλέον, επιδρούν και στη φυτοτοξικότητα προκαλώντας ιδιαίτερα υψηλή αναστολή βλάστησης στο μήκος των ριζών των υπό εξέταση σπόρων.
- ❖ Τα αποτελέσματα από το προσδιορισμό του σημείου μηδενικής επιφάνειας (pH_{pzc}), έδειξαν ότι όλα τα δείγματα και στις δύο δειγματοληψίες, εμφανίζουν παρόμοιες τιμές οι οποίες συμπίπτουν με τη τιμή pH στην οποία γίνεται η προσρόφηση.
- ❖ Εξετάσθηκε επίσης η ειδική επιφάνεια που παρουσιάζουν. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι η μέθοδος επεξεργασίας δεν επιδρά στην ειδική επιφάνεια της ιλύος.

Από τα πειράματα κινητικής της προσρόφησης συμπεραίνουμε ότι:

- ❖ Ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας ανέρχεται σε 48 ώρες.
- ❖ Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της κινητικής της προσρόφησης, για τη χωνευμένη και μη χωνευμένη ιλύ, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο intraparticle μοντέλο διάχυσης. Διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης προσεγγίζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX και TAME, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία: 20°C, δόση προσροφητικού: 1gr/ 40mL, συγκέντρωση: 8mg/ L).

- ❖ Τέλος, διαπιστώθηκε ότι το δείγμα της μη χωνευμένης ιλύος παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ΒΤΕΧ και ΤΑΜΕ από τα υδατικά διαλύματα.

Από τα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης συμπεραίνουμε ότι:

- ❖ Η αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού συνεπάγεται αύξηση της προσροφούμενης ουσίας.
- ❖ Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ισορροπίας της προσρόφησης, για τη χωνευμένη και μη χωνευμένη ιλύ, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα Freundlich, Langmuir και στο μοντέλο γραμμικής ισόθερμης. Διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση ΒΤΕΧ και ΤΑΜΕ και στα δύο δείγματα., υπό συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας.
- ❖ Γενικότερα, η μελέτη της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος στην προσρόφηση των ρύπων που αναφέραμε, έδειξε ότι ο ρύπος ΤΑΜΕ προσροφάται λιγότερο από τους ρύπους που συνθέτουν το ΒΤΕΧ. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγαλύτερη διαλυτότητα που εμφανίζει, καθώς επίσης και στον υδρόφιλο χαρακτήρα του.

7.2 Προτάσεις

Μελλοντικά θα ήταν χρήσιμο να εξετασθεί:

- ❖ Η ικανότητα που παρουσιάζει η ιλύς στην βιοαποδόμηση των πετρελαϊκών ρύπων, εφόσον όπως αναφέραμε διαθέτει ικανοποιητικό αριθμό μικροβιακών πληθυσμών.
- ❖ Η επίδραση ενός άλλου στερεού αποβλήτου όπως είναι το compost, σε συνδυασμό με την ιλύ, για την απομάκρυνση πετρελαϊκών ρύπων.
- ❖ Η προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων σε ιλύ αστικών λυμάτων, μέσω πειραμάτων συνεχούς ροής, χρησιμοποιώντας δεξαμενές ροής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: Βιβλιογραφία

8.1 Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Metcalf & Eddy, *Μηχανική υγρών αποβλήτων*, (Τόμος Β, έκδοση 4^η), Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2006)
2. Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., *Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους*, Εκδόσεις Ζυγός (2005)
3. Γεντεκάκης Ι., *Φυσικές Διεργασίες: Ανάλυση & Σχεδιασμός*, Εκδόσεις Κλειδάριθμος (2010)
4. Ανδρεαδάκης Α., Κατσίρη Α., Μαμάης Δ., *Επεξεργασία και Διάθεση Αποβλήτων Τεχνολογία Αντιμετώπισης Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων*, Τόμος Α, Εκδόσεις Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα (2001)
5. Κάρτσωνας Ν., *Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης παραπροϊόντων επεξεργασίας από μικρές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων*, Αθήνα: ΤΕΕ (2006)
6. Στάμου Α., *Βιολογικός καθαρισμός αστικών αποβλήτων*, (Τόμος Β) Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα (2004)
7. Κουλουμπής Π., *Εγχειρίδιο ορθής γεωργικής πρακτικής για την ενδεδειγμένη αξιοποίηση της ιλύος των αστικών λυμάτων*, Εκδόσεις Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, Αθήνα (2008)
8. Αγγελάκης Α., Βούρβαχη Ν., Διαβάτης Η., Ευμορφοπούλου Α., Κάρτσωνας Ν., Μαμάης Δ., Μποσδογιάννη Α. και Στάμου Α., *Εναλλακτικοί Τρόποι Διαχείρισης των Παραπροϊόντων από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων*, Αθήνα: ΤΕΕ, (Απρίλιος 2005)
9. Μαρκαντωνάτος Γ., *Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων: αστικά λύματα, βιομηχανικά απόβλητα, ζωικά απορρίμματα*, (έκδοση 2^η) Αθήνα (1990)
10. Στάμου Α., *Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων*, (έκδοση 2^η) Εκδόσεις Τεχνικό Επιμελητήριο, Αθήνα (1994)
11. Τραγανίτης Στ., Σκουμπύρης Ι., *Οδηγός Λειτουργίας Μονάδων Επεξεργασίας Λυμάτων*, Σειρά: Επεξεργασία Νερού 1, Εκδόσεις Ελληνική Εταιρία Τοπικής Ανάπτυξης & Αυτοδιοίκησης Α.Ε (1995)
12. Ανδρεαδάκης Α., Σημειώσεις για το μάθημα: *διαχείριση στερεών αποβλήτων και ιλύος*, Διαχείριση ιλύος, Διεπιστημονικό – Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα (2009)
13. Μανασσής Μ., *Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού*, (έκδοση 2^η), Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2001)
14. Βαμβασάκης Ι., *Μελέτη ρόφησης ΒΤΕΧ και ΜtBE σε διατομική γη*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, (2007)
15. Σταμάτη Φ., Νικολαΐδης Ν., *Τεχνική Έκθεση: Υδρολογία και γεωχημεία των μεσογειακών εποχικών λιμνίων (ΜΕΛ) της Δυτικής Κρήτης*, 1st Draft, (2006)

16. Τσάκωνα Μ. *Συν-κομποστοποίηση ιλύος λυμάτων & Μελέτη της συμπεριφοράς των οργανικών ρύπων LAS, NPE & PAHS στην χωνευμένη ιλύ, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, (2007)*
17. Παπούλιας Π., *Προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων σε φυσικό και θερμικά τροποποιημένο διατομίτη, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, (2008)*

8.2 Ξένη Βιβλιογραφία

18. Russell D. White, Wayne C. Daughtrey, Mike S. Wells, *Health effects of inhaled tertiary amyl methyl ether and ethyl tertiary butyl ether*, Toxicology Letters Volumes 82-83, 719-724, 1995
19. Anil K. Mathur, C.B. Majumder, Shamba Chatterjee, *Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media*, Journal of Hazardous Materials 148, 64-74, 2007
20. Sheng H. Lin, Cheng Y. Huang, *Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroporous resins*, Journal of Hazardous Materials A70, 21-37, 1999
21. Carmody O., Frost R., Xi Y., Kokot S., *Adsorption of hydrocarbons on organo - clays. Implications for oil spill remediation*, Journal of Colloid and Interface Science 305, 17-24, 2007
22. Aivalioti M., Vamvasakis I., Gidaracos E., *BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite*, Journal of Hazardous Material 178, 136-143, 2010
23. Vesela L., Nemecek J., Siglova M., Kubal M., *The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia*, International Biodeterioration & Biodegradation 58, 224-230, 2006
24. Standeker S., Novak Z., Knez Z., *Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity*, Journal of Hazardous Materials 165, 1114-1118, 2009
25. Daifullah A.A.M., Girgis B.S., *Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX*, Colloids and surfaces A: Physicochem Erg. Aspects 214, 181-193, 2003
26. Kasprzyk-Hordern B., Andrzejewski P., Abrowska A.D., Czaczyk K., Nawrocki J., *MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phases as catalysts for ozonation process*, Applied Catalysis B: Environmental 51, 51-66, 2004
27. Jessica Purswani, Belén Juárez, Belén Rodelas, Jesús González-López, Clementina Pozo, *Biofilm formation and microbial activity in a biofilter system in the presence of MTBE, ETBE and TAME*, Chemosphere 85, 616-624, 2011
28. Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahsheh A., *Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica*, Desalination 217, 212-224, 2007
29. Reyad A. Shauabkeha, Maha F. Tutuji, *Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay*, Applied Clay Science 24, 111-120, 2003
30. Workshop on problems around sludge, 18-19 November 1999 - Stresa (NO) Italy

31. Werther J., Ogada T., *Sewage sludge combustion*, Progress in Energy and Combustion Science 25, 55-116, 1999
32. European Commission, *Disposal and recycling routes for sewage sludge, Part 3 – Scientific and technical sub-component report*, ISBN 92-894-1800-1, 2001
33. J. E. HALL, BSc, *Sewage Sludge Production, Treatment and Disposal in the European Union*, Innovative Technologies for Sludge Utilization and Disposal Symposium, Chester 1994
34. Ulrich Wieland, *Water use and waste water treatment in the EU and in Candidate Countries, Statistics in focus, Environment and energy*, Theme 8-13, 2003
35. Albrecht R. Bresters, Coulomb I., Deak B., Matter B., Saabye A., Spinosa L., Ådne Ø, *Sludge treatment and disposal, Management Approaches and Experiences*, European Environmental Agency, Environmental Issues Series no. 7, 1998
36. Fyttili D., Zabaniotou A., *Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, 116–140, 2008
37. Kim Y., Parker W., *A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil*, Bioresource Technology 99, 1409-1416, 2008
38. Tay J. H., Chen X.G., Jeyaseelan S., Graham N., *A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludge in preparation of activated carbons*, Chemosphere 44, 53-57, 2001
39. Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Rodriguez J.J., *Activated carbons from sewage sludge-Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol*, Desalination, 2011
40. Kangala B. Chipasa, *Accumulation and fate of selected heavy metal in a biological wastewater treatment system*, Waste Management 23, 135-143, 2003
41. Hansen P., Rosenkranz M., Witter K., *Temperature and wavelength dependence of the Faraday ellipticity of lead – substituted gadolinium iron garnet films*, Philips GmbH Forschungslaboratorium Hamburg, D-2000 Hamburg 54, 1981
42. Fliebach A., Martens R., Reber H.H., *Soil microbial biomass and microbial activity in soils treated with heavy metal contaminated sewage sludge*, Soil Biol. Biochem. 26, 1201-1205, 1994
43. Dean R.B., Suess M.J., *The risk to health of chemicals in sewage sludge applied to land*, Waste Management & Research 3, 251-278, 1985
44. Strauch D., *Pathogenic microorganisms in sludge. Anaerobic digestion and disinfection methods to make sludge usable as a fertilizer*. European water Management 1, 12-26, 1998
45. Carrington E.G., *Evaluation of sludge treatments for pathogen reduction – final report*. Study Contract No B4-3040/2001/322179/MAR/A2 for the European Commission, Directorate-General Environment, Report No.: CO 5026/1, September 2001
46. Bitton G., *Wastewater microbiology*, Wiley-Liss, 35-60, 171-232, 387- 426, New York, USA, 1999
47. Gray N.F., *Activated sludge: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, USA, 1990

48. Jenkins D., Richard G.M., Daigger T.G., *Manual on the Causes and control of Activated Sludge Bulking and Foaming*, 2nd edition., Lewis Publishers Inc, 3-82, Chelsea, Michigan, USA, 1993
49. Samaras P., Papadimitriou C.A., Haritou I., Zouboulis A.I., *Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime*, Journal of Hazardous Materials 154, 1052–1059, 2008
50. Oleszczuk P., Hollert H., *Comparison of sewage sludge toxicity to plants and invertebrates in three different soils*, Chemosphere 83, 502 – 509, 2011
51. Oleszczuk P., *Phytotoxicity of municipal sewage sludge composts related to physico-chemical properties, PAHs and heavy metals*, Ecotoxicology and Environmental Safety 69, 496 – 505, 2008
52. Reasoner Donald J., *Heterotrophic plate count methodology in the united states*, International Journal of Food Microbiology 92, 307– 315, 2004
53. Yang Y., Chun Y., Sheng G., Huang M., *pH – Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon*, Langmuir 20, 6736 – 6741, 2004
54. Driscoll Jack Dr., *Gas chromatography in environmental analysis*, Environmental Instrumentation Handbook Wiley, chapter 8, 2004
55. Ramirez W.A., Domene X., Ortiz O., Alcaniz J.M., *Toxic effects of digested, composted and thermally-dried sewage sludge on three plants*, Bioresource Technology 99, 7168-7175, 2008
56. Wang C., Hu Xin., Chen Mao-Lin, Wu Yun-Hai, *Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants*, Journal of Hazardous Materials B119, 245-249, 2005
57. Wong J.W.C., Li K., Fang M., Su D.C., *Toxicity evaluation of sewage sludge in Hong Kong*, Environmental International 27, 373-380, 2001
58. Fuentes A., Llorens M., Saez J., Aguilar Isabel M., Ortuno Juan F., Meseguer V.F., *Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilized sewage sludge*, Journal of Hazardous Materials A108, 161-169, 2004
59. Lima J.A., Nahas E., Gomes A.C., *Microbial populations and activities in sewage sludge and phosphate fertilizer-amended soil*, Applied Soil Ecology 4, 75-82, 1996
60. Fjallborg B., Ahlberg G., Nilsson E., Dave G., *Identification of metal toxicity in sewage sludge leachate*, Environmental International 31, 25-31, 2005
61. Forsberg Stjernman L., Ledin S., *Effects of sewage sludge on pH and plant availability of metals in oxidizing sulphide mine tailings*, Science of the Total Environment 358, 21-35, 2006
62. Inguanzo M., Dominguez A., Menendez J.A., Blanco C.G., Pis J.J., *On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 63, 209-222, 2002
63. Mc Murry E. John, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, 701-763, 1996

8.3 Διαδικτυακές Πηγές

64. <http://en.wikipedia.org/wiki/BTEX>
65. <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>
66. <http://Oregon.gov/DHS/ph/dwp/docs/fact/btex.pdf>
67. <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>
68. [http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_\(toxicology\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_(toxicology))
69. www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html
70. http://en.wikipedia.org/wiki/Ethyl_benzene
71. <http://www.npi.gov.au/substances/ethylbenzene/source.html>
72. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html>
73. <http://en.wikipedia.org/wiki/Xylene>
74. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html>
75. <http://chemicalland21.com>
76. <http://www.chimikoergastirio.blogspot.com>
77. http://europa.eu/documentation/legislation/index_el.htm

Παράρτημα Ι: Φωτογραφίες Εξοπλισμού και Πειραμάτων

Εικόνα Π.1: Στοιχειακός αναλυτής CHNS-O EA3000 (EuroVector)



Εικόνα Π.2: Αέριος χρωματογράφος - φασματογράφος μάζας GCMS-QP2010



Εικόνα Π.3: Φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60



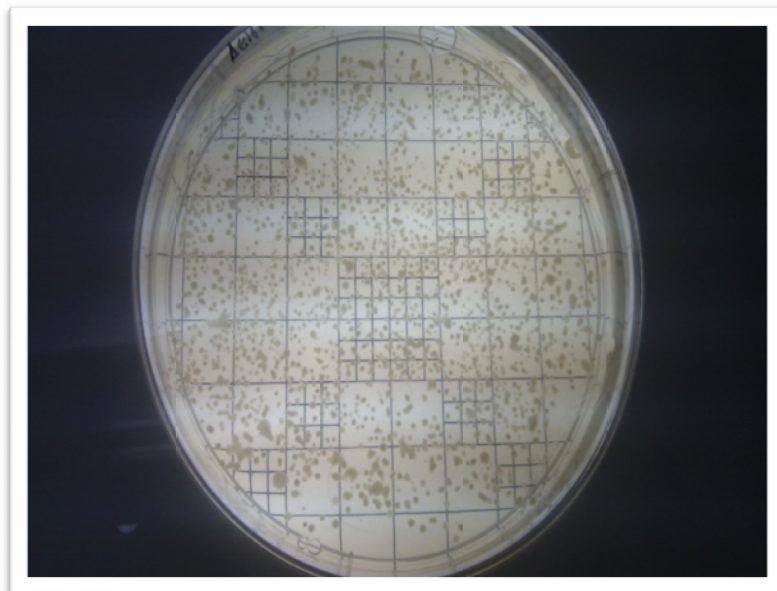
Εικόνα Π.4: Υλικά και εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων κινητικής και ισορροπίας της προσρόφησης



Εικόνα Π.5: Καλλιέργειες βακτηρίων χωνευμένης-μη χωνευμένης ιλύος (50:50)
συγκέντρωσης 10^{-3}



Εικόνα Π.5: Καλλιέργειες βακτηρίων χωνευμένης-μη χωνευμένης ιλύος (30:70)
συγκέντρωσης 10^{-3}



Εικόνα Π.6: Τέστ φυτοτοξικότητας για το δείγμα της χωνευμένης ιλύος της 2^{ης} δειγματοληψίας στο σπόρο *Sorghum saccharatum*.



Εικόνα Π.7: Εγκατάσταση αφυδάτωσης ιλύος- Χώρος δειγματοληψίας



Εικόνα Π.8: Ταινιοφιλτρόπρεσα-Εσωτερικό χώρου δειγματοληψίας

