



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΕΓΧΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Τσιλογεώργη Ιάσωνα

Μηχανικού Περιβάλλοντος Δ.Π.Θ.

**Κλασματοποίηση Διαλυτής Οργανικής Ύλης
στα Διασταλάγματα ΧΥΤΑ -
Βιολογικές Μέθοδοι Επεξεργασίας**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επιβλέπουσα:

Επίκ. Καθηγήτρια Δήμητρα Βουτσά

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2008

Η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία με τίτλο «Βιολογική Επεξεργασία και Κλασματοποίηση Οργανικής Ύλης Διασταλαγμάτων από Χώρο Υγειονομικής Ταφής Αστικών Στερεών Απορριμμάτων», εξετάστηκε και εγκρίθηκε ως προς το περιεχόμενο και την παρουσίαση.

Η εξεταστική επιτροπή

Η επιβλέπουσα

Επίκ. Καθηγήτρια Δήμητρα Βουτσά

Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ.

Τα μέλη

Καθηγητής Αναστάσιος Ζουμπούλης

Εργαστήριο Γενικής και Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ.

Αν. Καθηγήτρια Κωνσταντίνη Σαμαρά

Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ.

Αφιερωμένη

.....

στον εαυτό μου

**ΚΛΑΣΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ
ΣΤΑ ΔΙΑΣΤΑΛΑΓΜΑΤΑ ΧΥΤΑ -
ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ**

ΙΑΣΟΝΑΣ Ν. ΤΣΙΛΟΓΕΩΡΓΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΕΓΧΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ – ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Επιβλέπουσα: Επίκ. Καθηγήτρια Δήμητρα Βουτσά

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Π.Μ.Σ.) του Τμήματος Χημείας του Α.Π.Θ., με έμφαση στη Χημεία Περιβάλλοντος.

Σκοπός της εργασίας ήταν η διερεύνηση του προφίλ της διαλυτής οργανικής ύλης (DOM) σε δείγματα «ώριμων» (σταθεροποιημένων) διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ, πριν και μετά την επεξεργασία τους με διάφορες μεθόδους. Συγκεκριμένα, τα διασταλάγματα υπεβλήθησαν σε (1) έντονη διαβίβαση αέρα, (2) επεξεργασία με ασυνεχή βιοαντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων (SBR) και (3) αναερόβια χώνευση.

Για την κλασματοποίηση της DOM στα διασταλάγματα χρησιμοποιήθηκαν τρεις ίδιες διαδοχικές στήλες πληρωμένες με τη μη ιονική ρητίνη DAX-8. Προέκυψαν τέσσερα κλάσματα: (1) υδρόφοβες ουδέτερες ενώσεις (HoN), (2) υδρόφοβες βάσεις (HoB), (3) υδρόφοβα οξέα (HoA) και (4) υδρόφιλες ενώσεις. Έγιναν μετρήσεις της DOM κάθε κλάσματος (ως TOC), ενώ μετρήθηκε και η απορρόφηση στο UV-vis.

Επιπλέον, διερευνήθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης μιας μεθόδου με υψηλά χαρακτηριστικά απόδοσης και αξιοπιστίας, για την επεξεργασία των διασταλαγμάτων που παράγονται κατά την υγειονομική ταφή των αστικών στερεών απορριμμάτων στην Ελλάδα. Έτσι, έγινε επεξεργασία των «ώριμων» διασταλαγμάτων με ασυνεχή βιοαντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων με μεμβράνες (MSBR). Δοκιμάστηκαν διάφορα σχήματα λειτουργίας, με στόχο τη βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης του οργανικού περιεχομένου και των θρεπτικών συστατικών των διασταλαγμάτων, ενώ ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη διεργασία της απονιτροποίησης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα κα Βουτσά για την επιστημονική της καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρείχε.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κο Ζουμπούλη, τόσο για τη συμμετοχή του ως μέλος της τριμελούς επιτροπής, όσο και για την ουσιαστική και αδιάλειπτη συνεργασία, στα πλαίσια των πειραμάτων επεξεργασίας διασταλαγμάτων με βιοαντιδραστήρα μεμβρανών.

Το μεγαλύτερο μέρος της ερευνητικής εργασίας υποστηρίχθηκε οικονομικά από το πρόγραμμα *Πυθαγόρας II (Περιβάλλον): Επεξεργασία διασταλαζόντων υγρών με την τεχνολογία των βιοαντιδραστήρων μεμβρανών* (συγχρηματοδότηση από Υπουργείο Εθνικής Παιδείας & Θρησκευμάτων και Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο). Επιστημονικώς υπεύθυνος του έργου ήταν ο Καθηγητής κος Αναστάσιος Ζουμπούλης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1. ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΙΑΣΤΑΛΑΓΜΑΤΩΝ	1
1.1 Υγειονομική ταφή ως μέθοδος διαχείρισης αστικών στερεών απορριμμάτων	1
1.2 Παραγωγή, χαρακτηρισμός και σύνθεση διασταλαγμάτων.....	3
2. ΔΙΑΛΥΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΔΙΑΣΤΑΛΑΓΜΑΤΑ	7
2.1 Εισαγωγή	7
2.2 Χουμικές ενώσεις.....	8
2.2.1 Γενικά	8
2.2.2 Ιδιότητες χουμικών ενώσεων.....	9
2.3 Χαρακτηρισμός διαλυτής οργανικής ύλης στα διασταλάγματα	11
2.3.1 Γενικά	11
2.3.2 Κλασματοποίηση βάσει υδρόφοβων-υδρόφιλων ιδιοτήτων	12
2.3.2.1 Μέθοδος κλασματοποίησης XAD-8.....	13
2.3.2.2 Εξέλιξη και παραλλαγές μεθόδου κλασματοποίησης XAD-8	15
2.3.3 Προσδιορισμός διαλυτής οργανικής ύλης.....	17
2.3.3.1 Μέθοδοι προσδιορισμού διαλυτής οργανικής ύλης	17
2.3.3.2 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού	19
2.4 Εφαρμογές κλασματοποίησης διαλυτής οργανικής ύλης στα διασταλάγματα	21
3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΑΣΤΑΛΑΓΜΑΤΩΝ	24
3.1 Επιλογή μεθόδου επεξεργασίας διασταλαγμάτων	24
3.2 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας διασταλαγμάτων.....	26
3.3 Τεχνολογία SBR	28
3.3.1 Ασυνεχής αντιδραστήρας διαδοχικών φάσεων	28
3.3.2 Εφαρμογές ασυνεχούς αντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων στην επεξεργασία διασταλαγμάτων	30
3.4 Τεχνολογία MBR.....	32
3.4.1 Εισαγωγή	32

3.4.2 Διεργασίες μεμβρανών	33
3.4.2.1 Γενικά	33
3.4.2.2 Ταξινόμηση μεμβρανών και διεργασιών μεμβρανών	34
3.4.2.3 Δομή μεμβρανών	39
3.4.2.4 Υλικά μεμβρανών	40
3.4.2.5 Γεωμετρίες και διατάξεις μεμβρανών	42
3.4.2.6 Μαθηματική περιγραφή διεργασιών μεμβρανών	43
3.4.3 Βιοαντιδραστήρες μεμβρανών	47
3.4.3.1 Τρόποι διαμόρφωσης βιοαντιδραστήρων μεμβρανών	47
3.4.3.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βιοαντιδραστήρων μεμβρανών	49
3.4.3.3 Ρύπανση μεμβρανών	52
3.4.3.4 Μέτρα ελέγχου ρύπανσης μεμβρανών	54
3.4.3.5 Ασυνεχής αντιδραστήρας διαδοχικών φάσεων με μεμβράνες	56
3.4.4 Εφαρμογές βιοαντιδραστήρων μεμβρανών στην επεξεργασία διασταλαγμάτων	57
3.5 Αναερόβια επεξεργασία διασταλαγμάτων	60
3.5.1 Βασικές αρχές	60
3.5.2 Εφαρμογές αναερόβιων μεθόδων στην επεξεργασία διασταλαγμάτων	63
4. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	67
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	70
5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	70
5.1 Αντιδραστήρας MSBR.....	70
5.1.1 Εργαστηριακή διάταξη	70
5.1.2 Μεμβράνη ZW-1	72
5.2 Αντιδραστήρας SBR	74
5.3 Πειράματα κλασματοποίησης.....	75
5.3.1 Γενικά	75
5.3.2 Προκατεργασία υλικού ρητίνης - προετοιμασία στηλών	76
5.3.2.1 Ενυδάτωση ρητίνης	76
5.3.2.2 Καθαρισμός ρητίνης.....	76
5.3.2.3 Υπολογισμός ποσότητας ρητίνης	77
5.3.2.4 Προετοιμασία στηλών	78

5.3.2.5 Φόρτιση ρητίνης	79
5.3.3 Διαδικασία κλασματοποίησης	79
5.4 Μέτρηση φυσικοχημικών παραμέτρων	81
5.5 Υπολογισμός παραμέτρων λειτουργίας βιοαντιδραστήρων	84
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	86
6. 1 Χαρακτηρισμός και σύσταση διασταλαγμάτων	86
6.1.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	86
6.1.2 Συγκεντρώσεις κλασμάτων διαλυτής οργανικής ύλης	91
6.1.3 Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.....	92
6.2 Διαβίβαση αέρα	95
6.2.1 Αερισμός.....	95
6.2.2 Συγκεντρώσεις κλασμάτων διαλυτής οργανικής ύλης	97
6.3 Αναερόβιες συνθήκες	99
6.3.1 Αναερόβια χώνευση.....	99
6.3.2 Συγκεντρώσεις κλασμάτων διαλυτής οργανικής ύλης	100
6.3.3 Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.....	102
6.4 Επεξεργασία με αντιδραστήρα SBR.....	104
6.4.1 Εκκίνηση λειτουργίας.....	104
6.4.2 Περίοδος λειτουργίας	105
6.4.3 Συγκεντρώσεις κλασμάτων διαλυτής οργανικής ύλης	110
6.4.4 Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.....	112
6. 5 Επεξεργασία με αντιδραστήρα MSBR	115
6.5.1 Προκαταρκτική περίοδος λειτουργίας.....	115
6.5.2 Πρώτη περίοδος λειτουργίας.....	118
6.5.3 Δεύτερη περίοδος λειτουργίας.....	126
6.5.4 Τρίτη περίοδος λειτουργίας.....	137
6.5.5 Σύγκριση περιόδων λειτουργίας.....	147
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	149
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	153

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΙΑΣΤΑΛΑΓΜΑΤΩΝ

1.1 Υγειονομική ταφή ως μέθοδος διαχείρισης αστικών στερεών απορριμμάτων

Ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει ο σύγχρονος άνθρωπος είναι η ορθή και περιβαλλοντικά ασφαλής διαχείριση των στερεών αποβλήτων που παράγει, μέρος των οποίων αποτελούν και τα αστικά στερεά απορρίμματα (ΑΣΑ).

Η υγειονομική ταφή είναι συχνά η πλέον οικονομική και περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδος διάθεσης ΑΣΑ. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή και ελληνική νομοθεσία, η ελαχιστοποίηση στην πηγή, η επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση, η ανάκτηση ενέργειας και η κομποστοποίηση έχουν προτεραιότητα έναντι της ταφής, ως εναλλακτικές μορφές διαχείρισης των ΑΣΑ. Επειδή, όμως, πάντοτε υπάρχουν συστατικά των ΑΣΑ που δεν μπορούν να ανακυκλωθούν, η ταφή θα αποτελεί το τελευταίο αλλά απαραίτητο τμήμα κάθε ολοκληρωμένου συστήματος διαχείρισης τους (Βουδριάς, 2001).

Βασικά πλεονεκτήματα της υγειονομικής ταφής έναντι άλλων μεθόδων τελικής διάθεσης ΑΣΑ, είναι (Παναγιωτακόπουλος, 2000):

- (1) Η υγειονομική ταφή αποτελεί τελική διάθεση. Σε αντίθεση, η καύση, για παράδειγμα, δεν αποτελεί τελική διάθεση, διότι παράγει παραπροϊόντα, τα οποία απαιτούν τελική διάθεση.
- (2) Η υγειονομική ταφή παρέχει ευελιξία στην αντιμετώπιση αυξημένων η μειωμένων ποσοτήτων ΑΣΑ.
- (3) Η υγειονομική ταφή έχει την χαμηλότερη αρχική και λειτουργική δαπάνη, σε σχέση με άλλες μεθόδους διάθεσης.

- (4) Η τελική επιφάνεια του χώρου υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) δύναται να αξιοποιηθεί για άλλες χρήσεις.

Υπάρχουν, όμως, και μειονεκτήματα, τα οποία οδήγησαν πολλές ευρωπαϊκές χώρες στον περιορισμό των ΧΥΤΑ, ως μεθόδου διαχείρισης στερεών αποβλήτων. Έτσι, η Οδηγία του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης 1999/31/ΕΚ της 26^{ης} Απριλίου 1999 προχωρεί ουσιαστικά στη σταδιακή κατάργηση του ΧΥΤΑ ως αποδέκτη βιοαποικοδομήσιμης οργανικής ύλης. Στη Γερμανία θα απαγορεύεται μετά το 2020 η είσοδος σε ΧΥΤΑ απορριμμάτων με οργανική ύλη > 5%. Η απαίτηση αυτή θα οδηγήσει σε πρόσθετες μεγάλες ποσότητες ΑΣΑ σε καύση (Χριστούλας, 1998).

Στη Γαλλία επιδιώκεται η ουσιαστική κατάργηση των ΧΥΤΑ με κανονιστικά μέτρα και ειδικό φόρο για τα ΑΣΑ που οδηγούνται σε ΧΥΤΑ. Έχει εκτιμηθεί ότι μέχρι τα πρώτα έτη της δεκαετίας 2000-2010, το 60-65% των ΑΣΑ θα καίγεται, το 30% θα ανακυκλώνεται και θα κομποστοποιείται και μόνο το 0-10% θα οδηγείται σε ΧΥΤΑ (Βουδριάς, 2001).

Άλλες ευρωπαϊκές χώρες που έχουν κινηθεί προς την κατεύθυνση απαγόρευσης των ΧΥΤΑ, είναι η Ελβετία, η Δανία, η Ολλανδία και η Αυστρία. Στη Βρετανία, που έχει πολύ μεγάλο αριθμό ΧΥΤΑ, έχει επιβληθεί από το 1996 ειδικός φόρος 7 λιρών ανά τόνο σκουπιδιών που οδηγούνται σε ΧΥΤΑ.

Γιατί υπάρχει αυτή η εχθρική αντιμετώπιση του ΧΥΤΑ; Οι σημαντικότεροι λόγοι, είναι οι εξής (Χριστούλας, 1998):

- (1) Ο ΧΥΤΑ έχει αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά απόρριψης αντί ανάκτησης πόρων.
- (2) Με τη μεγάλη του επιφάνεια, το μακρό χρόνο που μπορεί να μετράται με δεκαετίες, κατά τον οποίο είναι βιοχημικά ενεργός, και με την υπόγεια, πολύ δύσκολα προσπελάσιμη θέση των στεγανώσεων και αγωγών συλλογής των αερίων και διασταλαγμάτων, ο ΧΥΤΑ εμφανίζει χαμηλή τεχνική βασιμότητα.
- (3) Ο ΧΥΤΑ, κατά τον παραπάνω μακρό χρόνο, παράγει βιοαέριο με κύριες μεν συνιστώσες το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, αλλά με περισσότερες από εκατό άλλες αέριες συνιστώσες, πολλές από τις οποίες είναι τοξικές. Το βιοαέριο συλλέγεται κατά το μεγαλύτερο ή μικρότερο ποσοστό και καίγεται. Υπό μέσες μετεωρολογικές συνθήκες, είναι πιθανόν ότι η αραιώση στον ατμοσφαιρικό αέρα

ταπεινώνει τον κίνδυνο από το βιοαέριο σε χαμηλά επίπεδα, τα οποία όμως δεν μπορούν να εκτιμηθούν, επειδή η γνώση για τη συνεργική δράση των τοξικών είναι ανεπαρκής.

- (4) Ο ΧΥΤΑ παράγει επίσης, κατά το μακρό χρόνο ζωής του, στράγγισμα βαριά φορτισμένο με ρύπους, που πρέπει να συλλέγεται και να καθαρίζεται. Στην όχι απίθανη περίπτωση αστοχίας της στεγάνωσης του πυθμένα, μπορεί να προκληθεί σοβαρή ρύπανση των υπόγειων και ίσως των επιφανειακών υδάτων.
- (5) Κατά το στάδιο λειτουργίας του, ο ΧΥΤΑ χαρακτηρίζεται από παραγωγή θορύβου, σκόνης, οσμών και έντονη παρουσία τρωκτικών, γλάρων και εντόμων, που τρέφονται με τα απορρίμματα.
- (6) Οι παραπάνω αέριες και υγρές εκπομπές, σε συνδυασμό με την χαμηλή διαχρονική τεχνική βασιμότητα, χαρακτηρίζουν τον ΧΥΤΑ ως επιλογή με σοβαρό κίνδυνο για το άμεσο ατμοσφαιρικό και υδάτινο περιβάλλον.
- (7) Ακόμη και για την περίπτωση που πραγματοποιείται ενεργειακή εκμετάλλευση του συλλαμβανομένου αερίου, η βρετανική Royal Commission on Environmental Pollution το 1993 εκτίμησε ότι η συμβολή του ΧΥΤΑ στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι υπερτριπλάσια αυτής που συνεπάγεται η καύση των ΑΣΑ.

1.2 Παραγωγή, χαρακτηρισμός και σύνθεση διασταλαγμάτων

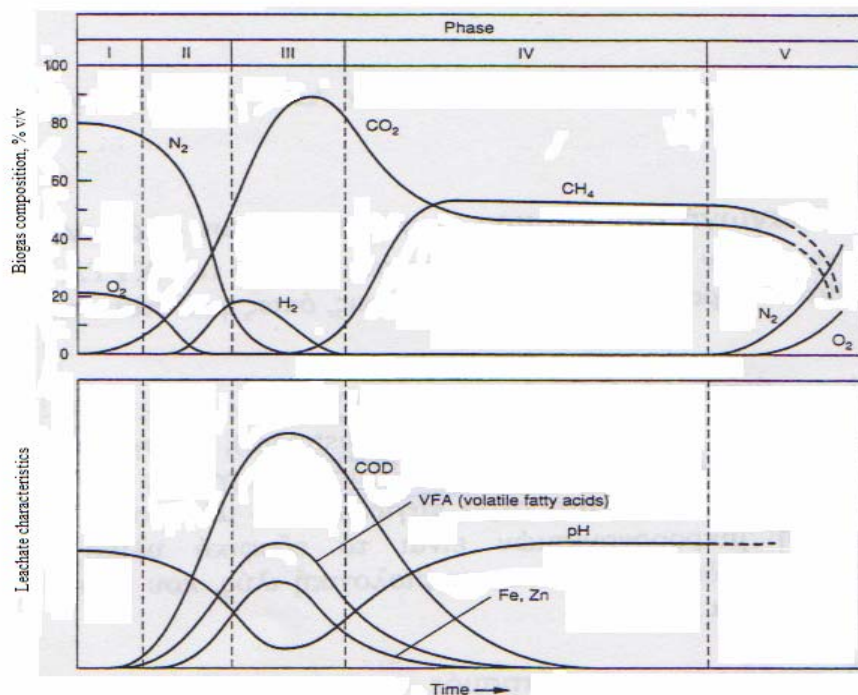
Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η υγειονομική ταφή εξακολουθεί να αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ολοκληρωμένης διαχείρισης των ΑΣΑ, κυρίως μεταξύ των μεσογειακών χωρών (Zouboulis et al., 2000). Εξ ορισμού, ο χώρος υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) αποτελεί το χώρο που διαμορφώνεται βάσει των αρχών της επιστήμης του μηχανικού και χρησιμοποιείται για την εναπόθεση ΑΣΑ επί του εδάφους, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και οι επιπτώσεις στη δημόσια υγεία. Η λειτουργία του ΧΥΤΑ περιλαμβάνει έλεγχο των εισερχόμενων ποσοτήτων, διάστρωση, συμπίεση και κάλυψη των ΑΣΑ που εναποτίθενται με εδαφικό υλικό. Επιπλέον, απαιτείται κατάλληλη διαχείριση των παραγόμενων διασταλαγμάτων και αερίων, καθώς και παρακολούθηση των ρύπων έξω από τα όρια του ΧΥΤΑ.

Ως διασταλάγματα ή στραγγίσματα (leachates), χαρακτηρίζονται τα υγρά που συλλέγονται στον πυθμένα του ΧΥΤΑ. Σε ΧΥΤΑ μεγάλου ύψους, η συλλογή των

διασταλαγμάτων γίνεται και σε ενδιάμεσα ύψη. Τα διασταλάγματα είναι το αποτέλεσμα της κατείδυσης ομβρίων, ανεξέλεγκτης επιφανειακής απορροής, υγρασίας που αρχικά περιέχεται στα στερεά απόβλητα και, τέλος, υπόγειου ύδατος σε περιοχές όπου ο υδροφόρος ορίζοντας βρίσκεται σε μικρό βάθος (Βουδριάς, 2001).

Τα διασταλάγματα περιέχουν μεγάλη ποικιλία χημικών ουσιών, που παράγονται από τη διάλυση υλικών και συστατικών των ΑΣΑ, καθώς και από τις χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στο ΧΥΤΑ. Οι κύριες διαδικασίες με τις οποίες τα ΑΣΑ αποσυντίθενται όταν αποτεθούν σε ένα ΧΥΤΑ έχουν μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό. Έτσι, υπάρχουν 5 διαδοχικές φάσεις κατά τη διαδικασία σταθεροποίησης των ΑΣΑ, οι οποίες περιγράφονται συνοπτικά στις γραμμές που ακολουθούν (Σχήμα 1):

- (1) Στην Φάση I, λαμβάνει χώρα αερόβια αποσύνθεση αμέσως μετά την απόθεση των απορριμμάτων και με αρκετή ταχύτητα (τυπικά σε λιγότερο από ένα μήνα). Κατά τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται το οξυγόνο που βρίσκεται εγκλωβισμένο μέσα στα προς απόθεση απορρίμματα.
- (2) Στις Φάσεις II και III, αναερόβιοι και επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμοί (κυρίως οξυγενετικά βακτήρια) υδρολύουν και εν συνεχεία ζυμώνουν την οργανική ύλη που μπορεί να υποστεί ζύμωση, παράγοντας απλούστερα διαλυτά υλικά, όπως, για παράδειγμα, πτητικά λιπαρά οξέα (volatile fatty acids, VFAs) και σημαντικές συγκεντρώσεις αμμωνίας, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται υψηλότερη απαίτηση σε βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD_5).
- (3) Στην Φάση IV, ακολουθεί η δράση περισσότερο ευαίσθητων στις περιβαλλοντικές συνθήκες (και με βραδύ ρυθμό αυξανόμενων) μεθανογενών βακτηριδίων που αρχίζουν να καταναλώνουν τις παραγόμενες απλούστερες οργανικές ενώσεις, οι οποίες εξακολουθούν να απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της οξυγενούς φάσης. Τελικά, παράγεται ένα μίγμα που αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, το οποίο απελευθερώνεται ως βιοαέριο.
- (4) Στην Φάση V, μειώνεται ο πληθυσμός των μεθανογενών βακτηριδίων λόγω κατανάλωσης των οργανικών ενώσεων και αρχίζει να εισέρχεται στον όγκο των απορριμμάτων αέρας από τις ρωγμές που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του ΧΥΤΑ, λόγω καθιζήσεων.



Σχήμα 1. Φάσεις βιοαποικοδόμησης απορριμμάτων σε ΧΥΤΑ (Βουδριάς, 2001)

Αντιπροσωπευτικά χαρακτηριστικά διασταλαγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, τόσο για νέους, όσο και για παλαιούς ΧΥΤΑ. Επειδή η διακύμανση των διάφορων συστατικών είναι μεγάλη, συνιστάται προσοχή στην χρήση «τυπικών» τιμών, ιδίως για νέους ΧΥΤΑ.

Η ακριβής χημική σύσταση των διασταλαγμάτων ποικίλει ανάλογα με την ηλικία του ΧΥΤΑ, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1. Για παράδειγμα, «φρέσκα» διασταλάγματα από νέους ΧΥΤΑ (σε όξινη φάση) έχουν, συγκριτικά, χαμηλό pH και υψηλές συγκεντρώσεις BOD₅, COD, TOC, θρεπτικών και βαρέων μετάλλων. Απεναντίας, «ώριμα» διασταλάγματα από παλαιούς ΧΥΤΑ (σε φάση μεθανογένεσης) έχουν, συγκριτικά, υψηλότερο pH (6.5-7.5) και πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις BOD₅, COD, TOC, θρεπτικών και βαρέων μετάλλων. Το pH εξαρτάται όχι μόνον από τις συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων, αλλά και από τη μερική πίεση του CO₂ στο εσωτερικό του ΧΥΤΑ.

Η τιμή του λόγου BOD₅ : COD χρησιμοποιείται συχνά ως ένδειξη της ηλικίας και της βιοαποικοδόμησης των διασταλαγμάτων, κυμαίνεται δε συνήθως μεταξύ 0.05-0.8. Βάσει του λόγου BOD₅ : COD, οι Alvarez-Vazquez et al. (2004) διακρίνουν τρεις τύπους διασταλαγμάτων:

- (1) Νέα διασταλάγματα, με ηλικία 3-12 μήνες, και λόγο $BOD_5 : COD$ μεταξύ 0.6-1.
- (2) Μεσαία διασταλάγματα, με ηλικία 1-5 έτη, και λόγο $BOD_5 : COD$ μεταξύ 0.3-0.6.
- (3) Παλαιά διασταλάγματα, με ηλικία > 5 έτη, και λόγο $BOD_5 : COD$ μεταξύ 0-0.3.

Πίνακας 1. Τυπική σύνθεση διασταλαγμάτων από νέους και παλαιούς ΧΥΤΑ (Tchobanoglous et al., 1993)

Συστατικό διασταλάγματος	Νέος ⁽¹⁾ ΧΥΤΑ, Εύρος τιμών, mg/L	Νέος ⁽¹⁾ ΧΥΤΑ, Τυπική τιμή, mg/L	Παλαιός ⁽²⁾ ΧΥΤΑ, Εύρος τιμών, mg/L
BOD_5	2000-30000	10000	100-200
TOC	1500-20000	6000	80-160
COD	3000-60000	18000	100-500
Ολικά αιωρούμενα στερεά	200-2000	500	100-400
Οργανικό άζωτο	10-800	200	80-120
Αμμωνιακό άζωτο	10-800	200	20-40
Νιτρικά	5-40	25	5-10
Ολικός φωσφόρος	5-100	30	5-10
Ορθοφωσφορικά	4-80	20	4-8
Ολική αλκαλικότητα ως $CaCO_3$	1000-10000	3000	200-1000
pH ⁽³⁾	4.5-7.5	6	6.5-7.5
Ολική σκληρότητα ως $CaCO_3$	300-10000	3500	200-500
Ασβέστιο	200-3000	1000	100-400
Μαγνήσιο	50-1500	250	50-200
Κάλιο	200-1000	300	50-400
Νάτριο	200-2500	500	100-200
Χλωριούχα	200-3000	500	100-400
Θειικά	50-1000	300	20-50
Ολικός σίδηρος	50-1200	60	20-200

(1) Ηλικία νέου ΧΥΤΑ μικρότερη των 2 ετών

(2) Ηλικία παλαιού ΧΥΤΑ μεγαλύτερη των 10 ετών

(3) Το pH δεν έχει μονάδες

2. ΔΙΑΛΥΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΔΙΑΣΤΑΛΑΓΜΑΤΑ

2.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα διασταλάγματα διακρίνονται κατά τρόπο απλό σε «φρέσκα» και «ώριμα», ανάλογα με την ηλικία του ΧΥΤΑ από τον οποίο προέρχονται. Γενικά, τα «φρέσκα» διασταλάγματα από την όξινη φάση, χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές BOD και ακόμη υψηλότερες τιμές COD, ενώ ικανοποιητική απομάκρυνση του BOD δύναται να επιτευχθεί μέσω της αποκλειστικής εφαρμογής βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας. Παρ' όλα αυτά, μία σημαντική ποσότητα μη βιοαποικοδομήσιμων οργανικών συστατικών παραμένει σχετικά ανεπηρέαστη από τη βιολογική επεξεργασία, αφήνοντας έτσι ένα υπολειμματικό COD μεταξύ 500-1500 mg/L. Για παράδειγμα, στην Κίνα, λίγες μόνον από τις υπάρχουσες εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ ανταποκρίνονται με συνέπεια στα θεσπισμένα επαγγελματικά όρια εκροής (βαθμού 1, με COD εξόδου < 100 mg/L) (Xu et al., 2006). Από την άλλη μεριά, τα «ώριμα» διασταλάγματα από την προχωρημένη φάση μεθανογένεσης, χαρακτηρίζονται από χαμηλότερα επίπεδα ρύπανσης ως προς COD, αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν και μειωμένη βιοαποικοδομητικότητα. Στην πραγματικότητα, τα «ώριμα» διασταλάγματα, εμφανίζουν παρόμοια χαρακτηριστικά ως προς το pH, το BOD, το COD και την αλκαλικότητα με τα βιολογικώς προεπεξεργασμένα «φρέσκα» διασταλάγματα (Alvarez-Vazquez et al., 2004). Και στις δύο περιπτώσεις, ένα σημαντικό ποσοστό των «σκληρών» (ανθεκτικών) οργανικών συστατικών αποτελείται από διαλυτή οργανική ύλη.

Όπως στα φυσικά νερά, έτσι και στα διασταλάγματα, οι μορφές με τις οποίες υφίσταται η οργανική ύλη στο σύνολό της είναι δύο, η σωματιδιακή (particulate organic matter, POM) και η διαλυτή (dissolved organic matter, DOM). Ο διαχωρισμός τους δεν είναι ακριβής και για πρακτικούς λόγους η διαλυτή οργανική ύλη καθορίζεται ως το κλάσμα της οργανικής ύλης που δε συγκρατείται κατά τη διήθηση από φίλτρο με διάμετρο πόρων 0.45 μm, ταυτίζεται δε συχνά με τον όρο διαλυτός οργανικός άνθρακας (dissolved organic carbon, DOC). Βάσει αυτής της διαφοροποίησης, στο κλάσμα της POM μπορεί να περιέχονται βακτήρια και ανόργανα συστατικά επικαλυμμένα με οργανική ύλη, ενώ η διαλυτή μορφή αποτελείται κυρίως από αβιοτικά οργανικά μόρια και κολλοειδή (Τζούπανος, 2005).

Η συγκέντρωση της DOM σε διασταλάγματα ΧΥΤΑ κυμαίνεται από αρκετές εκατοντάδες έως μερικές χιλιάδες mgC/L, σχηματίζεται δε υπό διαρκώς μεταβαλλόμενες οξειδοαναγωγικές συνθήκες και τιμές pH, καθώς ο ΧΥΤΑ γερνάει. Αν και το πτητικό κλάσμα της DOM διασταλαγμάτων έχει μελετηθεί εκτενώς, σπάνια αποτελεί περισσότερο από 0.1-1% της συνολικής διαλυτής οργανικής ύλης (Nanny and Ratasuk, 2001). Το υπόλοιπο κλάσμα της DOM είναι ένα εξαιρετικά ανομοιογενές μίγμα μη πτητικών οργανικών συστατικών και θραυσμάτων από πρωτεΐνες, λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιπίδια και κηρούς, που έχουν υποστεί εκτεταμένη βιοχημική αποικοδόμηση, μεταλλοποίηση και πιθανή συμπύκνωση σε μεγαλύτερου μοριακού βάρους συστατικά. Παρά την εξαιρετικά πολύπλοκη σύστασή της, είναι γενικά αποδεκτό ότι η DOM των διασταλαγμάτων περιλαμβάνει σε μεγάλο βαθμό χουμικές ενώσεις (Xu et al., 2006).

2.2 Χουμικές ενώσεις

2.2.1 Γενικά

Ο όρος χουμικές ενώσεις (humic substances, HS) ή χουμική ύλη χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1786 από τον Achard (Βερολίνο, Γερμανία) για τον χαρακτηρισμό χημικών ενώσεων που είχαν εκχυλιστεί από φυτική ύλη σε αποσύνθεση. Η μελέτη της χημείας τους ξεκίνησε το 1820 από τον Sprengel και, από τότε μέχρι σήμερα διατυπώθηκαν διάφορες απόψεις για την προέλευση και τη δομή τους. Η αρχική εντύπωση ήταν πως οι χουμικές ενώσεις προέρχονταν από σάκχαρα, ενώ το 1920 διατυπώθηκε η άποψη πως σχηματιζόνταν από άλλα συστατικά των φυτών, όπως η λιγνίνη. Η άποψη αυτή επικράτησε μέχρι τη δεκαετία του '50, οπότε και διαφοροποιήθηκε από τους ερευνητές, θεωρώντας πως οι χουμικές ενώσεις αποτελούν πολύπλοκα μίγματα ενώσεων που προκύπτουν από την αποσύνθεση των φυτικών ιστών υπό την επίδραση μικροοργανισμών με άγνωστους μηχανισμούς. Με την εμφάνιση τεχνικών όπως η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και η αέρια χρωματογραφία (GC), έγιναν στη συνέχεια προσπάθειες για τη διασαφήνιση και εξακρίβωση της δομής των χουμικών ενώσεων. Δημοσιεύτηκαν διάφορες εκδοχές από πολλούς ερευνητές, οι οποίες δεν είχαν ομοιότητες ούτε μεταξύ τους, ούτε με καμία γνωστή ένωση (Ghabbour and Davies, 1999).

Εφόσον δεν προέκυπτε ουσιαστικό αποτέλεσμα από τις συνεχείς προσπάθειες, σχηματίστηκε στις αρχές τις δεκαετίας του '80 η Διεθνής Εταιρεία Χουμικών Ενώσεων (International Humic Substances Society, IHSS), μεταξύ των αρμοδιοτήτων της οποίας είναι και ο συντονισμός των ερευνών γύρω από τις χουμικές ενώσεις. Παράλληλα, εκδόθηκαν και διάφορα περιοδικά που ασχολούνται με τις χουμικές ενώσεις, το πρώτο από τα οποία είναι το Humic Substances in the Environment (Polish Humic Substances Society), ενώ, από το 1960, διοργανώνονται συμπόσια και συνέδρια αφιερωμένα στις χουμικές ενώσεις.

2.2.2 Ιδιότητες χουμικών ενώσεων

Οι χουμικές ενώσεις, στο σύνολό τους, ανήκουν στο υδρόφοβο κλάσμα της DOM. Το σημαντικό ερώτημα της ακριβούς χημικής τους δομής παραμένει ακόμα μη αποσαφηνισμένο. Αποτελούν ένα μίγμα χρωματισμένων οργανικών οξέων με πολλές χαρακτηριστικές ομάδες, τα οποία μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες, σύμφωνα με τη διαλυτότητά τους στο νερό σε διάφορα pH (Τζούπανος, 2005):

(1) Χουμικά οξέα (humic acids, HA)

Αποτελούν το κλάσμα των χουμικών ενώσεων που δεν είναι διαλυτό στο νερό υπό όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 2$), ενώ είναι διαλυτό σε μεγαλύτερες τιμές pH. Το χρώμα τους κυμαίνεται από σκούρο καφέ έως μαύρο.

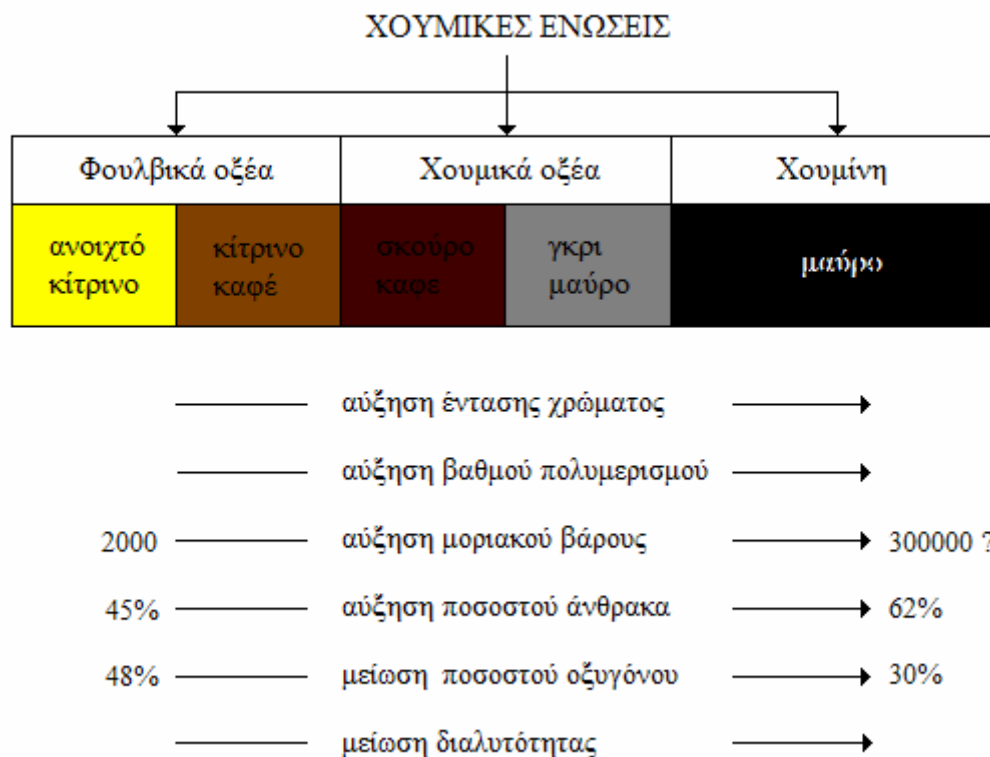
(2) Φουλβικά οξέα (fulvic acids, FA)

Αποτελούν τα κλάσμα των χουμικών ενώσεων που είναι διαλυτό στο νερό σε όλες τις περιοχές του pH. Το χρώμα τους κυμαίνεται από ανοιχτό κίτρινο έως κίτρινο-καφέ.

(3) Χουμίνη (humic)

Αποτελεί το κλάσμα των χουμικών ενώσεων που είναι αδιάλυτο στο νερό σε οποιαδήποτε τιμή pH και το χρώμα του είναι μαύρο.

Στο Σχήμα 2 φαίνεται η διαφοροποίηση ως προς τον χρωματισμό των τριών κλασμάτων, οι περιοχές μοριακού βάρους (σε Da) που μπορεί να κυμαίνονται οι χουμικές ενώσεις και διάφορες χημικές ιδιότητες.



Σχήμα 2. Χημικές ιδιότητες χουμικών ενώσεων (Τζούπανος, 2000)

Γενικά, οι χουμικές ενώσεις επιδεικνύουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε μικροβιακή αποικοδόμηση και χημικές αντιδράσεις, γι' αυτό χαρακτηρίζονται και ως ανθεκτική οργανική ύλη (refractory organic matter). Θεωρούνται, ως επί το πλείστον, μακρομοριακές ενώσεις με μοριακά βάρη που φθάνουν τις αρκετές δεκάδες χιλιάδες Daltons, αν και πρόσφατα ανακαλύφθηκαν και ενώσεις με μικρές μοριακές δομές (μοριακά βάρη μεταξύ 100-2000 Da) (Leenheer and Croue, 2003). Οι κυριότερες χαρακτηριστικές ομάδες στις χουμικές ενώσεις είναι η καρβοξυλική και η φαινυλοϋδροξυλ-ομάδα, ενώ άλλες ομάδες που απαντώνται είναι η μεθόξυλ-, υδρόξυλ- και η φαίνυλ- ομάδα. Τα κύρια συστατικά αποτελούν ο άνθρακας (52-56%), το υδρογόνο (4-5.5%) και το οξυγόνο (33-39%), ενώ σε πολύ μικρά ποσοστά υπάρχουν και άζωτο, θείο και φωσφόρος (Wang and Hsieh, 2001).

Τα φουλβικά οξέα είναι ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους από τα χουμικά, μικρότερης αρωματικότητας και, γενικά, έχουν μεγαλύτερα ποσοστά ατόμων οξυγόνου στο μόριό τους σε σχέση με τα χουμικά, ενώ περιέχουν και περισσότερες όξινες ομάδες, όπως για παράδειγμα $-COOH$. Άλλη σημαντική διαφορά χουμικών-φουλβικών είναι πως, ενώ στα φουλβικά η παρουσία του οξυγόνου οφείλεται στην ύπαρξη διαφόρων χαρακτηριστικών

ομάδων (-COOH, -OH, C=O), στα χουμικά φαίνεται πως ένα μεγάλο ποσοστό του οξυγόνου αποτελεί στοιχείο της δομής του πυρήνα των μακρομορίων. Στον Πίνακα 2 δίνεται η περιεκτικότητα χουμικών και φουλβικών σε βασικά στοιχεία.

Πίνακας 2. Βασικά στοιχεία σε χουμικά και φουλβικά οξέα (Τζούπανος, 2005)

Ενώσεις	Περιεκτικότητα, %			
	C	H	O	N
Φουλβικά οξέα	44-49	3.5-5.0	44-49	2.0-4.0
Χουμικά οξέα	52-62	3.0-5.5	30-33	3.5-5.0

2.3 Χαρακτηρισμός διαλυτής οργανικής ύλης στα διασταλάγματα

2.3.1 Γενικά

Ως γνωστό, η διαλυτή οργανική ύλη που περιέχεται σε φυσικά νερά και υγρά απόβλητα, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της διαλυτότητας υδρόφοβων συστατικών, καθώς και σε διαλυτοποίηση μετάλλων μέσω διεργασιών συμπλοκοποίησης. Επίσης, δύναται να τροποποιήσει τη βιοδιαθεσιμότητα και βιοτοξικότητα επικίνδυνων συστατικών, επηρεάζοντας ως εκ τούτου την ικανότητα πρόσληψης και αποικοδόμησης των εν λόγω συστατικών από μικροοργανισμούς. Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι η μελέτη της αλληλεπίδρασης των μετάλλων και των υδρόφοβων οργανικών συστατικών με την DOM διασταλαγμάτων εμφανίζει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Μία τέτοια μελέτη, όμως, προϋποθέτει τον επαρκή χαρακτηρισμό της σύστασης και των ιδιοτήτων της DOM σε διασταλάγματα, σε άμεση πάντοτε εξάρτηση με το είδος και την ηλικία του ΧΥΤΑ προέλευσης.

Για τη μελέτη των χαρακτηριστικών των ενώσεων που απαρτίζουν την DOM, έχουν προταθεί και εφαρμοσθεί διάφορες τεχνικές κλασματοποίησης και απομόνωσης της DOM σε διασταλάγματα ΧΥΤΑ. Οι τεχνικές αυτές μπορούν γενικά να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τις ιδιότητες των ενώσεων στις οποίες βασίζεται ο διαχωρισμός τους. Έτσι, υπάρχουν οι μέθοδοι στις οποίες η διαφοροποίηση των συστατικών της DOM βασίζεται στις

υδρόφοβες και υδρόφιλες ιδιότητές τους, και οι μέθοδοι που βασίζονται στη διαφοροποίηση βάσει μεγέθους και μοριακού βάρους των οργανικών ενώσεων.

Επιπλέον, υπάρχει μεγάλη ποικιλία από φυσικές, χημικές και φασματοσκοπικές μεθόδους, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό και χαρακτηρισμό της διαλυτής οργανικής ύλης. Κάθε μέθοδος από αυτές, όμως, προσφέρει πληροφορίες για μία συγκεκριμένη ιδιότητα, όπως στοιχειακή σύσταση, μοριακό βάρος ή ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων. Για τον πλήρη χαρακτηρισμό της σύστασης και των ιδιοτήτων της DOM απαιτείται ο συνδυασμός διάφορων τεχνικών, διαδικασία επίπονη και εξαιρετικά δαπανηρή.

Από την επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας προέκυψε πως δεν έχουν μέχρι στιγμής καθιερωθεί πρότυπες μέθοδοι για τη μελέτη της διαλυτής οργανικής ύλης. Επίσης, δεν έχει προς το παρόν αναπτυχθεί συγκεκριμένο πρωτόκολλο με ακολουθία αναλυτικών τεχνικών, το οποίο να θεωρείται πλήρες και ικανοποιητικό για τον χαρακτηρισμό της DOM. Έτσι, η επιλογή των μεθόδων γίνεται από τους ερευνητές, ανάλογα με τις ιδιότητες της DOM που εξετάζονται, όπως αλληλεπίδραση με οργανικές ενώσεις, ιόντα μετάλλων, θρεπτικά συστατικά, ανόργανη ύλη, μικροβιακή και φωτολυτική αποικοδόμηση κ.λ.π.

2.3.2 Κλασματοποίηση βάσει υδρόφοβων-υδρόφιλων ιδιοτήτων

Οι τεχνικές κλασματοποίησης της DOM με στήλες χρωματογραφίας που έχουν πληρωθεί με μη ιονικά υλικά για την κατακράτηση των υδρόφοβων κλασμάτων, και με ιονικά υλικά για την κατακράτηση των υδρόφιλων κλασμάτων, αποτελούν τις πιο διαδεδομένες στην ανάλυση νερών και υγρών αποβλήτων. Στηρίζονται στη διαφορετική πολικότητα των οργανικών μορίων, τα οποία περνώντας μέσα από μία σειρά στηλών με διαφορετικά πληρωτικά υλικά (μη ιονικές και ιονικές ρητίνες) και έπειτα από κατάλληλες ρυθμίσεις του pH, κατακρατούνται σε διαφορετικό βαθμό, ανάλογα με το βαθμό συγγένειας που εμφανίζουν ως προς το υλικό των στηλών. Σύμφωνα με την κατακράτησή τους, τα διάφορα κλάσματα χαρακτηρίζονται συμβατικά ως υδρόφοβα και υδρόφιλα οξέα, βάσεις και ουδέτερες ενώσεις. Στις μη ιονικές ρητίνες συγκρατούνται οι υδρόφοβες ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των χουμικών ενώσεων, ενώ στις ιονικές ρητίνες (κατιον- και ανιον-ανταλλακτικές ρητίνες) συγκρατούνται τα υδρόφιλα συστατικά της DOM.

2.3.2.1 Μέθοδος κλασματοποίησης XAD-8

Η πρώτη τεχνική κλασματοποίησης με μη ιονικές ρητίνες και παραλαβής των κλασμάτων της DOM αναπτύχθηκε το 1981 από τον Leenheer (Leenheer, 1981). Χαρακτηρίστηκε ως «προπαρασκευαστική απομόνωση και κλασματοποίηση διαλυτού οργανικού άνθρακα» και εφαρμόστηκε τόσο σε φυσικά νερά, όσο και σε υγρά απόβλητα. Είναι γνωστότερη με την ονομασία μέθοδος XAD-8, από το όνομα της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε για την κατακράτηση των χουμικών, της Ambrlite XAD-8. Η συγκεκριμένη ρητίνη ανήκει στην κατηγορία των διαποτισμένων με διαλύτη ρητινών (solvent-impregnated resin, SIR) και αποτελείται από μακροπορώδες μεθυλμεθακρυλικό συμπολυμερές. Καταλαμβάνει σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια, γύρω στα $140 \text{ cm}^2/\text{g}$, έχει πορώδες $0.524 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, ενώ η μέση διάμετρος και ο μέσος όγκος των πόρων της είναι περίπου 24 nm και $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$, αντίστοιχα.

Η μέθοδος XAD-8 περιλαμβάνει αρχικά διήθηση του δείγματος μέσω ηθμού με διάμετρο πόρων $0.45 \mu\text{m}$, και στη συνέχεια κατεργασία με τρεις ρητίνες, την XAD-8, την Bio-Rad AG-MP-50 (κατιον-ανταλλακτική) και την Duolite A-7 (ανιον-ανταλλακτική), έπειτα από κατάλληλη προετοιμασία του υλικού των ρητινών. Για τη ρύθμιση του pH και την παραλαβή των διαφόρων κλασμάτων, χρησιμοποιούνται κατάλληλα αραιωμένα διαλύματα HCl, NaOH και NH_4OH . Συνολικά, προκύπτουν έξι κλάσματα, εκ των οποίων τα τρία, οι υδρόφοβες βάσεις (HoB), τα υδρόφοβα οξέα (HoA) και οι υδρόφοβες ουδέτερες ενώσεις (HoN), κατακρατούνται και παραλαμβάνονται από τη στήλη XAD-8 με ανάλογες ρυθμίσεις του pH. Δύο κλάσματα, οι υδρόφιλες βάσεις (HiB) και τα υδρόφιλα οξέα (HiA), κατακρατούνται στην κατιον- και ανιον- ανταλλακτική ρητίνη, αντίστοιχα. Το τελικό διήθημα από τις στήλες θεωρείται πως περιέχει τις υδρόφιλες ουδέτερες ενώσεις (HiN). Η αναλυτική παρουσίαση της μεθόδου δίνεται στον Πίνακα 3, ενώ οι ενώσεις που απαρτίζουν τα διάφορα κλάσματα της DOM δίνονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 3. Διαδικασία κλασματοποίησης διαλυτής οργανικής ύλης με τη μέθοδο XAD-8

Βήμα	Διαδικασία	Κλάσμα που κατακρατείται
1	Διέλευση διηθημένου δείγματος μέσω της XAD-8 σε pH ~ 7	HoN, HoB
2	Παραλαβή HoB με αντίστροφη έκλουση της XAD-8 διαδοχικά με 0.25 bed vol. ⁽¹⁾ HCl 0.1N και 1.5 bed vol. ⁽¹⁾ HCl 0.01N	
3	Ρύθμιση pH διηθήματος σε 2 και διέλευση ξανά μέσω της XAD-8	HoA
4	Παραλαβή HoA με αντίστροφη έκλουση της XAD-8 διαδοχικά με 0.25 bed vol. ⁽¹⁾ NaOH 0.1N και 1.5 bed vol. ⁽¹⁾ αποσταγμένου νερού	
5	Παραλαβή HoN μέσω ξήρασης του υλικού της XAD-8 και εκχύλισης Soxhlet με άνυδρη μεθανόλη μέχρι να περάσουν 5 bed vol. ⁽¹⁾ μεθανόλης από το υλικό της στήλης	
6	Διέλευση οξιτισμένου διηθήματος μέσω της δεύτερης στήλης	HiB
7	Παραλαβή HiB με έκλουση της δεύτερης στήλης με NaOH 1N	
8	Διέλευση διηθήματος μέσω της τρίτης στήλης	HiA
9	Παραλαβή HiA με αντίστροφη έκλουση της τρίτης στήλης με NH ₄ OH 3N και αφού προηγηθεί καθαρισμός από άλατα	
10	Παραλαβή HiN (τελικό διήθημα)	

(1) Ο όρος bed volume (όγκος κλίνης) αναφέρεται στον όγκο του υλικού πλήρωσης της στήλης

Πίνακας 4. Ενώσεις που απαρτίζουν τα διάφορα κλάσματα της DOM σύμφωνα με την μέθοδο κλασματοποίησης με την XAD-8 (Τζούπανος, 2005)

Κλάσμα	Οργανικές ενώσεις
Υδρόφοβες βάσεις (HoB)	Πεπτίδια, πρωτεΐνες
Υδρόφοβα οξέα (HoA)	Χουμικές ενώσεις (χουμικά και φουλβικά οξέα)
Υδρόφοβες ουδέτερες ενώσεις (HoN)	Υδρογονάνθρακες, φυτοφάρμακα, καρβονυλικές ενώσεις
Υδρόφιλες βάσεις (HiB)	Αμινοξέα, αμινοσάκχαρα, πεπτίδια, πρωτεΐνες
Υδρόφιλα οξέα (HiA)	Σάκχαρα, λιπαρά οξέα, υδροξυλοξέα
Υδρόφιλες ουδέτερες ενώσεις (HiN)	Ολιγοσακχαρίτες, πολυσακχαρίτες

2.3.2.2 Εξέλιξη και παραλλαγές μεθόδου κλασματοποίησης XAD-8

Η μέθοδος XAD αποτελεί μέχρι και σήμερα τη συχνότερα εφαρμοζόμενη μέθοδο κλασματοποίησης της DOM σε φυσικά νερά και υγρά απόβλητα. Έχει εφαρμοσθεί με διάφορες τροποποιήσεις στη διαδικασία, καθώς και με την χρήση διάφορων ιονανταλλακτικών ρητινών.

Ορισμένοι ερευνητές, βασιζόμενοι στην τεχνική του Leenheer, προχώρησαν σε κλασματοποίηση της DOM σε τρία κλάσματα, χρησιμοποιώντας μόνο μη ιονικές ρητίνες, την XAD-8 και την XAD-4 (μη ιονική ρητίνη στυρενίου-διβινυλβενζονίου). Στην περίπτωση αυτή, το προς κλασματοποίηση δείγμα διέρχεται διαδοχικά μέσω των δύο στηλών, αφού προηγηθεί ρύθμιση του pH στην τιμή 2. Η οργανική ύλη που προσροφάται στην XAD-8 θεωρείται ως υδρόφοβη, ενώ το τελικό διήθημα από τις δύο στήλες θεωρείται πως περιέχει μόνο τα υδρόφιλα συστατικά της DOM (Peuravuori and Pihlaja, 1998). Οι ενώσεις που κατακρατούνται στην XAD-4 χαρακτηρίζονται στη σχετική βιβλιογραφία ως transphilic, και παραλαμβάνονται με διάλυμα NaOH. Θεωρείται πως είναι ενώσεις ενδιάμεσης πολικότητας, αυξημένης οξύτητας λόγω παρουσίας υδροξυλομάδων και χαμηλού γενικά μοριακού βάρους (Quanrud et al., 2004).

Σημαντική τροποποίηση στην τεχνική XAD αποτελεί η αντικατάσταση της ρητίνης Amberlite XAD-8, η οποία σταμάτησε να παρασκευάζεται πρόσφατα. Από μελέτες προέκυψε πως κατάλληλη ρητίνη για το σκοπό αυτή είναι η Supelite DAX-8 (Supelco). Αν και η διαδικασία παρασκευής της DAX-8 διαφέρει, τα τεχνικά χαρακτηριστικά της (μέγεθος πόρων, ειδική επιφάνεια κ.λ.π.) διαφέρουν ελάχιστα από εκείνα της XAD-8. Η DAX-8 είναι πολύ εύκολη στο χειρισμό και εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα διαβροχής. Τέλος, έχει φανεί ότι ο διαχωρισμός που επιτυγχάνεται με την DAX-8 σε σχέση με τον υδρόφοβο και υδρόφιλο χαρακτήρα της DOM είναι πιο ακριβής (Peuravuori et al., 2001, Peuravuori et al., 2002).

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα παραλλαγή την μεθόδου XAD, αποτελεί η μέθοδος που πρότειναν οι Marhaba et al. (2003), και την οποία εφήρμοσαν σε δείγματα φυσικών νερών και υγρών αποβλήτων που περιείχαν μικρές συγκεντρώσεις DOM (< 5 mg/L). Οι εν λόγω ερευνητές θεώρησαν ότι η κλασική μέθοδος XAD, όπως προτάθηκε από τον Leenheer, εμφανίζει το σημαντικό μειονέκτημα της χρησιμοποίησης μίας μόνο στήλης για την κατακράτηση και παραλαβή όλων των υδρόφοβων κλασμάτων. Αντί αυτού, πρότειναν την χρησιμοποίηση τριών ξεχωριστών στηλών XAD-8, μία για κάθε υδρόφοβο κλάσμα.

Ο διαχωρισμός των υδρόφοβων κλασμάτων με τρεις διαφορετικές στήλες XAD-8 θεωρείται πιο αξιόπιστος και αποτελεσματικός. Καταρχήν, για τον υπολογισμό των κλασμάτων HoN και HoB σύμφωνα με την αρχική μέθοδο, είναι απαραίτητη η παραλαβή τους από τη στήλη, διαδικασία που εμπεριέχει αυξημένο κίνδυνο για σφάλματα (για παράδειγμα, μη ικανοποιητική ανάκτηση) και είναι χρονοβόρα. Επιπλέον, η κατακράτηση των HoN και HoB σε ένα στάδιο και σε pH περίπου 7, θεωρείται πως δεν είναι αποδοτική για το κλάσμα των HoB. Με την τεχνική των Marhaba et al., από την άλλη μεριά, οι συγκεντρώσεις όλων των κλασμάτων μπορούν εύκολα να υπολογιστούν από τη διαφορά των συγκεντρώσεων της DOM πριν και μετά από κάθε στήλη.

Επιπλέον σφάλμα με τη μέθοδο του Leenheer μπορεί να προκύψει και κατά τον προσδιορισμό των HoA. Έτσι, έχει αναφερθεί το «ξέπλυμα» ενώσεων από την XAD-8 κατά την κατακράτηση των HoA, πριν από την παραλαβή του κλάσματος των HoN. Οι ενώσεις που ξεπλένονται είναι πιθανότατα ενδιάμεσης πολικότητας (transphilic) και, ως εκ τούτου, οι υδρόφοβες και υδρόφιλες ιδιότητές τους αλλάζουν ανάλογα με την έκθεση σε διαφορετικές συνθήκες (για παράδειγμα, ισχυρά όξινο pH). Με την χρήση διαφορετικών, καθαρών στηλών XAD-8 για κάθε υδρόφοβο κλάσμα, η αποφυγή τέτοιου είδους σφαλμάτων είναι προφανής.

Σύμφωνα με την τεχνική των Marhaba et al., οι ρυθμίσεις του pH είναι δύο ή τρεις, ανάλογα με την φύση του προς κλασματοποίηση δείγματος. Για την κατακράτηση των HoN , το pH πρέπει να είναι 7, απαίτηση που ικανοποιείται από την πλειονότητα των φυσικών νερών, όχι όμως και των υγρών αποβλήτων. Για την κατακράτηση των HoB , το pH ρυθμίζεται σε 10 με πυκνό διάλυμα NaOH , ενώ για την κατακράτηση των HoA ρυθμίζεται σε 2 με πυκνό διάλυμα HCl . Η διαδικασία διαχωρισμού των υδρόφιλων, στη συνέχεια, είναι παρόμοια με τη διαδικασία του Leenheer, με εξαίρεση την χρησιμοποίηση διαφορετικής ανιονανταλλακτικής ρητίνης (Diaion WA-10).

2.3.3 Προσδιορισμός διαλυτής οργανικής ύλης

2.3.3.1 Μέθοδοι προσδιορισμού διαλυτής οργανικής ύλης

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μελέτη της διαλυτής οργανικής ύλης περιλαμβάνει αρχικά την κλασματοποίηση με κάποια από τις προαναφερθείσες τεχνικές και, εν συνεχεία, την εφαρμογή διάφορων αναλυτικών τεχνικών ξεχωριστά σε καθένα από τα κλάσματα που προέκυψαν.

Προσδιορισμός TOC

Η παράμετρος η οποία προσδιορίζεται σε όλες τις έρευνες γύρω από την οργανική ύλη, είναι ο ολικός οργανικός άνθρακας (total organic carbon, TOC). Η μέτρηση του TOC παρέχει τη συνολική συγκέντρωση της οργανικής ύλης που περιέχεται στο δείγμα. Εάν προηγηθεί διήθηση του δείγματος από ηθμό με διάμετρο πόρων 0.45 μm , η μέτρηση του TOC παρέχει τη συγκέντρωση του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC). Για την εξακρίβωση της δομής και των ιδιοτήτων των ενώσεων που απαρτίζουν τα κλάσματα, απαιτείται συνδυασμός διάφορων τεχνικών. Τέτοιες είναι η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους υψηλής απόδοσης (HPSEC) και η υπερδιήθηση, για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους, η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή μαζών (GC-MS), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (κυρίως C^{13} NMR) και η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), για λήψη δομικών πληροφοριών, όπως, για παράδειγμα, η παρουσία χαρακτηριστικών ομάδων.

Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού και φθορισμομετρία

Πολύ σημαντικές και απαραίτητες θεωρούνται η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) και η φθορισμομετρία. Η ιδιότητα μεγάλου ποσοστού των ενώσεων της DOM (κυρίως χουμικές ενώσεις) να φθορίζουν όταν διεγείρονται από πηγή φωτός μεγάλης ενέργειας, χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη μελέτη τους. Οι πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της φθορισμομετρίας επιτρέπουν τη συλλογή πληροφοριών από νερά και υγρά απόβλητα με μεγάλη οπτική ευκρίνεια, καθώς και την παρατήρηση των αποτελεσμάτων με τη μορφή σύνθετων φασμάτων των μηκών κύματος διέγερσης και εκπομπής. Η τεχνική είναι γνωστή ως φασματικά σήματα φθορισμού (spectral fluorescent signals, SFS) ή μήτρα εκπομπής-διέγερσης (emission-excitation matrix). Εδώ, το φάσμα που λαμβάνεται, είναι στην ουσία το σύνολο των φασμάτων εκπομπής ενός δείγματος σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης, και δίνεται με τη μορφή φάσματος έντασης φθορισμού σε συντεταγμένες μηκών κύματος διέγερσης και εκπομπής. Ο σύντομος χρόνος ανάλυσης (2-15 min) και η μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται (< 5 mL), καθιστούν τη μέθοδο SFS εξαιρετικά ελκυστική. Πλεονεκτεί έναντι της φασματοφωτομετρίας UV-vis, καθώς είναι πιο εκλεκτική και έχει χαμηλότερο όριο ανίχνευσης, ενώ εκτιμάται πως από μόνη της είναι αρκετή για τον ποσοτικό προσδιορισμό της DOM (Baker, 2001, Bengraine and Marhaba, 2004, Marhaba et al., 2003).

Άλλες μέθοδοι

Άλλες τεχνικές από τις οποίες μπορούν να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες είναι η στοιχειακή ανάλυση (περιεκτικότητα σε βασικά στοιχεία, όπως C, H, O, N κ.α.), ενώ με απλή ογκομέτρηση μπορεί να προσδιοριστεί η οξύτητα των δειγμάτων. Επίσης, διάφορες μέθοδοι χημικής αποικοδόμησης, όπως οξείδωση με υπερμαγγανικό και χαλκό, με χλώριο, ή αλκαλική υδρόλυση, εφαρμόζονται στην DOM για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με τη δομή μακρομορίων (χουμικά), απλοποιώντας τα σε συγκεκριμένες απλούστερες ενώσεις. Οι διαφορετικές μέθοδοι, καταστρέφουν διαφορετικά είδη δεσμών και αποδίδουν ποικίλα προϊόντα, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να μελετηθούν με αναλυτικές μεθόδους που αναφέρθηκαν (για παράδειγμα, GC-MS).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη της DOM διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ, είναι ο προσδιορισμός του TOC και η φασματοσκοπία

UV-vis, οι οποίες αποτελούν βασικές παραμέτρους και προσδιορίζονται πάντοτε όταν αντικείμενο της έρευνας είναι η διαλυτή οργανική ύλη.

2.3.3.2 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού

Η φασματοφωτομετρία UV-vis ευρίσκει πολλές εφαρμογές στη μελέτη των ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών της διαλυτής οργανικής ύλης. Κυρίως ενδιαφέρει η περιοχή του υπεριώδους ($\lambda < 400$ nm), και οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες οφείλεται η απορρόφηση αναφέρονται ως χρωμοφόρες ομάδες. Αποτελούνται από συζυγιακούς διπλούς δεσμούς και μη δεσμευμένα ηλεκτρόνια, όπως αυτά που σχετίζονται με άτομα οξυγόνου, θείου και αλογόνου. Στην περίπτωση της DOM, θεωρείται πως η απορρόφηση οφείλεται κυρίως σε αρωματικές ομάδες οι οποίες είναι υποκατεστημένες με ποικίλες ομάδες, όπως μονο- και πολυποκατεστημένες φαινόλες και διάφορα αρωματικά οξέα. Εκτιμάται πως οι χρωμοφόρες ομάδες σχετίζονται κυρίως με το κλάσμα της χουμικής ύλης και πως η συνεισφορά άλλων ομάδων, όπως οι καρβονυλικές, στη συνολική απορρόφηση είναι πολύ μικρή.

Γενικά, υπάρχει συμφωνία των ερευνητών πως υφίσταται γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκεντρώσεως της DOM και της απορρόφησης. Η σύσταση της DOM, όμως, είναι πολύπλοκη, ο αριθμός των ομάδων στις οποίες οφείλεται η απορρόφηση είναι πολύ μεγάλος και οι συγκεντρώσεις τους είναι άγνωστες, όποτε ο διαχωρισμός του συνολικού φάσματος σε επιμέρους φάσματα των διαφόρων ομάδων είναι αδύνατος. Μάλιστα, εκτός από κάποιες εξαιρέσεις, το συνολικό φάσμα υπεριώδους αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ευρύ και χωρίς ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Η συνήθης χρήση του από τους ερευνητές εστιάζεται λοιπόν στη μέτρηση των απορροφήσεων σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, ως ένδειξη της συνολικής συγκεντρώσεως της DOM ή ως συσχέτιση με το ποσοστό αρωματικότητας και το μοριακό βάρος (Hautala et al., 2000, Korshin et al., 1997). Στον Πίνακα 5 δίνονται διάφορα μήκη κύματος που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό της DOM, καθώς και τα χαρακτηριστικά της DOM με τα οποία συσχετίστηκαν.

Πίνακας 5. Μήκη κύματος που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό της διαλυτής οργανικής ύλης (Τζούπανος, 2005)

Μήκος κύματος, nm	Συσχετιζόμενη ιδιότητα DOM
250	Συγκέντρωση
254	Συγκέντρωση, αρωματικότητα
260	Συγκέντρωση, αρωματικότητα
272	Αρωματικότητα, μοριακό βάρος
280	Αρωματικότητα, μοριακό βάρος
285	Συγκέντρωση
330	Συγκέντρωση
340	Συγκέντρωση
350	Αρωματικότητα

Οι απορροφήσεις στα μήκη κύματος που αναφέρονται στον Πίνακα 5, είναι χαρακτηριστικές του υδρόφοβου κλάσματος της DOM και κυρίως των χουμικών ενώσεων. Χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση των χαρακτηριστικών της DOM κατά τις διαδικασίες κλασματοποίησης, ενώ μπορούν να αποτελέσουν εναλλακτικές παραμέτρους παρακολούθησης της συγκέντρωσης της DOM. Έχει φανεί πως αν και η διαλυτή οργανική ύλη διαφορετικής προέλευσης έχει διαφορετικές ιδιότητες, εντούτοις τα φάσματα υπεριώδους είναι παρόμοια. Γενικά, η απορρόφηση αυξάνεται με αύξηση του βαθμού αρωματικότητας, της συνολικής συγκέντρωσης της DOM και του μοριακού βάρους των χουμικών ενώσεων (Wang and Hsieh, 2001).

Έχουν παρατηρηθεί και άλλοι τρόποι συσχέτισης της των απορροφήσεων στο υπεριώδες με ιδιότητες της DOM. Χρήσιμη παράμετρος θεωρείται η ειδική απορρόφηση υπεριώδους (specific ultraviolet adsorption, SUVA), η οποία ισούται με το λόγο της απορρόφησης σε διάφορα μήκη κύματος προς τη συγκέντρωση της διαλυτής οργανικής ύλης (Delflandre and Gagne, 2001). Έτσι, έχει προκύψει πως η SUVA είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση (Wang and Hsieh, 2001), την αρωματικότητα και μοριακό βάρος των χουμικών ενώσεων (Croue, 2004). Συνήθως χρησιμοποιείται η ειδική απορρόφηση στα 254 nm (SUVA₂₅₄), και λιγότερο σε άλλα μήκη κύματος, όπως στα 260 nm (SUVA₂₆₀) (Delflandre and Gagne, 2001, Kalbitz et al., 2000) και 285 nm (SUVA₂₈₅) (Imai et al., 2002). Γενικά, ο

λόγος UV/DOM θεωρείται πως αποτελεί καλή ένδειξη της μεταβολής του χαρακτήρα της DOM (για παράδειγμα κατά την κλασματοποίηση), ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της αρωματικότητάς της.

Η παρακολούθηση των απορροφήσεων σε διάφορα μήκη κύματος στην περιοχή 250-280 nm, βασίζεται στο γεγονός πως σε αυτή την περιοχή λαμβάνουν χώρα οι μεταπτώσεις π^* των ηλεκτρονίων αρωματικών ενώσεων, όπως φαινολικά παράγωγα και βενζο-υποκατεστημένα οξέα (Chen et al., 2002, Chin et al., 1994). Χρήσιμες παραμέτρους αποτελούν και οι λόγοι των απορροφήσεων στα 250 και 365 nm (E_2/E_3), και στα 465 και 665 nm (E_4/E_6). Ο λόγος E_4/E_6 χρησιμοποιείται ως ένδειξη αποσύνθεσης της οργανικής ύλης (αυξημένη αποσύνθεση συνεπάγεται μείωση του λόγου E_4/E_6) (Peuravuori and Pihlaja, 1997), ενώ σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με το μοριακό βάρος και ανάλογα με το ποσοστό οξυγόνου (Thomsen et al., 2002). Για το λόγο E_2/E_3 έχει προκύψει πως είναι αντιστρόφως ανάλογος με την αρωματικότητα και το μοριακό βάρος των ενώσεων των κλασμάτων της DOM στις οποίες αναφέρεται (Peuravuori and Pihlaja, 1997, Grzybowski, 2000). Αμφότεροι οι λόγοι είναι ανεξάρτητοι της συγκεντρώσεως της DOM και είναι χαρακτηριστικοί για διαφορετικά κλάσματα από διαφορετικές πηγές προέλευσης (για παράδειγμα, για τα χουμικά οξέα συνήθως είναι $E_4/E_6 < 5$, ενώ για τα φουλβικά είναι $6 < E_4/E_6 < 8.5$) (Chen et al. 2002).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε σάρωση των φασμάτων των κλασμάτων της DOM στην περιοχή 800 έως 190 nm, ενώ υπολογίστηκαν οι παράμετροι $SUVA_{254}$, $SUVA_{260}$, $SUVA_{285}$, E_2/E_3 και E_4/E_6 .

2.4 Εφαρμογές κλασματοποίησης διαλυτής οργανικής ύλης στα διασταλάγματα

Οι Christensen et al. (1997) ασχολήθηκαν με τον χαρακτηρισμό του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) σε δύο δείγματα ρυπασμένου από διασταλάγματα ΧΥΤΑ υπόγειου νερού. Τα χαρακτηριστικά του πρώτου δείγματος ήταν pH 6.6, DOC 305 mg/L και NH_4-N 188 mg/L, ενώ του δεύτερου δείγματος ήταν pH 6.6, DOC 168 mg/L και NH_4-N 62 mg/L. Προέκυψαν τρία κλάσματα: χουμικά οξέα (HA), φουλβικά οξέα (FA) και υδρόφιλο κλάσμα (Hyd). Για το διαχωρισμό των HA, πραγματοποιήθηκε οξίνιση του δείγματος σε pH 1.5, ακολουθούμενη από φυγοκέντριση και παραλαβή των HA στο κατακρήμνισμα, έπειτα

από κατάλληλο καθαρισμό. Για το διαχωρισμό των FA, πραγματοποιήθηκε διέλευση του υπερκείμενου από στήλη XAD-8, ακολουθούμενη από έκλουση της στήλης με NaOH 0.1N και παραλαβή των FA στο έκλουσμα, έπειτα από κατάλληλο καθαρισμό. Τέλος, το Hyd παρελήφθη στο διήθημα της XAD-8, έπειτα από κατάλληλο καθαρισμό. Το ποσοστό συμμετοχής των HA, FA και Hyd στο συνολικό DOC ήταν 10, 60 και 30%, αντίστοιχα, ενώ τα αντίστοιχα φαινόμενα μοριακά βάρη των κλασμάτων ήταν 2600, 1800 και 2100 Da περίπου. Από τον χαρακτηρισμό των χουμικών οξέων, των φουλβικών οξέων και του υδρόφιλου κλάσματος των ρυπασμένων από διασταλάγματα δειγμάτων υπόγειου νερού, φάνηκε ότι όλα τα κλάσματα εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με τη συμπλοκοποίηση και μεταφορά μετάλλων, αλλά ενδέχεται να διαφέρουν ως προς τη δέσμευση και μεταφορά υδρόφοβων οργανικών συστατικών στο εσωτερικό του υπόγειου υδροφορέα.

Οι Nanny and Ratasuk (2001) ασχολήθηκαν με τον χαρακτηρισμό του DOC σε δείγματα διασταλαγμάτων από τρεις ΧΥΤΑ διαφορετικής ηλικίας και οξειδοαναγωγικών συνθηκών. Η ηλικία των ΑΣΑ στον πρώτο ΧΥΤΑ ήταν μεταξύ 18-75 yr, στο δεύτερο ΧΥΤΑ ήταν 40 yr, ενώ στον τρίτο ήταν 2-4 yr. Η συγκέντρωση DOC (ως μη πτητικός οργανικός άνθρακας, NPOC) στα τρία διασταλάγματα ήταν 57.4, 72.1 και 137.8 mg/L, αντίστοιχα. Μελετήθηκαν δύο κλάσματα: κλάσμα κατακρημισμένων οξέων (acid-precipitated, AP, αντίστοιχο του HA) και κλάσμα διαλυτών οξέων (acid-soluble, AS, αντίστοιχο του FA). Η διαδικασία διαχωρισμού που ακολουθήθηκε περιελάμβανε διέλευση του δείγματος από στήλη XAD-8 σε pH 2.5, έκλουση της στήλης με ακετονιτρίλιο σε pH 7 και φυγοκέντριση του εκλούσματος. Το κλάσμα των AP παρελήφθη στο κατακρήμισμα, ενώ το κλάσμα των AS παρελήφθη στο υπερκείμενο, έπειτα από κατάλληλο καθαρισμό. Το ποσοστό συμμετοχής των AP και AS στο συνολικό NPOC των δειγμάτων κυμάνθηκε μεταξύ 6-15% και 51-66%, αντίστοιχα. Τα εν λόγω ποσοστά, εμφάνισαν πτωτική πορεία με αυξανόμενη ηλικία του ΧΥΤΑ προέλευσης, τόσο για το κλάσμα των AP, όσο και για το κλάσμα των AS.

Οι Xu et al. (2006) μελέτησαν την κατανομή της DOM «ώριμων» διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ. Σκοπός της εργασίας ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας ανάκτησης των περιεχομένων στα διασταλάγματα χουμικών ενώσεων μέσω μιας μικτής διεργασίας υπερδιήθησης-εξάτμισης, τόσο για βελτίωση της βιολογικής επεξεργασιμότητας των διασταλαγμάτων, όσο και για επαναχρησιμοποίηση των ανακτούμενων χουμικών ενώσεων ως υγρό λίπασμα. Η ποιότητα των διασταλαγμάτων ήταν pH 8.0, DOC 649 mg/L και NH₄-N

1610 mg/L. Προέκυψαν τέσσερα κλάσματα: χουμικά οξέα (HA), φουλβικά οξέα (FA), υδρόφοβες ουδέτερες ενώσεις (HoN) και υδρόφιλα οξέα (HiA). Για το διαχωρισμό των HA, πραγματοποιήθηκε οξίνιση του δείγματος σε pH 1 με πυκνό HCl, ακολουθούμενη από φυγοκέντριση και παραλαβή των HA στο κατακρήμνισμα. Για το διαχωρισμό των υπολοίπων τριών κλασμάτων, πραγματοποιήθηκε διέλευση του υπερκείμενου σε pH 2 από στήλες XAD-8 και XAD-4, τοποθετημένες εν σειρά. Το κλάσμα των HoN παρελήφθη στο διήθημα. Επιπλέον ποσότητα HoN παρελήφθη έπειτα από έκλουση των δύο στηλών με HCl 0.01 N. Τα FA παρελήφθησαν με αντίστροφη έκλουση της XAD-8 με NaOH 0.1 N. Τέλος, τα HiA παρελήφθησαν με αντίστροφη έκλουση της XAD-4 με NaOH 0.1 N. Το ποσοστό συμμετοχής των HA, FA, HiA και HoN στο συνολικό DOC ήταν 4, 64, 11 και 21%, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των χουμικών ενώσεων ($HS = HA + FA$) στα διασταλάγματα ήταν 441 mg/L (68% του συνολικού DOC).

Οι Seo et al. (2007) ασχολήθηκαν με τον χαρακτηρισμό της DOM σε δείγματα διασταλαγμάτων που ελήφθησαν από λυσίμετρα και ΧΥΤΑ που περιείχαν υπολείμματα καύσης στερεών απορριμμάτων. Σκοπός της εργασίας ήταν η διερεύνηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφόρων κλασμάτων της DOM των διασταλαγμάτων και ανόργανων και οργανικών ρυπαντών που περιέχονταν στη συνδιατιθέμενη τέφρα από καύση σκουπιδιών. Οι ανόργανοι ρυπαντές «εκπροσωπήθηκαν» από τα ιόντα Cu^{2+} , ενώ οι οργανικοί ρυπαντές «εκπροσωπήθηκαν» από δύο χαρακτηριστικούς πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), το πυρένιο και το φαινανθρένιο. Συνολικά εξετάστηκαν 14 δείγματα. Η τιμή του TOC στα δείγματα ήταν μεταξύ 141-25260 mg/L. Προέκυψαν τέσσερα κλάσματα: υδρόφοβα οξέα (Hro-A), υδρόφοβες βάσεις (Hro-B), υδρόφοβες ουδέτερες ενώσεις (Hro-N) και υδρόφιλο κλάσμα (Hri). Για το διαχωρισμό των επιμέρους κλασμάτων πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές διελεύσεις του δείγματος από την ίδια στήλη DAX-8, ενώ για την έκλουση της στήλης χρησιμοποιήθηκαν HCl 0.1 M και NaOH 0.1 M. Σε όλες τις περιπτώσεις, το συνολικό υδρόφοβο κλάσμα ήταν μεγαλύτερο από το υδρόφιλο κλάσμα.

Οι Berthe et al. (2007) ασχολήθηκαν με την κλασματοποίηση της DOM σε διασταλάγματα που προέρχονταν από πιλοτικής κλίμακας κελιά ΧΥΤΑ, κατασκευασμένα στο εργαστήριο. Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της μηχανικής προεπεξεργασίας των στερεών απορριμμάτων στην ποσότητα των παραγόμενων διασταλαγμάτων. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της ανακυκλοφορίας των διασταλαγμάτων μέσω των πιλοτικών κελιών στην κατανομή των διαφόρων κλασμάτων της

DOM. Η συγκέντρωση του DOC στα διασταλάγματα κυμάνθηκε μεταξύ 1500-5000 mg/L. Προέκυψαν τρία κλάσματα: υδρόφοβο (HPO), υδρόφιλο (HPI) και ενδιάμεσης πολικότητας (TPH). Για το διαχωρισμό των τριών κλασμάτων, χρησιμοποιήθηκε σύστημα στηλών XAD-8 και XAD-4, τοποθετημένων σε σειρά. Στην XAD-8 συγκρατήθηκαν οι υδρόφοβες ενώσεις, ενώ στην XAD-4 οι ενδιάμεσης πολικότητας ενώσεις. Τέλος, οι υδρόφιλες ενώσεις παρελήφθησαν στο τελικό διήθημα των δύο στηλών.

Στα πλαίσια του Διεθνούς Προγράμματος Συνεργασίας Ελλάδας-Κίνας με τίτλο «Διαχείριση και έλεγχος ρύπανσης από επικίνδυνα υγρά απόβλητα στην Ελλάδα και την Κίνα, με έμφαση στην επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ», οι Κινέζοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την απομόνωση των χουμικών ενώσεων (HA και FA) σε «ώριμα» διασταλάγματα ΧΥΤΑ, πριν και μετά από επεξεργασία τους με βιολογικό φίλτρο. Σκοπός της εργασίας ήταν η αξιολόγηση της απόδοσης του βιολογικού φίλτρου στην απομάκρυνση των επίμονων χουμικών ενώσεων. Το COD στην είσοδο του φίλτρου ήταν 1810 mg/L, ενώ τα χαρακτηριστικά της εκροής του φίλτρου ήταν COD 246 mg/L και TOC 98 mg/L. Για το διαχωρισμό των HS, πραγματοποιήθηκε διέλευση του δείγματος σε pH 2 από στήλη XAD-8, ακολουθούμενη από έκλυση με NaOH 0.1 N και παραλαβή των HS στο έκλουσμα. Για την περαιτέρω διάκριση των HS σε HA και FA, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση του εκλούσματος. Τα HA παρελήφθησαν στο κατακρήνισμα, ενώ τα FA παρελήφθησαν στο υπερκείμενο, έπειτα από κατάλληλο καθαρισμό. Το ποσοστό συμμετοχής των HS στο COD εισόδου ήταν περίπου 41%. Τέλος, το ποσοστό συμμετοχής των HS στο COD και TOC εξόδου ήταν 36 και 24%, αντίστοιχα (αδημοσίευτα δεδομένα).

3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΑΣΤΑΛΑΓΜΑΤΩΝ

3.1 Επιλογή μεθόδου επεξεργασίας διασταλαγμάτων

Η σωστή χωροθέτηση, σχεδίαση και κατασκευή του ΧΥΤΑ δύναται να οδηγήσει σε σημαντική μείωση της ποσότητας και φόρτισης των παραγόμενων διασταλαγμάτων, εντούτοις δεν μπορεί να τα εξαλείψει. Εξάλλου, στην όχι απίθανη περίπτωση αστοχίας της στεγάνωσης του πυθμένα του ΧΥΤΑ, η καθοδική κίνηση των διασταλαγμάτων μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή ρύπανση των υπογείων υδάτων. Ρύπανση επιφανειακών υδάτων λόγω διαφυγής διασταλαγμάτων είναι επίσης δυνατή. Από τα προηγούμενα, γίνεται φανερό η

επιτακτική ανάγκη για συλλογή και αποτελεσματική επεξεργασία των παραγόμενων διασταλαγμάτων πριν την οριστική τους απόρριψη στο περιβάλλον.

Γενικά, η επεξεργασία των διασταλαγμάτων αποτελεί μία εξαιρετικά δύσκολη υπόθεση. Σε κάθε περίπτωση, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα κάτωθι σημεία (Τάτση, 2000):

- (1) Η περιεκτικότητα των ΑΣΑ σε διάφορα συστατικά-τύπους και το μέγεθος της επιβάρυνσης (ρύπανσης), επηρεάζει την επιλογή και την χρήση αξιόπιστων μεθόδων επεξεργασίας.
- (2) Οι αλλαγές στη σύσταση των διασταλαγμάτων από χώρο σε χώρο, έχουν σαν αποτέλεσμα να μην είναι εύκολη η μεταφορά της τεχνογνωσίας από έναν χώρο σε κάποιον άλλο.
- (3) Η κατεξοχήν πηγή παραγωγής των διασταλαγμάτων είναι το νερό που κατεισδύει εποχιακά και εξαρτάται από υδρολογικές παραμέτρους και κλιματικές συνθήκες.
- (4) Η σύσταση των ΑΣΑ που καταλήγουν στον ΧΥΤΑ, επηρεάζει την χημική σύνθεση των διασταλαγμάτων.
- (5) Οι διακυμάνσεις της ποσότητας και σύστασης των διασταλαγμάτων κατά τον χρόνο ζωής του ΧΥΤΑ, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το στάδιο σχεδιασμού του συστήματος επεξεργασίας. Έτσι, το σύστημα που θα χρησιμοποιούνταν για την επεξεργασία πρόσφατων διασταλαγμάτων ενός ΧΥΤΑ, πιθανόν θα διέφερε από αυτό για επεξεργασία παλαιών διασταλαγμάτων.

Οι κυριότερες παράμετροι που πρέπει συνυπολογίζονται κατά την επιλογή της μεθόδου και του βαθμού επεξεργασίας των διασταλαγμάτων, είναι οι ακόλουθες (Τάτση, 2000):

- (1) Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων.
- (2) Παρουσία στα διασταλάγματα τοξικών συστατικών (για μικροοργανισμούς).
- (3) Εναλλακτικές επιλογές τελικής διάθεσης των επεξεργασμένων διασταλαγμάτων, π.χ. απόρριψη σε επιφανειακό υδάτινο σώμα, διάθεση σε υπάρχουσα μονάδα επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων για περαιτέρω επεξεργασία, χρησιμοποίηση από τον ίδιο τον ΧΥΤΑ για κάλυψη αναγκών άρδευσης κ.λ.π.

- (4) Επιθυμητός βαθμός επεξεργασίας, χαρακτηριστικά εισροής, επιτρεπτά νομοθετικά όρια.
- (5) Μελέτες επεξεργασίας (treatability studies): διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα και εφαρμοζόμενες τεχνολογίες.
- (6) Λειτουργικές απαιτήσεις-έλεγχοι, εκπαίδευση για την ασφάλεια του προσωπικού, επισκευές και συντήρηση του ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού.
- (7) Κόστος, διαθεσιμότητα, απαιτήσεις μετά το κλείσιμο του ΧΥΤΑ.

3.2 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας διασταλαγμάτων

Σε παγκόσμιο επίπεδο, ο χαρακτηρισμός και η επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ έχει λάβει χώρα μόλις κατά τα τελευταία 45 περίπου χρόνια. Η επεξεργασία των διασταλαγμάτων περιλαμβάνει τόσο βιολογικές μεθόδους, όσο και φυσικοχημικές διεργασίες. Γενικά, κατά την επεξεργασία των διασταλαγμάτων, η νιτροποίηση δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες. Στη σχετική βιβλιογραφία αναφέρονται απομακρύνσεις αμμωνίας > 95%, μέσω αποκλειστικά βιολογικών σχημάτων επεξεργασίας νέων και παλαιών διασταλαγμάτων (Welander et al., 1998, Ahn et al., 1999, Horan et al., 1997). Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, όμως, μπορεί να είναι ιδιαίτερα προβληματική, με αναφερόμενες απομακρύνσεις COD που κυμαίνονται από 20% έως > 90%, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων (προέλευση και ηλικία), τη μέθοδο επεξεργασίας και τα ιδιαίτερα λειτουργικά χαρακτηριστικά κάθε μεθόδου (Welander et al., 1998, Garcia et al., 1996, Timur et al., 2000, Ding et al., 2001).

Οι Alvarez-Vazquez et al. (2004) συνέλεξαν δεδομένα από συνολικά 157 μελέτες επεξεργασίας διασταλαγμάτων, διασκορπισμένα σε περίπου 100 δημοσιευμένες επιστημονικές εργασίες. Σύμφωνα με την εν λόγω ανασκόπηση, η βιολογική επεξεργασία κυριαρχεί έναντι των υπολοίπων μεθόδων (Πίνακας 6). Λιγότερο από 30% των αναφερόμενων σχημάτων επεξεργασίας βασίζονται σε χημική επεξεργασία, και λιγότερο από 10% σε φυσική επεξεργασία (διήθηση, απογύμνωση με αέρα κ.λ.π.). Από το σύνολο των αναφερόμενων βιολογικών σχημάτων επεξεργασίας, οι αεριζόμενες λίμνες, η μέθοδος ενεργού ιλύος και οι αναερόβιοι αντιδραστήρες ανοδικού στρώματος ιλύος (upflow anaerobic sludge blanket, UASB) απαρτίζουν περίπου το 60% (Πίνακας 7). Αρκετά συχνή είναι και η εφαρμογή των ασυνεχών αντιδραστήρων διαδοχικών φάσεων (sequencing batch reactor,

SBR), με ποσοστό εμφάνισης στη σχετική βιβλιογραφία που φθάνει το 15%. Η συνδυασμένη χρησιμοποίηση των τεχνολογιών που περιλαμβάνονται στους Πίνακες 6 και 7 παράγει τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση COD. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται σχήματα επεξεργασίας διασταλαγμάτων που περιλαμβάνουν μέχρι και πέντε ανεξάρτητες βαθμίδες επεξεργασίας, με ποσοστό απομάκρυνσης COD που φθάνει το 99.7% (Lavigne, 1979). Ικανοποιητικές απομακρύνσεις COD, όμως, επιτυγχάνονται και με λιγότερο περίπλοκες και δαπανηρές μεθόδους, όπως με την πλέον πρόσφατη τεχνολογία των βιοαντιδραστήρων με μεμβράνες (membrane bioreactor, MBR).

Πίνακας 6. Ποσοστό εμφάνισης γενικών σχημάτων επεξεργασίας διασταλαγμάτων στη σχετική βιβλιογραφία, 166 εγκαταστάσεις (Alvarez-Vazquez et al., 2004)

Γενικό σχήμα επεξεργασίας	Εμφάνιση, %
Βιολογική επεξεργασία	72
Κροκίδωση/συσσωμάτωση	11
Διήθηση	5
Απογύμνωση με αέρα	4
Χημική οξείδωση	4
Ενεργός άνθρακας	2
Ιονανταλλαγή	2

Πίνακας 7. Ποσοστό εμφάνισης γενικών σχημάτων βιολογικής επεξεργασίας διασταλαγμάτων στη σχετική βιβλιογραφία, 120 εγκαταστάσεις (Alvarez-Vazquez et al., 2004)

Γενικό σχήμα επεξεργασίας	Εμφάνιση, %
Αερόβιες λίμνες	21
UASB	18
Ενεργός ιλύς	17
SBR	15
Αναερόβια φίλτρα	11
MBR	8
Κλίνες με καλάμια/τεχνητοί υγροβιότοποι	4
Αναερόβιες λίμνες	3
Αναερόβια αιωρούμενη βιομάζα	3

Στις ενότητες που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των τεχνολογιών SBR και MBR, καθώς και οι σημαντικότερες δημοσιευμένες εφαρμογές τους για την επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ. Επιπλέον, γίνεται μία επισκόπηση των μέχρι τώρα εφαρμοζόμενων αναερόβιων μεθόδων επεξεργασίας διασταλαγμάτων, όπως απαντώνται στη σχετική βιβλιογραφία.

3.3 Τεχνολογία SBR

3.3.1 Ασυνεχής αντιδραστήρας διαδοχικών φάσεων

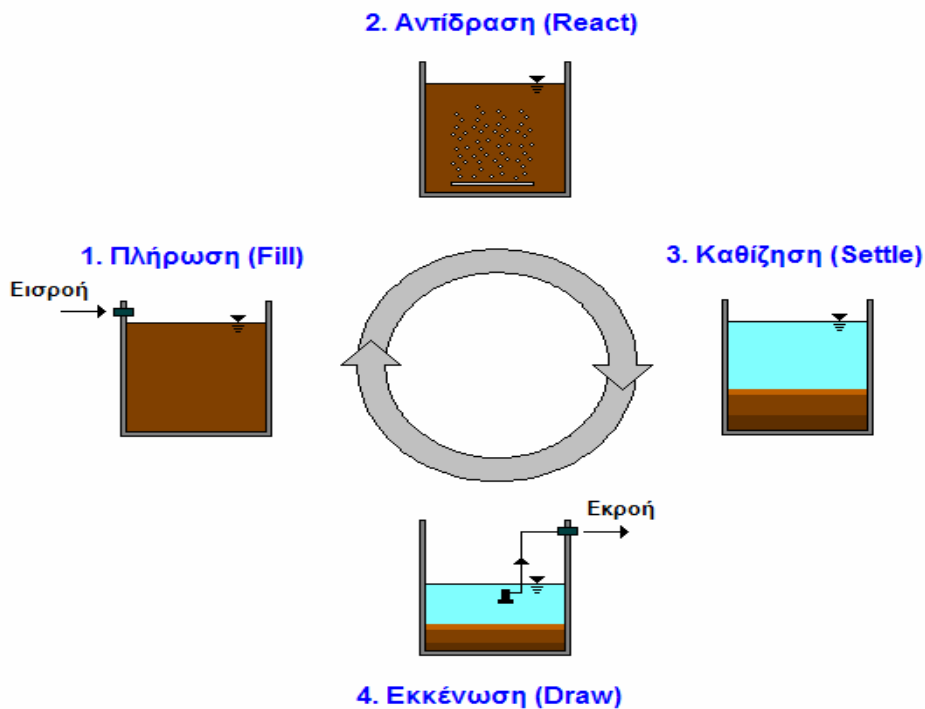
Ο ασυνεχής αντιδραστήρας διαδοχικών φάσεων (sequencing batch reactor, SBR) αποτελεί μία από τις γνωστότερες και συχνότερα εφαρμοζόμενες παραλλαγές της συμβατικής μεθόδου ενεργού ιλύος. Πρόκειται για μια διεργασία πλήρωσης και εκκένωσης (fill-and-draw process), όπου τα διαδοχικά στάδια της βιολογικής οξειδωσης (αερισμός) και διαύγασης (καθίζηση) πραγματοποιούνται στην ίδια δεξαμενή. Η εφαρμογή της τεχνολογίας SBR παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων συμβατικών μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας. Τα εν λόγω πλεονεκτήματα απορρέουν από την εγγενή προσαρμοστικότητα και ευελιξία που παρέχει η κυκλική εναλλαγή λειτουργικών φάσεων, σήμα κατατεθέν της μεθόδου SBR. Έτσι, ο κυκλικός χαρακτήρας της λειτουργίας του SBR μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί οποιαδήποτε χρονική στιγμή, προκειμένου να αντισταθμιστούν τυχόν μεταβολές στις συνθήκες επεξεργασίας, στα χαρακτηριστικά της εισροής, ή στις απαιτήσεις ποιότητας της παραγόμενης εκροής (Kang et al., 2003). Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου, περιλαμβάνονται επίσης η σημαντική χωρητικότητα υδραυλικής εξισορρόπησης, οι μειωμένες απαιτήσεις χώρου και η συμπαγής κατασκευή.

Η λειτουργία όλων των συστημάτων SBR βασίζεται στη διαδοχική εφαρμογή των κάτωθι λειτουργικών βημάτων (Σχήμα 3) (Metcalf & Eddy, 2003):

- (1) Βήμα πλήρωσης (fill step), κατά το οποίο λαμβάνει χώρα τροφοδοσία του προς επεξεργασία υγρού αποβλήτου στον αντιδραστήρα σε συνθήκες πλήρους ανάμιξης.
- (2) Βήμα αντίδρασης (react step), κατά το οποίο λαμβάνει χώρα κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος από την ενεργό βιομάζα υπό ελεγχόμενες συνθήκες

περιβάλλοντος. Αποτελείται από εναλλασσόμενες αερόβιες και ανοξικές περιόδους, με ή χωρίς αερισμό αντίστοιχα.

- (3) Βήμα καθίζησης (settle step), κατά το οποίο λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των στερεών από το επεξεργασμένο υγρό απόβλητο σε συνθήκες ηρεμίας, με αποτέλεσμα την παραγωγή διαυγούς υπερκείμενου.
- (4) Βήμα εκκένωσης (draw/decant step), κατά το οποίο λαμβάνει χώρα απόρριψη του παραγόμενου υπερκείμενου από τον αντιδραστήρα ως εκροή.
- (5) Βήμα ηρεμίας (idle step), που χρησιμοποιείται ως χρόνος αναμονής μεταξύ των διαδοχικών βημάτων εκκένωσης και πλήρωσης σε συστήματα πολλαπλών δεξαμενών. Ως εκ τούτου, η χρήση του συχνά παραλείπεται.



Σχήμα 3. Κυκλική εναλλαγή λειτουργικών βημάτων σε ασυνεχή αντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων

Η απόρριψη λάσπης στα συστήματα SBR δεν συμπεριλαμβάνεται ως ένα ακόμη διακριτό λειτουργικό βήμα, όπως τα παραπάνω. Η ποσότητα και συχνότητα της απόρριψης καθορίζεται από την απαιτούμενη απόδοση του εκάστοτε συστήματος, όπως ακριβώς

συμβαίνει και με τις συμβατικές εγκαταστάσεις συνεχούς ροής. Στις μονάδες SBR, η απόρριψη της περίσσειας ιλύος πραγματοποιείται συνήθως κατά τη διάρκεια του βήματος της αντίδρασης, ούτως ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη απομάκρυνση στερεών από τον αντιδραστήρα. Ένα μοναδικό χαρακτηριστικό της μεθόδου SBR είναι ότι δεν απαιτείται σύστημα ανακυκλοφορίας ιλύος. Επειδή ο αερισμός και η καθίζηση λαμβάνουν χώρα στην ίδια δεξαμενή, η απώλεια βιομάζας κατά το βήμα αντίδρασης είναι μηδενική, ενώ δεν υπάρχει εκ των πραγμάτων ανάγκη για επιστροφή ιλύος.

3.3.2 Εφαρμογές ασυνεχούς αντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων στην επεξεργασία διασταλαγμάτων

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η χρησιμοποίηση αντιδραστήρων SBR για τη βιολογική επεξεργασία τοξικών διασταλαγμάτων που παράγονται σε χωματερές βιομηχανικών αποβλήτων, σαν προκαταρκτικό στάδιο πριν από την τελική τους επεξεργασία μέσω προσρόφησης σε κλίνες ενεργού άνθρακα (Smith and Wildener, 1986). Το σύστημα επεξεργασίας βασιζόταν στην εν σειρά λειτουργία δύο αντιδραστήρων SBR. Στον πρώτο αντιδραστήρα μεταβολίζονταν (καταστρέφονταν) οι εύκολα βιοδιασπάσιμες ενώσεις, ενώ στο δεύτερο αντιδραστήρα απομακρύνονταν τα «σκληρά» (επίμονα) οργανικά συστατικά. Ο δεύτερος αντιδραστήρας δεν ήταν κλασικός SBR, αλλά αντιδραστήρας αδρανοποιημένης (ακινητοποιημένης) βιομάζας. Σε τέτοιου είδους αντιδραστήρες, υπάρχουν μεγάλες διεπιφάνειες για την ικανοποιητική ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Τα χαρακτηριστικά των ανεπεξέργαστων διασταλαγμάτων ήταν COD 1170 mg/L, TOC 1085 mg/L και NH₄-N 300 mg/L. Η συγκέντρωση των MLSS στον πρώτο αντιδραστήρα ήταν 3000 mg/L, αλλά σταδιακά μέρος των οργανισμών μεταφερόταν στο δεύτερο αντιδραστήρα. Οι απομακρύνσεις των COD, TOC, TOX και NH₄-N ήταν > 90%.

Οι Ying et al. (1986) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας SBR για την επεξεργασία μίγματος διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ και λυμάτων από βιομηχανία παραγωγής χημικών προϊόντων. Οι όγκοι των αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1, 12 και 500 L. Τα χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων ήταν pH 4.3, COD 10040 mg/L, BOD₅ 7500 mg/L, TOC 3500 mg/L, NH₄-N 150 mg/L και PO₄-P < 1 mg/L. Η συγκέντρωση των MLSS στους αντιδραστήρες κυμάνθηκε μεταξύ 8000-13000 mg/L, ενώ οι απομακρύνσεις του COD και του TOC ήταν τουλάχιστο 90%. Ικανοποιητικές απομακρύνσεις επιτεύχθηκαν και για

διάφορους άλλους συνυπάρχοντες ρύπους, όπως η φαινόλη, το βενζοϊκό οξύ και τα χλωροπαράγωγά του και οι ολικές οργανικές αλογονούχες ενώσεις (TOX). Από τις πειραματικές δοκιμές στον αντιδραστήρα των 12 L, προέκυψε ότι η βέλτιστη αναλογία θρεπτικών συστατικών για αποτελεσματική λειτουργία ήταν $TOC : N : P = 150 : 10 : 2$.

Οι Ying et al. (1987) μελέτησαν επίσης τη δυνατότητα επεξεργασίας διασταλαγμάτων με αντιδραστήρα SBR και ταυτόχρονη προσθήκη σκόνης ενεργού άνθρακα (PAC). Τα χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων ήταν παρόμοια με την προηγούμενη εργασία. Η συγκέντρωση των MLSS ήταν 10000 mg/L, ενώ οι συγκεντρώσεις του PAC στον αντιδραστήρα κυμάνθηκαν μεταξύ 3000-6000 mg/L. Η προσθήκη του ενεργού άνθρακα βελτίωσε την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση COD, TOC, φαινόλης, βενζοϊκού οξέος και των χλωροπαράγωγων του. Επιπλέον, επιτεύχθηκε πλήρης απομάκρυνση ορισμένων δύσκολα βιοαποδομήσιμων ουσιών, όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διαφαινύλια (PCBs), η 2,3,7,8 τετραχλωροδιβενζο-p-διοξίνη (8-TCDD), το τριχλωροβενζένιο, η τριχλωροφαινόλη, το Endosulfan κ.α.

Οι Hosomi et al. (1989) λειτούργησαν έναν εργαστηριακής κλίμακας SBR υπό αερόβιες και ανοξικές/αναερόβιες συνθήκες με προσθήκη μεθανόλης, προκειμένου να απομακρύνουν «σκληρά» οργανικά συστατικά και άζωτο από διασταλάγματα ΧΥΤΑ. Η συγκέντρωση των NH_4-N στα διασταλάγματα κυμαινόταν μεταξύ 100-330 mg/L, ενώ των «σκληρών» οργανικών μεταξύ 100-150 mg/L ως COD. Η απομάκρυνση αζώτου ήταν 95% και των οργανικών συστατικών 50%, αφού είχε προηγηθεί επεξεργασία με όζον.

Οι Zaloum and Abbott (1997) εφήρμοσαν την τεχνολογία SBR υπό αναερόβιες συνθήκες για την περαιτέρω επεξεργασία προεπεξεργασμένων διασταλαγμάτων με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Ο αντιδραστήρας SBR χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη συνεπεξεργασία μίγματος διασταλαγμάτων από το ΧΥΤΑ Θεσσαλονίκης και αστικών λυμάτων της πόλης, σε αναλογία κατ' όγκο 1 : 9. Το μίγμα των υγρών αποβλήτων είχε μέσο BOD_5 430 mg/L, COD 1090 mg/L και TKN 133 mg/L. Ο SBR λειτούργησε με ημερήσιο πρόγραμμα (κύκλο) λειτουργίας και η απομάκρυνση του BOD_5 ήταν της τάξης του 95%, ενώ του αζώτου της τάξης του 50% (Diamantopoulos et al., 1997).

Η Τάτση (2000), μεταξύ άλλων, διερεύνησε τη δυνατότητα βιολογικής επεξεργασίας «φρέσκων» και «ώριμων» διασταλαγμάτων από τον ΧΥΤΑ Θεσσαλονίκης μέσω της μεθόδου SBR. Τα χαρακτηριστικά των «φρέσκων» διασταλαγμάτων ήταν pH 6.2, BOD₅ 26752 mg/L, COD 70858 mg/L και NH₄-N 3102 mg/L (μέσες τιμές). Οι αντίστοιχες μέσες τιμές για τα «ώριμα» διασταλάγματα ήταν pH 7.9, BOD₅ 1051 mg/L, COD 5342 mg/L και NH₄-N 934 mg/L. Η συγκέντρωση των MLSS στον αντιδραστήρα κυμάνθηκε μεταξύ 2500-8000 mg/L. Η λειτουργία του SBR σε υψηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής (10-20 d), καθώς και η συμπληρωματική προσθήκη αλκαλικότητας στο σύστημα υπό τη μορφή NaHCO₃, οδήγησε στη σχεδόν πλήρη απομάκρυνση της αμμωνίας (νιτροποίηση) και σε επαρκή μείωση του οργανικού φορτίου (BOD₅, COD), που προσέγγιζε το 70%. Με την εφαρμογή εναλλασσόμενων αερόβιων και ανοξικών περιόδων, επιτεύχθηκε, επίσης, επαρκής απομείωση των νιτρικών στην έξοδο του συστήματος επεξεργασίας.

3.4 Τεχνολογία MBR

3.4.1 Εισαγωγή

Οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (membrane bioreactors, MBRs) προκύπτουν από τη συνδυασμένη χρησιμοποίηση βιολογικών αντιδραστήρων και διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες. Η εν λόγω σύζευξη οδήγησε στην ανάπτυξη τριών βασικών τύπων βιοαντιδραστήρων μεμβρανών (Stephenson et al., 2001): για το διαχωρισμό και τη συγκράτηση στερεών, για τη μεταφορά-τροφοδοσία υψηλής καθαρότητας οξυγόνου χωρίς σχηματισμό φυσαλίδων σε συστήματα προσκολλημένης βιομάζας (aeration MBRs) και, τέλος, για την αφαίρεση από βιομηχανικά απόβλητα εξαιρετικά ανθεκτικών οργανικών ρύπων που είναι αδύνατο να απομακρυνθούν με κάποια από τις συμβατικές μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας (extractive MBRs). Η σύζευξη μεμβρανών και βιολογίας αποσκοπεί συνήθως στην αντικατάσταση της δευτεροβάθμιας καθίζησης (διαύγαση), στο διαχωρισμό δηλαδή της βιομάζας από το επεξεργασμένο υγρό απόβλητο, και ως τέτοια θα μας απασχολήσει στις ενότητες που ακολουθούν.

3.4.2 Διεργασίες μεμβρανών

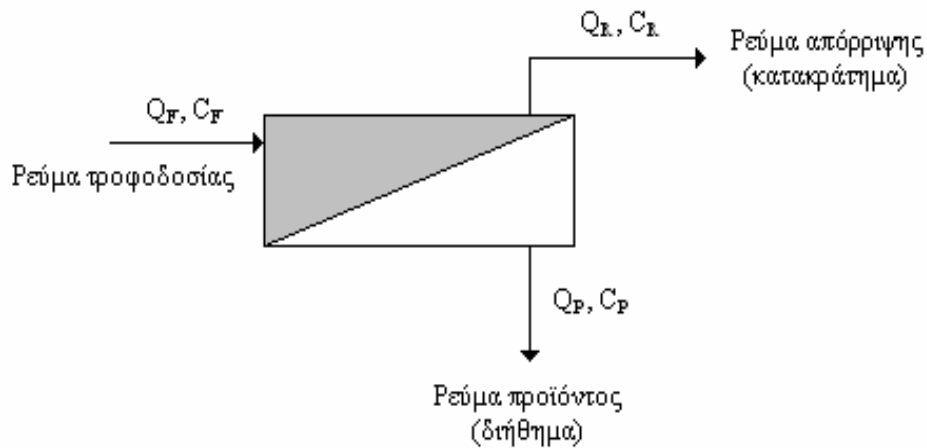
3.4.2.1 Γενικά

Πριν από την αναλυτική περιγραφή της τεχνολογίας MBR, είναι σκόπιμο να γίνει μία σύντομη αναφορά στις βασικές έννοιες και όρους των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες. Ο όρος διεργασίες μεμβρανών (membrane processes) αναφέρεται σε σύγχρονες φυσικοχημικές τεχνικές διαχωρισμού που εκμεταλλεύονται τις διαφορές στην υδραυλική διαπερατότητα των διάφορων συστατικών ενός και του αυτού μείγματος (Crittenden et al., 2005). Ως τεχνικές διαχωρισμού, οι διεργασίες μεμβρανών ευρίσκουν πολλές και ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως στην παραγωγή πόσιμου νερού, στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, στις γεωργικές βιομηχανίες φυτικών προϊόντων, στις βιομηχανίες γάλακτος, στις βιομηχανίες φαρμάκων, στις βιομηχανίες χάρτου, στην υφαντουργία, στις βιομηχανίες ελαστικών κ.λ.π. (Λέκκας, 1996).

Σύμφωνα με την ορολογία της IUPAC (IUPAC, 1996), ως μεμβράνη μπορεί να ορισθεί μία δομή που διαθέτει πολύ μεγαλύτερες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της, και μέσω της οποίας δύναται να λάβει χώρα μεταφορά μάζας υπό την επίδραση μιας ποικιλίας από ωθούσες δυνάμεις. Διαφορετικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι οι μεμβράνες είναι λεπτά μοριακά φύλλα από πλαστικά ή κεραμικά υλικά, τα οποία διαθέτουν διακεκριμένη πορώδη δομή και επιτρέπουν επιλεκτικά τη διέλευση μέσω αυτών ορισμένων συστατικών ενός μείγματος, παρεμποδίζοντας ταυτόχρονα τη διέλευση άλλων συστατικών του ίδιου μείγματος (Αϊβαζίδης, 2000).

Στις περισσότερες διεργασίες μεμβρανών παρατηρούνται τρία ρεύματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4. Κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού, το προς επεξεργασία μείγμα ή ρεύμα τροφοδοσίας ωθείται μέσω αντλίας έναντι της επιφάνειας της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός ρεύματος προϊόντος και ενός ρεύματος απόρριψης. Ως ημιπερατό φράγμα, η μεμβράνη είναι ιδιαίτερα διαπερατή σε ορισμένα συστατικά του ρεύματος τροφοδοσίας και λιγότερο διαπερατή (ή αδιαπέρατη) σε άλλα. Τα διαπερατά συστατικά διέρχονται μέσω της μεμβράνης, ενώ τα μη διαπερατά συγκρατούνται στην πλευρά του ρεύματος τροφοδοσίας. Επομένως, το ρεύμα προϊόντος ή διήθημα (permeate) είναι σχετικά απαλλαγμένο από τα μη διαπερατά συστατικά, σε αντίθεση με το ρεύμα

απόρριψης ή κατακράτημα (retentate) ή συμπύκνωμα (concentrate) που χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση μη διαπερατών συστατικών.



Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας διαχωρισμού χρήσει ημιπερατής μεμβράνης (Stephenson et al., 2001)

3.4.2.2 Ταξινόμηση μεμβρανών και διεργασιών μεμβρανών

Οι μεμβράνες ταξινομούνται συνήθως βάσει των αντίστοιχων διεργασιών διαχωρισμού στις οποίες χρησιμοποιούνται. Οι διεργασίες μεμβρανών που ευρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν τη μικροδιήθηση, την υπερδιήθηση, τη νανοδιήθηση, την αντίστροφη όσμωση και την ηλεκτροδιαπίδυση. Στους βιοαντιδραστήρες μεμβρανών χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης.

Η διάκριση μεταξύ των διάφορων διεργασιών μεμβρανών μπορεί να γίνει βάσει ενός αριθμού διαφορετικών κριτηρίων, όπως το είδος του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένη η μεμβράνη, η φύση της ωθούσας δύναμης, ο μηχανισμός διαχωρισμού που κυριαρχεί και, τέλος, το ονομαστικό μέγεθος του επιτυγχανόμενου διαχωρισμού (Metcalf & Eddy, 2003).

Στο «Εγχειρίδιο Διηθήσεως με Μεμβράνες» της εταιρίας Osmonics Inc (Osmonics, 2001), οι τέσσερις βασικές διεργασίες μεμβρανών περιγράφονται ως ακολούθως:

- (1) Μικροδιήθηση (microfiltration, MF) είναι η διεργασία μεμβρανών κατά την οποία, θεωρητικά τουλάχιστον, λαμβάνει χώρα απόρριψη των αιωρούμενων στερεών και μόνο, ενώ ακόμη και οι πρωτεΐνες διέρχονται μέσω της μεμβράνης χωρίς ιδιαίτερη δυσκολία. Πάντως, και όσον αφορά τη μικροδιήθηση, υπάρχει μεγάλη απόσταση μεταξύ του τι ισχύει θεωρητικά και τι συμβαίνει στην πραγματικότητα.
- (2) Υπερδιήθηση (ultrafiltration, UF) είναι η διεργασία μεμβρανών κατά την οποία λαμβάνει χώρα απόρριψη των αιωρούμενων στερεών και των συστατικών υψηλού μοριακού βάρους (high molecular weight components, HMWCs), όπως οι πρωτεΐνες, ενώ όλα τα συστατικά χαμηλού μοριακού βάρους (low molecular weight components, LMWCs) διέρχονται χωρίς δυσκολία μέσω της μεμβράνης. Επομένως, στην υπερδιήθηση, η απόρριψη μονο- και δισακχαριτών, αλάτων, αμινοξέων, ανόργανων οξέων και καυστικού νατρίου είναι, τουλάχιστο θεωρητικά, μηδενική.
- (3) Νανοδιήθηση (nanofiltration, NF) είναι η διεργασία μεμβρανών κατά την οποία λαμβάνει χώρα απόρριψη μόνο των πολλαπλά φορτισμένων ανιόντων, όπως θεικών ή φωσφορικών, ενώ τα μονοφορτισμένα ανιόντα διέρχονται μέσω της μεμβράνης. Επιπλέον, κατά τη νανοδιήθηση λαμβάνει χώρα απόρριψη μη φορτισμένων διαλυμένων συστατικών και θετικά φορτισμένων ιόντων, σε ποσοστό που εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των εκάστοτε μορίων. Τέλος, η απόρριψη χλωριούχου νατρίου που επιτυγχάνεται με τη νανοδιήθηση κυμαίνεται μεταξύ 0-50%, ανάλογα με τη συγκέντρωση του ρεύματος τροφοδοσίας.
- (4) Αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis, RO) είναι η πλέον «στενή» διεργασία μεμβρανών που εφαρμόζεται σε διαχωρισμούς υγρού/υγρού. Βάσει θεωρητικής αρχής, το μόνο υλικό που διέρχεται μέσω της μεμβράνης κατά την αντίστροφη όσμωση είναι τα μόρια του νερού. Από την άλλη μεριά, η απόρριψη οποιουδήποτε διαλυμένου ή αιωρούμενου συστατικού είναι πλήρης.

Για λόγους πληρότητας, πρέπει να αναφερθεί ότι η ηλεκτροδιαπίδυση (electrodialysis, ED) είναι η διεργασία μεμβρανών ιονανταλλαγής (απλές ή διπολικές μεμβράνες), η οποία καθιστά δυνατό το διαχωρισμό, τη συμπύκνωση και τον καθαρισμό επιλεγμένων ιόντων ενός υδάτινου μείγματος (Αϊβαζίδης, 2000).

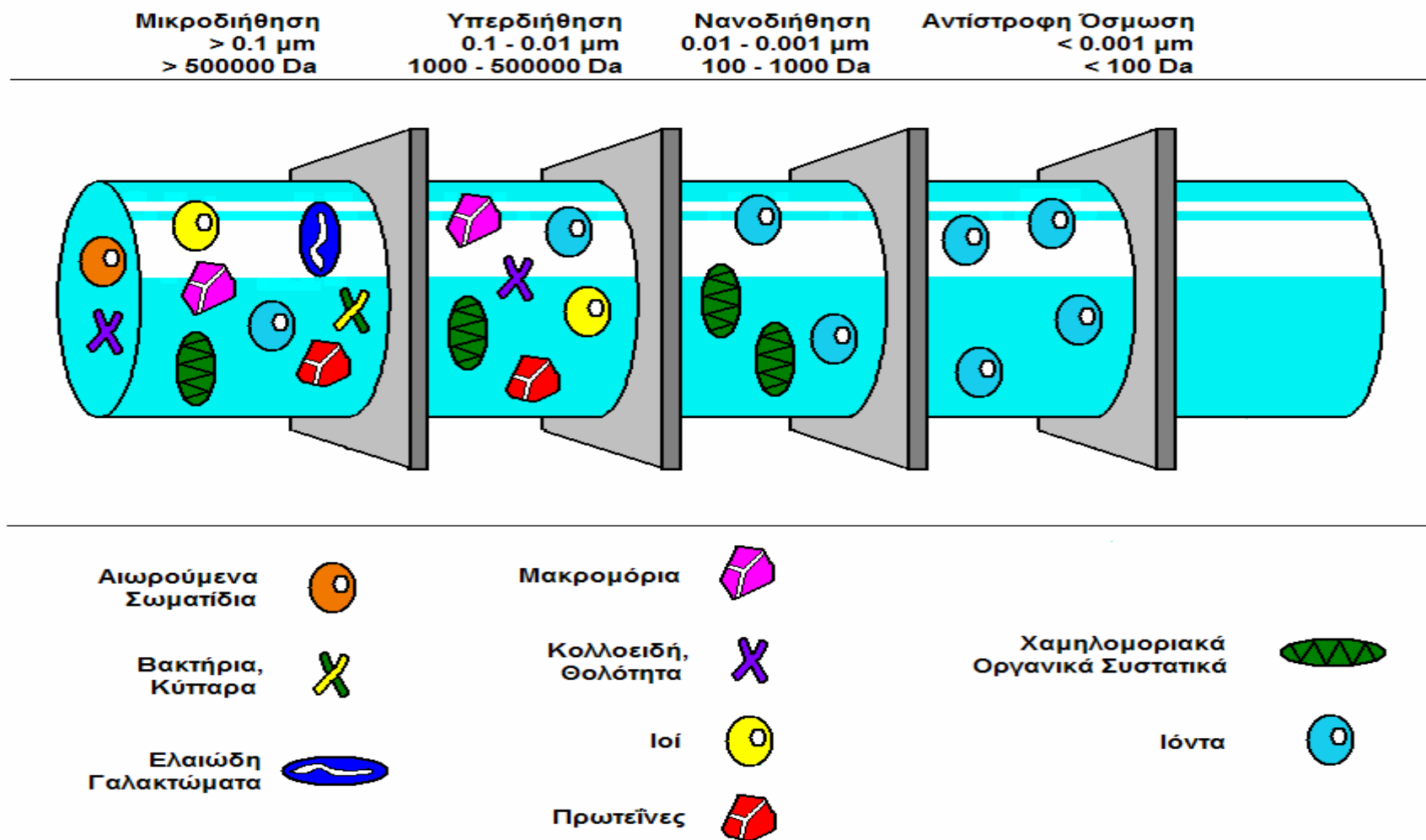
Με εξαίρεση την ηλεκτροδιαπίδωση που στηρίζεται στη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού, η δύναμη που κινεί τη διεργασία διαχωρισμού (ωθούσα δύναμη) σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις είναι η διαφορά πίεσης (υποπίεση) μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης, μεταξύ δηλαδή της πλευράς τροφοδοσίας και της πλευράς παραλαβής του διηθήματος. Η διαφορά πίεσης αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία ως διαμεμβρανική πίεση (transmembrane pressure, TMP). Το ύψος της εφαρμοζόμενης TMP διαφέρει από διεργασία σε διεργασία (Πίνακας 8). Έτσι, ενώ η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση μπορούν να χαρακτηριστούν ως διεργασίες χαμηλής TMP, δεν ισχύει το ίδιο για τη νανοδιήθηση και την αντίστροφη όσμωση. Ειδικά στην περίπτωση της αντίστροφης όσμωσης, η TMP λειτουργίας μπορεί να φθάσει έως και τα 150 bar, μιας και πρέπει πάντοτε να ξεπεραστεί η οσμωτική πίεση του προς διαχωρισμό διαλύματος (π.χ. εφαρμογές αφαλάτωσης).

Οι διεργασίες μεμβρανών διαφέρουν μεταξύ τους και ως προς το είδος των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών. Έτσι, οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης χαρακτηρίζονται ως πορώδεις μεμβράνες (porous membranes), ενώ οι μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης ως πυκνές μεμβράνες (dense membranes). Στις πορώδεις μεμβράνες, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μηχανικά (φαινομενικά μέσω κοσκίνισης) και, επομένως, η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση προσεγγίζουν μηχανιστικά τη διεργασία της συμβατικής διήθησης. Από την άλλη μεριά, στις πυκνές μεμβράνες, ο διαχωρισμός εξαρτάται σε ορισμένο βαθμό από φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συκκρατούμενων συστατικών και του υλικού της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό, η νανοδιήθηση και η αντίστροφη όσμωση εμφανίζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα διαχωρισμού σε σχέση με τη μικροδιήθηση και την υπερδιήθηση.

Στο Σχήμα 5 φαίνεται μία παραστατική απεικόνιση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών, ενώ στον Πίνακα 8 γίνεται μία συνοπτική σύγκρισή τους. Εδώ, πρέπει να τονιστεί ότι η διάκριση μεταξύ των διάφορων διεργασιών βάσει του εύρους μεγέθους των συκκρατούμενων συστατικών είναι σε ορισμένο βαθμό αυθαίρετη και υποκειμενική. Έτσι, ένα προϊόν που προωθείται στην αγορά από κάποιον κατασκευαστή ως «χαλαρή» μεμβράνη NF, ενδέχεται να είναι παρόμοιο με ένα δεύτερο προϊόν που προωθείται στην αγορά ως «στενή» μεμβράνη UF από κάποιον άλλο κατασκευαστή.

Πίνακας 8. Συνοπτική σύγκριση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών (Osmonics, 2001)

Χαρακτηριστικό	Μικροδιήθηση	Υπερδιήθηση	Νανοδιήθηση	Αντίστροφη όσμωση
Μεμβράνη	Συμμετρική Ασσυμετρική	Ασσυμετρική	Ασσυμετρική	Ασσυμετρική
Πάχος Λεπτό υμένιο	10-150 μm	150-250 μm 1 μm	150 μm 1 μm	150 μm 1 μm
Εύρος μεγέθους συγκρατούμενων συστατικών	> 0.1 μm	0.01-0.1 μm	0.001-0.01 μm	< 0.001 μm
Συγκρατούμενα συστατικά	Σωματίδια Άργιλος Βακτήρια	Μακρομόρια Πολυσακχαρίτες Πρωτεΐνες Ιοί	HMWC Μονο-, δι- και ολιγοσακχαρίτες Πολυσθενή αρνητικά ιόντα	HMWC LMWC Χλωριούχο νάτριο Γλυκόζη Αμινοξέα
Υλικά κατασκευής	CA Λεπτό υμένιο	CA Λεπτό υμένιο	Κεραμικά PSU, PVDF, CA Λεπτό υμένιο	Κεραμικά PP, PSU PVDF
Γεωμετρία μεμβράνης	Σωληνοειδής Κοίλων ινών	Σωληνοειδής Κοίλων ινών Σπειροειδούς περιέλιξης Πλακών και πλασίου	Σωληνοειδής Σπειροειδούς περιέλιξης Πλακών και πλασίου	Σωληνοειδής Σπειροειδούς περιέλιξης Πλακών και πλασίου
Εύρος TMP λειτουργίας	< 2 bar	1-10 bar	5-35 bar	15-150 bar



Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών

3.4.2.3 Δομή μεμβρανών

Η δομή, το πορώδες και τα χαρακτηριστικά μεταφορά μάζας των περισσότερων μεμβρανών MF είναι λίγο ως πολύ σταθερά σε ολόκληρη τη διατομή των μεμβρανών. Τέτοιου είδους μεμβράνες με ομοιογενή δομή διατομής ονομάζονται συμμετρικές (symmetrical) ή ισοτροπικές (isotropic). Ο όρος ισοτροπικές σημαίνει ότι, τουλάχιστο θεωρητικά, οι μεμβράνες MF διαχωρίζουν κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο, ανεξάρτητα από τη διεύθυνση ροής του ρεύματος τροφοδοσίας (π.χ. από πάνω προς τα κάτω ή από κάτω προς τα πάνω για επίπεδες μεμβράνες).

Σε αντίθεση με τις μεμβράνες MF, οι μεμβράνες UF δεν εμφανίζουν ομοιογενή δομή σε ολόκληρη τη διατομή τους, δηλαδή η μορφολογία τους διαφέρει σημαντικά κατά μήκος του πάχους τους. Τέτοιου είδους μεμβράνες ονομάζονται ασυμμετρικές (asymmetrical) ή ανισοτροπικές (anisotropic) και αποτελούνται από μία ενεργό στιβάδα (active layer) και μία στιβάδα υποστήριξης (support layer).

Στις ανισοτροπικές μεμβράνες, ο διαχωρισμός πραγματοποιείται στην ενεργό στιβάδα, η οποία είναι ένας λεπτός φλοιός με χαμηλό πορώδες και πολύ μικρούς κενούς χώρους. Το χαμηλό πορώδες και οι μικροί πόροι δημιουργούν σημαντική αντίσταση στη ροή που πρέπει να ελαχιστοποιηθεί κατασκευάζοντας την ενεργό στιβάδα όσο λεπτότερη γίνεται. Η ενεργός στιβάδα είναι τόσο λεπτή που δεν έχει καθόλου μηχανική αντοχή. Έτσι, η υπόλοιπη μεμβράνη αποτελείται από μία εξαιρετικά πορώδη στιβάδα που παρέχει μηχανική υποστήριξη και δημιουργεί ελάχιστη υδραυλική αντίσταση. Το πάχος της στιβάδας υποστήριξης σχεδόν αντιστοιχεί στο συνολικό πάχος της μεμβράνης. Από τα προηγούμενα, γίνεται φανερό ότι στις ανισοτροπικές μεμβράνες ο βαθμός συγκράτησης και οι μηχανικές ιδιότητες είναι δυνατό να σχεδιαστούν ξεχωριστά. Προφανώς, η διήθηση μέσω μιας ανισοτροπικής μεμβράνης δεν είναι ίδια και στις δύο διευθύνσεις. Έτσι, η διήθηση στην «εσφαλμένη» διεύθυνση μπορεί να προκαλέσει έμφραξη των πόρων της στιβάδας υποστήριξης, καθώς και αποκόλληση της ενεργού στιβάδας από την υπόλοιπη μεμβράνη.

3.4.2.4 Υλικά μεμβρανών

Η απόδοση των μεμβρανών εξαρτάται άμεσα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών κατασκευής τους. Ως ιδανικό θεωρείται το υλικό εκείνο που είναι σε θέση να παράγει υψηλούς όγκους διηθήματος χωρίς να φράσσει ή να ρυπαίνεται και, επιπλέον, διαθέτει μεγάλη φυσική διάρκεια, είναι χημικά σταθερό και ανθεκτικό, δε βιοαποικοδομείται και, τέλος, έχει χαμηλό κόστος. Η απουσία ενός τέτοιου ιδανικού υλικού, οδήγησε τη βιομηχανία μεμβρανών στη χρησιμοποίηση μιας μεγάλης ποικιλίας υλικών, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων.

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των υλικών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μεμβρανών είναι η υδροφοβικότητα (hydrophobicity). Η εν λόγω ιδιότητα συνδέεται έντονα με την τάση των μεμβρανών για ρύπανση. Έτσι, τα υδρόφιλα υλικά, τα υλικά δηλαδή που αρέσκονται στην επαφή τους με το νερό, εμφανίζουν μικρή τάση για ρύπανση, σε αντίθεση με τα υδρόφοβα υλικά που δύναται να ρυπανθούν εκτεταμένα. Η υδροφοβικότητα ποσοτικοποιείται με μετρήσεις της γωνίας επαφής (contact angle), κατά τις οποίες ένα σταγονίδιο νερού ή μια φυσαλίδα αέρα τοποθετείται έναντι της επιφάνειας της μεμβράνης και μετράται η γωνία μεταξύ επιφάνειας και νερού ή αέρα. Οι υδρόφοβες επιφάνειες εμφανίζουν μεγάλες γωνίες επαφής (το σταγονίδιο νερού απλώνεται στην επιφάνεια), ενώ οι υδρόφιλες επιφάνειες εμφανίζουν μικρές γωνίες επαφής (το σταγονίδιο νερού διατηρεί τη σφαιρικότητά του). Αν και η ακριβής τιμή της γωνίας επαφής εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τεχνική μέτρησης και διάφορες άλλες παραμέτρους (π.χ. επιφανειακή τραχύτητα), συνήθως κυμαίνεται από περίπου 40° με 50° για την οξική κυτταρίνη έως περίπου 110° για το πολυπροπυλένιο.

Στην περίπτωση των οργανικών υλικών, η υδροφοβικότητα είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη χημική σύσταση του εκάστοτε πολυμερούς. Έτσι, πολυμερή που διαθέτουν ιονισμένες λειτουργικές ομάδες, πολικές ομάδες, ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και υδροξύ- ομάδες, τείνουν να είναι ιδιαιτέρως υδρόφιλα. Δυστυχώς, οι χημικές ιδιότητες που ενισχύουν την υδροφιλικότητα έχουν την τάση να ελαττώνουν τη χημική, μηχανική και θερμική σταθερότητα, καθώς τα μόρια του νερού δρουν ως πλαστικοποιητές για τα υδρόφιλα υλικά.

Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία μεμβρανών περιλαμβάνουν το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβινυλιδενοφθορίδιο (PVDF), τις

πολυσουλφόνες (PSU) και πολυαιθερικές σουλφόνες (PES) και την οξική κυτταρίνη (CA), αν και ορισμένοι κατασκευαστές μεμβρανών δεν αποκαλύπτουν λεπτομέρειες σχετικά με τη χημεία των υλικών τους. Στον Πίνακα 9 γίνεται μία συγκριτική παρουσίαση των προαναφερθέντων οργανικών υλικών.

Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων οργανικών υλικών στη βιομηχανία μεμβρανών (Crittenden et al., 2005)

Υλικό μεμβράνης	Χαρακτηριστικά
Οξική κυτταρίνη (CA)	Είναι το πλέον υδρόφιλο από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά στη βιομηχανία μεμβρανών, γεγονός που περιορίζει τη ρύπανση και βοηθάει στη διατήρηση υψηλών τιμών ροής διηθήματος. Επιπλέον, είναι εύχρηστο, έχει χαμηλό κόστος και διατίθεται σε μεγάλη ποικιλία μεγέθους πόρων. Ως παράγωγο της κυτταρίνης, όμως, είναι περισσότερο επιρρεπές σε βιολογική αποικοδόμηση σε σχέση με άλλα υλικά. Οι μεμβράνες CA είναι ανθεκτικές σε συνεχή έκθεση σε δόσεις ελεύθερου χλωρίου έως 1 mg/L ή χαμηλότερες, προς παρεμπόδιση της βιολογικής αποικοδόμησης. Η οξική κυτταρίνη δεν είναι ανθεκτική σε συνεχή έκθεση σε υψηλότερες δόσεις χλωρίου, διαλείπουσα όμως έκθεση σε δόσεις έως και 50 mg/L θεωρείται αποδεκτή. Το υλικό εμφανίζει τάση συμπίεσης υπό πίεση, προκαλώντας βαθμιαία ελάττωση στη ροή του διηθήματος κατά τη διάρκεια ζωής του. Οι μεμβράνες CA δεν είναι ανθεκτικές σε συνθήκες pH κάτω από 4 ή πάνω από 8.5, σε θερμοκρασίες άνω των 30°C και σε επιθετικά χημικά. Ως εκ τούτου, η οξική κυτταρίνη δε δύναται να καθαριστεί το ίδιο αποτελεσματικά όπως άλλα υλικά.
Πολυσουλφόνες (PSU)/ Πολυαιθερικές σουλφόνες (PES)	Πρόκειται για μετρίως υδρόφοβα υλικά που ενδέχεται όμως να είναι επιρρεπή σε μεγάλο βαθμό ρύπανσης. Είναι πολύ σταθερά και εμφανίζουν εξαιρετική χημική και βιολογική ανθεκτικότητα. Αντέχουν σε συγκεντρώσεις ελεύθερου χλωρίου έως και 200 mg/L για σύντομους χρόνους επαφής, τιμές pH μεταξύ 1 και 13 και θερμοκρασίες έως 75°C. Ως εκ τούτου, οι συνθήκες καθαρισμού και απολύμανσής τους μπορεί να είναι αρκούτσως επιθετικές, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αποικοδόμησης.
Πολυβινυλιδενοφθορίδιο (PVDF)	Είναι μετρίως υδρόφοβο και εμφανίζει εξαιρετική διάρκεια ζωής, χημική σταθερότητα και βιολογική ανθεκτικότητα. Αντέχει σε συνεχή έκθεση σε οποιαδήποτε συκέντρωση ελεύθερου χλωρίου, τιμές pH μεταξύ 2 και 10 και θερμοκρασίες έως 75°C. Ως εκ τούτου, οι συνθήκες καθαρισμού και απολύμανσής του μπορεί να είναι επιθετικές, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αποικοδόμησης.
Πολυπροπυλένιο (PP)	Είναι το πλέον υδρόφοβο από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά στη βιομηχανία μεμβρανών. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή μεμβρανών MF και μόνο, μιας και είναι τόσο υδρόφοβο που δεν επιτρέπει τη διέλευση του νερού μέσω των μικρών πόρων στις μεμβράνες UF. Έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, είναι χημικά και βιολογικά σταθερό και αντέχει σε μετρίως υψηλές θερμοκρασίες και τιμές pH μεταξύ 1 και 13, γεγονός που επιτρέπει την εφαρμογή επιθετικών συνθηκών καθαρισμού. Δυστυχώς, το πολυπροπυλένιο δεν είναι ανθεκτικό στο χλώριο, γεγονός που περιορίζει τη δυνατότητα ελέγχου της βιολογικής ανάπτυξης στη μεμβράνη.

Άλλα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μεμβρανών είναι χλωριούχα πολυβινύλια, πολυαμίδια, πολυακρυλικά, συμπολυμερή του ακρυλονιτριλίου και του βινυλοχλωριδίου, πολυβινυλική αλκοόλη, καθώς και ακετυλιωμένη κυτταρίνη. Τέλος,

μεταξύ των ανόργανων υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεμβρανών κυριαρχούν το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και του ζirkονίου (ZrO_2). Οι μεμβράνες από ανόργανα πυροσωματωμένα υλικά χαρακτηρίζονται από εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα, το κόστος όμως κατασκευής τους είναι ιδιαίτερος υψηλό.

3.4.2.5 Γεωμετρίες και διατάξεις μεμβρανών

Η γεωμετρία της μεμβράνης, ο τρόπος δηλαδή με τον οποίο μορφώνεται και διατάσσεται, είναι καθοριστικής σημασίας για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας της διεργασίας διαχωρισμού. Η βασική δομική μονάδα ενός συστήματος διαχωρισμού με μεμβράνες αναφέρεται στην αγγλική βιβλιογραφία ως membrane module (στα ελληνικά, ο εν λόγω όρος θα μπορούσε να αποδοθεί ως πακέτο μεμβρανών), και προκύπτει από την επισώρευση πολλών (από μερικές δεκάδες μέχρι αρκετές εκατοντάδες ή χιλιάδες) ανεξάρτητων μεταξύ τους μεμβρανικών στοιχείων (membrane elements), που είναι οι μεμβράνες αυτές καθαυτές. Από την ενσωμάτωση πολλών ανεξάρτητων μεταξύ τους modules σε μία ενιαία και συμπαγή κατασκευή προκύπτει τελικά η ολοκληρωμένη διάταξη διαχωρισμού.

Για ένα μεμονωμένο μεμβρανικό στοιχείο, η βέλτιστη γεωμετρία ή διαμόρφωση είναι εκείνη που εμφανίζει τα κάτωθι χαρακτηριστικά (Stephenson et al., 2001):

- (1) Μεγάλη επιφάνεια μεμβράνης ανά μονάδα συνολικού όγκου module.
- (2) Υψηλός βαθμός τύρβης για αποτελεσματικότερη μεταφορά μάζας στην πλευρά τροφοδοσίας.
- (3) Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση ανά μονάδα όγκου παραγόμενου διηθήματος.
- (4) Χαμηλό κόστος ανά μονάδα επιφάνειας μεμβράνης.
- (5) Χαμηλή πτώση πίεσης.
- (6) Ευκολία στον καθαρισμό ή την αντικατάσταση των μεμβρανών.
- (7) Ευκολία ενσωμάτωσης σε module.

Ορισμένα από τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά είναι αμοιβαίως αποκλειόμενα. Για παράδειγμα, η δημιουργία έντονα τυρβώδους ροής συνεπάγεται αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης. Επιπλέον, ο απευθείας μηχανικός καθαρισμός των μεμβρανών είναι δυνατός

μόνο σε μονάδες με μικρό λόγο επιφάνειας προς συνολικό όγκο, όπου είναι εύκολη η πρόσβαση των μεμβρανών. Τέλος, δεν είναι δυνατή η επίτευξη μεγάλου λόγου επιφάνειας μεμβράνης ανά συνολικό όγκο module δίχως τη χρησιμοποίηση στενών καναλιών τροφοδοσίας, κάτι που επηρεάζει αρνητικά τις συνθήκες καθαρισμού και τη δημιουργία τύρβης.

Επί του παρόντος, στο χώρο των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες χρησιμοποιούνται πέντε βασικές διατάξεις μεμβρανών (membrane configurations), καθεμιά με τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς της. Οι διατάξεις αυτές, οι οποίες βασίζονται είτε σε επίπεδη είτε σε κυλινδρική γεωμετρία, είναι (Metcalf & Eddy, 2003):

- (1) Σωληνωτή (ή σωληνοειδής) διάταξη.
- (2) Διάταξη πλακών και πλαισίου.
- (3) Διάταξη κοίλων ινών.
- (4) Διάταξη σπειροειδούς περιέλιξης.

3.4.2.6 Μαθηματική περιγραφή διεργασιών μεμβρανών

Η συνολική ροή παραγόμενου διηθήματος αποτελεί την πρωταρχική παράμετρο σχεδιασμού κάθε διεργασίας διαχωρισμού με μεμβράνες. Ο όρος ροή διηθήματος (permeate flux), αναφέρεται στην ποσότητα (όγκο) διηθήματος που διέρχεται από μία μοναδιαία επιφάνεια της μεμβράνης στη μονάδα του χρόνου. Στο Διεθνές Σύστημα (SI), η ροή μετράται σε $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$ ή, απλούστερα, σε m/s , γι' αυτό ορισμένες φορές αναφέρεται και ως ταχύτητα διηθήματος (permeate velocity). Άλλη συνήθης μονάδα μέτρησης της ροής είναι $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$ ή, εν συντομία, LMH.

Η ροή του διηθήματος μέσω των μεμβρανών MF και UF (πορώδεις μεμβράνες) ακολουθεί το θεμελιώδη νόμο του Darcy, που περιγράφει τη ροή ρευστών μέσω πορώδων μέσων:

$$u = k_p \frac{h_L}{L} \quad (3.1)$$

όπου:

u : επιφανειακή ταχύτητα ή ταχύτητα προσέγγισης, $m s^{-1}$

k_p : συντελεστής υδραυλικής διαπερατότητας, $m s^{-1}$

h_L : απώλεια ύψους κατά βάθος του πορώδους μέσου, m

L : πάχος του πορώδους μέσου, m

Στο νόμο του Darcy, ο συντελεστής υδραυλικής διαπερατότητας k_p αποτελεί μία εμπειρική παράμετρο που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αναλογία μεταξύ απώλειας ύψους και ταχύτητας του ρευστού, εξαρτάται δε από τα χαρακτηριστικά του μέσου, όπως το πορώδες και η ειδική επιφάνεια.

Αν και η ροή μέσω μεμβρανών ακολουθεί το νόμο του Darcy, εντούτοις η συνήθης μαθηματική σχέση που την περιγράφει διαφέρει σημαντικά από τη σχέση (3.1). Έτσι, στην περίπτωση της διήθησης μέσω μεμβρανών, αντί της επιφανειακής ταχύτητας u χρησιμοποιείται ο ογκομετρικός ρυθμός ροής J , ενώ η ωθούσα δύναμη δεν εκφράζεται πλέον ως απώλεια ύψους h_L , αλλά ως διαμεμβρανική πίεση $\Delta P = \rho g h_L$. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά του μέσου εκφράζονται μέσω ενός συντελεστή αντίστασης R_m (το αντίστροφο του συντελεστή διαπερατότητας), ο οποίος εμπεριέχει και το πάχος της μεμβράνης. Τέλος, το ιξώδες του ρευστού περιλαμβάνεται ρητά στη νέα σχέση (στο νόμο του Darcy εμπεριέχεται στο συντελεστή διαπερατότητας), μιας και η επίδρασή του στη ροή είναι σημαντική, ενώ μπορεί εύκολα να προσδιορισθεί μέσω της θερμοκρασίας. Βάσει των παραπάνω, η μαθηματική σχέση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της διήθησης μέσω πορώδων μεμβρανών έχει την κάτωθι μορφή:

$$J = \frac{1}{A_m} \frac{dV_p}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (3.2)$$

όπου:

J : ογκομετρικός ρυθμός ροής διηθήματος μέσω της μεμβράνης, $m^3/m^2/s$

A_m : επιφάνεια της μεμβράνης, m^2

V_p : συνολικός όγκος παραγόμενου διηθήματος, m^3

t : διάρκεια διήθησης, s

ΔP : διαμεμβρανική πίεση, kPa

μ : δυναμικό ιξώδες του διηθήματος, $Pa s$

R_m : συντελεστής αντίστασης της μεμβράνης, $1/m$

Η σχέση (3.2) εφαρμόζεται σε απλές περιπτώσεις όπου η αντίσταση στη ροή του ρευστού παρέχεται αποκλειστικά και μόνο από τη μεμβράνη (π.χ. διήθηση καθαρού νερού). Σε μικροπορώδεις μεμβράνες MF όπου το διήθημα διέρχεται με στρωτή ροή μέσω κυλινδρικών πόρων κάθετων στην επιφάνεια της μεμβράνης, η ροή περιγράφεται από την εξίσωση Hagen-Poiseuille. Στην περίπτωση αυτή, ο συντελεστής αντίστασης της μεμβράνης (membrane resistance coefficient), είναι:

$$R_m = \frac{K(1 - \varepsilon_m)^2 S_m^2 l_m}{\varepsilon_m^3} \quad (3.3)$$

όπου:

ε : πορώδες της μεμβράνης (όγκος κενών/συνολικός όγκος)

S_m : ειδική επιφάνεια της μεμβράνης (επιφάνεια πόρου/όγκος πόρου), 1/m

l_m : πάχος της μεμβράνης, m

K : σταθερά που ισούται με 2 για τέλεια κυλινδρικούς πόρους

Δυστυχώς, οι παράμετροι που περιγράφουν την εσωτερική δομή των μεμβρανών MF και UF είναι δύσκολο να μετρηθούν. Επιπλέον, η άμορφη εσωτερική δομή των εν λόγω μεμβρανών δύσκολα μπορεί να περιγραφεί από ακριβείς μαθηματικές σχέσεις, όπως η σχέση (3.3). Έτσι, στην πραγματικότητα, ο προσδιορισμός της αντίστασης R_m επιτυγχάνεται με τη διενέργεια κατάλληλων εργαστηριακών δοκιμών. Οι δοκιμές αυτές συνίστανται στη διήθηση καθαρού απιονισμένου νερού μέσω μιας νέας μη χρησιμοποιημένης μεμβράνης σε συγκεκριμένη διαφορά πίεσης, και στην ταυτόχρονη μέτρηση της θερμοκρασίας και της προκαλούμενης ροής διηθήματος.

Σε εύκρατα κλίματα, οι μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στην τιμή της μετρούμενης ροής διηθήματος. Εξαιτίας της εξάρτησης του ιξώδους διηθήματος από τη θερμοκρασία, η ροή μέσω της μεμβράνης μπορεί να είναι έως και 70% μεγαλύτερη το καλοκαίρι απ' ό,τι το χειμώνα. Για την εξομάλυνση των θερμοκρασιακών μεταβολών προσδιορίζεται συνήθως η ισοδύναμη ροή διηθήματος (equivalent permeate flux) σε μία πρότυπη θερμοκρασία σύγκρισης:

$$J_s = J_M \left(\frac{\mu_M}{\mu_s} \right) \quad (3.4)$$

όπου:

J_S : ισοδύναμη ροή σε πρότυπη θερμοκρασία (συνήθως 20°C), $m^3/m^2/s$

J_M : ροή σε μετρούμενη (πραγματική) θερμοκρασία, $m^3/m^2/s$

μ_M : δυναμικό ιξώδες διηθήματος σε μετρούμενη θερμοκρασία, Pa s

μ_S : δυναμικό ιξώδες διηθήματος σε πρότυπη θερμοκρασία, Pa s

Τέλος, η ροή κανονικοποιείται ως προς την πίεση προσδιορίζοντας τη λεγόμενη ειδική ροή διηθήματος (specific permeate flux), η οποία προκύπτει από το λόγο της ροής σε πρότυπη θερμοκρασία προς τη διαμεμβρανική πίεση λειτουργίας:

$$J_{SP,20^\circ C} = \frac{J_S}{\Delta P} \quad (3.5)$$

όπου:

$J_{SP,20^\circ C}$: ειδική ροή στους 20°C, $m^3/m^2/kPa/s$

Εκτός από τη ροή διηθήματος, οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες χαρακτηρίζονται από δύο επιπλέον σημαντικές παραμέτρους, την % μετατροπή ή ανάκτηση και την % απόρριψη.

Η % μετατροπή (conversion) ή ανάκτηση (recovery), εκφράζει το ποσοστό της τροφοδοσίας που ανακτάται ως διήθημα, και δίνεται από τη σχέση:

$$\Theta = \frac{Q_P}{Q_F} \times 100 \quad (3.6)$$

όπου:

Θ : μετατροπή ή ανάκτηση

Q_P : παροχή διηθήματος, m^3/d

Q_F : παροχή τροφοδοσίας, m^3/d

Η % απόρριψη (rejection), εκφράζει το ποσοστό απομάκρυνσης-συγκράτησης ενός συγκεκριμένου συστατικού (αιωρούμενα στερεά, διαλυμένες ενώσεις, μικροοργανισμοί κ.λ.π.) από το ρεύμα τροφοδοσίας ένεκα της μεμβράνης, και δίνεται από τη σχέση:

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_F}\right) \times 100 \quad (3.7)$$

όπου:

R: απόρριψη

C_P: συγκέντρωση συστατικού που συγκρατείται στο διήθημα, kg/m³

C_F: συγκέντρωση συστατικού που συγκρατείται στην τροφοδοσία, kg/m³

3.4.3 Βιοαντιδραστήρες μεμβρανών

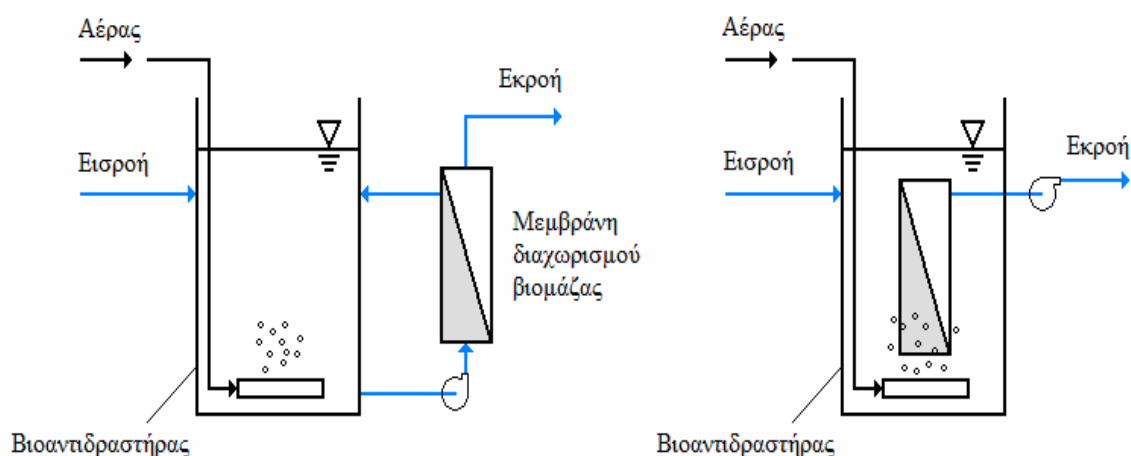
3.4.3.1 Τρόποι διαμόρφωσης βιοαντιδραστήρων μεμβρανών

Ο MBR διαχωρισμού βιομάζας (biomass separation MBR), ο πλέον κοινός τύπος MBR, προκύπτει από την ενσωμάτωση ενός αντιδραστήρα αιωρούμενης βιομάζας και μιας μονάδας διήθησης μέσω μεμβρανών σε μία ενιαία διεργασία. Η τοποθέτηση της μονάδας των μεμβρανών μπορεί να γίνει είτε εξωτερικά του αντιδραστήρα, οπότε προκύπτει ο λεγόμενος εξωτερικός MBR (external MBR) ή MBR παράπλευρης ροής (side-stream MBR), είτε απευθείας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, οπότε προκύπτει ο λεγόμενος MBR βυθιζόμενων ή εμβαπτιζόμενων μεμβρανών (submerged/immersed MBR). Οι δύο βασικοί αυτοί τρόποι διαμόρφωσης των συστημάτων MBR απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 6. Ο MBR διαχωρισμού βιομάζας δεν πρέπει να συγχέεται με τη χρησιμοποίηση μεμβρανών για τριτοβάθμια επεξεργασία εκροών, έπειτα από βιολογική επεξεργασία και καθίζηση.

Στον MBR παράπλευρης ροής, η μονάδα των μεμβρανών είναι ανεξάρτητη από το βιοαντιδραστήρα. Η τροφοδοσία εισέρχεται στο βιοαντιδραστήρα όπου αναμιγνύεται με τη βιομάζα. Στη συνέχεια, το μικτό υγρό εξαναγκάζεται με τη βοήθεια αντλίας να διατρέξει ένα βρόχο ανακυκλοφορίας, στον οποίο παρεμβάλλεται η μονάδα των μεμβρανών. Το παραγόμενο διήθημα οδηγείται προς περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. απολύμανση) ή απορρίπτεται απευθείας σε κάποιον αποδέκτη, ενώ το κατακράτημα επιστρέφει μέσω του βρόχου στο βιοαντιδραστήρα. Για το διαχωρισμό της βιομάζας χρησιμοποιούνται συνήθως σωληνοειδείς διατάξεις μεμβρανών που λειτουργούν υπό καθεστώς cross-flow. Η δημιουργία διαμεμβρανικής πίεσης (TMP), αλλά και η ρύθμιση των υδροδυναμικών συνθηκών στο εσωτερικό των σωληνοειδών μεμβρανών γίνεται μέσω αντλίας.

Στον MBR βυθιζόμενων μεμβρανών δεν υπάρχει βρόχος ανακυκλοφορίας, καθώς ο διαχωρισμός πραγματοποιείται μέσα στον ίδιο τον αντιδραστήρα. Ως εκ τούτου, το καθεστώς ροής είναι υποχρεωτικά dead-end. Υπό αυτές τις συνθήκες, η TMP λειτουργίας προκύπτει από το υδραυλικό ύψος του υγρού πάνω από τη μεμβράνη. Σε ορισμένα συστήματα, η αύξηση της TMP λειτουργίας υποβοηθείται από την εφαρμογή ήπιας αναρρόφησης μέσω αντλίας κενού.

Για το διαχωρισμό της βιομάζας σε συστήματα βυθιζόμενων μεμβρανών, χρησιμοποιούνται διατάξεις διήθησης τύπου κοίλων ινών ή πλακών και πλαισίου. Στα συστήματα αυτά, η υπερβολική εναπόθεση στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης αποτρέπεται με την παροχέτευση αέρα υπό τη μορφή χονδρών φυσαλίδων χρήσει ειδικών διαχυτών. Η ανοδική κίνηση των φυσαλίδων δημιουργεί την αναγκαία διαμητρική τάση του ρευστού για την αποκόλληση των στερεών από την επιφάνεια της μεμβράνης.



Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση MBR παράπλευρης ροής (αριστερά) και MBR βυθιζόμενων μεμβρανών (δεξιά) (Metcalf & Eddy, 2003)

3.4.3.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βιοαντιδραστήρων μεμβρανών

Η ενσωμάτωση μεμβρανών σε βιολογικούς αντιδραστήρες έχει προσελκύσει αυξανόμενο ερευνητικό και εμπορικό ενδιαφέρον χάριν των εγγενών πλεονεκτημάτων που προσφέρει η ενιαία διεργασία έναντι των συμβατικών μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Στα πλεονεκτήματα αυτά περιλαμβάνονται η επιτάχυνση των μηχανισμών βιολογικής απομάκρυνσης και η ποιότητα του παραγόμενου διηθήματος. Έτσι, η εκροή των συστημάτων MBR είναι ελεύθερη στερεών και μακροκολλοειδών συστατικών. Συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών $< 5 \text{ mg/L}$ και θολότητας $< 1 \text{ NTU}$ είναι τυπικές του παραγόμενου διηθήματος. Πλήρης συγκράτηση όλων των αιωρούμενων υλικών μέσω της μεμβράνης, συμπεριλαμβανομένων βακτηρίων και ιών, είναι επίσης εφικτή, καθιστώντας την εκροή των συστημάτων MBR κατάλληλη προς απευθείας διάθεση σε ευαίσθητους αποδέκτες ή περαιτέρω επεξεργασία με διεργασίες πυκνών μεμβρανών (π.χ. αντίστροφη όσμωση) ή, τέλος, ακόμη και ανακύκλωση.

Παρόμοια πλεονεκτήματα προκύπτουν και ως προς το βιολογικό τμήμα της ενιαίας διεργασίας. Συγκεκριμένα, η πλήρης αποδέσμευση του υδραυλικού χρόνου παραμονής (hydraulic residence time, HRT) από την ηλικία της λάσπης (sludge age, SRT), εξαλείφει τους καλώς αναγνωρισμένους λειτουργικούς περιορισμούς της συμβατικής μεθόδου ενεργού ιλύος (conventional activated sludge, CAS). Επομένως, οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών δύναται να λειτουργήσουν σε μικρούς HRTs και μεγάλες ηλικίες λάσπης χωρίς κίνδυνο έκπλυσης της βιομάζας, φαινόμενο σύνηθες στην CAS. Η χρήση της μεμβράνης ακυρώνει τις αρνητικές επιδράσεις φαινομένων όπως η ανάπτυξη νηματοειδών βακτηρίων και η παραγωγή αερίων (CO_2 , N_2 κ.λ.π.), επιτρέποντας βέλτιστο έλεγχο του αντιδραστήρα αναφορικά με το χρόνο παραμονής των μικροοργανισμών.

Ο βασικότερος περιορισμός της μεθόδου ενεργού ιλύος προκύπτει από την αδυναμία επίτευξης υψηλών συγκεντρώσεων βιομάζας στο μικτό υγρό μέσω της εφαρμοζόμενης καθίζησης και ανακυκλοφορίας λάσπης. Η ενσωμάτωση της μεμβράνης οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας κατά μία τάξη μεγέθους. Έτσι, συγκεντρώσεις στο μικτό υγρό έως και 25000 mg/L είναι εύκολο να επιτευχθούν κατά την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων, ενώ σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές μπορούν να φτάσουν έως και τα 80000 mg/L . Το γεγονός αυτό μεταφράζεται απευθείας σε ελάττωση του απαιτούμενου όγκου

του βιοαντιδραστήρα και, επομένως, της συνολικής έκτασης της αντίστοιχης μονάδας επεξεργασίας.

Ο συνδυασμός υψηλών συγκεντρώσεων βιομάζας και πλήρους συγκράτησης στερεών, επιτρέπει τη λειτουργία των συστημάτων MBR σε ιδιαίτερα χαμηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης. Στη σχετική βιβλιογραφία αναφέρονται τιμές του λόγου $F : M$ (λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς) που κυμαίνονται μεταξύ 0.05-0.15 1/d. Η ανάπτυξη εξειδικευμένων μικροοργανισμών, όπως βακτηρίων νιτροποίησης, ενισχύει την απομάκρυνση αζωτούχων συστατικών και ανθεκτικών οργανικών ενώσεων. Επιπλέον, οι χαμηλοί ρυθμοί φόρτισης οδηγούν σε μείωση της παραγόμενης ποσότητας περίσσειας ιλύος σε λιγότερο από το μισό της αντίστοιχης ποσότητας που παράγεται κατά την CAS. Τέλος, η λειτουργία σε συνθήκες μηδενικής παραγωγής περίσσειας λάσπης, όπου η εισερχόμενη οργανική τροφή καταναλώνεται προς κάλυψη των αναγκών συντήρησης και όχι αύξησης των κυττάρων, έχει επίσης αναφερθεί (Müller et al., 1995).

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα αντισταθμίζονται από αρκετά μειονεκτήματα που έχουν επί του παρόντος αποτρέψει την ευρύτερη εφαρμογή της τεχνολογίας MBR. Βασικότερο μειονέκτημα παραμένει το υψηλό κόστος που επιφέρει η προμήθεια και χρήση καθαυτών των μεμβρανών. Το κόστος των απαιτούμενων μεμβρανών είναι κατά προσέγγιση ανάλογο του μεγέθους της εγκατάστασης, σε αντίθεση με τις συμβατικές μονάδες επεξεργασίας που επιδεικνύουν μία φθίνουσα οικονομία κλίμακας. Το γεγονός αυτό, θέτει ένα σαφή περιορισμό στο μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος μιας οικονομικά βιώσιμης μονάδας MBR.

Επίσης, είναι υπαρκτά ορισμένα λειτουργικά προβλήματα. Έτσι, κοινό σε όλα τα συστήματα MBR είναι το πρόβλημα της αναπόφευκτης ρύπανσης των μεμβρανών. Η ρύπανση περιορίζει τη μέγιστη εφικτή ροή διηθήματος και οδηγεί σε σημαντικές απαιτήσεις για τον καθαρισμό των μεμβρανών. Επιπλέον, οι υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας, βασικό χαρακτηριστικό της τεχνολογίας MBR, δημιουργούν συχνά προβλήματα στον αερισμό, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του τροφοδοτούμενου αέρα καταναλώνεται προς κάλυψη των αναγκών κυτταρικής συντήρησης (maintenance) και όχι για καθαυτή την αερόβια βιοαποδόμηση του ρυπαντικού φορτίου. Στην περίπτωση του MBR βυθιζόμενων μεμβρανών, ο αερισμός δρα ταυτόχρονα και ως πηγή απόξεσης-αποκόλλησης των στερεών αποθέσεων από την επιφάνεια της μεμβράνης. Το ιξώδες του μικτού υγρού γίνεται σημαντικό όταν η

συγκέντρωση της βιομάζας υπερβαίνει τις 25000 mg/L. Ο αερισμός και η ανάμιξη αποτελούν τότε τους ρυθμορυθμιστικούς παράγοντες ολόκληρης της διεργασίας.

Στον Πίνακα 10 γίνεται μία συνοπτική παρουσίαση των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των βιοαντιδραστήρων μεμβρανών, ενώ στον Πίνακα 11 γίνεται μία συγκριτική αντιπαραβολή της τεχνολογίας MBR με την CAS ως προς την αποτελεσματικότητα επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 10. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βιοαντιδραστήρων μεμβρανών (Stephenson et al., 2001)

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υψηλής ποιότητας εκροή, ελεύθερη στερεών	Περιορισμοί στην απόδοση λόγω ανεπαρκούς αερισμού και ανάμιξης
Δυνατότητα απολύμανσης εκροής χωρίς χρήση χημικών	Ρύπανση των μεμβρανών
Συνδυασμένη απομάκρυνση COD, στερεών και θρεπτικών σε μία ενιαία μονάδα	Υψηλό κόστος αγοράς και αντικατάστασης των μεμβρανών
Δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτων υψηλής οργανικής φόρτισης	
Ανεξάρτητος έλεγχος υδραυλικού χρόνου παραμονής και ηλικίας λάσπης	
Υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας στο μικτό υγρό, επιτάχυνση των μηχανισμών βιοαποδόμησης	
Χαμηλή ή μηδενική παραγωγή περίσσειας ιλύος	
Ανεπηρέαστη λειτουργία από προβλήματα διόγκωσης της λάσπης	
Μειωμένες απαιτήσεις χώρου	
Ταχεία εκκίνηση (start-up)	
Δυνατότητα τοποθέτησης μεμβρανών σε προϋπάρχουσες εγκαταστάσεις (retrofitting)	

Πίνακας 11. Σύγκριση των τεχνολογιών CAS και MBR ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων (Πατρώνας και Ραφαηλίδης, 2006)

Παράμετρος	CAS	MBR
SRT, 1/d	10-25	25-30
HRT, h	5-10	5-10
MLSS, mg/L	3000-6000	10000-20000
BOD ₅ loading, kg/m ³ /d	0.3-0.6	0.3-0.7
F:M, kg/kg/d	0.04-0.06	0.02-0.07
BOD ₅ removal, %	85-95	95-99
COD removal, %	80-90	90-95
TSS removal, %	60-80	99.8
N _{total} removal, %	90-98	90-98
P _{total} removal, %	80-90	85-95

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η σχεδίαση και λειτουργία ενός συστήματος MBR δεν πρέπει να βασίζεται στην ανεξάρτητη ανάλυση των συνιστωσών τμημάτων της ενιαίας διεργασίας, ήτοι της βιολογικής δράσης και της διήθησης μέσω μεμβρανών. Μια τέτοια προσέγγιση, αν και χρήσιμη, εντούτοις αποτυγχάνει να συμπεριλάβει και να περιγράψει με ακρίβεια συγκεκριμένες πτυχές της τεχνολογίας MBR. Ο αυξημένος βαθμός δυσκολίας που χαρακτηρίζει την πλήρη περιγραφή αυτών των συστημάτων, οφείλεται στο γεγονός της συνεργικής και αλληλοσυνδεόμενης λειτουργίας των προαναφερθέντων επιμέρους διεργασιών.

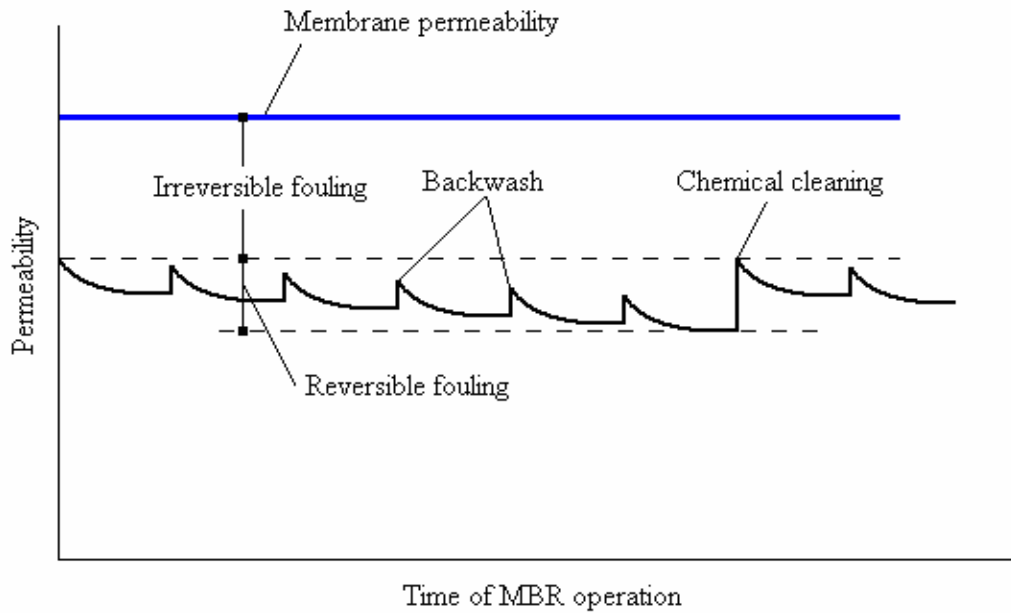
3.4.3.3 Ρύπανση μεμβρανών

Ο όρος ρύπανση (fouling) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διεργασία εκείνη που οδηγεί σε βαθμιαία απώλεια της απόδοσης μιας μεμβράνης, λόγω της εναπόθεσης-επικάθισης αιωρούμενων ή διαλυμένων συστατικών στην εξωτερική της επιφάνεια, στα ανοίγματα των πόρων της, ή στο εσωτερικό των τελευταίων (IUPAC, 1996). Επειδή η πλειοψηφία των βιοαντιδραστήρων μεμβρανών λειτουργεί υπό συνθήκες σταθερής ροής παραγόμενου διηθήματος, ως «απώλεια της απόδοσης» νοείται η σταδιακή αύξηση της ολικής αντίστασης

στη ροή ή η αντίστοιχη μείωση της διαπερατότητας της μονάδας διήθησης. Για συστήματα MBR που λειτουργούν υπό συνθήκες σταθερής διαμεμβρανικής πίεσης, η «απώλεια της απόδοσης» ταυτίζεται με τη φθίνουσα χρονική εξέλιξη της τιμής της ροής του παραγόμενου διηθήματος. Το φαινόμενο της ρύπανσης επιδρά αποφασιστικά στην οικονομική ανταγωνιστικότητα της τεχνολογίας MBR έναντι των υπολοίπων μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας. Έτσι, η ρύπανση γενικά συμβάλλει στην αύξηση του συνολικού κόστους της μεθόδου MBR, οδηγώντας συχνά σε σημαντικές απαιτήσεις για τον καθαρισμό των μεμβρανών ή, σε ορισμένες περιπτώσεις, προκαλώντας ακόμη και την αντικατάστασή τους.

Στη βιβλιογραφία, ο χαρακτηρισμός της ρύπανσης γίνεται με διάφορους τρόπους (Crittenden et al., 2005): ανάλογα με το αν μπορεί ή όχι να απομακρυνθεί (αντιστρεπτή, μη αντιστρεπτή), από τη φύση του υλικού που την προκαλεί (σωματιδιακή, οργανική, βιολογική κ.λ.π.) και, τέλος, βάσει του μηχανισμού που επικρατεί (σχηματισμός πλακούντα, απόφραξη των πόρων κ.λ.π.).

Όπως προαναφέρθηκε, οι μονάδες MBR πλήρους κλίμακας λειτουργούν συνήθως υπό συνθήκες σταθερής ροής. Επομένως, με την πάροδο του χρόνου, παρατηρείται πτώση της διαπερατότητας λόγω αύξησης της TMP λειτουργίας, και ενώ η ροή παραμένει σταθερή. Η αρχική απώλεια διαπερατότητας συμβαίνει σε σύντομο χρονικό διάστημα από την έναρξη λειτουργίας της μονάδας. Ένα μέρος της αρχικής αυτής απώλειας είναι αδύνατο να ανακτηθεί μέσω των διεργασιών αντίστροφης πλύσης και χημικού καθαρισμού. Η μόνιμη απώλεια διαπερατότητας χαρακτηρίζεται ως μη αντιστρεπτή ρύπανση (irreversible fouling). Με συνεχιζόμενη λειτουργία της μονάδας, η διαπερατότητα εξακολουθεί να φθίνει, αλλά η απόδοση μπορεί να ανακτηθεί μέσω αντίστροφης πλύσης και χημικού καθαρισμού των μεμβρανών. Η παροδική αυτή απώλεια διαπερατότητας χαρακτηρίζεται ως αντιστρεπτή ρύπανση (reversible fouling). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7, η αντιστρεπτή ρύπανση μπορεί να χωρισθεί σε δύο μέρη, δηλαδή στο μέρος που ανακτάται μέσω αντίστροφης πλύσης και στο μέρος που ανακτάται μέσω χημικού καθαρισμού των μεμβρανών.



Σχήμα 7. Απώλεια και ανάκτηση της διαπερατότητας σε μία τυπική μονάδα MBR (Crittenden et al., 2005)

3.4.3.4 Μέτρα ελέγχου ρύπανσης μεμβρανών

Η ρύπανση των μεμβρανών αποτελεί κοινό χαρακτηριστικό όλων των συστημάτων MBR, επηρεάζει δε καθοριστικά τόσο την απόδοση, όσο και την οικονομία τους. Η πλήρης αποφυγή της ρύπανσης είναι ανέφικτη, καθώς εκδηλώνεται ακόμη και σε καλά ορισμένες υποκρίσιμες συνθήκες λειτουργίας των MBR, δηλαδή σε συνθήκες κατά τις οποίες η ρύπανση αναμένεται να είναι, τουλάχιστο θεωρητικά, μηδενική. Σε βιομηχανικό επίπεδο, τα μέτρα που λαμβάνονται για τον έλεγχο του φαινομένου της ρύπανσης, περιλαμβάνουν (Mitakakis and Karabelas, 2005):

- (1) Προεπεξεργασία του υγρού αποβλήτου μέσω εσχάρωσης και συνδυασμένης εξάμμωσης-λιποσυλλογής.
- (2) Λειτουργία του συστήματος σε χαμηλές τιμές ροής παραγόμενου διηθήματος (μεταξύ 15-25 LMH).
- (3) Δημιουργία συνθηκών έντονα τυρβώδους ροής κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης μέσω αερισμού (MBR βυθιζόμενων μεμβρανών) ή μέσω ενίσχυσης των συνθηκών cross-flow (MBR παράπλευρης ροής).

(4) Φυσικό και χημικό καθαρισμό των μεμβρανών.

Υπό φυσιολογικές συνθήκες, η τρέχουσα γενιά των μονάδων MBR πλήρους κλίμακας λειτουργεί σε αποδεκτά χαμηλές τιμές ροής παραγόμενου διηθήματος. Για την αντιμετώπιση περιστάσεων αυξημένης παροχής τροφοδοσίας, όπως έπειτα από μία έντονη βροχόπτωση, είναι επιτρεπτή η λειτουργία των μονάδων, για σύντομο χρονικό διάστημα, σε υψηλότερες τιμές ροής. Η διαστασιολόγηση των μονάδων γίνεται συνήθως για υδραυλικό φορτίο αιχμής διπλάσιο της μέσης παροχής τροφοδοσίας. Μετά την αποκατάσταση της φυσιολογικής λειτουργίας υπό χαμηλή ροή, το μεγαλύτερο μέρος της ρύπανσης που προκύπτει κατά την περίοδο υδραυλικής αιχμής απομακρύνεται εύκολα μέσω αερισμού. Η λειτουργία σε χαμηλές τιμές ροής οδηγεί σε αύξηση του επενδυτικού κόστους για την κατασκευή των μονάδων, λόγω της μεγαλύτερης απαιτούμενης επιφάνειας των μεμβρανών.

Σε MBR βυθιζόμενων μεμβρανών, η τοποθέτηση κατάλληλων διαχυτήρων αέρα στη βάση των μεμβρανών εξασφαλίζει τις απαραίτητες υδροδυναμικές συνθήκες λειτουργίας, καθώς η ανοδική κίνηση του διαφασικού ρευστού (ενεργός ιλύς και αέρας) συμβάλλει στη διαρκή απόξεση (scouring) και αποκόλληση των στερεών αποθέσεων από την εξωτερική επιφάνεια των μεμβρανών. Ειδικά για διατάξεις διήθησης τύπου κοίλων ινών, ο αερισμός διευκολύνει την κίνηση των ανεξάρτητων μεμβρανικών ινών στα modules και, συνεπώς, την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση εγκλωβισμένων στερεών. Ο ρυθμός παροχέτευσης αέρα εμφανίζει συνήθως μία βέλτιστη τιμή, πέραν της οποίας οποιαδήποτε αύξηση της έντασης του αερισμού έχει πολύ μικρή ή καθόλου επίδραση στον περιορισμό της ρύπανσης. Επομένως, η βελτιστοποίηση των συνθηκών αερισμού είναι μείζονος σημασίας, τόσο για τη μεγιστοποίηση της αναστολής του φαινομένου της ρύπανσης, όσο και για τον περιορισμό του κόστους κατανάλωσης ενέργειας.

Η χαλάρωση και η αντίστροφη πλύση αποτελούν τις συχνότερα εφαρμοζόμενες τεχνικές φυσικού καθαρισμού των μεμβρανών. Η χαλάρωση των μεμβρανών (membrane relaxation), βασίζεται στην περιοδική παύση της διήθησης για σύντομο χρονικό διάστημα, της τάξης ολίγων δευτερολέπτων, για παράδειγμα παύση της διήθησης για 10-20 s κάθε 5-10 min. Η αντίστροφη πλύση των μεμβρανών (membrane backwashing), από την άλλη μεριά, βασίζεται στην περιοδική αντιστροφή της ροής του διηθήματος μέσω των μεμβρανών. Οι εφαρμοζόμενες υψηλές ταχύτητες αντιστροφής ροής εξασφαλίζουν τη διάλυση και απομάκρυνση των στερεών επικαθίσεων από την εσωτερική επιφάνεια των μεμβρανών. Σε

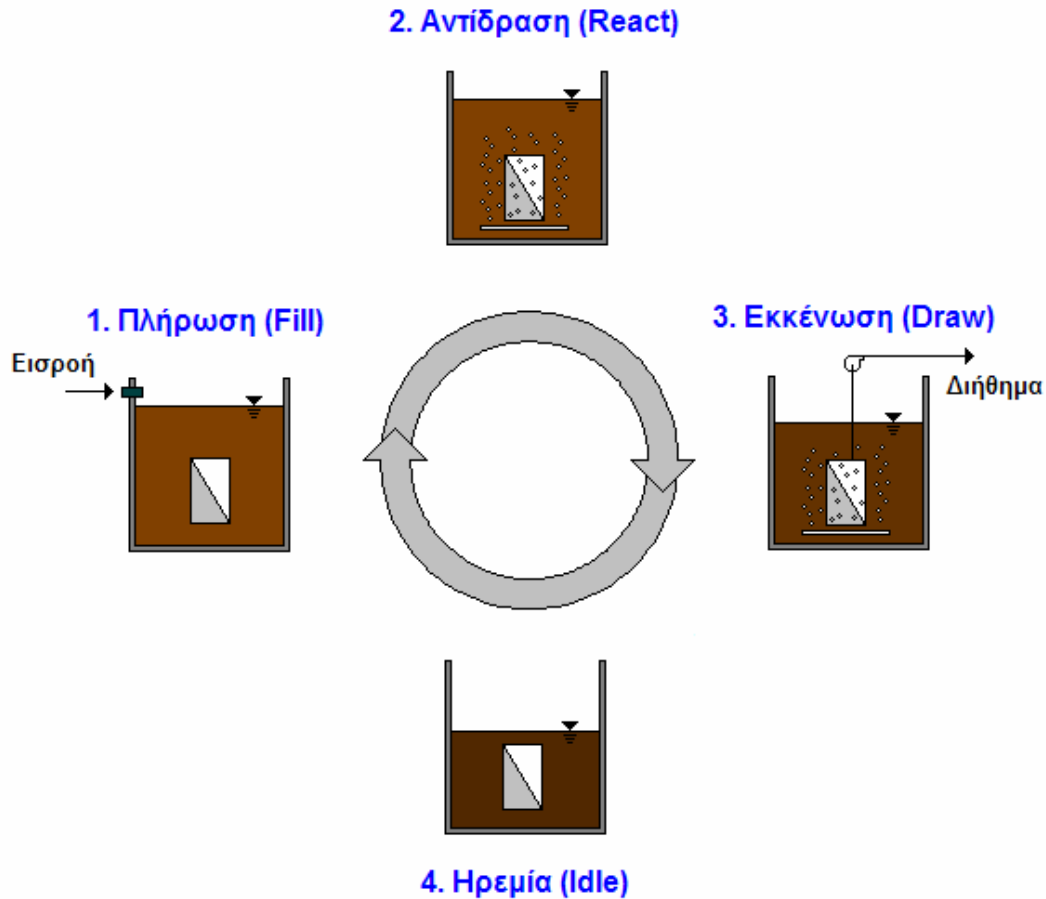
αρκετές περιπτώσεις, ο φυσικός καθαρισμός των μεμβρανών πραγματοποιείται με συνδυασμένη εφαρμογή των παραπάνω τεχνικών (μικτός καθαρισμός).

Τέλος, ο χημικός καθαρισμός αναφέρεται στην εφαρμογή διάφορων μεθόδων πλύσης των μεμβρανών χρήσει χημικών διαλυμάτων. Ο χημικός καθαρισμός μπορεί να είναι ημερήσιος, για ήπια χημική ενίσχυση της αντίστροφης πλύσης, εβδομαδιαίος, για συντήρηση των βοηθητικών εξαρτημάτων και σωληνώσεων, ή ετήσιος, για εκτεταμένη απομάκρυνση της αντιστρεπτής ρύπανσης των μεμβρανών και επανάκτηση της διαπερατότητάς τους. Η επιλογή των διαλυμάτων και των συνθηκών χημικού καθαρισμού (π.χ. προθέρμανση του διαλύματος), βασίζεται πρωτίστως στις ιδιότητες του υλικού κατασκευής των μεμβρανών. Συνήθως χρησιμοποιούνται διαλύματα υποχλωριώδους νατρίου και κιτρικού οξέως, ένεκα της συμβατότητας των εν λόγω αντιδραστηρίων με τα περισσότερα υλικά κατασκευής μεμβρανών και του χαμηλού τους κόστους. Το υποχλωριώδες οξύ χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση της βιορύπανσης (biofouling), για την απομάκρυνση δηλαδή ισχυρά προσροφημένων υλικών βιολογικής προέλευσης από την εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια των μεμβρανών. Η χρησιμοποίηση του κιτρικού οξέως, από την άλλη, αποσκοπεί στην απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών, όπως CaCO_3 , που δημιουργούν επικαθίσεις στο εσωτερικό των πόρων (scaling). Σε MBR βυθιζόμενων μεμβρανών, η διαδικασία χημικού καθαρισμού περιλαμβάνει απομάκρυνση του module από το βιοαντιδραστήρα, ξέπλυμα με καθαρό νερό, εμβάπτιση σε δεξαμενή με το διάλυμα πλύσης για αρκετές ώρες και, τέλος, εκ νέου ξέπλυμα με καθαρό νερό για απομάκρυνση της περίσσειας χλωρίου. Εναλλακτικά, γίνεται διοχέτευση του διαλύματος πλύσης με αντίστροφη ροή υπό βαρύτητα μέσω των μεμβρανών, χωρίς απομάκρυνση του module από το βιοαντιδραστήρα.

3.4.3.5 Ασυνεχής αντιδραστήρας διαδοχικών φάσεων με μεμβράνες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τεχνολογία SBR αποτελεί μία από τις δημοφιλέστερες παραλλαγές της μεθόδου ενεργού ιλύος. Δυστυχώς, η λειτουργία των συστημάτων SBR χαρακτηρίζεται συχνά από την παραγωγή θολής εκροής, λόγω ανεπαρκούς διαχωρισμού της βιομάζας κατά το βήμα της καθίζησης. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί αντικαθιστώντας τη διεργασία της καθίζησης με τη διεργασία της διήθησης μέσω βυθιζόμενων μεμβρανών, οπότε προκύπτει ο λεγόμενος διαλείπων αντιδραστήρας διαδοχικών φάσεων με μεμβράνες (membrane sequencing batch reactor, MSBR). Στον αντιδραστήρα

αυτό (Σχήμα 8), ενσωματώνονται τα προαναφερθέντα λειτουργικά πλεονεκτήματα τόσο της τεχνολογίας SBR, όσο και της τεχνολογίας MBR.



Σχήμα 8. Κυκλική εναλλαγή λειτουργικών βημάτων σε ασυνεχή αντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων με μεμβράνες

3.4.4 Εφαρμογές βιοαντιδραστήρων μεμβρανών στην επεξεργασία διασταλαγμάτων

Από τη μελέτη της σχετικά περιορισμένης βιβλιογραφίας, προκύπτει ότι οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών αποτελούν τη μόνη τεχνολογία που μπορεί να συνδυάσει ικανοποιητικές απομακρύνσεις COD, χαμηλούς HRT λειτουργίας και μικρές απαιτήσεις χώρου. Η εφαρμογή της τεχνολογίας MBR για την επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ ξεκίνησε σε χώρες της δυτικής Ευρώπης από τις αρχές της δεκαετίας του 1990. Τα

συστήματα MBR στην περιοχή αυτή προμηθεύονται κυρίως από τη Wehrle Environmental (Γερμανία), τη Degremont (Γαλλία) και τη Zenon (Καναδάς). Σύμφωνα με πραγματικά δεδομένα που συγκέντρωσαν οι Alvarez-Vazquez et al. (2004) από τη λειτουργία πέντε βιομηχανικών μονάδων MBR στη Γερμανία και την Ολλανδία, η μέση απομάκρυνση COD προσέγγιζε σε όλες τις περιπτώσεις το 80%, ακόμη και για τροφοδοτούμενα διασταλάγματα μικρής βιοαποδομητικότητας ($BOD_5 : COD = 0.03-0.16$). Η αντίστοιχη απομάκρυνση COD από την εφαρμογή συμβατικών μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας, στις χώρες αυτές, δεν ξεπερνούσε το 63%, ακόμη και για λιγότερο παλαιά διασταλάγματα ($BOD_5 : COD = 0.21-0.3$).

Οι Laitinen et al. (2005) χρησιμοποίησαν ένα μικτό πιλοτικό σύστημα, αποτελούμενο από SBR και MSBR σε σειρά, για την επεξεργασία «φρέσκων» διασταλαγμάτων από πεδίο κομποστοποίησης ΑΣΑ. Ο λειτουργικός όγκος των SBR και MSBR ήταν 165 L και 60 L, αντίστοιχα. Η μονάδα διήθησης ήταν το μοντέλο ZW-10 της εταιρίας Zenon, αποτελούμενο από κοίλες ίνες υπερδιήθησης με ονομαστικό μέγεθος πόρων 0.04 μm και συνολική επιφάνεια 0.93 m^2 . Η ποιότητα των ανεπεξέργαστων διασταλαγμάτων ήταν BOD_5 1300 mg/L, COD 2200 mg/L ($BOD_5 : COD = 0.6$), TN 240 mg/L και TP 10.8 mg/L (μέσες τιμές). Ο HRT ήταν 4-8 d για τον SBR και γύρω στις 3 d για τον MSBR. Οι μέσες προκύπτουσες απομακρύνσεις από τη λειτουργία του SBR ήταν 89% ως προς SS, 94% ως προς BOD_5 , 99.5% ως προς NH_4-N και 82% ως προς TP. Παρόλα αυτά, η ποιότητα εκροής του SBR παρουσίαζε μεγάλες διακυμάνσεις, ενώ οι συγκεντρώσεις στερεών και ολικού φωσφόρου στην έξοδο ήταν συχνά μεγαλύτερες από εκείνες της τροφοδοσίας, λόγω φαινομένων έκπλυσης βιομάζας. Η προσθήκη του MSBR οδήγησε σε σημαντική βελτίωση της ποιότητας της τελικής εκροής και σε εξομάλυνση των διακυμάνσεων. Έτσι, οι μέσες προκύπτουσες απομακρύνσεις από τη λειτουργία του μικτού συστήματος SBR/MSBR αυξήθηκαν σε 99% ως προς SS, > 97% ως προς BOD_5 και NH_4-N , και 88% ως προς TP. Τέλος, σε κάθε περίπτωση, η απομάκρυνση TN δεν ξεπέρασε το 50-60%, υποδηλώνοντας μέτρια απονιτροποίηση.

Οι Bodzek et al. (2005) μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης σταδιακά αυξανόμενης ποσότητας διασταλαγμάτων σε προσομοιωμένα αστικά υγρά απόβλητα, στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης οργανικών συστατικών από το προκύπτον μικτό απόβλητο μέσω δύο ανεξάρτητων μεθόδων, βιολογικό αντιδραστήρα εφοδιασμένο με δευτεροβάθμια καθίζηση και σύστημα MBR παράπλευρης ροής με σωληνοειδή

πολυσουλφονική μεμβράνη UF, επιφάνειας 0.015 m^2 . Η συνολική χωρητικότητα και των δύο αντιδραστήρων ήταν 19 dm^3 . Κατά την επεξεργασία με τη συνήθη μέθοδο ενεργού ιλύος, η οργανική φόρτιση της λάσπης κυμάνθηκε στην περιοχή $0.22\text{-}0.37 \text{ kgBOD/kg/d}$, με αυξανόμενη ογκομετρική προσθήκη διασταλαγμάτων στο προσομοιωμένο υγρό απόβλητο (2.5, 5 και 10%). Η μέση απομάκρυνση BOD χωρίς προσθήκη διασταλαγμάτων ήταν 90-95%. Η προσθήκη διασταλαγμάτων κατά 2.5% και 5% δεν επηρέασε ουσιαστικά την ικανότητα απομάκρυνσης BOD. Δε συνέβη όμως το ίδιο και με τη 10% προσθήκη, με αποτέλεσμα τη μείωση της μέσης απομάκρυνσης BOD στο 80%. Κατά την επεξεργασία με το βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, εξετάστηκε μόνο η 10% προσθήκη διασταλαγμάτων, ενώ η οργανική φόρτιση της λάσπης ήταν 0.2 kgBOD/kg/d . Υπό τις συνθήκες αυτές, η μέση απομάκρυνση BOD έφθασε το 98%, αποδεικνύοντας τη σαφή ανωτερότητα της τεχνολογίας MBR έναντι της συμβατικής μεθόδου ενεργού ιλύος.

Οι Dollerer and Wildener (1996) εφήρμοσαν την τεχνολογία MSBR για την επεξεργασία διασταλαγμάτων (χαρακτηριστικά εισόδου: COD 5295 mg/L , TOC 2500 mg/L), επιτυγχάνοντας απομάκρυνση του DOC κατά 68% με 12-ωρο κύκλο λειτουργίας.

Οι Ahn et al. (1999) χρησιμοποίησαν έναν πιλοτικό MBR βυθιζόμενων μεμβρανών τύπου κοίλων ινών για τη νιτροποίηση διασταλαγμάτων. Ο όγκος του βιοαντιδραστήρα ήταν 9.5 m^3 . Τα χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων τροφοδοσίας ήταν BOD 8000 mg/L και NH_3 1100 mg/L . Η συγκέντρωση βιομάζας στο μικτό υγρό ήταν 4 kg/m^3 , ενώ η ηλικία και η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα ήταν 30 d και $0.05 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ αντίστοιχα. Η προκύπτουσα ποιότητα διηθήματος σε HRT 10 d, ήταν BOD 30 mg/L (απομάκρυνση 99.6%) και NH_3 300 mg/L (απομάκρυνση 72.7%).

Οι Robinson et al. (2005) συνέκριναν τη διηθησιμότητα τριών διαφορετικών τύπων ενεργού ιλύος μέσω εργαστηριακών δοκιμών διήθησης σε κελί ανάδευσης υπό σταθερή θερμοκρασία και ρυθμό διάτμησης. Τα διαφορετικά δείγματα ενεργού ιλύος ελήφθησαν από μονάδες MBR για την επεξεργασία οικιακών-αστικών αποβλήτων, βιομηχανικών αποβλήτων και διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ αντίστοιχα. Η «αστική» λάσπη εμφάνισε σαφώς μεγαλύτερη ευκολία διήθησης από τη «βιομηχανική» λάσπη, ενώ η λάσπη από τον MBR διασταλαγμάτων επέδειξε τη μικρότερη διηθησιμότητα. Από τα μέχρι στιγμής υπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα, προκύπτει ότι, σε μονάδες MBR βυθιζόμενων μεμβρανών για την επεξεργασία διασταλαγμάτων, οι επιτεύξιμες μέσες τιμές ροής διηθήματος κυμαίνονται κατά προσέγγιση

στην περιοχή 5-10 LMH, είναι δε σημαντικά μικρότερες των μέσων τιμών ροής σε αντίστοιχες μονάδες επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων.

3.5 Αναερόβια επεξεργασία διασταλαγμάτων

3.5.1 Βασικές αρχές

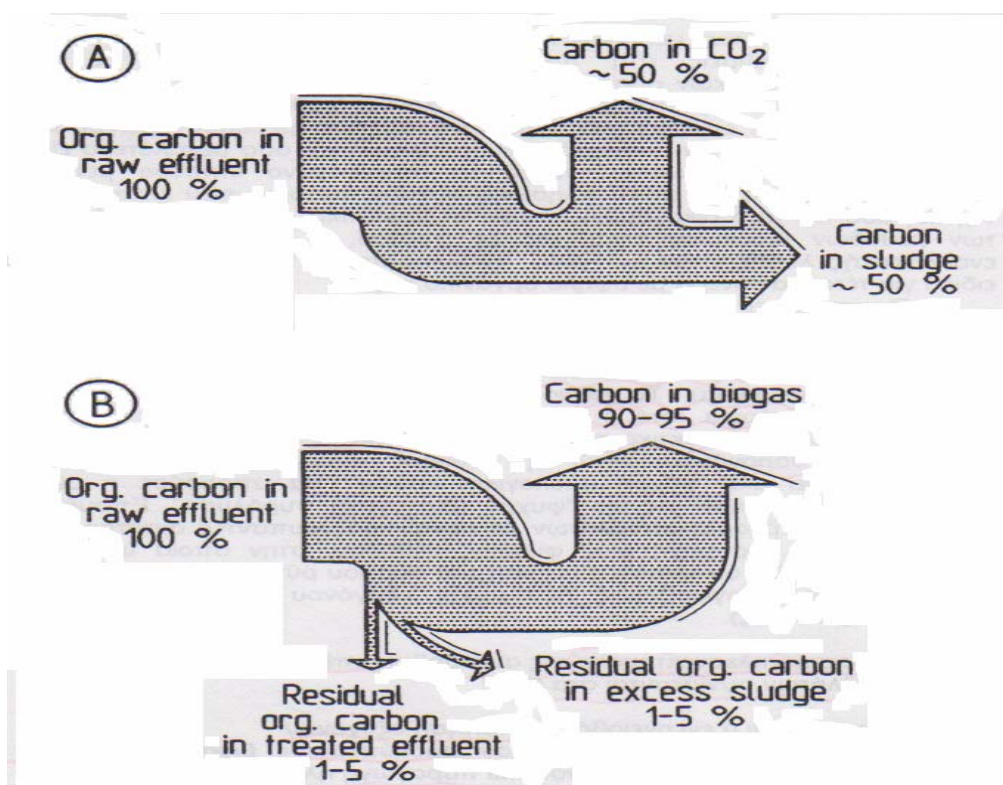
Η συμβατική αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων (μέθοδος ενεργού ιλύος) καθίσταται τόσο περισσότερο προβληματική, όσο μεγαλύτερο είναι το οργανικό φορτίο των προς επεξεργασία αποβλήτων, καθώς η απαιτούμενη μεταφορά οξυγόνου στην υδάτινη φάση γίνεται περιοριστική, τόσο από τεχνική, όσο και από οικονομική άποψη. Έτσι, για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων υψηλής οργανικής φόρτισης, ενδείκνυται η εφαρμογή μιας λύσης που δε βασίζεται σε πολύπλοκες τεχνικές αερισμού, αλλά σε μία μέθοδο που εφαρμόζεται ήδη στη φύση, εδώ και μερικά δισεκατομμύρια έτη. Ως γνωστό, κατά τη μικροβιακή αποσύνθεση οργανικού υλικού απουσία αέρα (δηλαδή αναερόβια), λαμβάνει χώρα σχηματισμός βιοαερίου. Το αέριο αυτό, περιέχει μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σε αναλογία από 1 : 1 έως 1 : 3, μαζί με υδρόθειο, σε βαθμό που εξαρτάται από την περιεκτικότητα του οργανικού υποστρώματος σε θειικά, καθώς και σε ίχνη αζώτου και υδρογόνου. Έτσι, η αναερόβια επεξεργασία υψηλά φορτισμένων υγρών αποβλήτων αντιπροσωπεύει τη βιομηχανική εφαρμογή μιας φυσικής μεθόδου, στην οποία ενυπάρχει μία ταυτόχρονη ικανοποίηση των κριτηρίων της οικολογίας (μείωση φορτίου ρύπανσης) και της οικονομίας (αποφυγή της ενεργοβόρου μεταφοράς οξυγόνου, σχηματισμός καύσιμου προϊόντος).

Τα βασικά πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συνοψίζονται στα εξής (Αϊβαζίδης, 2000):

- (1) Αποφεύγεται η ενεργοβόρα κατανάλωση οξυγόνου.
- (2) Το ενεργειακό δυναμικό του παραγόμενου βιοαερίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση και παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.
- (3) Σχηματίζεται μικρή ποσότητα περίσσειας ιλύος, ενώ, ταυτόχρονα, έως και 95% των οργανικών συστατικών μετατρέπονται σε καύσιμο αέριο (Σχήμα 9).

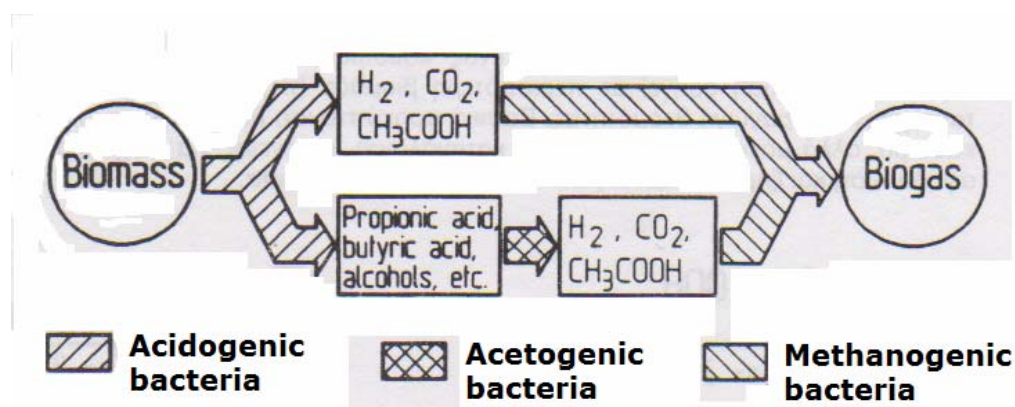
- (4) Τα βαρέα μέταλλα δεν υπόκεινται σε οξειδωτική κινητοποίηση, αλλά, αντίθετα, σε αναγωγική κατακρήμνιση (συμπύκνωση, ως σουλφίδια βαρέων μετάλλων).
- (5) Αποφεύγεται ο σχηματισμός aerosols που συνοδεύει τον αερισμό, καθώς επίσης και η εκφύσηση πτητικών συστατικών.
- (6) Οι αποδόσεις των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων αγγίζουν ένα επίπεδο που είναι πρακτικά ανέφικτο για την αερόβια μέθοδο ενεργού ιλύος, εξαιτίας των περιορισμών που υπάρχουν από τη μεταφορά οξυγόνου στην υδάτινη φάση.

Είναι ενδεικτικό ότι, για το ίδιο οργανικό φορτίο ρύπανσης, ο σχηματισμός περίσσειας ιλύος είναι τουλάχιστον 10 φορές μικρότερος στην αναερόβια περίπτωση σε σύγκριση με την αερόβια μέθοδο, καθώς μόλις το 1/10 περίπου της μεταβολικής ενέργειας διατίθεται στους αναερόβιους μικροοργανισμούς για σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Για να μπορέσουν να επιβιώσουν κάτω από αυτούς τους περιορισμούς, οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί υπόκεινται σε μεγάλη επιλεκτική πίεση προς χάρη των στελεχών με υψηλή μεταβολική δραστηριότητα.



Σχήμα 9. Ισοζύγιο μάζας άνθρακα σε (A) αερόβια και (B) αναερόβια μικροβιακή αποικοδόμηση οργανικών συστατικών (Αϊβαζίδης, 2000)

Στο Σχήμα 10 φαίνεται η βασική πορεία του αναερόβιου μεταβολισμού. Εδώ, συμμετέχουν τουλάχιστον τρεις ομάδες μικροοργανισμών για τη μετατροπή σύνθετων οργανικών μορίων. Αρχικά, τα βιοπολυμερή αποικοδομούνται υδρολυτικά στα πλαίσια της οξεογένεσης (acidogenesis) προς σχηματισμό διαλυτών μονομερών. Η μετατροπή αυτή, ακολουθείται από το σχηματισμό οξικού οξέος, με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα, ένα στάδιο που χαρακτηρίζεται ως οξικογένεση (acetogenesis). Στο σημείο αυτό, μπορεί να αρχίσει ο σχηματισμός του μεθανίου (methanogenesis). Πράγματι, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι το 70% περίπου του φυσικά παραγόμενου μεθανίου, προέρχεται από την αποικοδόμηση του οξικού οξέος, ενώ το υπόλοιπο προκύπτει από τη μεθανοποίηση του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα. Στην πραγματικότητα, η πλήρης αλληλουχία φάσεων και αποικοδόμησης είναι πιο περίπλοκη και απαιτεί την εξισορροπημένη συνεργασία των παρόντων μικροοργανισμών, εξασφαλίζοντας ότι δε θα υπάρχει ούτε έλλειψη, αλλά ούτε και συσσώρευση των ενδιάμεσων μεταβολικών προϊόντων.



Σχήμα 10. Σχηματική απεικόνιση της πορείας του αναερόβιου σχηματισμού μεθανίου από σύνθετες οργανικές ενώσεις (Αϊβαζίδης, 2000)

Η ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων, όπως του μέσου υδραυλικού χρόνου παραμονής, της θερμοκρασίας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής, του pH και της σύστασης της τροφοδοσίας. Από θερμοδυναμικής απόψεως, το υδρογόνο αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό ενδιάμεσο προϊόν. Έτσι, εάν η μετατροπή H_2/CO_2 δεν είναι ικανοποιητική, τότε η θέση ισορροπίας των σταδίων που προηγούνται επηρεάζεται κατά τρόπο δυσμενή. Επιπλέον, επειδή ο χρόνος διπλασιασμού των συμμετεχόντων μικροοργανισμών και ιδιαίτερα των μεθανογόνων είναι σχετικά μεγάλος, είναι απαραίτητη η αποσύνδεση του χρόνου παραμονής της βιομάζας από τον υδραυλικό

χρόνο παραμονής. Προς αυτή την κατεύθυνση, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για εσωτερική κατακράτηση ή διαχωρισμό και ανακυκλοφόρηση της βιομάζας στον αναερόβιο αντιδραστήρα.

3.5.2 Εφαρμογές αναερόβιων μεθόδων στην επεξεργασία διασταλαγμάτων

Οι Maris et al. (1985) αναφέρουν την χρήση αναερόβιου αντιδραστήρα ανοδικού στρώματος ιλύος (εφεξής αντιδραστήρας UASB) για την επεξεργασία διασταλαγμάτων με αρχικές τιμές BOD₅ 14760 mg/L και COD 22070 mg/L, χρησιμοποιώντας φορτίσεις μεταξύ 3.6-19.7 kgCOD/m³/d και HRT 1.75 d, στους 29°C. Παρατηρήθηκαν απομακρύνσεις > 85% για το BOD₅ και > 82% για το COD. Τα μέταλλα απομακρύνθηκαν ως αδιάλυτες θειούχες ενώσεις, ενώ το σύστημα επέδειξε σταθερή συμπεριφορά στις διακυμάνσεις του φορτίου (shock loadings).

Οι Muthukrishnan and Atwater (1985) μελέτησαν την αναερόβια επεξεργασία διασταλαγμάτων με αρχικές τιμές BOD₅ 1200-2700 mg/L, COD 1800-4200 mg/L (BOD₅ : COD μεταξύ 0.48-0.85), VFA 1360-2075 mg/L (κυρίως με τη μορφή οξικού οξέως) και Fe μεταξύ 8-69 mg/L. Ο αντιδραστήρας σταθερού βιολογικού υμενίου (fixed biofilm reactor) είχε επιφάνεια αδρανοποίησης της αναερόβιας βιομάζας ίση προς 11.16 m² και ο μέγιστος HRT ήταν περίπου 1 h. Η φόρτιση κυμαινόταν μεταξύ 2.0-4.2 kgCOD/m³/d. Η απομάκρυνση του COD ήταν μεταξύ 50-85%. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η συμπληρωματική προσθήκη φωσφόρου στο σύστημα βοηθάει στη μετατροπή του προπριονικού οξέως.

Αναερόβια βιολογικά φίλτρα με επίπεδες πολυεστερικές υφασμάτινες διαστρωματώσεις ελεύθερου όγκου 560 L, δοκιμάστηκαν σε πιλοτική κλίμακα για την επεξεργασία διασταλαγμάτων με αρχικές τιμές BOD₅ 16075 mg/L, COD 22900 mg/L (BOD₅ : COD 0.7), VFA 10100 mg/L και pH 5.6. Τα διασταλάγματα κατεργάστηκαν αρχικά με υδράσβεστο σε pH 7.8 για καταβύθιση του ψευδαργύρου, ο οποίος δρούσε ανασταλτικά. Με φόρτιση 4 kgCOD/m³/d και HRT 5.7 d, η απομάκρυνση του COD και των VFA ήταν 92 και 97%, αντίστοιχα (Forgie, 1988).

Οι Harrington and Maris (1986) διαπίστωσαν ότι η χρήση αναερόβιων λιμνών σταθεροποίησης συνδέεται με προβλήματα οσμής από τις θειούχες ενώσεις και απαιτεί

μεγάλες εκτάσεις. Η εναλλακτική χρησιμοποίηση ενός UASB όγκου 10 m^3 , μπορεί να αποφέρει έως και 95% απομάκρυνση του COD.

Άλλοι ερευνητές αναφέρουν την χρήση αναερόβιων βιολογικών φίλτρων, με τις ακόλουθες παραμέτρους σχεδιασμού: φόρτιση $7.09 \text{ kgBOD}_5/\text{m}^3/\text{d}$ και HRT 4.9 d. Η απομάκρυνση του BOD_5 κυμάνθηκε στο 95% για διασταλάγματα με αναλογία $\text{BOD}_5 : \text{COD}$ 0.76 (Forgie, 1988).

Η χρησιμοποίηση πλαστικών δαχτυλιδιών ως πληρωτικό υλικό σε αναερόβιο βιολογικό φίλτρο για την επεξεργασία διασταλαγμάτων με αρχικές τιμές BOD_5 17500 mg/L, COD 23000 mg/L ($\text{BOD}_5 : \text{COD}$ 0.76), φόρτιση μεταξύ $1.6\text{-}2.0 \text{ kgCOD}/\text{m}^3/\text{d}$, HRT μεταξύ 12.5-14.9 d και θερμοκρασία $32\pm 1^\circ\text{C}$, είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση οργανικού φορτίου μεταξύ 96-99%. Η έξοδος είχε τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: BOD_5 146-254 mg/L και COD 625-693 mg/L ($\text{BOD}_5 : \text{COD}$ 0.23-0.97) (Forgie, 1988).

Οι ίδιοι ερευνητές χρησιμοποίησαν πέτρες ως πληρωτικό υλικό σε αναερόβιο βιολογικό φίλτρο για την επεξεργασία δύο διαφορετικών διασταλαγμάτων. Το πρώτο διαστάλαγμα προερχόταν από χωματερή ηλικίας 1.5 yr, με αρχικές τιμές pH 5.8, COD 13780 mg/L και $\text{BOD}_5 : \text{COD}$ 0.7. Το δεύτερο διαστάλαγμα προερχόταν από χωματερή ηλικίας 8 yr, με pH 6.35, COD 3750 mg/L και $\text{BOD}_5 : \text{COD}$ 0.3. Η απομάκρυνση του COD ήταν $> 90\%$, για φορτίσεις μεταξύ $1\text{-}2 \text{ kgCOD}/\text{m}^3/\text{d}$, HRT μεταξύ 24-96 h και θερμοκρασία μεταξύ $21\text{-}25^\circ\text{C}$ (Forgie, 1988).

Τέλος, οι παραπάνω ερευνητές εξέτασαν την απαίτηση των αναερόβιων φίλτρων σε φώσφορο, σε θερμοκρασίες $35\pm 5^\circ\text{C}$. Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη φωσφόρου δεν επηρεάζει την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Συγκεκριμένα, για διασταλάγματα με αρχικές τιμές BOD_5 10200 mg/L, COD 19245 mg/L, $\text{BOD}_5 : \text{COD}$ 0.53 και φόρτιση $1.39 \text{ gCOD}/\text{L}/\text{d}$, βρέθηκε ότι η απομάκρυνση του COD ήταν 97.1% χωρίς προσθήκη φωσφόρου, ενώ με προσθήκη φωσφόρου με λόγο COD : P 15000, ήταν 97.7% (Forgie, 1988).

Οι Wu et al. (1988) επέλεξαν ως μέθοδο επεξεργασίας τη διέλευση διασταλαγμάτων με ανοδική ροή διαμέσου αναερόβιων φίλτρων. Τα διασταλάγματα που επεξεργάστηκαν είχαν υψηλό οργανικό φορτίο (BOD 13-14 g/L, COD 17-21 g/L, VFA 3.5-4.6 g/L) και χαμηλή περιεκτικότητα σε μέταλλα. Διαπίστωσαν ότι για ρυθμό φόρτισης $4 \text{ gCOD}/\text{m}^2/\text{d}$, η

απομάκρυνση του BOD και του COD ήταν 98 και 91%, αντίστοιχα. Ωστόσο, τα αναερόβια φίλτρα δεν μπορούσαν να απομακρύνουν την αμμωνία, η οποία βρισκόταν σε μεγάλες συγκεντρώσεις στην έξοδο.

Οι Britz et al. (1990) χρησιμοποίησαν έναν υβριδικό αναερόβιο χωνευτή εργαστηριακής κλίμακας (όγκος 1.9 L) για την επεξεργασία διασταλαγμάτων με αρχικό COD 18000 mg/L. Διαπίστωσαν ότι η μείωση του COD ήταν 90% για ρυθμό φόρτισης 14.53 kgCOD/m³/d και > 80% για ρυθμό φόρτισης 20.54 kgCOD/m³/d. Η συνολική απόδοση σε βιοαέριο κυμαινόταν από 5.11 έως 6.89 κυβικά βιοαερίου ανά κυβικό εισερχόμενου διασταλάγματος, εξαρτώμενη από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (1.2 και 0.9 d, αντίστοιχα).

Οι Keenan et al. (1992) χρησιμοποίησαν υβριδικό αντιδραστήρα UASB και συμπέραναν ότι: (1) ο UASB μπορεί να απομακρύνει έως και το 90% του COD των διασταλαγμάτων από ΧΥΤΑ μικρής ηλικίας, με ρυθμό οργανικής φόρτισης 10 kgCOD/m³/d. (2) Συνήθως απαιτείται προκατεργασία των διασταλαγμάτων για απομάκρυνση των μετάλλων, που επικάθονται ως ανόργανα ιζήματα εξαιτίας των εφαρμοζόμενων συνθηκών λειτουργίας.

Οι Myburg and Britz (1993) χρησιμοποίησαν έναν υβριδικό αναερόβιο χωνευτή εργαστηριακής κλίμακας για την επεξεργασία διασταλαγμάτων με φορτίσεις > 20 kgCOD/m³/d. Ο χωνευτής λειτούργησε σε μεσοφιλικές θερμοκρασίες με HRT 1 d. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε οργανικές φορτίσεις > 24 kgCOD/m³/d, η απομάκρυνση του COD ήταν 88%, για φόρτιση 26.05 kgCOD/m³/d ήταν 95% και, τέλος, για φόρτιση 29 kgCOD/m³/d ήταν > 80%.

Οι Garcia et al. (1996) χρησιμοποίησαν έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα UASB για να επεξεργαστούν διασταλάγματα σε θερμοκρασία 35°C και φόρτιση 30 kgCOD/m³/d, καθώς επίσης και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (15-20°C) και φόρτιση 15 kgCOD/m³/d. Η απομάκρυνση του COD ήταν σε όλες τις περιπτώσεις > 82% για υδραυλικούς χρόνους παραμονής < 1 d.

Οι Berrueta et al. (1996) χρησιμοποίησαν έναν πιλοτικό αντιδραστήρα UASB για να μελετήσουν την κινητική και τη βιοδιασπασιμότητα των διασταλαγμάτων, διαπιστώνοντας

ότι η απομάκρυνση του COD προσεγγίζει το 90-100%, εφόσον όλο το περιεχόμενο οργανικό υλικό είναι βιοδιασπάσιμο.

Οι Timur and Ozturk (1997) επεξεργάστηκαν διασταλάγματα από μία νέα χωματερή (3.5 yr), τα οποία περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα (TOC 5000 mg/L), με αναερόβιο διαλείποντα αντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων (anaerobic sequencing batch reactor, ASBR) και με αναερόβιο υβριδικό φίλτρο κλίνης (anaerobic hybrid bed filter, AHBF) σε μεσόφιλες συνθήκες. Έπειτα από 20 μήνες λειτουργίας του ASBR υπό μεταβαλλόμενες αρχικές συγκεντρώσεις διασταλαγμάτων (TOC 546-5770 mg/L), HRT μεταξύ 10-1.5 d και SRT μεταξύ 40-9 d, επιτεύχθηκε απομάκρυνση 73.9% ως προς το TOC για μέγιστη οργανική φόρτιση 0.561 kgTOC/m³/d και HRT 1.5 d. Για το ίδιο διάστημα λειτουργίας του AHBF υπό συγκεντρώσεις TOC εισόδου μεταξύ 1250-4490 mg/L και HRT μεταξύ 5.1-0.9 d, επιτεύχθηκε μέγιστη απομάκρυνση 81.4% ως προς TOC για φόρτιση 1.2 kgTOC/m³/d και HRT 2 d.

Οι Kettunen and Rintala (1998) χρησιμοποίησαν έναν πιλοτικό UASB σε χαμηλές θερμοκρασίες (13-23°C) για να επεξεργαστούν διασταλάγματα με COD μεταξύ 1500-3200 mg/L, για 226 ημέρες. Παρ' όλες τις διακυμάνσεις της ποιότητας εισόδου, η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε μεταξύ 65-75% και του BOD₇ στο 95%, με ρυθμό φόρτισης 2-4 kgCOD/m³/d στους 18-23°C. Στους 13-14 °C, η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε μεταξύ 50-55% και του BOD₇ στο 72%, με ρυθμό φόρτισης 1.4-2 kgCOD/m³/d. Η παραγωγή μεθανίου ήταν 320 mLCH₄/gCOD (απομακρυνόμενου).

Οι Timur and Ozturk (1999) αναφέρουν την χρήση εργαστηριακού αντιδραστήρα ASBR για την επεξεργασία διασταλαγμάτων στους 35°C. Οι έρευνες κάλυψαν ένα μεγάλο εύρος ογκομετρικών φορτίσεων (0.4-9.4 gCOD/L/d), φορτίσεων βιομάζας (0.2-1.9 gCOD/gVSS/d), υδραυλικού χρόνου παραμονής (10-1.5 d) και COD εισόδου (3800-15900 mg/L). Η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε μεταξύ 64-85%, εξαρτώμενη κυρίως από τους ρυθμούς φόρτισης (ογκομετρικό και βιομάζας). Ο καθαρός ημερήσιος ρυθμός μετατροπής της βιομάζας ήταν 0.1 g πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) ανά g απομακρυνόμενου COD. Η μέγιστη ογκομετρική παραγωγή μεθανίου ήταν 1.85 LCH₄/L/d και επιτεύχθηκε με ογκομετρικό ρυθμό φόρτισης 9.4 gCOD/L/d. Ο ειδικός ρυθμός παραγωγής μεθανίου ήταν περίπου 1.06 gCH₄-COD/gVSS/d.

Οι Ozturk et al. (1999) αναφέρουν την χρησιμοποίηση ενός αντιδραστήρα UASB για την επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ με COD εισόδου 10250 mg/L. Ο HRT ήταν 2.84 d, ενώ η οργανική φόρτιση ήταν 3.7 kgCOD/m³/d. Η απομάκρυνση του COD έφθασε το 94%. Στο δεύτερο μέρος της έρευνας, χρησιμοποιήθηκε είσοδος με COD μεταξύ 9000-25000 mg/L και HRT μεταξύ 1.7-2.35 d. Η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε μεταξύ 92-94%.

4. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η διαχείριση των διασταλαγμάτων που παράγονται κατά την εδαφική διάθεση των αστικών στερεών απορριμμάτων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει ο σύγχρονος άνθρωπος. Τα παραγόμενα διασταλάγματα αποτελούν εν δυνάμει πηγή ρύπανσης τόσο των υπόγειων, όσο και των επιφανειακών νερών που βρίσκονται πλησίον της περιοχής εναπόθεσης των στερεών αποβλήτων. Ως εκ τούτου, η αποτελεσματική συλλογή και επεξεργασία των διασταλαγμάτων πριν την οριστική τους απόρριψη στο περιβάλλον κρίνεται επιβεβλημένη.

Ως υγρό απόβλητο, τα διασταλάγματα περιλαμβάνουν μία μεγάλη ποικιλία από οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές, ενώ η σύστασή τους υπόκειται σε συνεχείς μεταβολές, ανάλογα με την ηλικία του χώρου διάθεσης των απορριμμάτων. Το γεγονός αυτό δυσχεραίνει τον αποτελεσματικό καθαρισμό των διασταλαγμάτων, λιγότερο ή περισσότερο σταθεροποιημένων, κυρίως κατά την εφαρμογή βιολογικών σχημάτων επεξεργασίας, τόσο αερόβιων, όσο και αναερόβιων. Ιδιαίτερα προβληματική εμφανίζεται η εφαρμογή τέτοιων μεθόδων ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των διασταλαγμάτων. Έτσι, είναι ενδεικτικό ότι στη σχετική βιβλιογραφία αναφέρονται απομακρύνσεις COD που κυμαίνονται από 20% έως > 90%, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων (προέλευση και ηλικία) και τις ιδιαίτερες παραμέτρους λειτουργίας της εκάστοτε εφαρμοζόμενης μεθόδου βιολογικής επεξεργασίας. Η συνδυασμένη χρησιμοποίηση βιολογικών μεθόδων και φυσικοχημικών διεργασιών για την επεξεργασία των διασταλαγμάτων, παράγει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα, εμφανίζει όμως αυξημένη τεχνική πολυπλοκότητα και υψηλό, συχνά απαγορευτικό, κόστος.

Η αδυναμία των βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας να επιτύχουν υψηλότερες απομακρύνσεις οργανικού φορτίου, αποδίδεται συχνά στην παρουσία στα διασταλάγματα

υψηλών συγκεντρώσεων διαλυτής οργανικής ύλης, που περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων, και χουμικές ενώσεις. Έχει αποδειχθεί ότι οι χουμικές ενώσεις εμφανίζουν μεγάλη ανθεκτικότητα σε συνθήκες έντονης βιολογικής οξείδωσης, ενώ, πολλές φορές, η συγκέντρωσή τους παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη από την εφαρμοζόμενη μέθοδο βιολογικής επεξεργασίας, ιδιαίτερα σε αρκούντως σταθεροποιημένα διασταλάγματα. Εξάλλου, εκτός από την επίδρασή της στη βιολογική επεξεργασιμότητα των διασταλαγμάτων, η DOM επηρεάζει τη δέσμευση και μεταφορά μετάλλων και υδρόφοβων οργανικών συστατικών με πιθανή τοξική δράση στον τελικό υδάτινο αποδέκτη των επεξεργασμένων διασταλαγμάτων. Ως εκ τούτου, ο χαρακτηρισμός της DOM στα διασταλάγματα εμφανίζει αυξημένο ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε κλασματοποίηση και χαρακτηρισμός της DOM σε δείγματα «ώριμων» (σταθεροποιημένων) διασταλαγμάτων, τόσο πριν, όσο και έπειτα από την επεξεργασία τους με διάφορες μεθόδους. Συγκεκριμένα, τα διασταλάγματα υπεβλήθησαν (1) σε παρατεταμένο έντονο αερισμό, (2) σε αερόβια βιολογική επεξεργασία με ασυνεχή αντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων (SBR) και (3) σε χώνευση υπό αναερόβιες συνθήκες (batch δοκιμές). Η έρευνα επικεντρώθηκε στην απομάκρυνση του κλάσματος των χουμικών ενώσεων της DOM, μιας και αυτό θεωρείται ότι εμφανίζει τον χαμηλότερο βαθμό βιοαποικοδόμησης.

Επιπλέον, διερευνήθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης μιας μεθόδου με υψηλά χαρακτηριστικά απόδοσης και αξιοπιστίας, για την επεξεργασία των διασταλαγμάτων που παράγονται κατά την υγειονομική ταφή των αστικών στερεών απορριμμάτων στην Ελλάδα.

Η σχετικά νέα τεχνολογία των βιοαντιδραστήρων μεμβρανών (MBR), απόρροια της σύζευξης βιολογικών αντιδραστήρων και διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες, έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματική στην επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων, συνδυάζοντας υψηλές απομακρύνσεις οργανικού φορτίου και θρεπτικών, χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής και μικρές απαιτήσεις χώρου. Στα πλεονεκτήματα της εν λόγω τεχνολογίας συμπεριλαμβάνεται επίσης η ανεπηρέαστη λειτουργία από συνήθη προβλήματα που περιορίζουν την απόδοση των συμβατικών μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας, όπως διόγκωση ιλύος, μικρή καθιζησιμότητα, παραγωγή αερίων κ.λ.π. Βασικό μειονέκτημα των βιοαντιδραστήρων μεμβρανών αποτελεί το συχνά απαγορευτικό τους κόστος,

απόρροια του υψηλού κόστους αγοράς και αντικατάστασης των μεμβρανών και των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων για αερισμό και ανάμιξη.

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η εφαρμογή της τεχνολογίας MBR για την επεξεργασία διασταλαγμάτων ξεκίνησε μόλις στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ενώ στην Ελλάδα δεν έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα καμία σχετική εφαρμογή σε εργαστηριακό, πιλοτικό ή βιομηχανικό επίπεδο. Η παρούσα διπλωματική εργασία έρχεται να καλύψει το παραπάνω κενό, παρουσιάζοντας τα προκαταρκτικά αποτελέσματα από τη λειτουργία μιας εργαστηριακής μονάδας ασυνεχούς αντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων με μεμβράνες (MSBR) για επεξεργασία «ώριμων» διασταλαγμάτων με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου. Στα πλαίσια της έρευνας εξετάστηκαν διάφορα λειτουργικά σχήματα για μέγιστη απομάκρυνση οργανικών συστατικών και θρεπτικών, ενώ δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στο στάδιο της απονιτροποίησης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

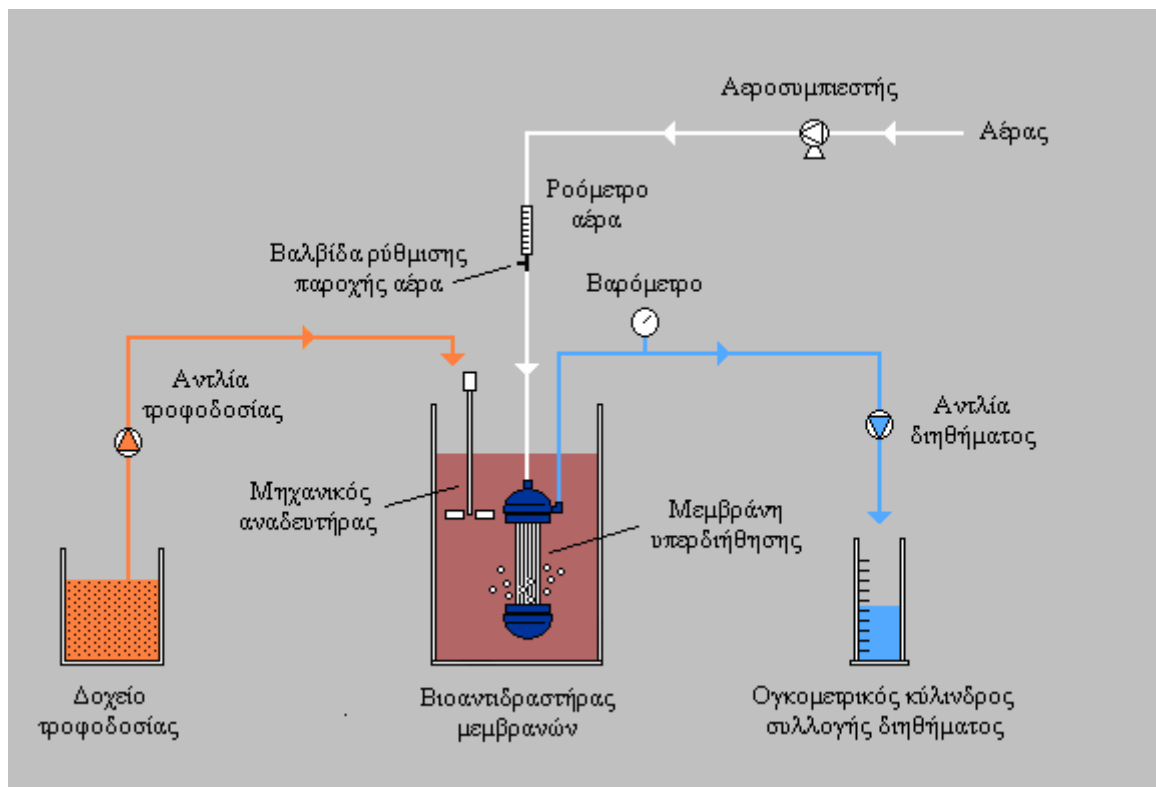
5.1 Αντιδραστήρας MSBR

5.1.1 Εργαστηριακή διάταξη

Η εργαστηριακή διάταξη MSBR που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των διασταλαγμάτων αποτελούνταν από ένα βιολογικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, στον οποίο ήταν βυθισμένη μία μεμβράνη υπερδιήθησης κοίλων ινών (Σχήμα 11). Ο αντιδραστήρας ήταν ένα κυλινδρικό δοχείο από Plexiglas ύψους 50 cm και εσωτερικής διαμέτρου 14.3 cm. Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα ήταν 8 L, ενώ ο όγκος εργασίας ήταν 4.7 L. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο εκτοπισμένος από τη μεμβράνη όγκος ήταν 0.3 L, ο φαινόμενος όγκος του μικτού υγρού στον αντιδραστήρα ήταν 5 L. Η τροφοδοσία των διασταλαγμάτων στον MSBR πραγματοποιούνταν με τη βοήθεια μιας μικρής περισταλτικής αντλίας μεταβλητού αριθμού στροφών (Seko PR1). Μία παρόμοια περισταλτική αντλία χρησιμοποιούνταν για την προσθήκη διαλύματος μεθανόλης στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια των διαστημάτων απονιτροποίησης. Η εξαγωγή του διηθήματος από τον MSBR πραγματοποιούνταν μέσω μιας αντλίας κενού μεταβλητής παροχής (Watson Marlow 503U). Η αντλία κενού συνδεόταν στην άνω κεφαλή στήριξης των μεμβρανικών ινών και δημιουργούσε την απαραίτητη διαφορά πίεσης (υποπίεση) μεταξύ της εξωτερικής και εσωτερικής επιφάνειάς τους. Οι τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) εμφανίζονταν στην οθόνη ενός αναλογικού βαρομέτρου (Kindmen) που παρεμβάλλονταν στη γραμμή διηθήματος μεταξύ της μεμβράνης και της αντλίας κενού. Η κλίμακα του βαρομέτρου ήταν -1 έως 0 bar.

Η μεμβράνη που αποτέλεσε την «καρδιά» του πειραματικού συστήματος ήταν το μοντέλο εργαστηριακής κλίμακας ZW-1 που κατασκευάζεται και προμηθεύεται από την канаδική εταιρία Zenon Environmental Inc (3239 Dundas St. W., Oakville, Ontario, Canada). Αναλυτική περιγραφή της μεμβράνης γίνεται στην ενότητα που ακολουθεί. Η διοχέτευση αέρα στο εσωτερικό του MSBR γινόταν μέσω του κεντρικού σωλήνα αερισμού που φέρει το μοντέλο ZW-1. Συγκεκριμένα, ο τροφοδοτούμενος αέρας εισέρχονταν από την άνω κεφαλή

της μεμβράνης, διέσχιζε τον εσωτερικό σωλήνα αερισμού και εξέρχονταν υπό τη μορφή χονδρών φυσαλίδων από μικροσκοπικές οπές τοποθετημένες στη βάση της κάτω κεφαλής της μεμβράνης. Η ρύθμιση της επιθυμητής παροχής αέρα πραγματοποιούνταν μέσω βαλβίδας και ροομέτρου (Meterate Type G). Ο ρόλος του αερισμού στην εργαστηριακή διάταξη ήταν τριπλός: (1) ικανοποίηση των απαιτήσεων της βιομάζας σε διαλυμένο οξυγόνο, (2) απόξεση και αποκόλληση των στερεών αποθέσεων από την εξωτερική επιφάνεια των ινών και (3) εισαγωγή συμπληρωματικής ανάμιξης στο σύστημα. Η ανάμιξη του μικτού υγρού κατά τη διάρκεια των αερόβιων και ανοξικών διαστημάτων εξασφαλιζόταν μέσω ενός μηχανικού αναδευτήρα. Τέλος, η λειτουργία του αερισμού, όπως και των αντλιών τροφοδοσίας διασταλαγμάτων, προσθήκης διαλύματος μεθανόλης και εξαγωγής διηθήματος ρυθμιζόταν αυτόματα μέσω χρονοδιακοπών (comptime 16 θέσεων).



Σχήμα 11. Σχηματική απεικόνιση εργαστηριακού βιοαντιδραστήρα μεμβρανών

5.1.2 Μεμβράνη ZW-1

Στο Σχήμα 12 φαίνεται μια φωτογραφία του μοντέλου ZW-1, ενώ στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται συνοπτικά τα τεχνικά χαρακτηριστικά του. Πρόκειται για μία απλή και συμπαγή μονάδα (module) μεμβρανών υπερδιήθησης τύπου κοίλων ινών που προορίζεται για χρησιμοποίηση σε εργαστηριακές διατάξεις MBR βυθιζόμενων μεμβρανών, με στόχο την απόκτηση προκαταρκτικών δεδομένων σχεδιασμού πριν από τη διενέργεια δοκιμών πιλοτικής κλίμακας. Το μοντέλο ZW-1 χρησιμοποιεί τις ίδιες ίνες με το πλήρους κλίμακας μοντέλο ZeeWeed-500 (ZW-500 module). Το ZW-500 αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο του συστήματος ZenoGem της εταιρίας Zenon, που είναι το πλέον διαδεδομένο εμπορικό σύστημα MBR για επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Το ZW-500 προκύπτει από την επισώρευση εκατοντάδων ανεξάρτητων μεμβρανικών ινών που τοποθετούνται κατακόρυφα μεταξύ δύο κεφαλών στήριξης. Το μήκος των ινών είναι ελαφρά μεγαλύτερο από την απόσταση μεταξύ των κεφαλών στήριξης, ώστε να διευκολύνεται η κίνησή τους κατά τη διάρκεια της διήθησης υπό συνθήκες αερισμού. Η διάταξη που προκύπτει από την ενσωμάτωση πολλών ανεξάρτητων modules σε κατάλληλα διαμορφωμένο ορθογωνικό πλαίσιο ονομάζεται κασέτα (ZW-500 cassette). Η εταιρία Zenon κατασκευάζει κασέτες που περιλαμβάνουν από 1 έως 36 modules, ανάλογα με τη χωρητικότητα σχεδιασμού της εκάστοτε εγκατάστασης. Στο Σχήμα 12 φαίνεται μία τυπική κασέτα ZW-500, καθώς και τα ανεξάρτητα modules ZW-500 από τα οποία δομείται.

Το μοντέλο ZW-500 είναι εγκεκριμένο από το Εθνικό Ίδρυμα Υγιεινής των Η.Π.Α. (National Sanitation Foundation, NSF) ως μονάδα υπερδιήθησης. Οι ίνες του είναι κατασκευασμένες από ενισχυμένο πολυμερές υλικό για μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και εμφανίζουν υψηλή διαπερατότητα στο νερό, ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζουν τη διέλευση βιολογικών ρυπαντών, σωματιδιακών συστατικών και κολλοειδών ειδών. Στα συκρατούμενα συστατικά περιλαμβάνονται βακτήρια, θολότητα, Giardia cysts και Cryptosporidium oocysts σε επίπεδο μεγαλύτερο του 6 log και, τέλος, ιοί σε επίπεδο μεγαλύτερο του 2 log.

Η ποιότητα του διηθήματος που παράγεται από το ZW-1 είναι αντιπροσωπευτική εκείνης που παράγεται από το ZW-500, λόγω ομοιότητας κλίμακας. Έτσι, η χρήση του ZW-1 καθιστά δυνατή τη μεταφορά των παραγόμενων δεδομένων απόρριψης από την εργαστηριακή στην ολοκληρωμένη (πλήρη) κλίμακα. Επιπλέον, η χρήση του ZW-1 επιτρέπει

την προκαταρκτική εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης των μεμβρανών και τη συγκριτική αξιολόγηση των εφαρμοζόμενων τεχνικών φυσικού ή χημικού καθαρισμού. Από την άλλη μεριά, όμως, το ZW-1 δεν παράγει συγκρίσιμα αποτελέσματα με το ZW-500 σχετικά με τα υδραυλικά χαρακτηριστικά (ροή διηθήματος, διαμεμβρανική πίεση) και τις ενεργειακές απαιτήσεις του MBR. Η διαφωνία αυτή οφείλεται στις κοντύτερες και πυκνότερα τοποθετημένες ίνες του ZW-1 σε σχέση με εκείνες του ZW-500, αλλά και στο διαφορετικό καθεστώς αερισμού των δύο μοντέλων. Επίσης, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά την ερμηνεία των παραγόμενων πειραματικών δεδομένων που σχετίζονται με τη ρύπανση των ινών του ZW-1 από υπερβολική εναπόθεση στερεών συστατικών στην εξωτερική τους επιφάνεια.

Πίνακας 12. Τεχνικά χαρακτηριστικά του μοντέλου υπερδιήθησης ZW-1 (Zenon, 2001)

Χαρακτηριστικό	Περιγραφή/Τιμή
Μοντέλο	ZW-1, βυθιζόμενη μεμβράνη υπερδιήθησης
Γεωμετρία	Κοίλες ίνες
Καθεστώς ροής	Dead-end, διήθηση από έξω προς τα μέσα
Υλικό κατασκευής	ΠολυβινυλιδENOφθορίδιο (PVDF)
Ονομαστικό μέγεθος πόρων	0.04 μm
Απόλυτη απόρριψη στερεών	0.1 μm
Ονομαστική επιφάνεια	0.047 m ²
Μέγιστη επιτρεπτή TMP λειτουργίας	62 kPa (0.62 bar)
Τυπικό εύρος TMP λειτουργίας	10-50 kPa (0.10-0.50 bar)
Εύρος pH λειτουργίας	5-9
Μέγιστη έκθεση σε OCl ⁻	1000 mg/L
Μέγιστη θερμοκρασία πλύσης	40°C



Σχήμα 12. Φωτογραφία του μοντέλου εργαστηριακής κλίμακας ZW-1 (αριστερά) και μιας τυπικής κασέτας ZW-500 (δεξιά)

5.2 Αντιδραστήρας SBR

Η εργαστηριακή διάταξη SBR που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των διασταλαγμάτων αποτελούνταν από ένα βιολογικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (Σχήμα 13). Ως αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε ποτήρι ζέσεως των 1000 mL, ενώ ο όγκος εργασίας ήταν 600 mL. Η τροφοδοσία των διασταλαγμάτων στον SBR πραγματοποιούνταν με τη βοήθεια μιας μικρής περισταλτικής αντλίας μεταβλητού αριθμού στροφών (Seko PR1). Η εξαγωγή των επεξεργασμένων διασταλαγμάτων (υπερκείμενο) κατά το βήμα εκκένωσης γινόταν με σифόνιο των 100 mL. Η διαβίβαση αέρα στο σύστημα γινόταν μέσω μιας μικρής αεραντλίας ενυδρείου με κυλινδρικό πορώδη διαχυτήρα. Η ανάμιξη του μικτού υγρού κατά τα ανοξικά διαστήματα εξασφαλιζόταν μέσω ενός μαγνητικού αναδευτήρα (techmatec). Τέλος, η λειτουργία της αντλίας τροφοδοσίας και της αεραντλίας ρυθμιζόταν αυτόματα μέσω χρονοδιακοπών (comptime 16 θέσεων).



Σχήμα 13. Φωτογραφία εργαστηριακού αντιδραστήρα SBR

5.3 Πειράματα κλασματοποίησης

5.3.1 Γενικά

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένας από τους βασικούς σκοπούς της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εφαρμογή της κλασματοποίησης διαλυτής οργανικής ύλης με μη ιονικές ρητίνες σε δείγματα «ώριμων» διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ, τόσο πριν, όσο και έπειτα από την επεξεργασία τους με διάφορες μεθόδους. Για το σκοπό αυτό, επιλέχθηκε η μέθοδος των Marhaba et al. (2003), σύμφωνα με την οποία μπορούν να υπολογιστούν όλα τα κλάσματα της DOM από τις διαφορές των συγκεντρώσεων πριν και μετά από κάθε στήλη, χωρίς να είναι απαραίτητη η παραλαβή αυτών.

Η εφαρμογή της μεθόδου περιορίστηκε στο διαχωρισμό στα κλάσματα που προκύπτουν μόνο από τη χρήση της μη ιονικής ρητίνης (τρεις στήλες), καθώς η συνολική μέθοδος είναι εξαιρετικά χρονοβόρα και δαπανηρή, ενώ τα κλάσματα που ενδιαφέρουν είναι κυρίως τα υδρόφοβα και συγκεκριμένα τα υδρόφοβα οξέα (χουμικές ενώσεις). Δεν έγινε παραλαβή των κλασμάτων και η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Supelite DAX-8 για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.3.2.2.

Συνοπτικά, η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε ενυδάτωση και προκαταρκτικό καθαρισμό του κοκκώδους υλικού της DAX-8, πλήρωση των στηλών με αυτό το υλικό και τελικό καθαρισμό των κλινών. Ακολουθούσε διήθηση του δείγματος από φίλτρο με διάμετρο πόρων 0.45 μm και, τελικώς, κλασματοποίηση της DOM με κατάλληλες ρυθμίσεις του pH. Τα κλάσματα που προσροφώνταν στις τρεις στήλες ήταν οι υδρόφοβες ουδέτερες ενώσεις (HoN), υδρόφοβες βάσεις (HoB) και υδρόφοβα οξέα (HoA), ενώ στο τελικό διήθημα παραλαμβάνονταν όλες οι υδρόφιλες ενώσεις (Hi). Στο δείγμα πριν και μετά από κάθε στήλη προσδιοριζόταν ο ολικός οργανικός άνθρακας και λαμβανόταν το φάσμα υπεριώδους.

5.3.2 Προκατεργασία υλικού ρητίνης - προετοιμασία στηλών

5.3.2.1 Ενυδάτωση ρητίνης

Η ρητίνη DAX-8 διατίθεται σε ενυδατωμένη μορφή. Παρόλα αυτά, παρατεταμένη έκθεση της ρητίνης στον αέρα κατά τη διάρκεια αποθήκευσης, μπορεί να προκαλέσει ξήρανση του υλικού της. Έτσι, το υλικό της ρητίνης πρέπει να διαβρέχεται (ενυδατώνεται) πριν από κάθε χρήση της. Η διαδικασία ενυδάτωσης που ακολουθήθηκε, περιελάμβανε τα κάτωθι βήματα:

- (1) Μεταφορά της ξηρής ρητίνης (50 g) σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL και προσθήκη επαρκούς ποσότητας μεθανόλης ώστε να καλυφθεί το υλικό της ρητίνης κατά 2.5-5 cm.
- (2) Ήπια ανάδευση για 1 min ώστε να εξασφαλισθεί πλήρης ανάμιξη, ακολουθούμενη από συνθήκες ηρεμίας για 15 min ώστε να κατακαθίσει το υλικό της ρητίνης.
- (3) Προσεκτική απόχυση της μεθανόλης χωρίς να διαταραχθεί το υποκείμενο στρώμα ρητίνης και αντικατάσταση της μεθανόλης με αποσταγμένο νερό. Ανάδευση του μίγματος ακολουθούμενη από συνθήκες ηρεμίας για 5-10 min.

5.3.2.2 Καθαρισμός ρητίνης

Ο σχολαστικός καθαρισμός της ρητίνης πριν από κάθε εφαρμογή διαχωρισμού είναι εξαιρετικής σημασίας. Μη επαρκής καθαρισμός της ρητίνης μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική διαρροή διαλυτού οργανικού άνθρακα στην έξοδο της στήλης διαχωρισμού. Στην

παρούσα εργασία, η πορεία καθαρισμού της ρητίνης τροποποιήθηκε σε σχέση με την κλασική μέθοδο διαδοχικής εκχύλισης Soxhlet (Thurman and Malcolm, 1981, Leenheer, 1981). Η πορεία καθαρισμού που ακολουθήθηκε, περιελάμβανε τα κάτωθι βήματα (Ma et al., 2001):

- (1) Πλήρωση διαχωριστικού χωνιού των 250 mL με την ενυδατωμένη ρητίνη.
- (2) Ξέπλυμα της ρητίνης με διάλυμα NaOH 0.5N μέχρι η συγκέντρωση του TOC στην εκροή να είναι < 50 mg/L περίπου.
- (3) Διαδοχική εκχύλιση της ρητίνης με μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και ξανά μεθανόλη επί 24-ωρο για κάθε διαλύτη. Απόρριψη των πρώτων 200 mL κάθε διαλύτη εκχύλισης στην εκροή και ανακυκλοφορία της υπόλοιπης ποσότητας διαλύτη μέσω της κλίνης της ρητίνης.

Στο βήμα (3), για την ανακυκλοφορία των διαλυτών εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε μικρή περισταλτική αντλία Seko PR1, με ρυθμό ανακυκλοφορίας περίπου 3 mL/min. Μετά το βήμα (3), η καθαρή (εκχυλισμένη) ρητίνη μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 150 mL και καλύφθηκε με επαρκή ποσότητα μεθανόλης (όχι λιγότερο από 2 cm πάνω από τη ρητίνη). Τέλος, το ποτήρι ζέσεως σφραγίστηκε αεροστεγώς για φύλαξη της καθαρής ρητίνης μέχρι τη διενέργεια των δοκιμών κλασματοποίησης.

5.3.2.3 Υπολογισμός ποσότητας ρητίνης

Ο υπολογισμός της ποσότητας της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε για την πλήρωση των στηλών έγινε βάσει των συλλογισμών του Leenheer (1981). Σύμφωνα με αυτόν, η διαφοροποίηση των υδρόφοβων-υδρόφιλων ιδιοτήτων καθορίζεται από την πολικότητα της ένωσης που προσδιορίζεται και την αναλογία της ποσότητας της ρητίνης και του όγκου του δείγματος που θα διέλθει μέσω της ρητίνης. Καθώς πολλές οργανικές ενώσεις εμφανίζουν κάποια συγγένεια ως προς τη μη ιονική ρητίνη (και υδρόφιλες και υδρόφοβες), ο διαχωρισμός των υδρόφοβων και υδρόφιλων ιδιοτήτων δεν είναι ακριβής, αλλά καθορίζεται συμβατικά. Έτσι, στην περίπτωση της κλασματοποίησης διαλυτής οργανικής ύλης, ως υδρόφοβες θεωρούνται οι ενώσεις που παραμένουν στη μη ιονική ρητίνη σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50%. Αντίστοιχα, ως υδρόφιλες χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που εκλούνται από την ίδια στήλη σε ποσοστό πάνω από 50%, σε συγκεκριμένη αναλογία ποσοτήτων

υλικού της ρητίνης και νερού (δείγματος). Η σχέση που εφήρμοσε ο Leenheer και εκφράζει τα παραπάνω, είναι:

$$V = 2V_o(1+k) \quad (5.1)$$

όπου:

V: συνολικός όγκος του δείγματος που διέρχεται από τη στήλη, mL

V_o : κενός όγκος της κλίνης, mL

k: συντελεστής χωρητικότητας

Στην παραπάνω σχέση, ο συντελεστής χωρητικότητας (capacity factor) θεωρείται ότι λαμβάνει την τιμή 50 για μία υποθετική ένωση, η οποία κατακρατείται κατά 50% και εκλύεται κατά 50%.

Ο όγκος των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν 200 mL, αρκετός για να γίνουν όλες οι απαραίτητες μετρήσεις. Για $V = 200$ mL και $k = 50$, είναι $V_o = 1.96$ mL. Είναι όμως γνωστό ότι $\varepsilon = V_o/V_b$, όπου ε το πορώδες της κλίνης και V_b ο συνολικός όγκος της κλίνης (bed volume). Οπότε, αν θεωρηθεί ότι ο κενός όγκος καταλαμβάνει το 60% του συνολικού όγκου της κλίνης (πορώδες $\sim 0.6 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$), είναι $V_b = 1.96/0.6 = 3.27$ mL. Στην πράξη, και για την αποφυγή φαινομένων κορεσμού, χρησιμοποιήθηκαν 4 mL ρητίνης για την πλήρωση κάθε στήλης.

5.3.2.4 Προετοιμασία στηλών

Στην παρούσα εργασία δεν χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες κυλινδρικές στήλες, αλλά διαχωριστικά χωνιά των 100 mL (εφεξής θα αναφέρονται ως στήλες). Η προετοιμασία των στηλών πριν από κάθε εφαρμογή της διαδικασίας κλασματοποίησης, περιελάμβανε τα κάτωθι βήματα:

- (1) Τοποθέτηση υαλοβάμβακα στον πυθμένα κάθε στήλης για στήριξη του υλικού της ρητίνης.
- (2) Προσεκτική πλήρωση των στηλών με την απαραίτητη ποσότητα εναιωρήματος ρητίνης (διαποτισμένη με μεθανόλη ρητίνη).

- (3) Πλύση κάθε στήλης διαδοχικά με αποσταγμένο νερό, διάλυμα NaOH 0.1N, διάλυμα HCl 0.1N και ξανά αποσταγμένο νερό για απομάκρυνση των εναπομενόντων ακαθαρσιών. Μετά το τελικό βήμα καθαρισμού, η συγκέντρωση του DOC του αποσταγμένου νερού στην εκροή κάθε στήλης ήταν μεταξύ 0.2-0.9 mg/L.

5.3.2.5 Φόρτιση ρητίνης

Ως φόρτιση της ρητίνης (loading) χαρακτηρίζεται η διεργασία κατά την οποία το δείγμα ή διάλυμα τροφοδοσίας διέρχεται μέσω της στήλης, με αποτέλεσμα την προσρόφηση των συστατικών που μας ενδιαφέρουν στο υλικό της ρητίνης που πληροί τη στήλη διαχωρισμού. Η προσρόφηση αποτελεί διεργασία ισορροπίας και, ως εκ τούτου, η κατακράτηση του συστατικού που μας ενδιαφέρει ποτέ δεν είναι πλήρης. Για να εξασφαλιστεί ικανοποιητική κατακράτηση, ο ρυθμός φόρτισης της ρητίνης πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2-16 bed vol. ανά ώρα. Ρυθμοί φόρτισης που βρίσκονται πλησίον του κάτω άκρου του επιτρεπτού εύρους φόρτισης, συνεπάγονται υψηλούς ρυθμούς προσρόφησης. Από την άλλη μεριά, ρυθμοί φόρτισης που υπερβαίνουν την τιμή των 8 bed vol. ανά ώρα, συνεπάγονται μεγαλύτερη διαρροή του προσροφήματος μέσω της προσροφητικής κλίνης.

Στην παρούσα εργασία, η παροχή διηθήματος (ρυθμός εκροής από τη στήλη) ρυθμίστηκε στα 0.83 mL/min ή 49.8 mL/h. Για όγκο υγρής κλίνης ίσο προς 4 mL, η εν λόγω παροχή ισοδυναμούσε με ρυθμό φόρτισης ίσο προς 12.45 bed vol. ανά ώρα, δηλαδή εντός του επιτρεπτού πεδίου ρυθμών φόρτισης. Για όγκο δείγματος 200 mL, ο συνολικός χρόνος διέλευσης από κάθε στήλη ήταν περίπου 240 min (4 h). Τέλος, δεδομένου ότι ο κενός χώρος της κλίνης ήταν 2.4 mL, ο μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής κάθε υγρού στοιχείου του δείγματος στην κλίνη ήταν περίπου 2.9 min.

5.3.3 Διαδικασία κλασματοποίησης

Η πειραματική διαδικασία κλασματοποίησης της διαλυτής οργανικής ύλης που εφαρμόστηκε, περιελάμβανε τα κάτωθι βήματα (Τζούπανος, 2005):

- (1) Διήθηση του προς κλασματοποίηση δείγματος από φίλτρο 0.45 μm .
- (2) Έλεγχος pH του δείγματος, μέτρηση TOC και UV.
- (3) Εάν το pH του αρχικού δείγματος ήταν 7 (± 0.2), τότε τροφοδότηση στην πρώτη στήλη, διαφορετικά διόρθωση του pH και έπειτα τροφοδότηση στην πρώτη στήλη.
- (4) Μέτρηση TOC και UV στο διήθημα της πρώτης στήλης.
- (5) Ρύθμιση pH του διηθήματος της πρώτης στήλης σε 10 με διάλυμα NaOH 2N και έπειτα τροφοδότηση στη δεύτερη στήλη.
- (6) Μέτρηση TOC και UV στο διήθημα της δεύτερης στήλης.
- (7) Ρύθμιση pH του διηθήματος της δεύτερης στήλης σε 2 με διάλυμα HCl 2N και έπειτα τροφοδότηση στην τρίτη στήλη.
- (8) Μέτρηση TOC και UV στο τελικό διήθημα.

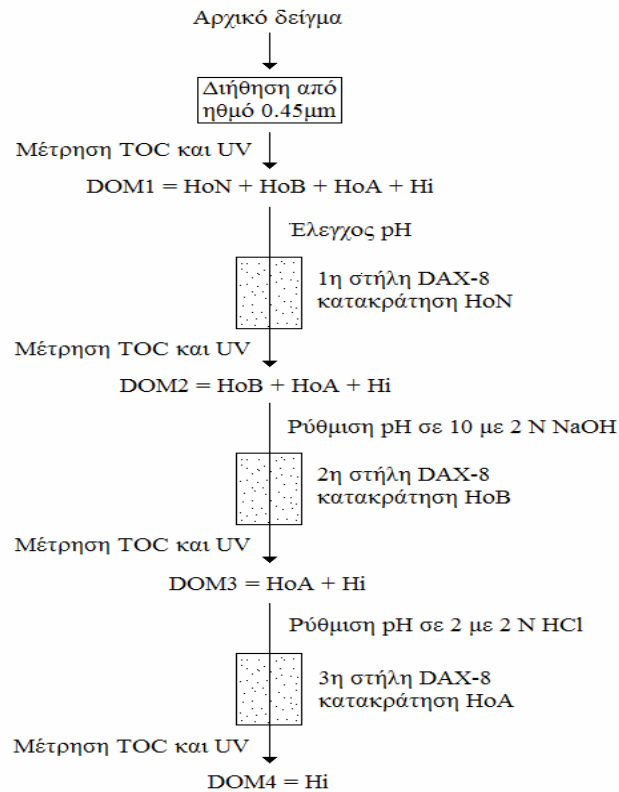
Η παραπάνω διαδικασία κλασματοποίησης φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 14, όπου αναφέρονται και τα κλάσματα των ενώσεων που συνιστούν το δείγμα πριν και μετά από κάθε στήλη. Οι συγκεντρώσεις του κάθε κλάσματος προέκυψαν από την αφαίρεση των τιμών DOM ($\omega\varsigma$ TOC) πριν και μετά από κάθε στήλη, ήτοι:

$$\text{HoN} = \text{DOM}_1 - \text{DOM}_2$$

$$\text{HoB} = \text{DOM}_2 - \text{DOM}_3$$

$$\text{HoA} = \text{DOM}_3 - \text{DOM}_4$$

$$\text{Hi} = \text{DOM}_4$$



Σχήμα 14. Σχηματική παράσταση της διαδικασίας κλασματοποίησης διαλυτής οργανικής ύλης

5.4 Μέτρηση φυσικοχημικών παραμέτρων

Συνήθειες φυσικοχημικές παράμετροι

Τα διασταλάγματα αναλύθηκαν σύμφωνα με Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF, 1989) ως προς τις ακόλουθες φυσικοχημικές παραμέτρους: pH, αγωγιμότητα, θολότητα, αλκαλικότητα, βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD_5), χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ολικό άζωτο (TN), αμμωνιακά (NH_4-N), νιτρικά (NO_3-N) και φωσφορικά (PO_4-P).

Οι παραπάνω φυσικοχημικές παράμετροι, μετρήθηκαν επίσης στην παραγόμενη εκροή των συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν, δηλαδή στο υπερκείμενο υγρό του αντιδραστήρα SBR και στο διήθημα του αντιδραστήρα MSBR. Επιπλέον, το μικτό υγρό κάθε βιοαντιδραστήρα αναλύθηκε σύμφωνα με Standard Methods

(APHA-AWWA-WPCF, 1989) ως προς τις ακόλουθες παραμέτρους: pH, διαλυμένο οξυγόνο (DO), ολικά αιωρούμενα στερεά μικτού υγρού (mixed liquor suspended solids, MLSS), πτητικά αιωρούμενα στερεά μικτού υγρού (mixed liquor volatile suspended solids, MLVSS) και σταθερά (μη πτητικά) αιωρούμενα στερεά μικτού υγρού (mixed liquor fixed suspended solids, MLFSS).

Ολικός οργανικός άνθρακας

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της διαλυτής οργανικής ύλης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή TOC-V_{CSH} της εταιρείας Shimadzu. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο εγχειρίδιο του οργάνου. Κατασκευάστηκαν δύο καμπύλες αναφοράς, μία για τον ολικό άνθρακα (total carbon, TC) και μία για τον ολικό ανόργανο άνθρακα (total inorganic carbon, TIC). Για την καμπύλη TC χρησιμοποιήθηκε όξινο φθαλικό κάλιο, ενώ για την καμπύλη TIC χρησιμοποιήθηκε ανθρακικό και όξινο ανθρακικό νάτριο. Οι συγκεντρώσεις των προτύπων που παρασκευάστηκαν ήταν 2, 5, 10, 20, 50 και 100 mg/L. Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon, TOC) γινόταν έμμεσα, από τη διαφορά ολικού μείον ανόργανου άνθρακα ($TOC = TC - TIC$).

Απορρόφηση υπεριώδους-ορατού

Η λήψη των φασμάτων υπεριώδους-ορατού έγινε με το φασματοφωτόμετρο UV-vis μοντέλο U-2000 της εταιρείας Hitachi. Η περιοχή σάρωσης ήταν από τα 800 έως τα 190 nm και η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 nm/min. Οι κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από χαλαζία με πλάτος 10 mm.

Όπως και οι μετρήσεις TOC, η λήψη των φασμάτων των κλασμάτων γινόταν πριν και μετά από τις στήλες. Οι απορροφήσεις που οφείλονταν στις ενώσεις της οργανικής ύλης που προσροφούνταν σε κάθε στήλη, υπολογίστηκαν από τη διαφορά των απορροφήσεων πριν και μετά από κάθε στήλη.

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν και ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Πίνακας 13. Αναλυτικές μέθοδοι και εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία

Παράμετρος	Μέθοδος προσδιορισμού	Εργαστηριακός εξοπλισμός
pH	Ηλεκτρομετρικά	Ηλεκτρόδιο InLab 412, πεχάμετρο Metrohm 632 (Mettler Toledo)
Αγωγιμότητα		Ηλεκτρόδιο CM 35 (Crison)
Θολότητα	Νεφελομετρία	Θολόμετρο RATIO/XR (Hach)
Αλκαλικότητα	Ογκομέτρηση με αραιό H ₂ SO ₄	
Διαλυμένο οξυγόνο		Ηλεκτρόδιο Z 521 (Consort)
Απορρόφηση UV-vis		Φασματοφωτόμετρο UV-vis U-2000 (Hitachi)
BOD ₅	Μανομετρικά	Συσκευή BOD OxiDirect, θερμοστατούμενος θάλαμος επώασης (Lovibond)
TOC	Καύση σε υψηλή θερμοκρασία	Αναλυτής TOC-V _{CSH} (Shimadzu)
COD	Οξειδωση με χρωμοθεικά, φωτομετρία	Θερμοαντιδραστήρας LT 100, φασματοφωτόμετρο Lasa 100 (Dr. Lange)
TN	Φωτομετρία	-//-
NH ₄ -N	Indophenol blue, φωτομετρία	-//-
NO ₃ -N	2.6-dimethylphenol, φωτομετρία	-//-
PO ₄ -P	Phosphomolybdenum blue, φωτομετρία	-//-
MLSS	Διήθηση και ξήρανση στους 103-105°C	Φίλτρα 0.45 μm (Millipore), κλίβανος ξήρανσης Type 300 (Melag), αναλυτικός ζυγός Libror EB-330H (Shimadzu)
MLVSS	Έμμεσα, από διαφορά ολικών μείον σταθερών στερεών	
MLFSS	Καύση στους 550°C	Πυριαντήριο Thermolyne 1500 (Sybron)

5.5 Υπολογισμός παραμέτρων λειτουργίας βιοαντιδραστήρων

Απομάκρυνση

Από τις μετρούμενες συγκεντρώσεις των παραμέτρων ρύπανσης στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα και στην εκροή των εργαστηριακών βιοαντιδραστήρων, υπολογίσθηκαν οι αντίστοιχες % απομακρύνσεις τους, βάσει της ακόλουθης σχέσης:

$$R_i = \frac{(S_i)_{in} - (S_i)_{out}}{(S_i)_{in}} \times 100 \quad (5.2)$$

όπου:

R_i : ποσοστιαία απομάκρυνση της παραμέτρου i , %

$(S_i)_{in}$: συγκέντρωση της παραμέτρου i στο διαστάλαγμα, mg/L

$(S_i)_{out}$: συγκέντρωση της παραμέτρου i στην εκροή, mg/L

Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Για τον υπολογισμό του υδραυλικού χρόνου παραμονής (hydraulic residence time), εφαρμόστηκε η κάτωθι σχέση:

$$HRT = \left(\frac{V_R}{V_F} \right) \times t_c \quad (5.3)$$

όπου:

HRT: υδραυλικός χρόνος παραμονής, d

V_R : ενεργός όγκος αντιδραστήρα, m³

V_F : τροφοδοτούμενος όγκος διασταλαγμάτων ανά κύκλο λειτουργίας, m³/cycle

t_c : συνολική διάρκεια κύκλου λειτουργίας, d/cycle

Οργανική φόρτιση αντιδραστήρα

Για τον υπολογισμό της οργανικής φόρτισης του αντιδραστήρα (space loading rate) σε όρους COD, εφαρμόστηκε η κάτωθι σχέση:

$$L_{RS} = \frac{(S_{COD})_{in} V_F^*}{V_R} \quad (\chi.3)$$

όπου:

L_{RS} : οργανική φόρτιση χώρου, kgCOD/m³/d

$(S_{COD})_{in}$: μέση συγκέντρωση COD στο διαστάλαγμα, kg/m³

V_F^* : τροφοδοτούμενος όγκος διασταλαγμάτων ανά ημέρα λειτουργίας, m³/d

Οργανική φόρτιση ιλύος

Για τον υπολογισμό της οργανικής φόρτισης ιλύος (sludge loading rate) σε όρους COD, εφαρμόστηκε η κάτωθι σχέση:

$$L_{RX} = \frac{(S_{COD})_{in} V_F^*}{X_V V_R} \quad (\chi.4)$$

όπου:

L_{RX} : οργανική φόρτιση ιλύος, kgCOD/kg/MLVSS/d

X_V : πτητικά αιωρούμενα στερεά μικτού υγρού, kg/m³

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Χαρακτηρισμός και σύσταση διασταλαγμάτων

6.1.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Τα διασταλάγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία προήλθαν από τον ΧΥΤΑ του Συνδέσμου ΟΤΑ Θεσσαλονίκης, που βρίσκεται στην περιοχή Ταγαδάρες και ξεκίνησε να δέχεται ΑΣΑ από το 1981. Η συνολική ποσότητα ΑΣΑ που εναποθέτονται στον ΧΥΤΑ υπολογίζεται κατά μέσο όρο σε 1200 t/d. Περίπου το 51.7% των ΑΣΑ είναι οργανικής σύστασης, ενώ το χαρτί, το πλαστικό και τα μέταλλα αποτελούν το 17.7, το 7.2 και το 5.9% αντίστοιχα του συνολικού βάρους των απορριμμάτων (Τάτση, 2000). Συνολικά, σε διάστημα εννέα μηνών (Μάιος 2006 έως Ιανουάριος 2007), οργανώθηκαν και πραγματοποιήθηκαν εννέα δειγματοληψίες διασταλαγμάτων (sampling events). Η λήψη των δειγμάτων γινόταν από το χαμηλότερο τμήμα της περιοχής ταφής των ΑΣΑ, όπου τα διασταλάγματα εξέρχονταν με φυσική ροή σχηματίζοντας μία τεχνητή λίμνη (δεξαμενή σταθεροποίησης). Τα λαμβανόμενα δείγματα συλλέγονταν σε πλαστικά δοχεία των 20 L και μεταφέρονταν άμεσα στο εργαστήριο, όπου διατηρούνταν στο ψυγείο στους 4°C.

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων, όπως προέκυψαν από σχετικές αναλύσεις που έγιναν στο σύνολο των δειγμάτων που συλλέχθηκαν. Οι υψηλές τιμές pH και οι χαμηλές τιμές COD φανερώνουν «ώριμα» διασταλάγματα που προέρχονται από παλαιό ΧΥΤΑ. Ο υψηλός βαθμός σταθεροποίησης των διασταλαγμάτων υποδηλώνεται και από τις εξαιρετικά χαμηλές τιμές BOD₅ που μετρήθηκαν στα δείγματα Δεκεμβρίου 2006 και Ιανουαρίου 2007 (235 και 159 mg/L, αντίστοιχα). Οι τιμές του λόγου BOD₅ : COD στα εν λόγω δείγματα ήταν αντίστοιχα 0.098 και 0.077, ενδεικτικές του υψηλού βαθμού σταθεροποίησης των διασταλαγμάτων.

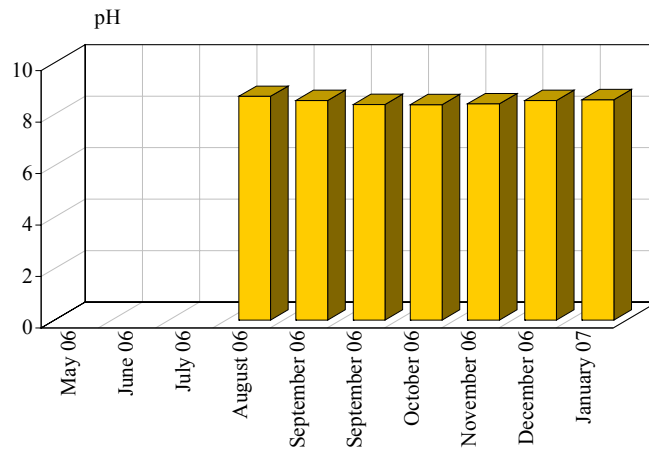
Στα Σχήματα 15-19 παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση ορισμένων παραμέτρων ρύπανσης των διασταλαγμάτων, όπως προέκυψε από σχετικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά σε καθένα από τα δείγματα που ελήφθησαν. Από τη μελέτη των Σχημάτων 15-19, προκύπτει ότι το COD αποτελεί την παράμετρο ρύπανσης με την εντονότερη εποχιακή διακύμανση. Έτσι, το μέσο COD εμφανίζει ανοδική πορεία κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών, λαμβάνει δε τη μέγιστη τιμή των 3938 mg/L στις αρχές

της φθινοπωρινής περιόδου (1^ο δείγμα Σεπτεμβρίου 2006). Ακολουθεί σταδιακή μείωση του COD, που λαμβάνει την ελάχιστη τιμή των 1460 mg/L στο μέσο της φθινοπωρινής περιόδου (δείγμα Οκτωβρίου 2006). Η δραστική αυτή μείωση στην τιμή του COD μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα αραίωσης των διασταλαγμάτων στη λίμνη σταθεροποίησης, απόρροια των συχνών βροχοπτώσεων κατά τους φθινοπωρινούς μήνες. Οι τιμές του TN παρουσιάζουν επίσης αξιόλογη εποχιακή διακύμανση, με εναλλαγή μεγίστων και ελαχίστων τιμών, τόσο κατά την καλοκαιρινή, όσο και κατά την φθινοπωρινή περίοδο. Οι τιμές των NH₄-N εμφανίζουν σχετική εποχιακή σταθερότητα, με εξαίρεση τη σταδιακά πτωτική πορεία τους κατά τη διάρκεια του τετραμήνου Μάιος-Αύγουστος 2006. Την ίδια σχετική σταθερότητα παρουσιάζουν και οι τιμές των NO₃-N, με εξαίρεση τη μικρή αύξησή τους κατά το δίμηνο Αύγουστος-Σεπτέμβριος 2006. Τέλος, οι τιμές του pH και των PO₄-P εμφανίζουν χαρακτηριστική εποχιακή σταθερότητα, ενώ η αλκαλικότητα ακολουθεί το ίδιο ακριβώς μοτίβο διακύμανσης με το COD.

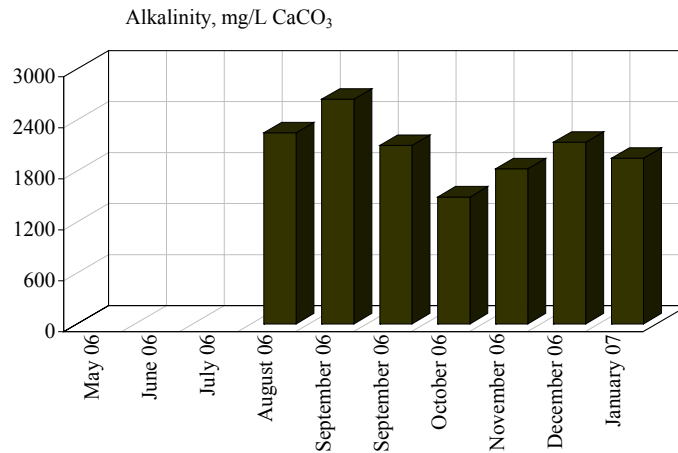
Πίνακας 14. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά διασταλαγμάτων, όπως προέκυψαν από αναλύσεις στο σύνολο των δειγμάτων που ελήφθησαν

Παράμετρος	Αριθμός μετρήσεων	Εύρος τιμών	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
pH	43	8.3-8.8	8.5	0.12
Αγωγιμότητα, mS/cm	20	10.8-11.5	11.3	0.19
Θολότητα, NTU	20	98-193	110	28.3
Αλκαλικότητα, mgCaCO ₃ /L	40	1474-2848	2031	348
BOD ₅ , mg/L	6 ⁽¹⁾	155-250 ⁽¹⁾	197 ⁽¹⁾	43 ⁽¹⁾
COD, mg/L	41	1391-3977	2393	617
TN, mg/L	26	310-574	419	79
NH ₄ -N, mg/L	27	207-403	281	57
NO ₃ -N, mg/L	26	7.7-25.4	14.8	4.9
PO ₄ -P, mg/L	28	5.2-13.7	7.8	1.7

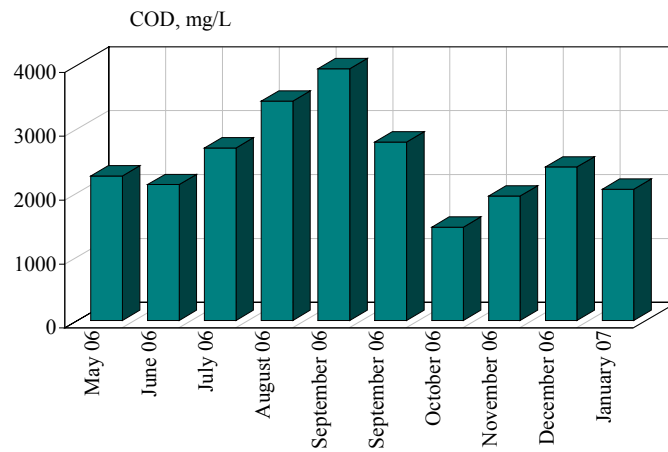
(1) Δείγματα Δεκεμβρίου 2006 και Ιανουαρίου 2007



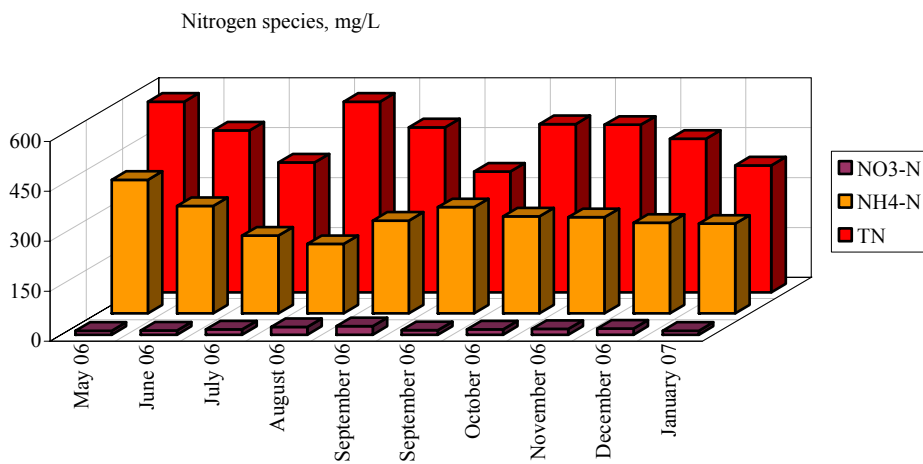
Σχήμα 15. Τιμές pH στα δείγματα «ώριμων» διασταλαγμάτων (οι τιμές pH των τριών πρώτων δειγμάτων εξαιρέθηκαν λόγω μη αξιόπιστης λειτουργίας του χρησιμοποιούμενου πεχαμέτρου)



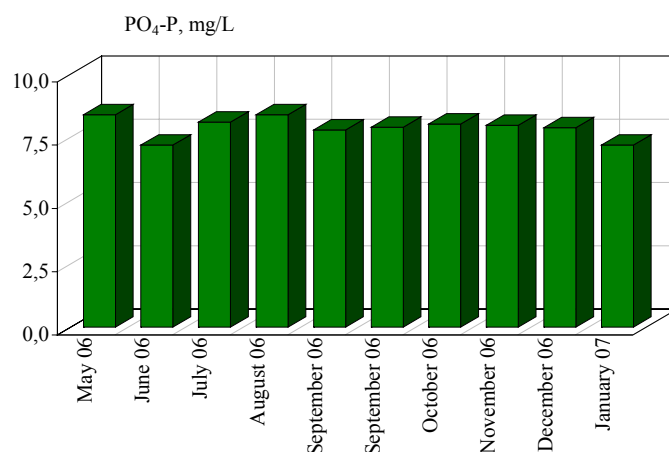
Σχήμα 16. Τιμές αλκαλικότητας στα δείγματα «ώριμων» διασταλαγμάτων (οι τιμές αλκαλικότητας των τριών πρώτων δειγμάτων εξαιρέθηκαν λόγω μη αξιόπιστης λειτουργίας του χρησιμοποιούμενου πεχαμέτρου)



Σχήμα 17. Συγκεντρώσεις COD στα δείγματα «ώριμων» διασταλαγμάτων



Σχήμα 18. Συγκεντρώσεις TN, NH₄-N και NO₃-N στα δείγματα «ώριμων» διασταλαγμάτων



Σχήμα 19. Συγκεντρώσεις PO₄-P στα δείγματα «ώριμων» διασταλαγμάτων

Η διαδικασία κλασματοποίησης της DOM εφαρμόστηκε στο δείγμα διασταλαγμάτων που ελήφθη το Νοέμβριο του 2006 (εφεξής Δείγμα Α), καθώς και σε ένα δεύτερο δείγμα (εφεξής Δείγμα Β), που ελήφθη έπειτα από περίπου 1 ½ χρόνο, το Μάιο του 2008. Στον Πίνακα 15 φαίνονται τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εν λόγω δειγμάτων, από τη σύγκριση των οποίων προκύπτει ότι το Δείγμα Α είναι πολύ πιο σταθεροποιημένο από το Δείγμα Β.

Πίνακας 15. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Δειγμάτων Α και Β (μέσες τιμές από σύνολο 5 μετρήσεων)

Παράμετρος	Δείγμα Α (Νοέμβριος 2006)	Δείγμα Β (Μάιος 2008)
pH	8.4	8.4
Αγωγιμότητα, mS/cm	11.3	23.1
Θολότητα, NTU	103	110
Αλκαλικότητα, mg/L CaCO ₃	1824	7084
BOD ₅ , mg/L	155	572
COD, mg/L	1946	4362
TOC, mg/L	624	1619
BOD ₅ : COD	0.08	0.13
TN, mg/L	354	1926
NH ₄ -N, mg/L	258	1652
NO ₃ -N, mg/L	10.5	22.1
PO ₄ -P, mg/L	6.6	19.9

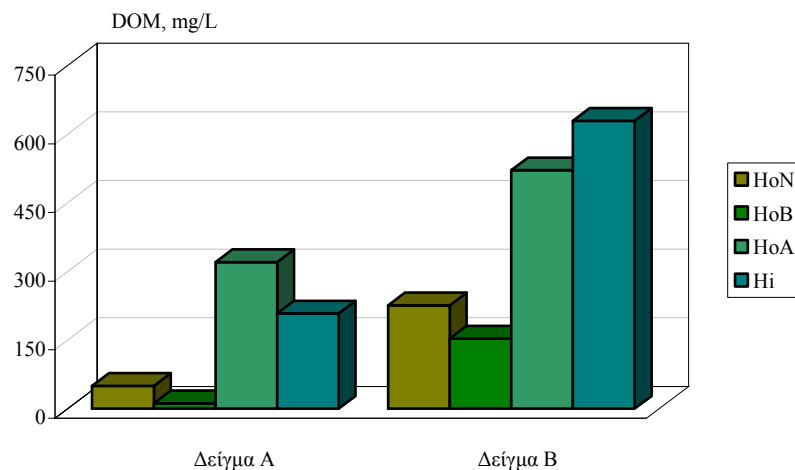
6.1.2 Συγκεντρώσεις κλασμάτων διαλυτής οργανικής ύλης

Στον Πίνακα 16 φαίνονται τα αποτελέσματα για τις ολικές συγκεντρώσεις και τις συγκεντρώσεις της DOM των επιμέρους κλασμάτων στα δείγματα των διασταλαγμάτων, καθώς επίσης και η % συνεισφορά κάθε κλάσματος στη συνολική DOM των δειγμάτων. Τα δεδομένα του Πίνακα 16 απεικονίζονται σχηματικά στα Σχήματα 20 (συγκέντρωση κλασμάτων) και 21 (% ποσοστό κλασμάτων).

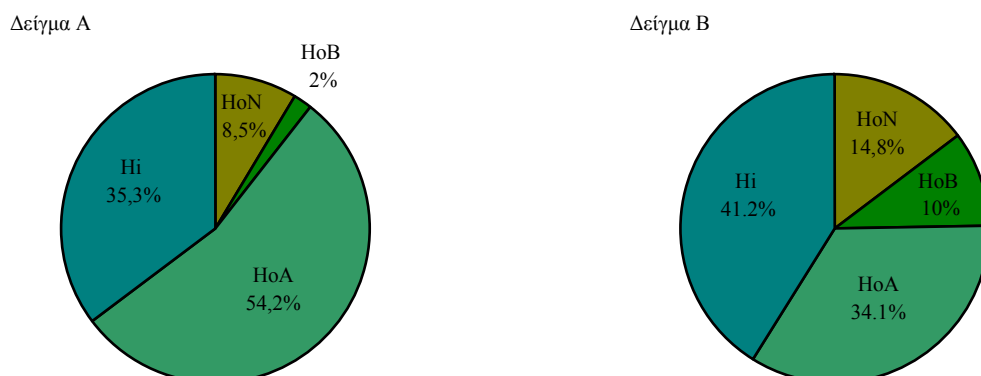
Η συγκέντρωση της DOM ήταν υψηλή και στα δύο δείγματα που εξετάστηκαν (590 και 1527 mg/L). Στο περισσότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα (Δείγμα Α), τα υδρόφοβα οξέα (χουμικές ενώσεις) αποτέλεσαν το κυρίαρχο κλάσμα με ποσοστό 54.2 %, απόρροια του υψηλού βαθμού σταθεροποίησης του αποβλήτου, ενώ ακολούθησαν οι υδρόφιλες ενώσεις με ποσοστό 35.3 %. Η αθροιστική συμμετοχή των υπολοίπων δύο κλασμάτων στη συνολική DOM ήταν μικρή, φθάνοντας μόλις το 10.5% (HoN : HoB = 4.2). Στο ολιγότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα (Δείγμα Β), από την άλλη μεριά, οι υδρόφιλες ενώσεις επικράτησαν των υδρόφοβων οξέων με ποσοστό 41.2 έναντι 34.1%. Τέλος, η αθροιστική συμμετοχή των υπολοίπων δύο κλασμάτων στη συνολική DOM ήταν σημαντική, φθάνοντας το 24.8% (HoN : HoB = 1.5).

Πίνακας 16. Συγκεντρώσεις διαλυτής οργανικής ύλης στα δείγματα των διασταλαγμάτων

Κλάσμα	Δείγμα Α		Δείγμα Β	
	TOC, mg/L	Ποσοστό, %	TOC, mg/L	Ποσοστό, %
Ολικό	590		1527	
HoN	50	8.5	226	14.8
HoB	12	2.0	153	10.0
HoA	320	54.2	521	34.1
Hi	208	35.3	629	41.2
Σύνολο	590	100.0	1529	100.1



Σχήμα 21. Συγκεντρώσεις DOM στα επιμέρους κλάσματα των διασταλαγμάτων

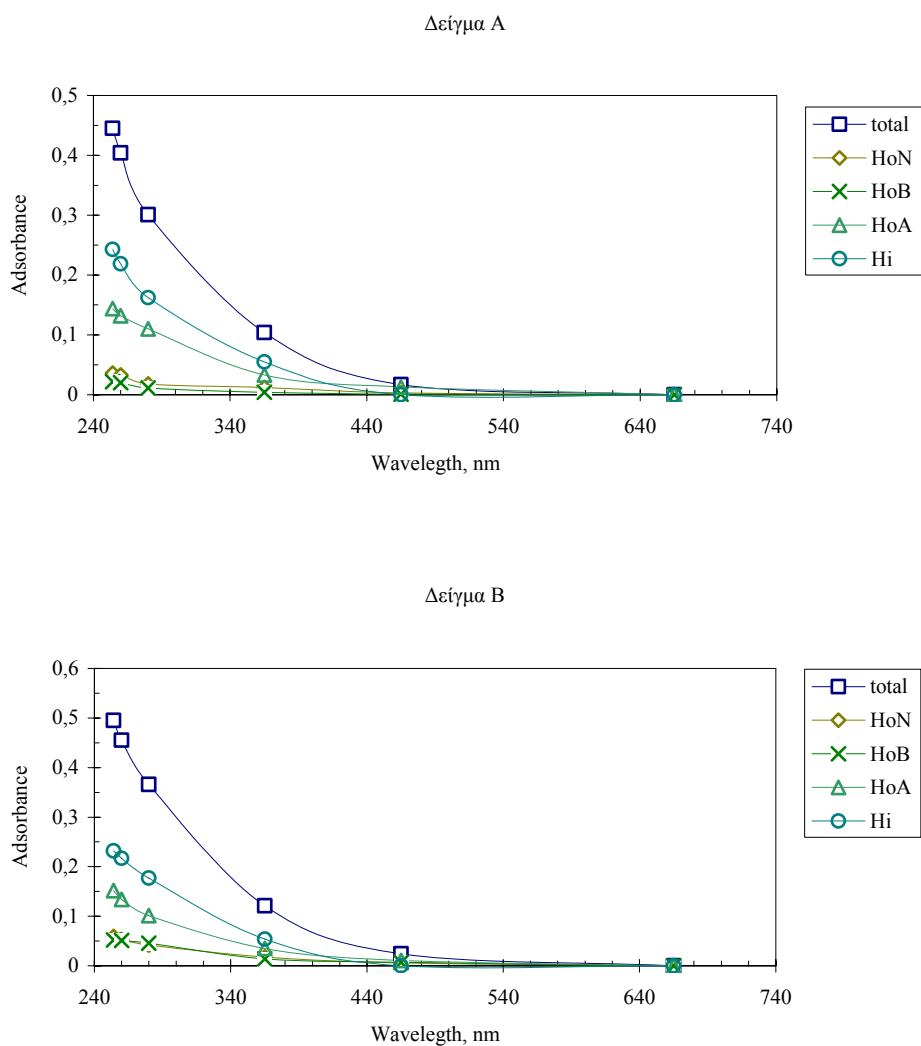


Σχήμα 49. Κατανομή (%) των κλασμάτων της DOM στα δείγματα των διασταλαγμάτων

6.1.3 Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις

Στο Σχήμα 22 φαίνεται η απορρόφηση των διασταλαγμάτων, καθώς και των επιμέρους κλασμάτων που προέκυψαν, στα 254, 260, 280, 365, 465 και 665 nm. Επιπλέον, στον Πίνακα 17 δίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές της ειδικής απορρόφησης υπεριώδους (SUVA) στα 254, 260 και 280 nm, καθώς και οι λόγοι των απορροφήσεων στα 254 και 365 nm (E_2/E_3) και στα 465 και 665 nm (E_4/E_6).

Όλα τα κλάσματα εμφάνισαν υψηλότερες απορροφήσεις στην περιοχή 250-300 nm, ενώ σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (350-800 nm) οι απορροφήσεις ήταν σχεδόν μηδενικές. Στο περισσότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα (Δείγμα Α), οι απορροφήσεις του υδρόφιλου κλάσματος ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες απορροφήσεις του κλάσματος των υδρόφοβων οξέων, παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωση των HoA ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των Hi. Επιπλέον, οι απορροφήσεις των HoN και των HoB σχεδόν συνέπιπταν. Ως προς τις ειδικές απορροφήσεις, οι υδρόφιλες ενώσεις εμφάνισαν υψηλότερες τιμές από τα υδρόφοβα οξέα και στα τρία μήκη κύματος. Τέλος, ο λόγος E_2/E_3 ήταν ίδιος και για τα δύο κλάσματα, ενώ ο λόγος E_4/E_6 δεν υπολογίστηκε λόγω μηδενικών απορροφήσεων στα υψηλά μήκη κύματος. Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο ολιγότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα (Δείγμα Β).



Σχήμα 50. Απορρόφηση των διασταλαγμάτων και των επιμέρους κλασμάτων στο UV-vis

Πίνακας 17. Φασματοφωτομετρικές παράμετροι για τα δείγματα των διασταλαγμάτων

Κλάσμα	TOC, mg/L	Παράμετροι					
		UV ₂₅₄	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	SUVA ₂₈₀	E ₂ /E ₃	E ₄ /E ₆
Δείγμα Α							
Ολικό	590	0.445	0.00075	0.00068	0.00051	4.3	-
HoN	50	0.036	0.00072	0.00066	0.00036	3	-
HoB	12	0.022	0.0018	0.0017	0.00092	5.5	-
HoA	320	0.144	0.00045	0.00041	0.00034	4.4	-
Hi	208	0.243	0.0012	0.0011	0.00078	4.4	-
Δείγμα Β							
Ολικό	1527	0.495	0.00032	0.0003	0.00024	4.1	-
HoN	226	0.059	0.00026	0.00023	0.00019	3.3	-
HoB	153	0.052	0.00034	0.00033	0.0003	3.7	-
HoA	521	0.152	0.00029	0.00026	0.0002	4.3	-
Hi	629	0.232	0.00037	0.00034	0.00028	4.3	-

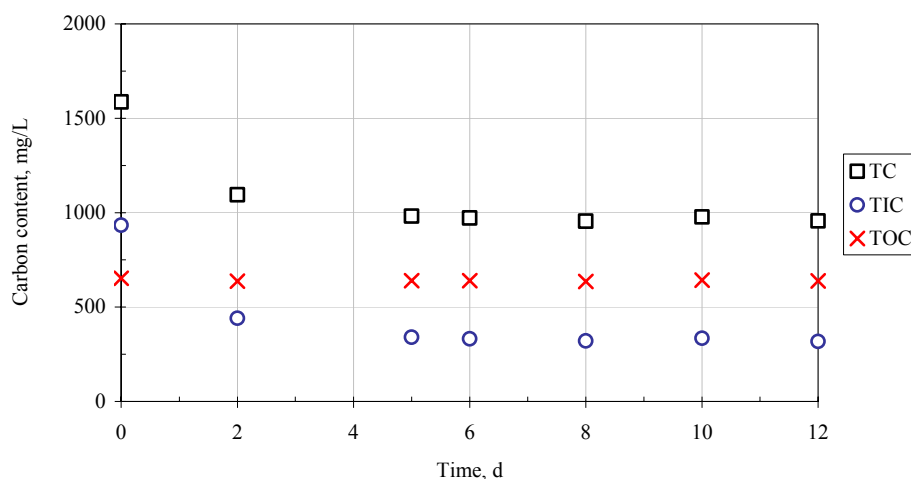
Οι υψηλές ειδικές απορροφήσεις του υδρόφιλου κλάσματος, υποδηλώνουν ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους και υψηλής αρωματικότητας, κάτι που θα αναμένονταν κυρίως για τις ενώσεις που απαρτίζουν το κλάσμα των υδρόφοβων οξέων, στο οποίο περιλαμβάνονται και οι χουμικές ενώσεις. Αυτό πιθανότατα σημαίνει ότι ο χαρακτήρας των ενώσεων του υδρόφιλου κλάσματος προσομοιάζει εκείνο των χουμικών ενώσεων (humic-like substances). Ως εκ τούτου, φαίνεται πως ο διαχωρισμός που έγινε μεταξύ των HoA και των Hi μέσω της διαδικασίας κλασματοποίησης που εφαρμόστηκε, έχει περισσότερο λειτουργική (διαδικαστική) σημασία και λιγότερο πρακτική αξία.

6.2 Διαβίβαση αέρα

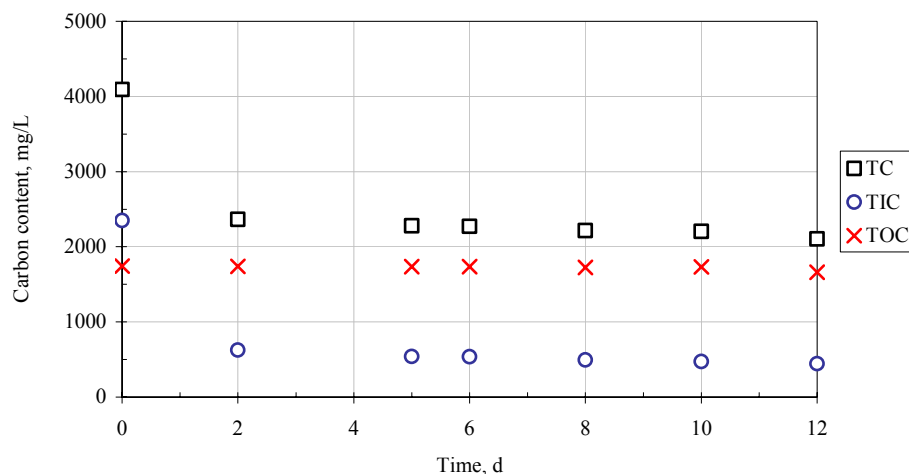
6.2.1 Αερισμός

Για να εκτιμηθεί η επίδραση του αερισμού στην απομάκρυνση της διαλυτής οργανικής ύλης των διασταλαγμάτων, τα Δείγματα Α και Β υπεβλήθησαν σε έντονο παρατεταμένο αερισμό. Συγκεκριμένα, 500 mL από κάθε διαστάλαγμα τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστές διαφανείς φιάλες των 600 mL, όπου γινόταν συνεχής διοχέτευση αέρα υπό ένταση $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$, μέσω μικρών αεραντλιών ενυδρείου με κυλινδρικούς πορώδεις διαχυτήρες. Το στόμιο κάθε φιάλης σφραγίσθηκε με αλουμινόχαρτο για περιορισμό των απωλειών νερού λόγω εξάτμισης.

Στα Σχήματα 23 και 24 φαίνεται η διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού, ανόργανου και οργανικού άνθρακα στα Δείγματα Α και Β, αντίστοιχα, κατά τις πρώτες 12 ημέρες αερισμού. Κατά το διάστημα αυτό, οι συνολικές απώλειες νερού λόγω εξάτμισης δεν υπερέβησαν τα 50 mL ανά αεριζόμενο δείγμα και συμπληρώθηκαν με αποσταγμένο νερό.



Σχήμα 23. Συγκεντρώσεις ολικού, ανόργανου και οργανικού άνθρακα στο Δείγμα Α (περισσότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα) κατά τον αερισμό



Σχήμα 24. Συγκεντρώσεις ολικού, ανόργανου και οργανικού άνθρακα στο Δείγμα Β (ολιγότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα) κατά τον αερισμό

Στο περισσότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα (Δείγμα Α), ο εφαρμοζόμενος αερισμός συνετέλεσε σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα. Έτσι, η αρχική συγκέντρωση TC των 1586 mg/L έπεσε στα 956 mg/L, έπειτα από 12 ημέρες συνεχούς αερισμού (απομάκρυνση 39.7%). Η εν λόγω μείωση, όμως, οφείλονταν αποκλειστικά στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του ανόργανου άνθρακα του δείγματος (κατά 65.9 %), ενώ το οργανικό φορτίο παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο ολιγότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα (Δείγμα Β), όπου η απομάκρυνση των TC και TIC έφθασε το 48.5 και 81.1%, αντίστοιχα, έπειτα από 12 ημέρες αερισμού, ενώ η συγκέντρωση του TOC παρέμεινε σταθερή στην αρχική της τιμή. Τα παραπάνω αποτελέσματα οφείλονται στο γεγονός ότι το περιεχόμενο των αρκούντως σταθεροποιημένων διασταλαγμάτων σε οργανικές ενώσεις που δύναται να απομακρυνθούν μέσω εκφύσησης με αέρα (air stripping), όπως, για παράδειγμα, πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), είναι ελάχιστο έως μηδενικό. Ως εκ τούτου, ο αερισμός δεν μπορεί να συνεισφέρει στην ουσιαστική μείωση του οργανικού φορτίου των διασταλαγμάτων.

Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονισθεί ότι η φυσική σταθεροποίηση των διασταλαγμάτων που συλλέγονται σε ανοιχτές λιμνοδεξαμενές στο πεδίο εναπόθεσης των απορριμμάτων, αποτελεί μία εξαιρετικά βραδεία διαδικασία, που ενδέχεται να διαρκεί από λίγους μήνες μέχρι αρκετά έτη, ανάλογα με την ηλικία του ΧΥΤΑ προέλευσης.

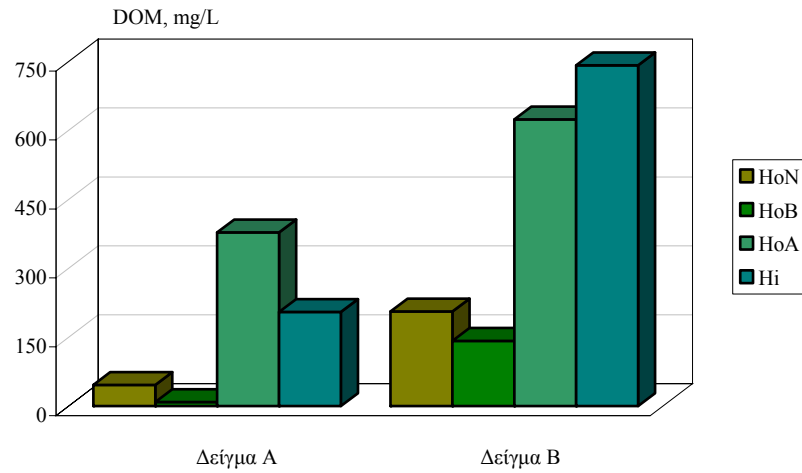
6.2.2 Συγκεντρώσεις κλασμάτων διαλυτής οργανικής ύλης

Στον Πίνακα 18 φαίνονται τα αποτελέσματα για τις ολικές συγκεντρώσεις και τις συγκεντρώσεις της DOM των επιμέρους κλασμάτων στα δείγματα των διασταλαγμάτων, έπειτα από 12-ήμερο συνεχή αερισμού, καθώς επίσης και η % συνεισφορά κάθε κλάσματος στη συνολική DOM των δειγμάτων. Τα δεδομένα του Πίνακα 18 απεικονίζονται σχηματικά στα Σχήματα 25 (συγκέντρωση κλασμάτων) και 26 (% ποσοστό κλασμάτων).

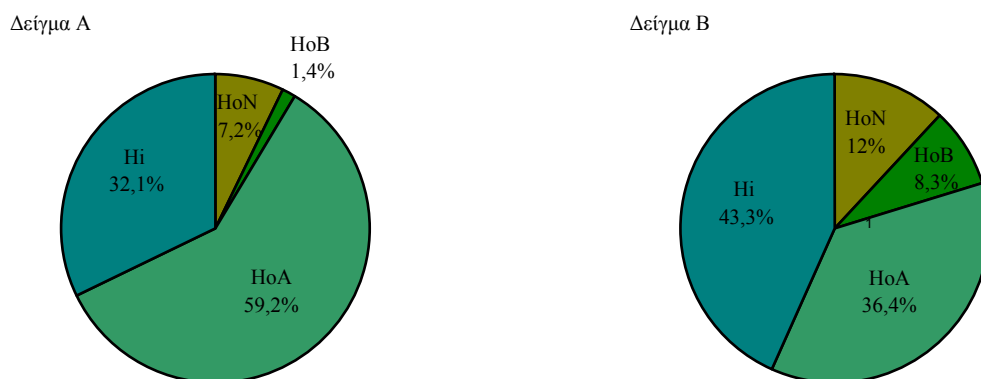
Τα αποτελέσματα που ακολουθούν βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με εκείνα της ενότητας 6.1.2, κάτι που ήταν αναμενόμενο από τη στιγμή που το οργανικό περιεχόμενο των διασταλαγμάτων δε μεταβλήθηκε καθόλου μέσω του εφαρμοζόμενου αερισμού. Αυτό αποδεικνύει ότι η διαδικασία κλασματοποίησης που εφαρμόστηκε παράγει επαναλήψιμα αποτελέσματα. Αντίστοιχη συμφωνία παρατηρήθηκε και μεταξύ των φασματοφωτομετρικών μετρήσεων, γι αυτό και παραλείπονται.

Πίνακας 18. Συγκεντρώσεις διαλυτής οργανικής ύλης στα δείγματα των διασταλαγμάτων έπειτα από 12-ήμερο αερισμό

Κλάσμα	Δείγμα Α		Δείγμα Β	
	TOC, mg/L	Ποσοστό, %	TOC, mg/L	Ποσοστό, %
Ολικό	638		1715	
HoN	46	7.2	206	12.0
HoB	9	1.4	142	8.3
HoA	378	59.2	624	36.4
Hi	205	32.1	742	43.3
Σύνολο	638	99.9	1714	100.0



Σχήμα 25. Συγκεντρώσεις DOM στα επιμέρους κλάσματα των διασταλαγμάτων έπειτα από 12-ημερο αερισμό



Σχήμα 26. Κατανομή (%) των κλασμάτων της DOM στα δείγματα των διασταλαγμάτων έπειτα από 12-ημερο αερισμό

6.3 Αναερόβιες συνθήκες

6.3.1 Αναερόβια χώνευση

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, έγιναν batch δοκιμές αναερόβιας χώνευσης των «ώριμων» διασταλαγμάτων (Δείγματα Α και Β). Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε πυκνή λάσπη από τον αναερόβιο αντιδραστήρα αιωρούμενης κλίνης της τοματοβιομηχανίας ΖΑΝΑΕ, που βρίσκεται στη βιομηχανική περιοχή της Σίνδου. Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών της λάσπης ήταν 20000 mg/L. Για τα batch πειράματα βιολογικής επεξεργασίας υπό αναερόβιες συνθήκες, χρησιμοποιήθηκαν δύο σκουρόχρωμες φιάλες των 250 mL. Σε κάθε φιάλη τοποθετήθηκαν 150 mL αραιωμένων με νερό βρύσης διασταλαγμάτων (διαστάλαγμα : νερό = 1 : 1) και 50 mL από το δείγμα της υγρής λάσπης. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κάθε φιάλης ήταν 5000 mg/L. Στη συνέχεια, οι φιάλες σφραγίσθηκαν αεροστεγώς με ειδικά οδοντωτά πώματα μεμβράνης (serrated septum) και ακολούθησε απαέρωση του περιεχομένου τους. Η απαέρωση πραγματοποιήθηκε με τη διοχέτευση (με τη βοήθεια μικροσύριγγας) αερίου He στο εσωτερικό των φιαλών. Μετά την απαέρωση, οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε δονούμενο λουτρό ύδατος για την εκκίνηση της αναερόβιας χώνευσης. Η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν $38 \pm 1^\circ\text{C}$ (μεσόφιλες συνθήκες), ενώ η συνολική διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης των δειγμάτων ήταν 15 ημέρες.

Μετά την παρέλευση των 15 ημερών, το μικτό υγρό κάθε φιάλης διηθήθηκε διαδοχικά από φίλτρα διαμέτρου πόρων 0.7 και 0.45 μm , αντίστοιχα, και αναλύθηκε ως προς το περιεχόμενο σε TOC και άλλες ρυπαντικές παραμέτρους. Από τις σχετικές αναλύσεις προέκυψε ότι το TOC των χωνευμένων διασταλαγμάτων υπερέβαινε κατά πολύ το αρχικό TOC τροφοδοσίας. Ειδικά στο δείγμα των περισσότερο σταθεροποιημένων διασταλαγμάτων (Δείγμα Α), παρατηρήθηκε τριπλασιασμός του TOC. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα κυτταρικής λύσεως, λόγω αδυναμίας της αναερόβιας ιλύος να μετατρέψει τα οργανικά συστατικά των διασταλαγμάτων προς κάλυψη των ενεργειακών και συντηρησιακών της αναγκών (δημιουργία συνθηκών μικροβιακής πείνας). Επιπλέον, στο TOC των χωνευμένων διασταλαγμάτων ενδέχεται να συνεισέφεραν και συστατικά μη μικροβιακής προέλευσης, όπως οργανικές ενώσεις που περιέχονταν στα υγρά απόβλητα από την παραγωγική διαδικασία της τοματοβιομηχανίας ΖΑΝΑΕ.

Στον Πίνακα 19 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων (Δείγμα Β), πριν και μετά από την αναερόβια χώνευση.

Πίνακας 19. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά διασταλαγμάτων (Δείγμα Β) πριν και μετά από αναερόβια χώνευση

Παράμετρος	Πριν την χώνευση ⁽¹⁾	Μετά την χώνευση
pH	8.2	8.6
Αγωγιμότητα, mS/cm	ΔΥ ⁽²⁾	12.6
Θολότητα, NTU	ΔΥ ⁽²⁾	127
Αλκαλικότητα, mg/L CaCO ₃	3518	4160
BOD ₅ , mg/L	245	ΔΥ ⁽²⁾
COD, mg/L	2142	3490
TOC, mg/L	853	1346
TN, mg/L	959	927
NH ₄ -N, mg/L	849	679
NO ₃ -N, mg/L	10.9	19.6
PO ₄ -P, mg/L	9.9	11.8

(1) Αραιωμένο δείγμα

(2) ΔΥ = Δεν Υπολογίσθηκε

6.3.2 Συγκεντρώσεις κλασμάτων διαλυτής οργανικής ύλης

Στον Πίνακα 20 φαίνονται τα αποτελέσματα για τις ολικές συγκεντρώσεις και τις συγκεντρώσεις της DOM των επιμέρους κλασμάτων στα δείγματα των διασταλαγμάτων (Δείγμα Β), πριν και μετά από αναερόβια χώνευση, καθώς επίσης και η % συνεισφορά κάθε κλάσματος στη συνολική DOM των δειγμάτων. Τα δεδομένα του Πίνακα 20 απεικονίζονται σχηματικά στα Σχήματα 27 (συγκέντρωση κλασμάτων) και 28 (% ποσοστό κλασμάτων).

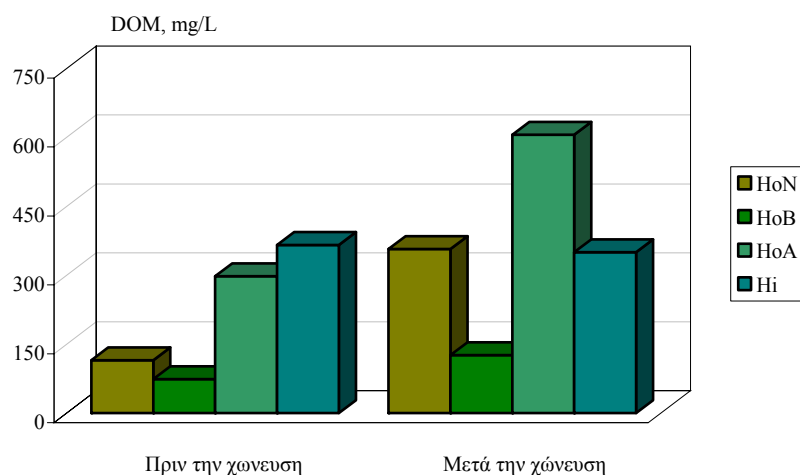
Όπως προκύπτει από τα δεδομένα του Πίνακα 20, οι συγκεντρώσεις των HoN και των HoA εμφανίστηκαν ιδιαίτερα αυξημένες μετά την αναερόβια χώνευση. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των HoN αυξήθηκε από 115 σε 357 mg/L, δηλαδή τριπλασιάστηκε, ενώ η συγκέντρωση των HoA αυξήθηκε από 298 σε 606 mg/L, δηλαδή διπλασιάστηκε. Το ποσοστό συμμετοχής των εν λόγω κλασμάτων στη συνολική DOM του χωνευμένου δείγματος ανήλθε

σε 24.8 και 42.1%, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των HoB εμφανίστηκε επίσης αυξημένη μετά την χώνευση, από 74 σε 126 mg/L, ενώ το ποσοστό συμμετοχής της στην ολική DOM παρέμεινε το ίδιο (8.8%). Τέλος, η συγκέντρωση των υδρόφιλων ενώσεων παρουσίασε μικρή μείωση, από 366 σε 350 mg/L, ενώ το ποσοστό συμμετοχής τους στην ολική DOM κατήλθε από 42.9% πριν την χώνευση, σε 24.3% μετά την χώνευση.

Εκ πρώτης όψεως, τα φαινόμενα μικροβιακής απόπτωσης δεν φαίνεται να ερμηνεύουν ικανοποιητικά την αύξηση της συγκέντρωσης των HoN και HoA μετά την χώνευση, καθώς τα προϊόντα που προκύπτουν από τη λύση της αναερόβιας βιομάζας (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, λιπίδια και νουκλεϊκά οξέα) δεν εμπίπτουν ούτε στην κατηγορία των υδρόφοβων ουδέτερων ενώσεων, ούτε στην κατηγορία των χουμικών οξέων. Παρόλα αυτά, κατά τη διάρκεια της χώνευσης, ενδέχεται να επικρατούσαν συνθήκες που να επέτρεψαν την ταχεία χουμοποίηση των συστατικών μικροβιακής προέλευσης και, ως εκ τούτου, οδήγησαν σε αύξηση της συγκέντρωσης των HoA. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης των HoN μπορεί να αποδοθεί σε οργανικά συστατικά που περιέχονταν στα υγρά απόβλητα από την παραγωγική διαδικασία της τοματοβιομηχανίας ZANAE, όπως υδρογονάνθρακες και φυτοφάρμακα.

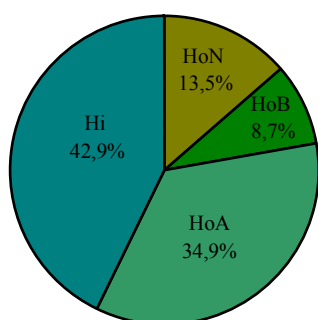
Πίνακας 20 . Συγκεντρώσεις διαλυτής οργανικής ύλης στα δείγματα των διασταλαγμάτων πριν και μετά από αναερόβια χώνευση

Κλάσμα	Πριν την χώνευση		Μετά την χώνευση	
	TOC, mg/L	Ποσοστό, %	TOC, mg/L	Ποσοστό, %
Ολικό	853		1439	
HoN	115	13.5	357	24.8
HoB	74	8.7	126	8.8
HoA	298	34.9	606	42.1
Hi	366	42.9	350	24.3
Σύνολο	853	100	1439	100.0

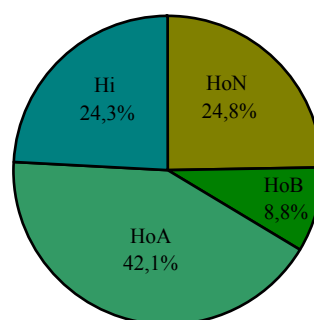


Σχήμα 27. Συγκεντρώσεις DOM στα επιμέρους κλάσματα των διασταλαγμάτων πριν και μετά από αναερόβια χώνευση

Πριν την χώνευση



Μετά την χώνευση

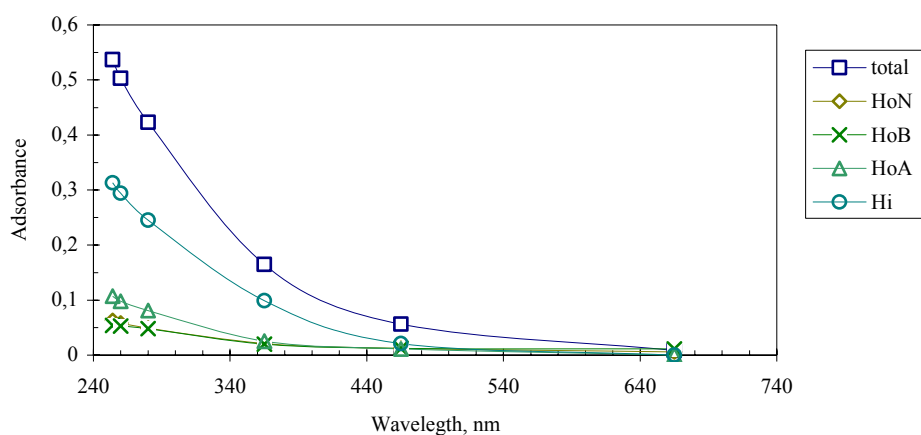


Σχήμα 28. Κατανομή (%) των κλασμάτων της DOM στα δείγματα των διασταλαγμάτων πριν και μετά από αναερόβια χώνευση

6.3.3 Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις

Στο Σχήμα 29 φαίνεται η απορρόφηση των διασταλαγμάτων, καθώς και των επιμέρους κλασμάτων που προέκυψαν, στα 254, 260, 280, 365, 465 και 665 nm, μετά από αναερόβια χώνευση. Επιπλέον, στον Πίνακα 21 δίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές της ειδικής απορρόφησης υπεριώδους (SUVA) στα 254, 260 και 280 nm, καθώς και οι λόγοι των απορροφήσεων στα 254 και 365 nm (E_2/E_3) και στα 465 και 665 nm (E_4/E_6).

Παρατηρήθηκε αναντιστοιχία μεταξύ των συγκεντρώσεων και των απορροφήσεων των HoA και των Hi. Έτσι, ενώ η συγκέντρωση των υδρόφοβων οξέων ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των υδρόφιλων ενώσεων, το κλάσμα των Hi εμφάνισε υψηλότερες απορροφήσεις από το κλάσμα των HoA. Οι απορροφήσεις των HoN και των HoB σχεδόν συνέπιπταν. Ως προς τις ειδικές απορροφήσεις, οι υδρόφιλες ενώσεις εμφάνισαν υψηλότερες τιμές από τα υδρόφοβα οξέα και στα τρία μήκη κύματος. Το κλάσμα των HoN εμφάνισε τις ίδιες ακριβώς ειδικές απορροφήσεις με το κλάσμα των HoA. Τέλος, ο λόγος E_2/E_3 είχε μικρότερη τιμή για τις υδρόφιλες ενώσεις από ότι για τα υδρόφοβα οξέα.



Σχήμα 29. Απορρόφηση των διασταλαγμάτων και των επιμέρους κλασμάτων στο UV-vis έπειτα από αναερόβια χώνευση

Πίνακας 21. Φασματοφωτομετρικές παράμετροι για το δείγμα των διασταλαγμάτων έπειτα από αναερόβια χώνευση

	TOC, mg/L	Παράμετροι					
		UV ₂₅₄	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	SUVA ₂₈₀	E ₂ /E ₃	E ₄ /E ₆
Ολικό	1439	0.573	0.0004	0.00035	0.00029	3.3	7
HoN	357	0.063	0.00018	0.00016	0.00014	3	2
HoB	126	0.054	0.00043	0.00042	0.00038	2.7	6
HoA	606	0.107	0.00018	0.00016	0.00013	4.3	-
Hi	350	0.313	0.0009	0.00084	0.0007	3.2	-

6.4 Επεξεργασία με αντιδραστήρα SBR

6.4.1 Εκκίνηση λειτουργίας

Για την έναρξη λειτουργίας του εργαστηριακού SBR (start-up), χρησιμοποιήθηκε πυκνή λάσπη από κανάλι ανακυκλοφορίας ιλύος της εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων της ΕΥΑΘ. Ο εμβολιασμός του αντιδραστήρα έγινε στις 12/05/08. Ως αρχική συγκέντρωση βιομάζας στον αντιδραστήρα (MLSS) επελέγη η τιμή των 8400 mg/L. Τα χαρακτηριστικά της λάσπης και η διαδικασία εμβολιασμού περιγράφονται στον Πίνακα 22 .

Πίνακας 22. Χαρακτηριστικά πυκνής λάσπης και διαδικασία εμβολιασμού του SBR

Χαρακτηριστικά λάσπης	Διαδικασία εμβολιασμού
TSS = 8400 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> • Προσθήκη 600 mL πυκνής λάσπης στον αντιδραστήρα • Απευθείας προσθήκη στον αντιδραστήρα οργανικών υποστρωμάτων⁽¹⁾, θρεπτικών συστατικών⁽²⁾ και ιχνοστοιχείων⁽³⁾ • Πλήρης ανάμιξη της λάσπης και των προστιθέμενων συστατικών (ομογενοποίηση) • Συνεχής αερισμός του μικτού υγρού για 24 h
VSS = 5450 mg/L	
FSS = 2950 mg/L	
VSS/TSS = 64.9%	

(1) peptone water και meat extract

(2) yeast και KH_2PO_4

(3) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και NaCl

Κατά τις πρώτες 3 ημέρες μετά τον εμβολιασμό, η λειτουργία του εργαστηριακού SBR περιελάμβανε τα κάτωθι βήματα:

- (1) Καθίζηση της βιομάζας υπό συνθήκες ηρεμίας για 1 h.
- (2) Προσεκτική εκκένωση 300 mL υπερκείμενου υγρού με σιφόνιο των 100 mL, χωρίς να διαταραχθεί το υποκείμενο στρώμα ιλύος.
- (3) Απευθείας συμπλήρωση του όγκου εργασίας με 300 mL αποσταγμένου νερού.

- (4) Απευθείας προσθήκη στον αντιδραστήρα οργανικών υποστρωμάτων, θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων.
- (5) Δημιουργία συνθηκών πλήρους ανάμιξης μέσω μαγνητικής ανάδευσης.
- (6) Αερισμός του μικτού υγρού για το υπόλοιπο της ημέρας.

6.4.2 Περίοδος λειτουργίας

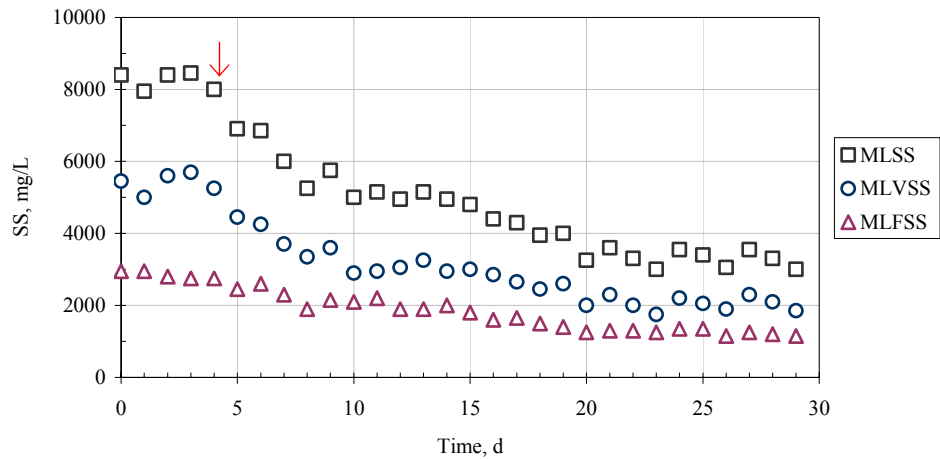
Η βιολογική επεξεργασία των «ώριμων» διασταλαγμάτων με τον αντιδραστήρα SBR ξεκίνησε στις 16/05/08 και διήρκεσε για περίπου ένα μήνα. Τα βασικά χαρακτηριστικά των κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά το διάστημα αυτό, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 23. Η συνολική χρονική διάρκεια των εφαρμοζόμενων κύκλων επεξεργασίας ήταν 24 h (ημερήσιοι κύκλοι). Κατά το βήμα πλήρωσης, 100 mL αραιωμένων με νερό βρύσης διασταλαγμάτων (διασταλάγματα : νερό = 1 : 1) τροφοδοτούνταν στον SBR με ρυθμό 3.33 mL/min. Κατά το βήμα εκκένωσης, ίση ποσότητα υπερκείμενου υγρού απομακρύνονταν προσεκτικά από τον SBR με σιφόνιο των 100 mL, έπειτα από καθίζηση της βιομάζας υπό συνθήκες ηρεμίας. Ο HRT ήταν 6 d, αρκετά μικρότερος από εκείνον που εφαρμόστηκε κατά την επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ με τον εργαστηριακό MSBR (9.4 d). Το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν από εναλλασσόμενα αερόβια (5-5.3 h) και ανοξικά διαστήματα (2-2.3 h). Κατά τα αερόβια διαστήματα, η ένταση του αερισμού ήταν 0.3 m³/h. Τέλος, ο SRT ήταν πρακτικά άπειρος, μιας και ουδέποτε πραγματοποιήθηκε απόρριψη βιομάζας από το σύστημα.

Πίνακας 23. Χαρακτηριστικά κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά την περίοδο λειτουργίας του SBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ

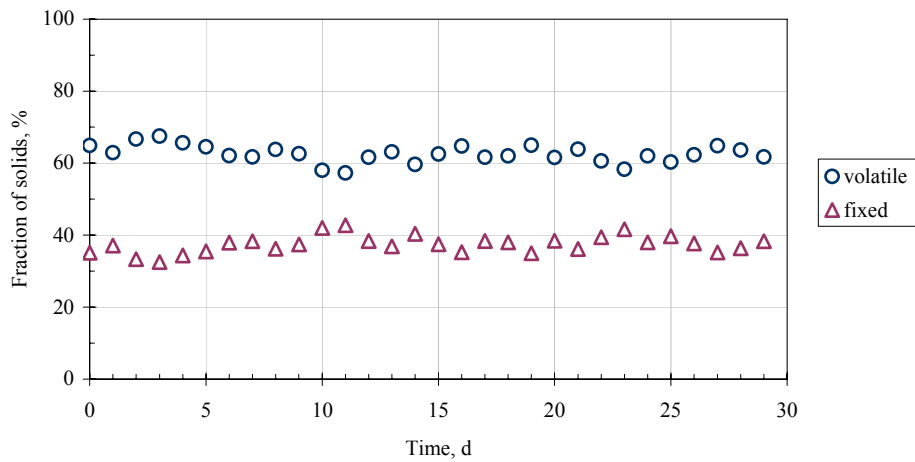
Ημέρα	Συνολική διάρκεια κύκλου επεξεργασίας (hr : min)	Βήμα πλήρωσης (hr : min)	Βήμα αντίδρασης (hr : min)	Βήμα καθίζησης (hr : min)	Βήμα εκκένωσης (hr : min)
4-18	24 : 00	00 : 30	22 : 00 = 05 : 00 nitri + 02 : 20 deni + 05 : 00 nitri + 02 : 20 deni + 05 : 00 nitri + 02 : 20 deni	01 : 20	00 : 10
19-30	24 : 00	00 : 30	23 : 00 = 05 : 20 nitri + 02 : 20 deni + 05 : 20 nitri + 02 : 20 deni + 05 : 20 nitri + 02 : 20 deni	00 : 20	00 : 10

Στο Σχήμα 30 φαίνεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κατά την περίοδο λειτουργίας του SBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ, ενώ στο Σχήμα 31 φαίνεται η αντίστοιχη χρονική διακύμανση του % κλάσματος των πτητικών και μη πτητικών αιωρούμενων στερεών. Επιπλέον, στο Σχήμα 32 παρουσιάζονται οι χρονοσειρές των φορτίσεων του εργαστηριακού αντιδραστήρα.

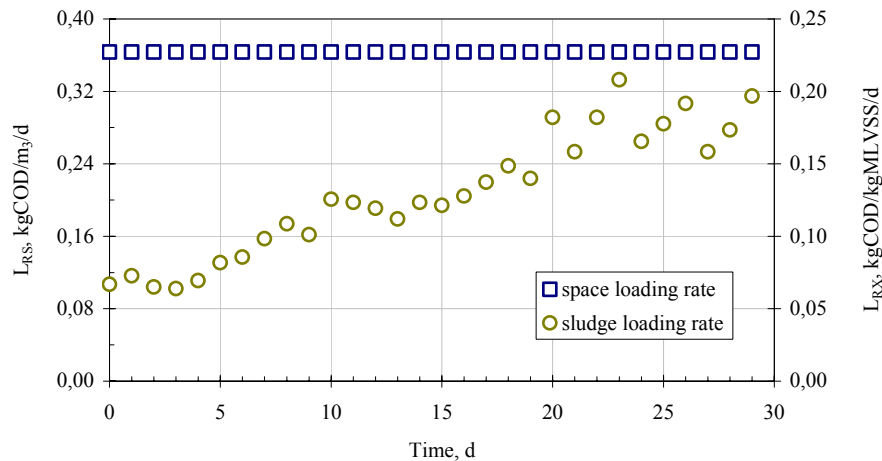
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 30, η συγκέντρωση των MLSS εμφάνισε πτωτική πορεία στο μεγαλύτερο μέρος της περιόδου λειτουργίας του SBR, φαινόμενο που παρατηρήθηκε και κατά την προκαταρκτική περίοδο λειτουργίας του MSBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ. Έτσι, η συγκέντρωση βιομάζας κατέλθε από την αρχική τιμή εμβολιασμού των 8400 mg/L σε 3000-3500 mg/L, κατά τις τελευταίες 10 ημέρες λειτουργίας, δηλαδή οι απώλειες βιομάζας κυμάνθηκαν μεταξύ 58.3-64.3%. Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των MLVSS μειώθηκε από 5450 mg/L σε 1750-2300 mg/L (απώλειες μεταξύ 57.8-67.9%). Είναι χαρακτηριστικό ότι οι συνεχείς απώλειες ενεργού βιομάζας είχαν ως αποτέλεσμα το σταδιακό τριπλασιασμό της οργανικής φόρτισης ιλύος, από 0.067 σε 0.208 kgCOD/kgMLVSS/d, ενώ η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα παρέμεινε λίγο-πολύ σταθερή στα 0.364 kgCOD/m³/d. Τέλος, το κλάσμα των πτητικών στερεών εμφάνισε μικρές διακυμάνσεις, μεταξύ 57.3-67.5%.



Σχήμα 30. Συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κατά την περίοδο λειτουργίας του SBR (το βέλος υποδηλώνει την έναρξη τροφοδοσίας του αντιδραστήρα με διασταλάγματα)



Σχήμα 31. Πτητικά και μη πτητικά αιωρούμενα στερεά (%) κατά την περίοδο λειτουργίας του SBR



Σχήμα 32. Οργανική φόρτιση χώρου και οργανική φόρτιση ιλύος κατά την περίοδο λειτουργίας του SBR

Στον Πίνακα 24 δίνονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της εξόδου του SBR σε διάφορες ημέρες λειτουργίας, ενώ στον Πίνακα 25 φαίνονται οι απομακρύνσεις (%) των διαφόρων συστατικών για τις ίδιες ημέρες λειτουργίας.

Όπως προκύπτει από τις τιμές των Πινάκων 24-25, ήδη από τη 17^η ημέρα λειτουργίας του SBR, η ποιότητας της εκροής παρουσίασε μικρή χειροτέρευση συγκριτικά με την εκροή των προηγούμενων ημερών. Ιδιαίτερα χαρακτηριστική στο σημείο αυτό, ήταν η μεταβολή του pH εξόδου από αλκαλικό σε σχεδόν ουδέτερο, λόγω της σχεδόν πλήρους κατανάλωσης της αλκαλικότητας της τροφοδοσίας. Την 25^η ημέρα λειτουργίας, οι συγκεντρώσεις του COD και του TOC στην εκροή υπερέβησαν τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις εισόδου, απόδειξη της υπολειτουργίας του βιολογικού αντιδραστήρα και της συσσώρευσης οργανικών συστατικών ρύπανσης στο μικτό υγρό.

Στο Σχήμα 33 φαίνεται η χρονική διακύμανση του TOC στην έξοδο του SBR. Ακόμη και κατά το διάστημα εύρυθμης λειτουργίας του SBR, η μέγιστη απομάκρυνση του TOC δεν υπερέβη το 34%.

Πίνακας 24. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων διασταλαγμάτων σε διάφορες ημέρες λειτουργίας του SBR (παρατίθεται για λόγους σύγκρισης και η μέση σύσταση εισόδου)

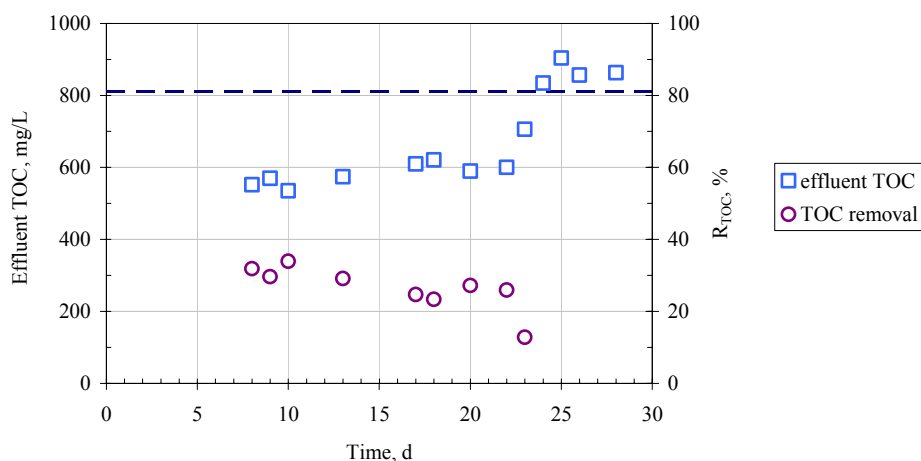
Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος			
	SBR	10 ^η ημέρα	13 ^η ημέρα	17 ^η ημέρα	25 ^η ημέρα
pH	8.1	8.7	8.7	6.8	6.8
Αγωγιμότητα, mS/cm	ΔΥ ⁽¹⁾	6.6	6.7	7.3	8.1
Θολότητα, NTU	ΔΥ ⁽¹⁾	100	85	110	150
Αλκαλικότητα, mg/L CaCO ₃	3542	648	786	85	53
BOD ₅ , mg/L	286	<20	< 20	< 20	ΔΥ ⁽¹⁾
COD, mg/L	2181	1177	1143	1430	2757
TOC, mg/L	810	535	574	610	904
TN, mg/L	963	336	281	447	726
NH ₄ -N, mg/L	826	158	139	126	165
NO ₃ -N, mg/L	11.1	118	69	106	100
PO ₄ -P, mg/L	10.0	21.2	19.3	21.3	21.8

(1) ΔΥ = Δεν Υπολογίσθηκε

Πίνακας 25. Απόδοση του εργαστηριακού SBR κατά την επεξεργασία διασταλαγμάτων σε διάφορες ημέρες λειτουργίας

Απομάκρυνση, %	Έξοδος SBR			
	10 ^η ημέρα	13 ^η ημέρα	17 ^η ημέρα	25 ^η ημέρα
Αλκαλικότητα	81.7	77.8	97.6	98.5
BOD ₅	> 93	> 93	> 93	ΔΥ ⁽¹⁾
COD	46.0	47.6	34.4	ΑΑ ⁽²⁾
TOC	34.0	29.1	24.7	ΑΑ ⁽²⁾
TN	65.1	70.8	53.6	24.6
NH ₄ -N	80.9	83.1	84.7	80.0
NO ₃ -N	ΑΑ ⁽²⁾	ΑΑ ⁽²⁾	ΑΑ ⁽²⁾	ΑΑ ⁽²⁾
PO ₄ -P	ΑΑ ⁽²⁾	ΑΑ ⁽²⁾	ΑΑ ⁽²⁾	ΑΑ ⁽²⁾

(1) ΔΥ = Δεν Υπολογίσθηκε, (2) ΑΑ = Αρνητική Απομάκρυνση (συσσώρευση)



Σχήμα 33. Συγκεντρώσεις TOC στην εκροή και της απομάκρυνσής του (%) κατά την περίοδο λειτουργίας του SBR (η διακεκομμένη γραμμή παριστάνει τη μέση τιμή TOC στην είσοδο του αντιδραστήρα)

6.4.3 Συγκεντρώσεις κλασμάτων διαλυτής οργανικής ύλης

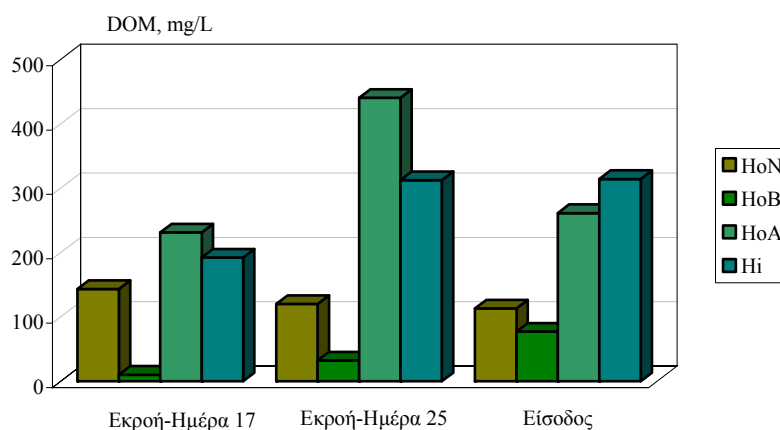
Η διαδικασία κλασματοποίησης της DOM εφαρμόστηκε στην εκροή του SBR κατά τη 17^η και 25^η ημέρα λειτουργίας του. Στον Πίνακα 26 φαίνονται τα αποτελέσματα για τις ολικές συγκεντρώσεις και τις συγκεντρώσεις της DOM των επιμέρους κλασμάτων στα δείγματα της εκροής, καθώς επίσης και η συνεισφορά (%) κάθε κλάσματος στη συνολική DOM των δειγμάτων. Τα δεδομένα του Πίνακα 26 απεικονίζονται σχηματικά στα Σχήματα 34 (συγκέντρωση κλασμάτων) και 35 (% ποσοστό κλασμάτων).

Στην εκροή της 17^{ης} ημέρας, κυρίαρχο κλάσμα ήταν τα υδρόφοβα οξέα με ποσοστό 40.1%, ενώ ακολούθησε το υδρόφιλο κλάσμα με ποσοστό 33.3%. Η συμμετοχή των HoN στη συνολική DOM ήταν σημαντική, με ποσοστό 24.8%, ενώ η παρουσία των υδρόφοβων βάσεων ήταν αμελητέα (1.7%). Στην εκροή της 25^{ης} ημέρας, από την άλλη, τα υδρόφοβα οξέα εμφάνισαν αυξημένο ποσοστό συμμετοχής (48.7%), ενώ το κλάσμα των υδρόφιλων ενώσεων παρέμεινε στα ίδια περίπου επίπεδα (34.5%). Το κλάσμα των HoN εμφάνισε μειωμένο ποσοστό συμμετοχής (13.3 %), ενώ η παρουσία των υδρόφοβων βάσεων ήταν και πάλι περιορισμένη (3.5%). Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων της DOM των διαφόρων κλασμάτων στην εκροή της 17^{ης} ημέρας και στα διασταλάγματα στην είσοδο του

αντιδραστήρα, προκύπτει ότι η επεξεργασία με SBR επέδειξε χαμηλότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση των υδρόφοβων οξέων (11.5%), γεγονός που δικαιολογεί τον χαρακτηρισμό τους ως ανθεκτικών οργανικών ενώσεων. Από την άλλη μεριά, η απομάκρυνση των υδρόφιλων ενώσεων ήταν σαφώς μεγαλύτερη (38.9%), ενώ οι υδρόφοβες βάσεις απομακρύνθηκαν σε μεγάλο ποσοστό (87%). Τέλος, η απομάκρυνση των HoN ήταν αρνητική (αύξηση συγκεντρώσεως).

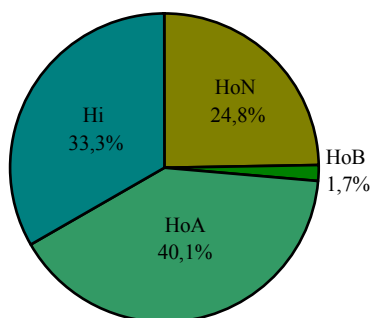
Πίνακας 26. Συγκεντρώσεις διαλυτής οργανικής ύλης στα δείγματα των διασταλαγμάτων έπειτα από επεξεργασία με αντιδραστήρα SBR

Κλάσμα	Εκροή 17 ^{ης} ημέρας		Εκροή 25 ^{ης} ημέρας	
	TOC, mg/L	Ποσοστό, %	TOC, mg/L	Ποσοστό, %
Ολικό	576		904	
HoN	143	24.8	120	13.3
HoB	10	1.7	32	3.5
HoA	231	40.1	440	48.7
Hi	192	33.3	312	34.5
Σύνολο	576	99.9	904	100.0

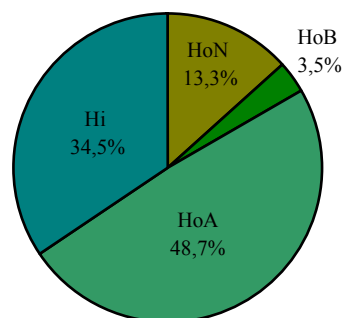


Σχήμα 34. Συγκεντρώσεις DOM στα επιμέρους κλάσματα των διασταλαγμάτων έπειτα από επεξεργασία με αντιδραστήρα SBR (παρατίθενται για λόγους σύγκρισης και οι μέσες συγκεντρώσεις DOM στα επιμέρους κλάσματα των διασταλαγμάτων στην είσοδο του αντιδραστήρα)

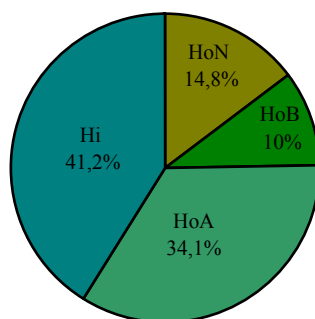
Εκροή-Ημέρα 17



Εκροή-Ημέρα 25



Είσοδος



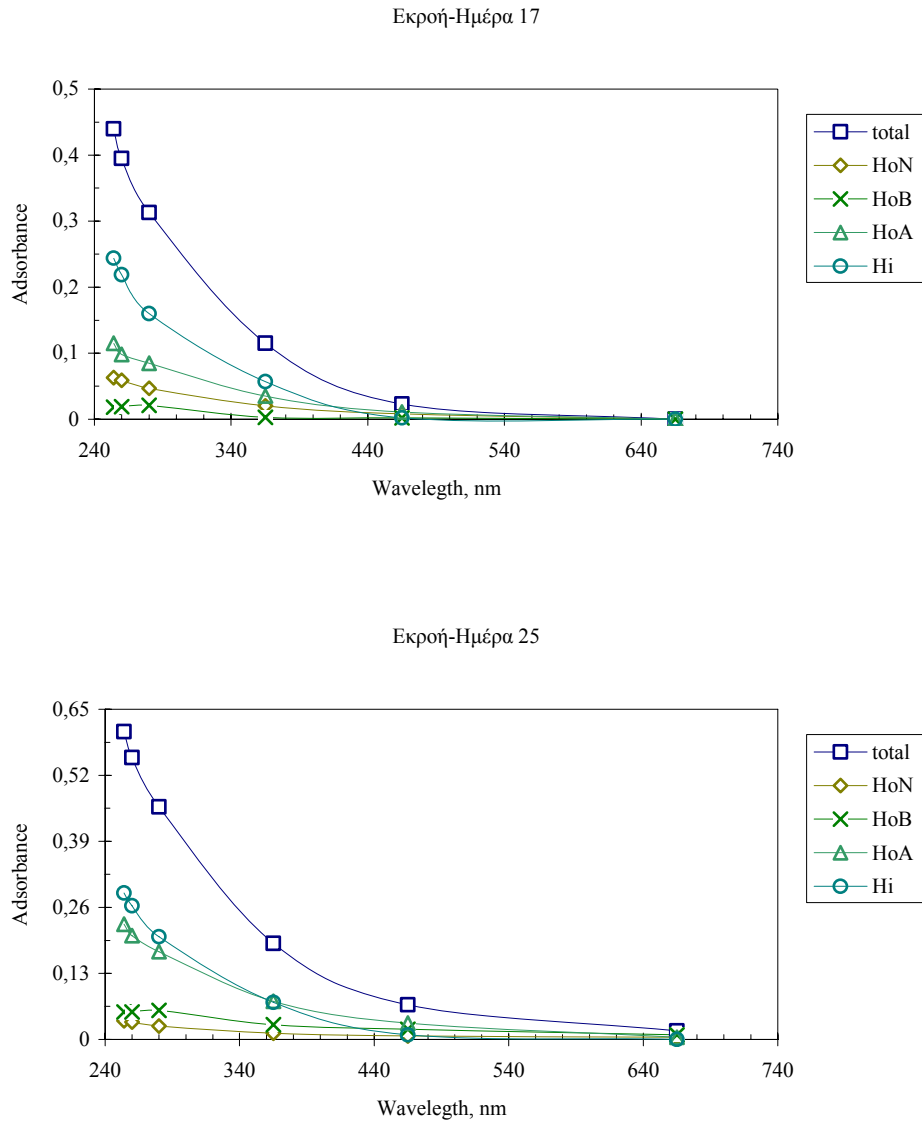
Σχήμα 35. Κατανομή (%) των κλασμάτων της DOM στα δείγματα των διασταλαγμάτων έπειτα από επεξεργασία με αντιδραστήρα SBR (παρατίθεται για λόγους σύγκρισης και η μέση κατανομή των κλασμάτων της DOM στα διασταλάγματα στην είσοδο του αντιδραστήρα)

6.4.4 Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις

Στο Σχήμα 36 φαίνεται η απορρόφηση των διασταλαγμάτων καθώς και των επιμέρους κλασμάτων που προέκυψαν, στα 254, 260, 280, 365, 465 και 665 nm, έπειτα από επεξεργασία με αντιδραστήρα SBR. Επιπλέον, στον Πίνακα 27 δίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές της ειδικής απορρόφησης υπεριώδους (SUVA) στα 254, 260 και 280 nm, καθώς και οι λόγοι των απορροφήσεων στα 254 και 365 nm (E_2/E_3) και στα 465 και 665 nm (E_4/E_6).

Στην εκροή της 17^{ης} ημέρα, οι απορροφήσεις του κλάσματος των υδρόφιλων ενώσεων ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες απορροφήσεις του κλάσματος των υδρόφοβων οξέων,

παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωση των HoA ήταν μεγαλύτερη από εκείνη των Hi. Όσον αφορά τις ειδικές απορροφήσεις, οι υδρόφιλες ενώσεις εμφάνισαν υψηλότερες τιμές από τα υδρόφοβα οξέα, ενώ το ίδιο συνέβη και για το λόγο E_2/E_3 . Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην εκροή της 25^{ης} ημέρας.



Σχήμα 36. Απορρόφηση των διασταλαγμάτων και των επιμέρους κλασμάτων στο UV-vis έπειτα από επεξεργασία με αντιδραστήρα SBR

Πίνακας 27. Φασματοφωτομετρικές παράμετροι για τα δείγματα των διασταλαγμάτων έπειτα από επεξεργασία με αντιδραστήρα SBR

Κλάσμα	TOC, mg/L	Παράμετροι					
		UV ₂₅₄	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	SUVA ₂₈₀	E ₂ /E ₃	E ₄ /E ₆
17^η ημέρα							
Ολικό	576	0.440	0.00076	0.00069	0.00054	3.8	-
HoN	143	0.063	0.00044	0.00041	0.00033	3.2	-
HoB	10	0.018	0.0018	0.0019	0.0021	6	-
HoA	231	0.115	0.0005	0.00042	0.00037	3.3	-
Hi	192	0.244	0.0013	0.0011	0.00083	4.3	-
25^η ημέρα							
Ολικό	904	0.606	0.00067	0.00061	0.00051	3.2	4
HoN	120	0.037	0.00031	0.00028	0.00022	3.1	1.8
HoB	32	0.054	0.0017	0.00017	0.0018	1.8	2.2
HoA	440	0.227	0.00052	0.00046	0.00039	3	8
Hi	312	0.288	0.00092	0.00084	0.00065	3.9	-

6. 5 Επεξεργασία με αντιδραστήρα MSBR

6.5.1 Προκαταρκτική περίοδος λειτουργίας

Για την έναρξη λειτουργίας του εργαστηριακού MSBR (start-up), χρησιμοποιήθηκε πυκνή λάσπη από κανάλι ανακυκλοφορίας ιλύος της εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων της ΕΥΑΘ, που βρίσκεται στη βιομηχανική περιοχή της Σίνδου. Ο εμβολιασμός του αντιδραστήρα έγινε στις 10/01/06. Ως αρχική συγκέντρωση βιομάζας στον αντιδραστήρα (MLSS) επελέγη η τιμή των 3500 mg/L. Τα χαρακτηριστικά της λάσπης και η διαδικασία εμβολιασμού περιγράφονται στον Πίνακα 28.

Σε συστήματα MBR, η συγκέντρωση των MLSS κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 10000-20000 mg/L (Πίνακας 7). Έτσι, για την αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας, ο εργαστηριακός MSBR τροφοδοτήθηκε για 4 ½ μήνες (από 10/01/06 μέχρι 23/05/06) με συνθετικά δείγματα σταδιακά αυξανόμενης συγκέντρωσης, ως προς το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα και θρεπτικά συστατικά. Τα συνθετικά δείγματα περιελάμβαναν εύκολα βιοαποικοδομήσιμα οργανικά υποστρώματα (peptone water και meat extract), θρεπτικά συστατικά (ουρία και K_2HPO_4) και ιχνοστοιχεία ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ και NaCl). Οι τιμές COD των δειγμάτων τροφοδοσίας κυμάνθηκαν μεταξύ 461-4792 mg/L, το TN μεταξύ 64-569 mg/L και τα PO_4-P μεταξύ 13-61 mg/L. Στο τέλος της περιόδου λειτουργίας του MSBR με συνθετικά δείγματα, η συγκέντρωση βιομάζας έφθασε τα 14000 mg/L περίπου, δηλαδή επιτεύχθηκε τετραπλασιασμός των MLSS σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση εμβολιασμού (Σχήμα 37).

Πίνακας 28. Χαρακτηριστικά πυκνής λάσπης και διαδικασία εμβολιασμού του MSBR

Χαρακτηριστικά λάσπης	Διαδικασία εμβολιασμού
TSS = 7050 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> • Προσθήκη 2.5 L πυκνής λάσπης στον αντιδραστήρα που περιέχει τη μεμβράνη
VSS = 5400 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> • Συμπλήρωση μέχρι της στάθμης των 5 L με συνθετικό απόβλητο
FSS = 1650 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> • Πλήρης ανάμιξη της λάσπης και του συνθετικού αποβλήτου (ομογενοποίηση)
VSS/TSS = 76.6%	<ul style="list-style-type: none"> • Συνεχής αερισμός του μικτού υγρού για 24 h

Η λειτουργία του MSBR με πραγματικά διασταλάγματα ξεκίνησε στις 24/05/06. Τα βασικά χαρακτηριστικά των κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά τις πρώτες 35 ημέρες λειτουργίας του MSBR με διασταλάγματα (από 24/05/06 μέχρι 27/06/06), παρουσιάζονται στον Πίνακα 29. Η συνολική διάρκεια των κύκλων ήταν 24 h (ημερήσιοι κύκλοι). Κατά το βήμα πλήρωσης, 500 mL διασταλαγμάτων τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα με ρυθμό 6.25 mL/min. Κατά το βήμα εκκένωσης, ίση ποσότητα επεξεργασμένων διασταλαγμάτων (διήθημα) εξάγονταν από τον αντιδραστήρα μέσω της μεμβράνης. Το βήμα εκκένωσης αποτελούνταν από εναλλασσόμενα διαστήματα αναρρόφησης (10 min) και ανάπαυσης (10 min), υπό συνθήκες συνεχούς αερισμού. Δεδομένου ότι ο «καθαρός» χρόνος διήθησης ήταν 1 h, η μέση μετρούμενη ροή διηθήματος ήταν περίπου 10.6 LMH. Το βήμα αντίδρασης ήταν αποκλειστικά αερόβιο, δηλαδή ο αερισμός ήταν συνεχής καθ' όλη τη διάρκεια του βήματος. Η ένταση του αερισμού ήταν 0.343 m³/h. Τέλος, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) ήταν 9.4 d, ενώ ο χρόνος παραμονής ιλύος (SRT) ήταν θεωρητικά άπειρος, μιας και ουδέποτε πραγματοποιήθηκε απόρριψη βιομάζας από το σύστημα.

Πίνακας 29. Χαρακτηριστικά κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά την προκαταρκτική περίοδο λειτουργίας του MSBR

Ημέρα	Συνολική διάρκεια κύκλου επεξεργασίας (hr : min)	Βήμα πλήρωσης (hr : min)	Βήμα αντίδρασης (hr : min)	Βήμα εκκένωσης (hr : min)	Βήμα ηρεμίας (hr : min)
0-34	24 : 00	01 : 20	20 : 30 ⁽¹⁾	01 : 50 ⁽²⁾	00 : 20

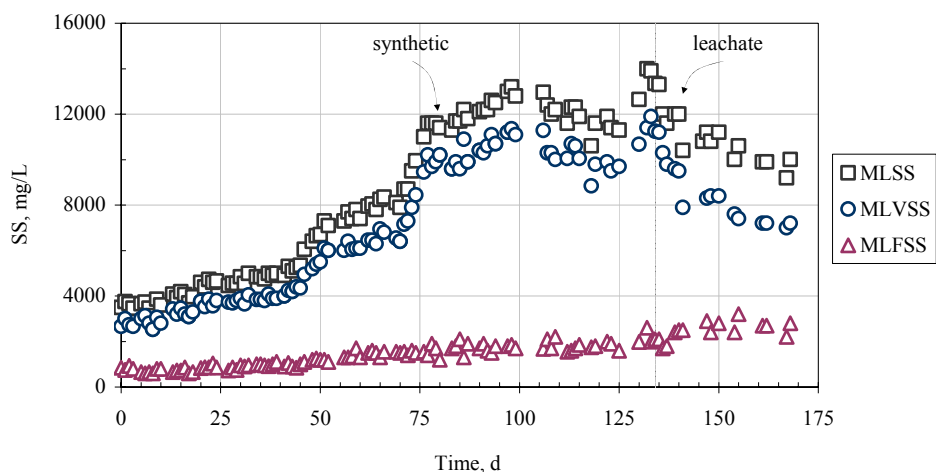
(1) Μόνο αερόβιο (συνεχής αερισμός)

(2) 01 : 50 = 6 x 10 min αναρρόφηση + 5 x 10 min ανάπαυση

Κατά την παραπάνω περίοδο, και λόγω τεχνικών προβλημάτων, δεν έγινε συστηματική παρακολούθηση της λειτουργίας του MSBR (ποιότητα διηθήματος, υδραυλική συμπεριφορά κ.λ.π.). Μελετήθηκε μόνο η επίδραση της αλλαγής της τροφοδοσίας (από συνθετικό απόβλητο σε διασταλάγματα) στη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 37, η συγκέντρωση των MLSS εμφάνισε πτωτική πορεία καθ' όλη τη διάρκεια της προκαταρκτικής περιόδου λειτουργίας του MSBR με διασταλάγματα. Έτσι, στο τέλος της εν λόγω περιόδου, η συγκέντρωση των MLSS ήταν 10000 mg/L, δηλαδή μειώθηκε κατά 28.6% σε σχέση με την αρχική τιμή των 14000 mg/L.

Αντίστοιχα, το ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης των MLVSS (ενεργός βιομάζα) ήταν 40% (από 12000 mg/L έπεσε σε 7200 mg/L). Οι συνεχείς απώλειες βιομάζας που παρατηρήθηκαν κατά τις πρώτες 35 ημέρες λειτουργίας του MSBR με διασταλάγματα, μπορούν να αποδοθούν σε ένα ή περισσότερα από τα κάτωθι αίτια:

- (1) Στην αδυναμία άμεσου εγκλιματισμού της «συνθετικής» βιομάζας στη νέα τροφοδοσία. Σε αυτό, πιθανόν να συνετέλεσε και ο χαμηλός υδραυλικός χρόνος παραμονής που επελέγη, μιας και η γρήγορη αντικατάσταση του περιεχομένου του αντιδραστήρα από συνθετικό απόβλητο σε διασταλάγματα (μέσα σε λιγότερο από 10 ημέρες), αποστέρησε από τη βιομάζα τη δυνατότητα σταδιακής προσαρμογής στα χαρακτηριστικά της νέας τροφοδοσίας.
- (2) Στην παρουσία στα διασταλάγματα συστατικών με πιθανή τοξική δράση για τμήμα του μικτού μικροβιακού πληθυσμού.
- (3) Στην εμφάνιση φαινομένων ενδογενούς αναπνοής (μικροβιακός κανιβαλισμός), λόγω γρήγορης κατανάλωσης (μέσα σε λίγες ώρες) του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου των διασταλαγμάτων. Αδυναμία κάλυψης των αναγκών κυτταρικής συντήρησης (maintenance), λόγω αδυναμίας πρόσληψης του υπολειπόμενου «σκληρού» (ανθεκτικού) οργανικού φορτίου των διασταλαγμάτων.



Σχήμα 37. Συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κατά την περίοδο τροφοδοσίας του MSBR με συνθετικά δείγματα και κατά την προκαταρκτική περίοδο λειτουργίας του με διασταλάγματα ΧΥΤΑ (η στικτή γραμμή υποδηλώνει την αλλαγή τροφοδοσίας από συνθετικά δείγματα σε διασταλάγματα)

6.5.2 Πρώτη περίοδος λειτουργίας

Μετά την προκαταρκτική περίοδο, η λειτουργία του MSBR χωρίστηκε σε τρεις επιμέρους περιόδους λειτουργίας. Η διάκριση έγινε βάσει υδραυλικών κυρίως κριτηρίων (εφαρμοζόμενη ροή διηθήματος, τύπος διήθησης, συχνότητα πλύσεως της μεμβράνης κ.λ.π.), στα οποία δε θα γίνει εκτενής αναφορά. Η πρώτη περίοδος λειτουργίας διήρκεσε 30 ημέρες (από 28/06/06 μέχρι 27/07/06), χωρίστηκε δε με τη σειρά της σε πέντε λειτουργικές υποπεριόδους. Τα βασικά χαρακτηριστικά των κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά τις πέντε αυτές λειτουργικές υποπεριόδους, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 30. Οι όροι nitri (nitrification) και deni (denitrification), στον Πίνακα 30, υποδηλώνουν αερόβια και ανοξικά διαστήματα, αντίστοιχα.

Στην 1^η υποπερίοδο (ημέρες 0-4), οι κύκλοι επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν ήταν παρόμοιοι με αυτούς της προκαταρκτικής περιόδου λειτουργίας του MSBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ.

Στη 2^η υποπερίοδο (ημέρες 5-8), κατά το βήμα πλήρωσης, η ποσότητα των τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων μειώθηκε σε 250 mL. Ο ρυθμός τροφοδοσίας ήταν 3.13 mL/min. Μετά το πέρας του βήματος πλήρωσης, γινόταν απευθείας έγχυση στον αντιδραστήρα 250 mL πυκνής λάσπης από πιλοτικό αντιδραστήρα MSBR που λειτουργούσε στον ίδιο εργαστηριακό χώρο και επεξεργαζόταν τα ίδια διασταλάγματα ΧΥΤΑ. Η προσθήκη της λάσπης γινόταν έπειτα από λήψη επαρκούς ποσότητας μικτού υγρού από τον πιλοτικό MSBR και ακόλουθη καθίζηση σε κώνο Imhoff, αποσκοπούσε δε στην αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας του εργαστηριακού MSBR. Με τον τρόπο αυτό, η μέση ημερήσια προστιθέμενη μάζα πυκνής λάσπης ήταν 12.2 g. Επιπλέον, το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν τόσο από αερόβιο (18.5 h), όσο και από ανοξικό (2 h) διάστημα. Τέλος, το βήμα εκκένωσης ήταν ίδιο με αυτό της 1^{ης} υποπεριόδου.

Στην 3^η υποπερίοδο (ημέρες 9-15), κατά το βήμα πλήρωσης, η ποσότητα των τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων αυξήθηκε και πάλι σε 500 mL. Ο ρυθμός τροφοδοσίας ήταν 6.25 mL/min. Επιπλέον, κατά το βήμα αντίδρασης, η διάρκεια του ανοξικού διαστήματος αυξήθηκε από 2 σε 3 h. Τέλος, το βήμα εκκένωσης παρέμεινε ίδιο όπως προηγουμένως.

Στην 4^η υποπερίοδο (ημέρες 16-21), σε κάθε ημερήσιο κύκλο επεξεργασίας, λάμβανε χώρα τροφοδοσία διασταλαγμάτων (250 mL) και απευθείας προσθήκη πυκνής λάσπης (250 mL) από τον πιλοτικό MSBR, κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στη 2^η υποπερίοδο λειτουργίας. Η μέση ημερήσια προστιθέμενη μάζα πυκνής λάσπης ήταν 11.9 g. Επιπλέον, το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν από εναλλασσόμενα αερόβια (8 h) και ανοξικά (2 h) διαστήματα. Τέλος, ο «καθαρός» χρόνος διήθησης αυξήθηκε από 1 σε 1.5 h και, ως εκ τούτου, η μέση μετρούμενη ροή διηθήματος μειώθηκε από 10.6 σε 7.1 LMH περίπου.

Στην 5^η υποπερίοδο (ημέρες 22-29), κατά το βήμα πλήρωσης, η ποσότητα των τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων αυξήθηκε και πάλι σε 500 mL. Ο ρυθμός τροφοδοσίας ήταν 6.25 mL/min. Τα υπόλοιπα λειτουργικά βήματα ήταν παρόμοια με εκείνα της 4^{ης} υποπεριόδου.

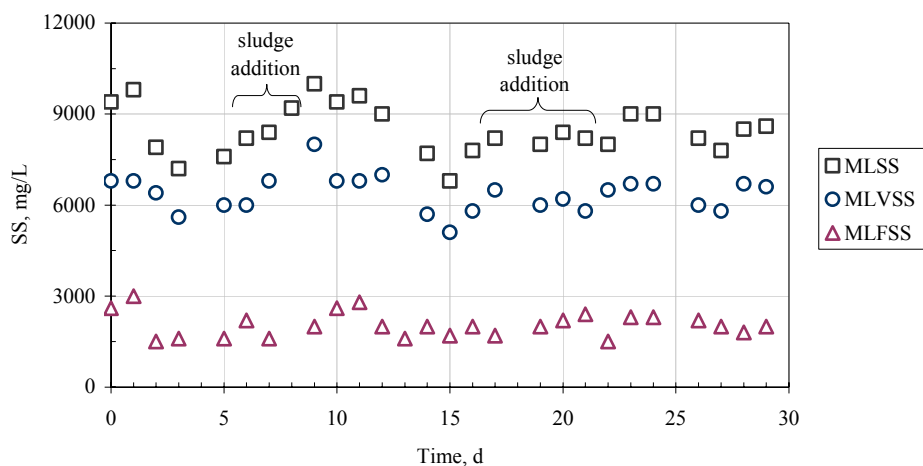
Πίνακας 30. Χαρακτηριστικά κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά τις πέντε λειτουργικές υποπεριόδους της πρώτης περιόδου λειτουργίας του MSBR

Ημέρα	Συνολική διάρκεια κύκλου επεξεργασίας (hr : min)	Βήμα πλήρωσης (hr : min)	Βήμα αντίδρασης (hr : min)	Βήμα εκκένωσης (hr : min)	Βήμα ηρεμίας (hr : min)
0-4	24 : 00	01 : 20	20 : 30 (nitri μόνο)	01 : 50 ⁽¹⁾	00 : 20
5-8	24 : 00	01 : 20 (προσθήκη λάσπης)	20 : 30 = 18 : 30 nitri + 02 : 00 deni	01 : 50 ⁽¹⁾	00 : 20
9-15	24 : 00	01 : 20	21 : 00 = 18 : 00 nitri + 03 : 00 deni	01 : 50 ⁽¹⁾	00 : 20
16-21	24 : 00	01 : 20 (προσθήκη λάσπης)	20 : 00 = 08 : 00 nitri + 02 : 00 deni + 08 : 00 nitri + 02 : 00 deni	02 : 20 ⁽²⁾	00 : 20
21-29	24 : 00	01 : 20	20 : 00 = 08 : 00 nitri + 02 : 00 deni + 08 : 00 nitri + 02 : 00 deni	02 : 20 ⁽²⁾	00 : 20

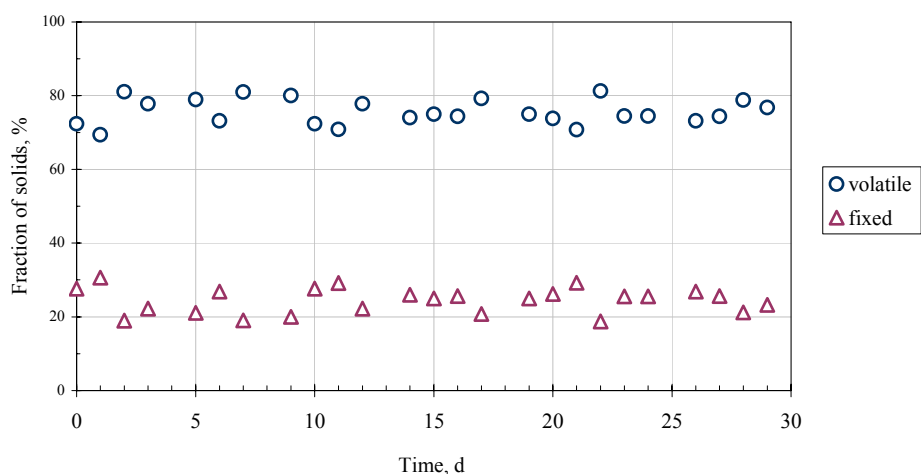
(1) 01 : 50 = 6 x 10 min αναρρόφηση + 5 x 10 min ανάπαυση

(2) 02 : 20 = 6 x 15 min αναρρόφηση + 5 x 10 min ανάπαυση

Στο Σχήμα 38 φαίνεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ, ενώ στο Σχήμα 39 φαίνεται η αντίστοιχη χρονική διακύμανση του % κλάσματος των πτητικών και μη πτητικών αιωρούμενων στερεών.

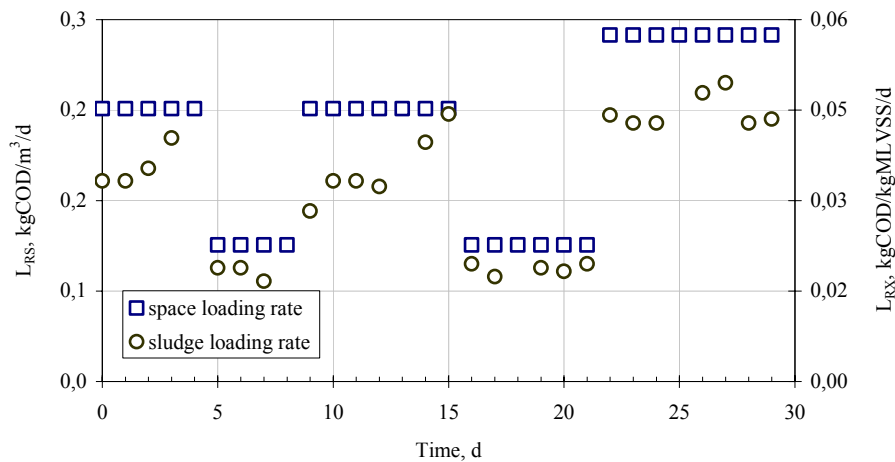


Σχήμα 38. Συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR (οι αγκύλες καλύπτουν τις υποπεριόδους λειτουργίας κατά τις οποίες γινόταν απευθείας προσθήκη πυκνής λάσπης από τον πιλοτικό MSBR)

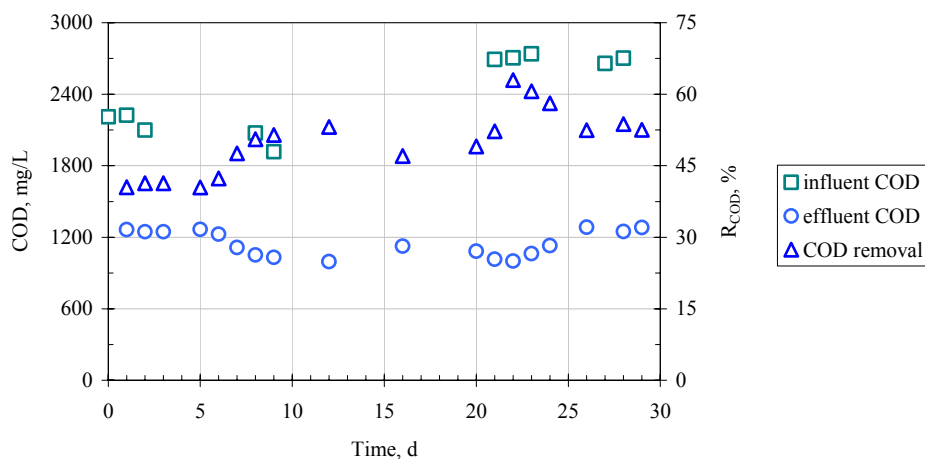


Σχήμα 39. Πτητικά και μη πτητικά αιωρούμενα στερεά (%) κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR

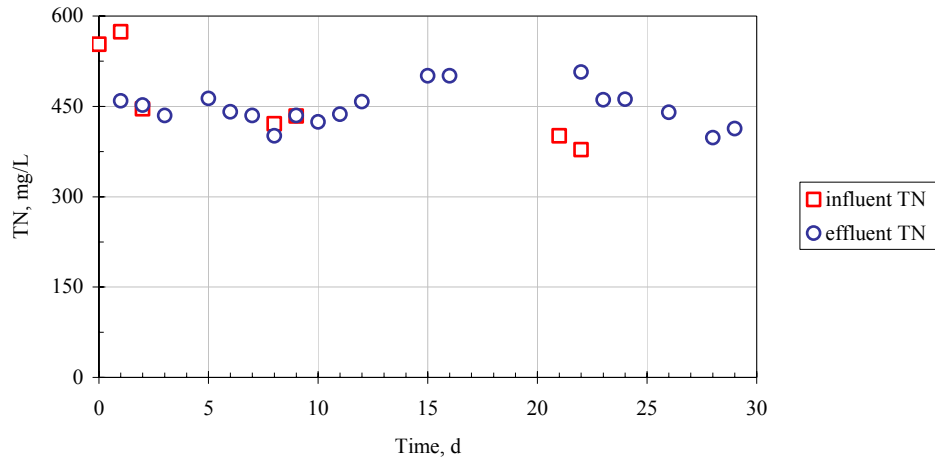
Στο Σχήμα 40 παρουσιάζονται οι χρονοσειρές των φορτίσεων του εργαστηριακού αντιδραστήρα, δηλαδή της οργανικής φόρτισης χώρου (space loading rate, L_{RS}), με μονάδες $\text{kgCOD}/\text{m}^3/\text{d}$, και της οργανικής φόρτισης ιλύος (sludge loading rate, L_{RX}), με μονάδες $\text{kgCOD}/\text{kgMLVSS}/\text{d}$. Επιπλέον, στα Σχήματα 41-46 φαίνεται η χρονική διακύμανση των εκάστοτε παραμέτρων ρύπανσης στα επεξεργασμένα διασταλάγματα (διήθημα), καθώς και οι αντίστοιχες % απομακρύνσεις τους (όπου υπάρχουν).



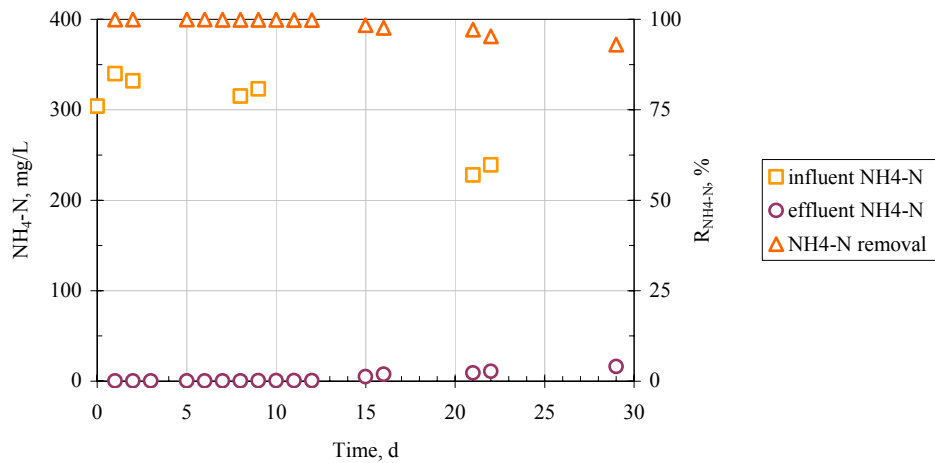
Σχήμα 40. Οργανικής φόρτιση χώρου και οργανική φόρτιση ιλύος κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



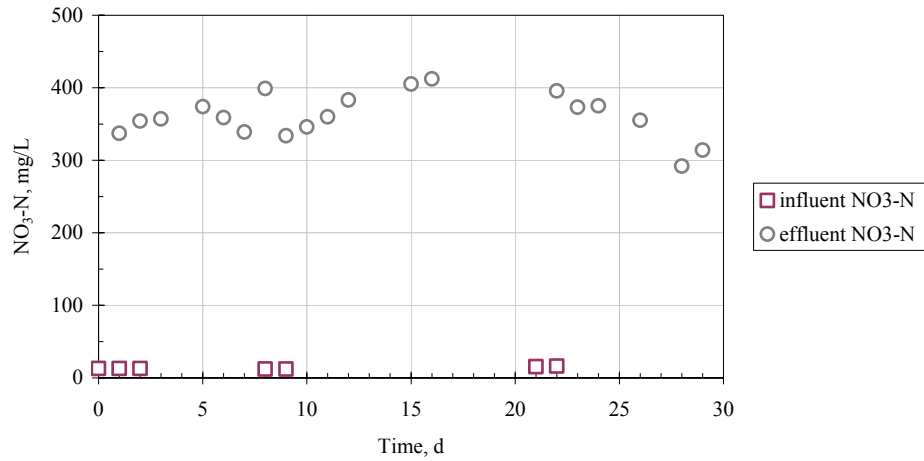
Σχήμα 41. Συγκεντρώσεις COD στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



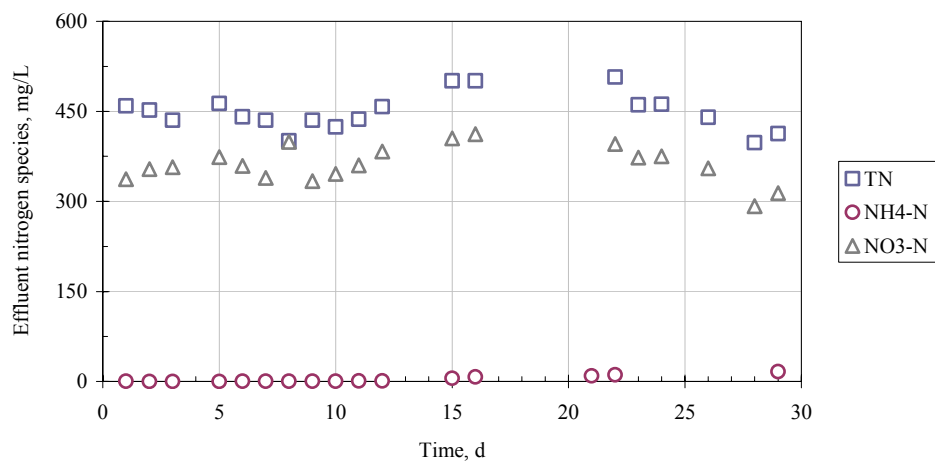
Σχήμα 42. Συγκεντρώσεις TN στο επεξεργασμένο απόβλητο κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



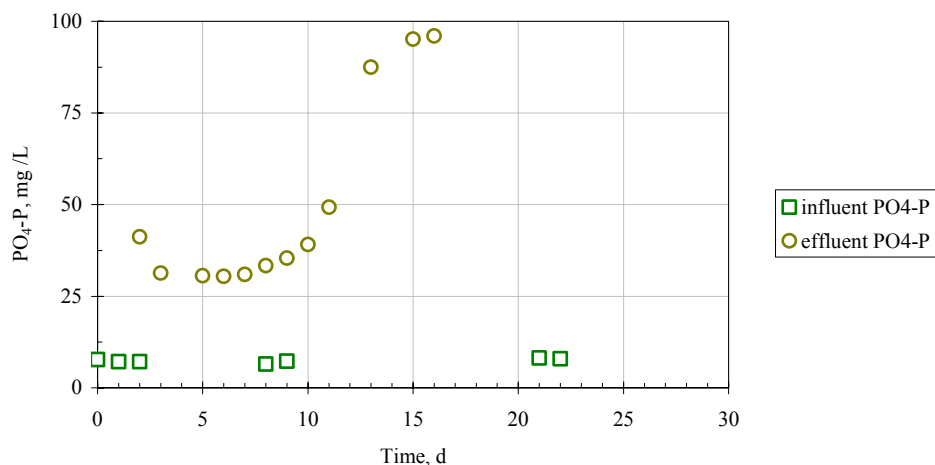
Σχήμα 43. Συγκεντρώσεις $\text{NH}_4\text{-N}$ στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



Σχήμα 44. Συγκεντρώσεις $\text{NO}_3\text{-N}$ στο επεξεργασμένο απόβλητο κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



Σχήμα 45. Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών αζώτου στο επεξεργασμένο απόβλητο κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



Σχήμα 46. Συγκεντρώσεις PO₄-P στο επεξεργασμένο απόβλητο κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MSBR

Συνολικά, η απόδοση του εργαστηριακού MSBR κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας κρίνεται ως μη ικανοποιητική. Οι προσθήκη ποσοτήτων πυκνής λάσπης από τον πιλοτικό MSBR δε βοήθησαν στη σταθεροποίηση της τιμής των MLSS σε υψηλά επίπεδα, καθώς η βιομάζα εμφάνιζε πτωτική συμπεριφορά μόλις η προσθήκη λάσπης διακοπτόταν. Η συγκέντρωση των MLSS κυμάνθηκε μεταξύ 6800-10000 mg/L, ενώ των MLVSS μεταξύ 5100-8000 mg/L. Το % κλάσμα των πτητικών στερεών παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα, μεταξύ 69.4-81.3 %.

Η συγκέντρωση του COD στην έξοδο του συστήματος κυμάνθηκε μεταξύ 996-1283 mg/L, ενώ η % απομάκρυνσή του ήταν χαμηλή, μεταξύ 40.5-62.9 %. Πάντως, η προσθήκη λάσπης από τον πιλοτικό MSBR έδειξε να ενισχύει την απομάκρυνση του COD, ιδιαίτερα κατά τη 2^η υποπερίοδο λειτουργίας. Στη βελτίωση της απομάκρυνσης του COD συνέτεινε και η εφαρμογή εναλλασσόμενων αερόβιων και ανοξικών σταδίων κατά το βήμα της αντίδρασης στην 4^η και 5^η υποπερίοδο λειτουργίας, εξαιτίας της συμπληρωματικής κατανάλωσης οργανικού άνθρακα κατά τη διαδικασία απονιτροποίησης. Οι χαμηλότερες απομακρύνσεις COD σημειώθηκαν κατά την 1^η υποπερίοδο λειτουργίας, όπου εφαρμόστηκε παρατεταμένος αερισμός (καθόλου ανοξικές συνθήκες).

Οι συγκεντρώσεις των NH₄-N στην έξοδο του συστήματος ήταν σχεδόν μηδενικές κατά τις πρώτες 12 ημέρες λειτουργίας (πλήρης νιτροποίηση), απόρροια των μεγάλων

χρόνων αερισμού που εφαρμόστηκαν (> 18 h). Η αύξηση της διάρκειας των ανοξικών διαστημάτων κατά το βήμα της αντίδρασης, όμως, οδήγησε σε σταδιακή απώλεια μέρους της νιτροποιητικής ικανότητας του συστήματος. Έτσι, στο τέλος της συνολικής περιόδου λειτουργίας, η απομάκρυνση των $\text{NH}_4\text{-N}$ έπεσε στο 93%, ενώ η συγκέντρωσή τους στην έξοδο του συστήματος έφθασε τα 16.3 mg/L.

Οι συγκεντρώσεις του TN και των $\text{NO}_3\text{-N}$ στην έξοδο του συστήματος ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις εισόδου σε όλες τις υποπεριόδους λειτουργίας, γεγονός που υποδηλώνει συσσώρευση των εν λόγω παραμέτρων ρύπανσης στο μικτό υγρό. Η σχεδόν ανύπαρκτη απονιτροποιητική ικανότητα του συστήματος, μπορεί να αποδοθεί στον χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για την απονιτροποίηση, εξαιτίας των παρατεταμένων χρόνων αερισμού που εφαρμόστηκαν, καθώς επίσης και στην αδυναμία πρόσληψης και κατανάλωσης του υπολειπόμενου «σκληρού» οργανικού φορτίου των διασταλαγμάτων από τα βακτήρια. Η παρουσία, υπό ανοξικές συνθήκες, άμεσα διαθέσιμου οργανικού άνθρακα, είναι απαραίτητη για την εκκίνηση της διαδικασίας απονιτροποίησης. Πτωτική πορεία των συγκεντρώσεων TN και $\text{NO}_3\text{-N}$ παρατηρήθηκε μόνο κατά τις 8 τελευταίες ημέρες λειτουργίας, μέσω της εφαρμογής εναλλασσόμενων αερόβιων και ανοξικών διαστημάτων (για παράδειγμα, η συγκέντρωση του TN μειώθηκε από τη μέγιστη τιμή των 507 mg/L σε 413 mg/L).

Οι συγκεντρώσεις των $\text{PO}_4\text{-P}$ στην έξοδο του συστήματος ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις εισόδου και εμφάνιζαν ανοδική πορεία, με διαρκώς αυξανόμενο ρυθμό (μη γραμμική αύξηση). Η συσσώρευση των $\text{PO}_4\text{-P}$ στο μικτό υγρό, μπορεί να αποδοθεί στην προσθήκη των ποσοτήτων πυκνής λάσπης από τον πιλοτικό MSBR. Όπως προαναφέρθηκε, οι περίοδοι κατά τις οποίες γινόταν προσθήκη λάσπης στο σύστημα, ακολουθούνταν από περιόδους έντονης μικροβιακής απόπτωσης. Έτσι, ο φωσφόρος που ήταν αρχικά δεσμευμένος στα κύτταρα των μικροβίων, αποδιδόταν μετά το θάνατό τους στο μικτό υγρό σε διαλυτή μορφή.

6.5.3 Δεύτερη περίοδος λειτουργίας

Η δεύτερη περίοδος λειτουργίας του εργαστηριακού MSBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ διήρκεσε 76 ημέρες (από 31/08/06 μέχρι 14/11/06) και περιελάμβανε επτά λειτουργικές υποπεριόδους. Τα βασικά χαρακτηριστικά των κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά τις επτά αυτές λειτουργικές υποπεριόδους, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 30. Εδώ, η βασική διαφοροποίηση σε σχέση με την προηγούμενη περίοδο λειτουργίας του MSBR, ήταν η μετατροπή των κύκλων επεξεργασίας από 24-ωρους σε 12-ωρους. Στη συνολική περίοδο των 76 ημερών, βέβαια, εφαρμόστηκαν για τεχνικούς λόγους και ορισμένοι 24-ωροι κύκλοι επεξεργασίας. Τα χαρακτηριστικά των εν λόγω κύκλων δεν περιλαμβάνονται στον Πίνακα 30.

Σε όλους τους 12-ωρους κύκλους, κατά το βήμα πλήρωσης, 250 mL διασταλαγμάτων τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα με ρυθμό 3.33 mL/min (με εξαίρεση την 3^η υποπερίοδο, όπου ήταν 10 mL/min). Κατά το βήμα εκκένωσης, ίση ποσότητα επεξεργασμένων διασταλαγμάτων εξάγονταν από τον αντιδραστήρα μέσω της μεμβράνης. Το βήμα εκκένωσης αποτελούνταν από εναλλασσόμενα διαστήματα αναρρόφησης (5 min) και ανάπαυσης (15 min), υπό συνθήκες συνεχούς αερισμού. Η ένταση του αερισμού ήταν 0.343 m³/h. Δεδομένου ότι ο «καθαρός» χρόνος διήθησης ήταν 40 min, η μέση μετρούμενη ροή διηθήματος ήταν περίπου 8 LMH. Ο HRT ήταν 9.4 d, ενώ ο SRT ήταν θεωρητικά άπειρος, μιας και ουδέποτε πραγματοποιήθηκε απόρριψη βιομάζας από το σύστημα.

Στην 1^η υποπερίοδο (ημέρες 0-5), το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν από αερόβιο (7 h) και ανοξικό διάστημα (1 h), δηλαδή εφαρμόστηκε σχήμα νιτροποίησης-απονιτροποίησης.

Στην 2^η υποπερίοδο (ημέρες 5-8 και 11-15), διατηρήθηκε το σχήμα νιτροποίησης-απονιτροποίησης της 1^{ης} υποπεριόδου, με μόνη διαφορά την αύξηση της διάρκειας του ανοξικού διαστήματος από 1 σε 2 h. Επιπλέον, κατά τις ημέρες 13-15 γινόταν απευθείας προσθήκη 0.026 g K₂HPO₄ ανά 250 mL τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων, με στόχο τη βελτίωση της αναλογίας C : N : P και, ως εκ τούτου, την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση οργανικού άνθρακα.

Στην 3^η υποπερίοδο (ημέρες 15-20), ο χρόνος τροφοδοσίας των διασταλαγμάτων μειώθηκε από 75 σε 25 min, ενώ, αντίστοιχα, ο ρυθμός τροφοδοσίας αυξήθηκε από 3.33 σε

10 mL/min. Επιπλέον, το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν από εναλλασσόμενα αερόβια και ανοξικά διαστήματα. Τέλος, γινόταν προσθήκη K_2HPO_4 στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα, κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στη 2^η υποπερίοδο.

Στην 4^η υποπερίοδο (ημέρες 20-25 και 28-29), το βήμα αντίδρασης ήταν αποκλειστικά αερόβιο (κανένα ανοξικό διάστημα), ενώ η προσθήκη K_2HPO_4 στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα διεκόπη. Τις ημέρες 22 και 23 προστέθηκαν 5 mL καθαρής μεθανόλης ανά 250 mL τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων, με στόχο την εισαγωγή συμπληρωματικής πηγής οργανικού άνθρακα στα διασταλάγματα και, ως εκ τούτου, την ενίσχυση της συγκέντρωσης βιομάζας στο μικτό υγρό.

Στην 5^η υποπερίοδο (ημέρες 29-44, 46-52 και 53-55), το βήμα αντίδρασης ήταν παρόμοιο με αυτό της 1^{ης} υποπεριόδου (σχήμα νιτροποίησης-απονιτροποίησης). Επιπλέον, γινόταν συστηματική απευθείας προσθήκη καθαρής μεθανόλης στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα, με στόχο τη διατήρηση των συγκεντρώσεων βιομάζας στο μικτό υγρό σε υψηλά επίπεδα. Η προστιθέμενη ποσότητα μεθανόλης αυξανόταν σταδιακά. Συγκεκριμένα, η προστιθέμενη ποσότητα μεθανόλης ανά 250 mL διασταλαγμάτων ήταν 0.5, 1 και 1.5 mL κατά τις ημέρες 29-31, 31-35 και 36-55, αντίστοιχα. Επίσης, κατά τις ημέρες 37-55 γινόταν απευθείας προσθήκη 0.1 g K_2HPO_4 ανά 250 mL τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων, αποσκοπώντας στη βελτίωση του λόγου C : N : P. Τέλος, τις ημέρες 40 και 48 προστέθηκαν απευθείας στον εργαστηριακό αντιδραστήρα 300 mL πυκνής λάσπης από τον πιλοτικό MSBR, αποσκοπώντας στην άμεση αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας στο μικτό υγρό. Για τις ημέρες αυτές, η προστιθέμενη στον αντιδραστήρα μάζα πυκνής λάσπης ήταν 3.8 και 4.7 g, αντίστοιχα.

Στην 6^η υποπερίοδο (ημέρες 55-61), το βήμα αντίδρασης ήταν παρόμοιο με αυτό της προηγούμενης υποπεριόδου, με μόνη διαφορά την προσθήκη ενός επιπλέον ανοξικού διαστήματος πριν από το αρχικό αερόβιο διάστημα (προ-απονιτροποίηση). Η προσθήκη καθαρής μεθανόλης στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα συνεχίστηκε, σε μικρότερες όμως ποσότητες σε σχέση με την 4^η υποπερίοδο. Έτσι, η προστιθέμενη ποσότητα μεθανόλης ανά 250 mL τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων μειώθηκε στο 1 mL. Ανάλογη μείωση συνέβη και στην προστιθέμενη ποσότητα K_2HPO_4 , η οποία περιορίστηκε στα 0.042-0.062 g ανά 250 mL τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων.

Στην 7^η υποπερίοδο (ημέρες 61-75), το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν από εναλλασσόμενα αερόβια (3 h) και ανοξικά (1 h) διαστήματα. Η προσθήκη μεθανόλης και K_2HPO_4 στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα συνεχίστηκε κανονικά. Η προστιθέμενη ποσότητα μεθανόλης ανά 250 mL τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων ήταν 1 mL, όπως και στην 6^η υποπερίοδο. Η αντίστοιχη προστιθέμενη ποσότητα K_2HPO_4 ήταν 0.042 g. Τέλος, τις ημέρες 65 και 69 προστέθηκαν απευθείας στον εργαστηριακό αντιδραστήρα 500 mL πυκνής λάσπης από τον πιλοτικό MSBR, με στόχο την άμεση αύξηση της συγκεντρώσεως των MLSS σε > 10000 mg/L. Για τις ημέρες αυτές, η προστιθέμενη στον αντιδραστήρα μάζα πυκνής λάσπης ήταν 7.7 και 8.2 g, αντίστοιχα.

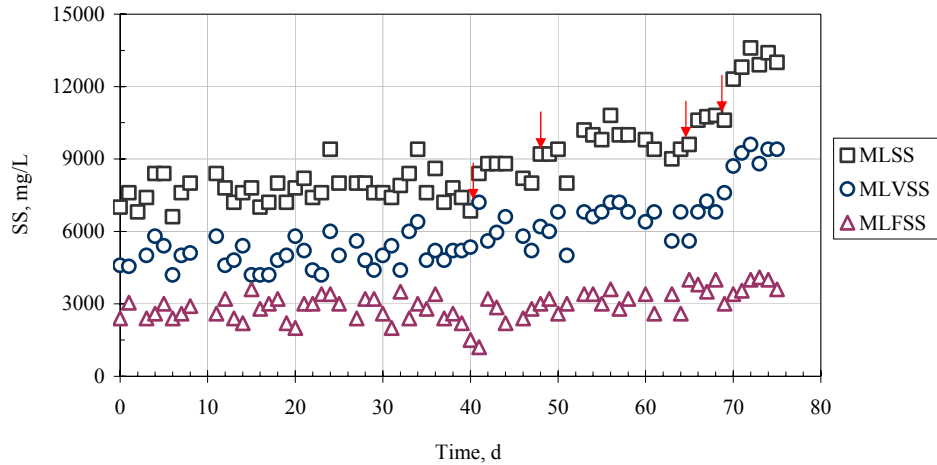
Στο Σχήμα 47 φαίνεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ, ενώ στο Σχήμα 48 φαίνεται η αντίστοιχη χρονική διακύμανση του % κλάσματος των πτητικών και μη πτητικών αιωρούμενων στερεών. Στο Σχήμα 49 παρουσιάζονται οι χρονοσειρές των φορτίσεων του εργαστηριακού αντιδραστήρα. Τέλος, στα Σχήματα 50-57 φαίνεται η χρονική διακύμανση των εκάστοτε παραμέτρων ρύπανσης στα επεξεργασμένα διασταλάγματα, καθώς και οι αντίστοιχες απομακρύνσεις τους (όπου υπάρχουν).

Πίνακας 30. Χαρακτηριστικά κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά τις επτά λειτουργικές υποπεριόδους της δεύτερης περιόδου λειτουργίας του MSBR

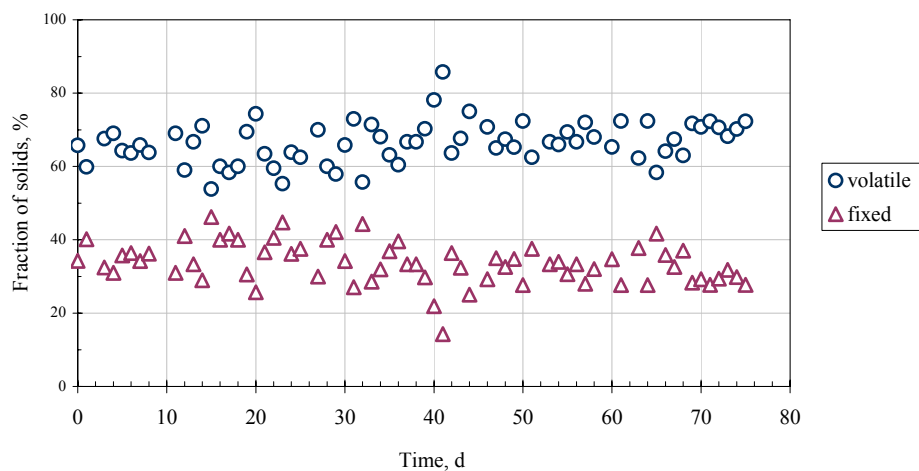
Ημέρα	Συνολική διάρκεια κύκλου επεξεργασίας (hr : min)	Βήμα πλήρωσης (hr : min)	Βήμα αντίδρασης (hr : min)	Βήμα εκκένωσης (hr : min)	Βήμα ηρεμίας (hr : min)
0-5	12 : 00	01 : 15	08 : 00 = 07 : 00 nitri + 01 : 00 deni	02 : 25 ⁽²⁾	00 : 20
5-8 και 11-15 ⁽¹⁾	12 : 00	01 : 15 (προσθήκη K ₂ HPO ₄)	08 : 00 = 06 : 00 nitri + 02 : 00 deni	02 : 25 ⁽²⁾	00 : 20
15-20	12 : 00	00 : 25 (προσθήκη K ₂ HPO ₄)	09 : 00 = 02 : 00 nitri + 01 : 00 deni + 02 : 00 nitri + + 01 : 00 deni + 03 : 00 nitri	02 : 25 ⁽²⁾	00 : 10
20-25 και 28-29 ⁽¹⁾	12 : 00	01 : 15 (προσθήκη CH ₄ O)	08 : 00 (nitri μόνο)	02 : 25 ⁽²⁾	00 : 20
29-44, 46-52 και 53-55 ⁽¹⁾	12 : 00	01 : 15 (προσθήκη CH ₄ O και K ₂ HPO ₄)	08 : 00 = 07 : 00 nitri + 01 : 00 deni	02 : 25 ⁽²⁾	00 : 20
55-61	12 : 00	01 : 15 (προσθήκη CH ₄ O και K ₂ HPO ₄)	08 : 00 = 01 : 00 deni + 06 : 00 nitri + 01 : 00 deni	02 : 25 ⁽²⁾	00 : 20
61-75	12 : 00	01 : 15 (προσθήκη CH ₄ O και K ₂ HPO ₄)	08 : 00 = 03 : 00 nitri + 01 : 00 deni + 03 : 00 nitri + 01 : 00 deni	02 : 25 ⁽²⁾	00 : 20

(1) Παραλείπονται οι ημέρες κατά τις οποίες εφαρμόστηκαν 24-ωροι κύκλοι επεξεργασίας

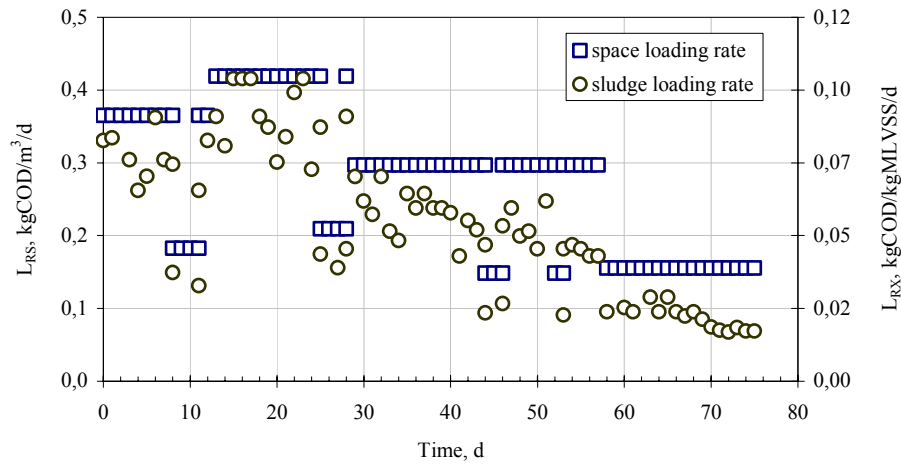
(2) 02 : 25 = 8 x 5 min αναρρόφηση + 7 x 15 min ανάπαυση



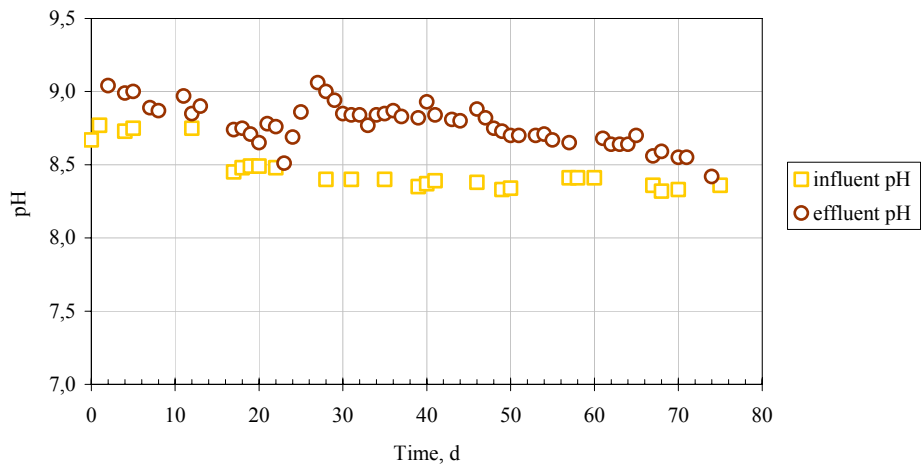
Σχήμα 47. Συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR (τα βέλη υποδηλώνουν τις ημέρες κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε απευθείας προσθήκη πυκνής λάσπης από τον πιλοτικό MSBR)



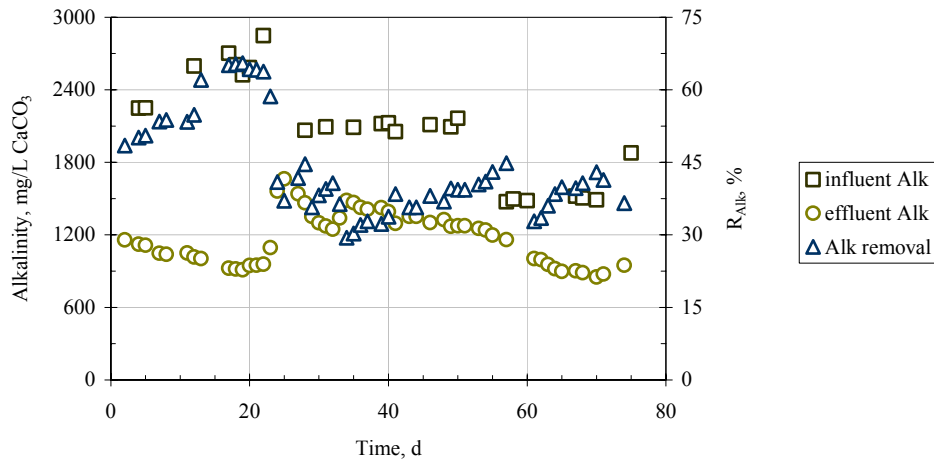
Σχήμα 48. Πτητικών και μη πτητικά αιωρούμενα στερεά (%) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR



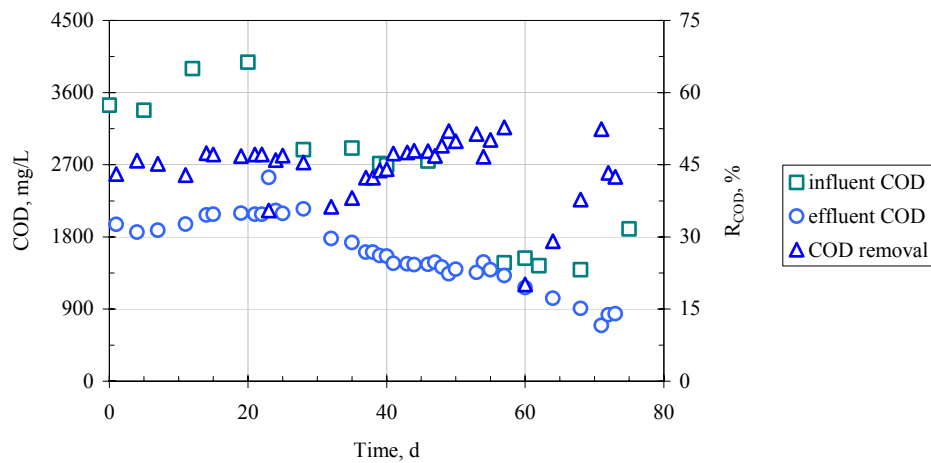
Σχήμα 49. Οργανική φόρτιση χώρου και οργανική φόρτιση ιλύος κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR



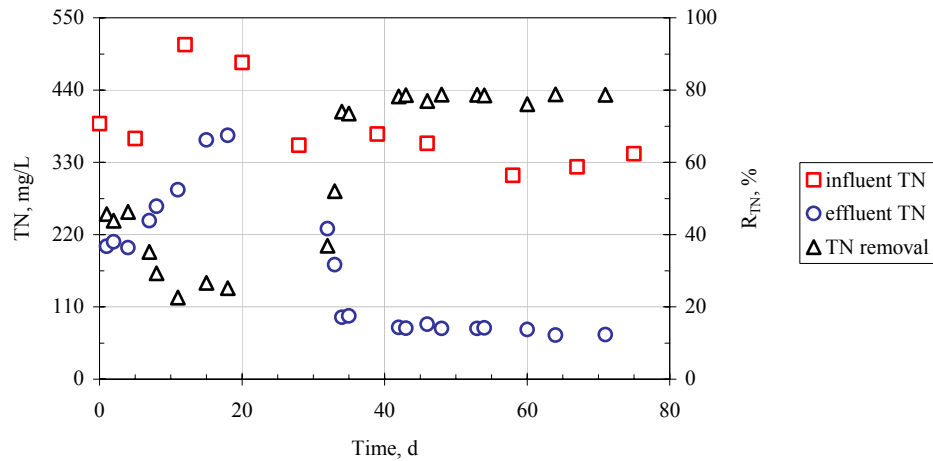
Σχήμα 50. Τιμές pH στην τροφοδοσία και στο επεξεργασμένο απόβλητο κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR



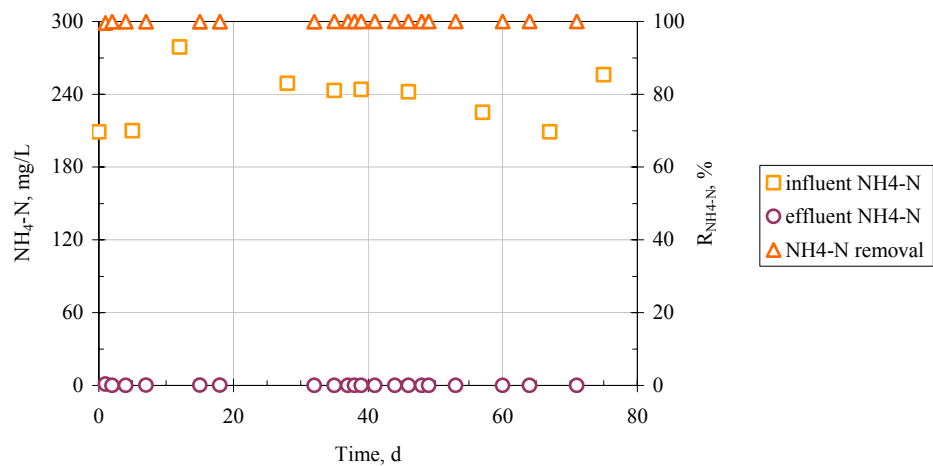
Σχήμα 51. Τιμές αλκαλικότητας στην τροφοδοσία και στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR



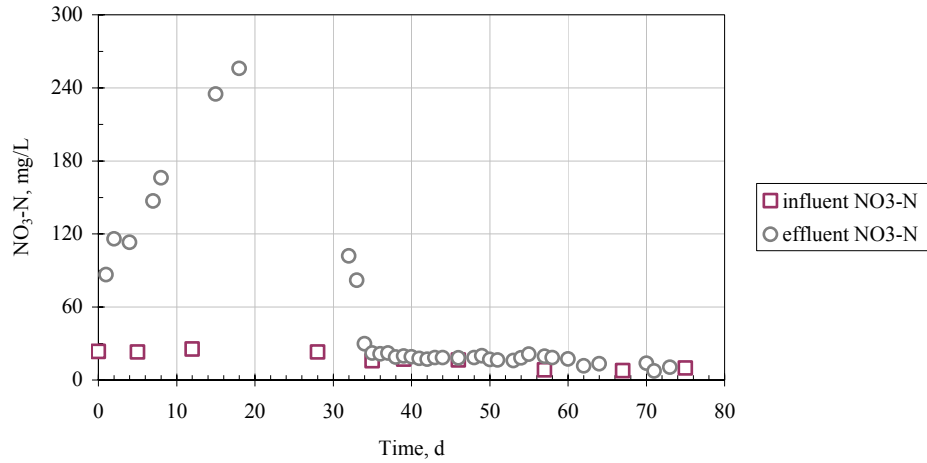
Σχήμα 52. Συγκεντρώσεις COD στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR



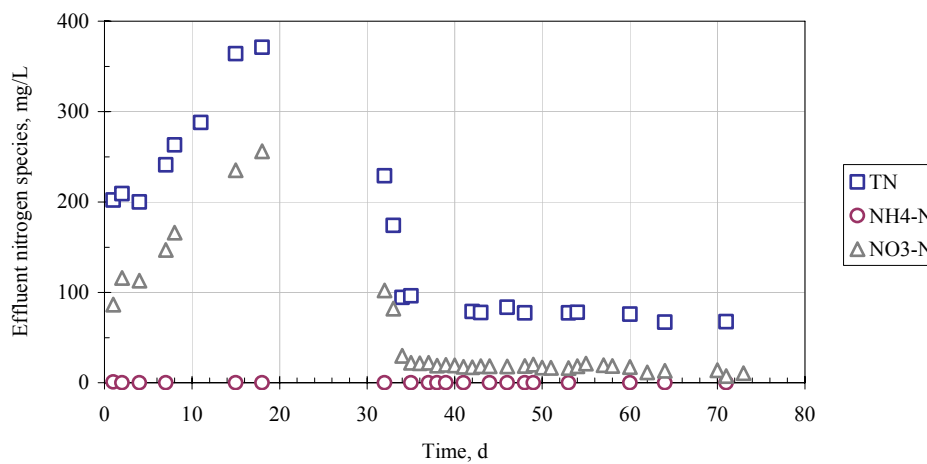
Σχήμα 53. Συγκεντρώσεις TN στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR



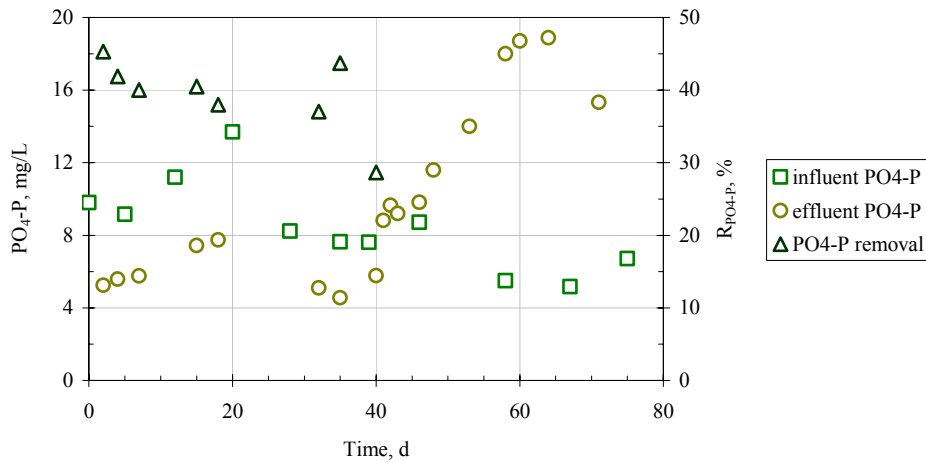
Σχήμα 54. Συγκεντρώσεις NH₄-N στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR



Σχήμα 55. Συγκεντρώσεις NO₃-N στο επεξεργασμένο απόβλητο κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR



Σχήμα 56. Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών αζώτου στο επεξεργασμένο απόβλητο κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR



Σχήμα 57. Συγκεντρώσεις PO₄-P στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MSBR

Συνολικά, κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, ο MSBR εμφάνισε βελτιωμένα χαρακτηριστικά απόδοσης, σε σύγκριση με την προηγούμενη λειτουργική περίοδο. Η συγκέντρωση των MLSS κυμάνθηκε μεταξύ 6600-9400 mg/L, κατά τις πρώτες 40 ημέρες της εξεταζόμενης περιόδου λειτουργίας. Η αντίστοιχη διακύμανση των MLVSS ήταν μεταξύ 4200-6400 mg/L. Στο υπόλοιπο της περιόδου λειτουργίας, η συστηματική προσθήκη καθαρής μεθανόλης στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα, καθώς επίσης και οι περιοδικές εγχύσεις στον αντιδραστήρα ποσοτήτων πυκνής λάσπης από τον πιλοτικό MSBR, οδήγησαν σε σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας στο μικτό υγρό. Έτσι, λίγες ημέρες πριν από τον τερματισμό της συνολικής περιόδου λειτουργίας, η συγκέντρωση των MLSS κορυφώθηκε στην τιμή των 13600 mg/L, σχεδόν 1 ½ φορές μεγαλύτερη από τη μέγιστη τιμή των 40 πρώτων ημερών. Το ίδιο συνέβη, βέβαια, και με τη συγκέντρωση των MLVSS, που κορυφώθηκε στην τιμή των 9600 mg/L. Τέλος, το κλάσμα των πτητικών στερεών εμφάνισε έντονες διακυμάνσεις σε όλη την περίοδο λειτουργίας του συστήματος, λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 53.8-85.7%.

Οι μετρούμενες απομακρύνσεις του COD ήταν χαμηλότερες συγκριτικά με εκείνες της προηγούμενης λειτουργικής περιόδου, καθώς σε ελάχιστες περιπτώσεις υπερέβησαν το 50 %. Πάντως, η εξαιρετικά χαμηλή απομάκρυνση που παρατηρήθηκε κατά την 60^η ημέρα λειτουργίας (20.1%) ήταν εικονική, καθώς οφειλόταν σε συσσώρευση μεθανόλης στο μικτό υγρό που δεν αφομοιώθηκε από τη βιομάζα. Τις επόμενες ημέρες, η απομάκρυνση του COD

επανήλθε σταδιακά στις φυσιολογικές της τιμές. Γενικά, η απομάκρυνση οργανικού άνθρακα παρέμεινε ιδιαίτερος φτωχή, ανεξάρτητα από την προσθήκη μεταβαλλόμενων ποσοτήτων K_2HPO_4 για βελτίωση των συνθηκών βιολογικής οξείδωσης, ενώ έδειξε να μην επηρεάζεται ιδιαίτερα ούτε και από τη σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης ενεργού βιομάζας, που επιτεύχθηκε κατά το δεύτερο μισό της συνολικής περιόδου λειτουργίας. Εν ολίγοις, το οργανικό φορτίο των διασταλαγμάτων επέδειξε μεγάλη ανθεκτικότητα σε συνθήκες έντονης βιολογικής οξείδωσης, κάτι που ήταν ως ένα βαθμό αναμενόμενο, μιας και τα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα ήταν αρκούντως σταθεροποιημένα. Η αδυναμία των μικροοργανισμών της ενεργού ιλύος να προσλάβουν και εν συνεχεία να καταναλώσουν τα «σκληρά» οργανικά συστατικά των διασταλαγμάτων, μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στον υπερβολικά μεγάλο (πρακτικά άπειρο) χρόνο παραμονής της λάσπης στον αντιδραστήρα. Έτσι, η μη περιοδική απόρριψη ποσοτήτων λάσπης από τον αντιδραστήρα για έλεγχο του SRT, ενδέχεται να οδήγησε σε σταδιακή προσέγγιση των ορίων της βιο-οξειδωτικής του ικανότητας.

Οι συγκεντρώσεις των NH_4-N στην έξοδο του συστήματος ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης σε όλη την περίοδο λειτουργίας του MSBR, υποδηλώνοντας εξαιρετική νιτροποιητική ικανότητα. Στην άριστη ικανότητα νιτροποίησης του MSBR συνέτεινε και η επαρκής αλκαλικότητα των τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων, η απομάκρυνση της οποίας κυμάνθηκε μεταξύ 29.4-65.3%.

Οι συγκεντρώσεις του TN στην έξοδο του συστήματος παρουσίαζαν γραμμική αύξηση κατά τις πρώτες 20 ημέρες της εξεταζόμενης περιόδου λειτουργίας. Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση ολικού αζώτου κατά το διάστημα αυτό ήταν εικονική. Η προφανής συσσώρευση αζώτου στο μικτό υγρό, οφειλόταν στην αντίστοιχη γραμμική συσσώρευση των NO_3-N (μηδενική απονιτροποίηση), παρά την ενσωμάτωση ανοξικών διαστημάτων στο βήμα αντίδρασης των εκάστοτε εφαρμοζόμενων κύκλων επεξεργασίας. Έτσι, η συγκέντρωση του TN και των NO_3-N στο διήθημα έφθασε τα 371 και 256 mg/L, αντίστοιχα. Η κατάσταση αντιστράφηκε στη συνέχεια, μέσω της σταδιακής προσθήκης ποσοτήτων μεθανόλης στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα. Η προστιθέμενη μεθανόλη αποτέλεσε την άμεσα διαθέσιμη πηγή οργανικού άνθρακα για τον απονιτροποιητικό μικροβιακό πληθυσμό. Με τον τρόπο αυτό, η απομάκρυνση του TN κυμάνθηκε σε ικανοποιητικά επίπεδα, πλησιάζοντας το 80%, ενώ οι συγκεντρώσεις των NO_3-N στην έξοδο του συστήματος ήταν σταθερά χαμηλές και κάπως μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις εισόδου.

Η απομάκρυνση των $\text{PO}_4\text{-P}$ κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα κατά τις πρώτες 40 ημέρες της συνολικής περιόδου λειτουργίας, μεταξύ 28.6-45.3%. Η συνεχής προσθήκη K_2HPO_4 στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα με σκοπό τη βελτίωση των συνθηκών βιολογικής οξείδωσης, είχε ως αποτέλεσμα οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των $\text{PO}_4\text{-P}$ στο διήθημα να υπερβούν τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, από την 41^η ημέρα λειτουργίας και μετά. Έτσι, λόγω της μετέπειτα ταχείας συσσώρευσης $\text{PO}_4\text{-P}$ στο μικτό υγρό, η συγκέντρωσή τους στο διήθημα έφθασε έως και τα 18.9 mg/L, δηλαδή 3 ½ φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μέση συγκέντρωση τροφοδοσίας. Η μη χρησιμοποίηση από τους μικροοργανισμούς της συμπληρωματικής ποσότητας φωσφόρου που εισαγόταν στο σύστημα, οφείλονταν στην αδυναμία πρόσληψης και κατανάλωσης από αυτούς των «σκληρών» οργανικών συστατικών που περιέχονταν στα διασταλάγματα προς σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού.

6.5.4 Τρίτη περίοδος λειτουργίας

Η τρίτη και τελευταία περίοδος λειτουργίας του εργαστηριακού MSBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ διήρκεσε 37 ημέρες (από 16/11/06 μέχρι 22/12/06) και περιελάμβανε τέσσερις λειτουργικές υποπεριόδους. Τα βασικά χαρακτηριστικά των κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά τις τέσσερις αυτές λειτουργικές υποπεριόδους, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 31. Στην τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR, η συνολική χρονική διάρκεια όλων ανεξαιρέτως των κύκλων επεξεργασίας ήταν 12 h.

Σε όλους τους 12-ωρους κύκλους, κατά το βήμα πλήρωσης, 250 mL διασταλαγμάτων τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα με ρυθμό 3.33 mL/min (με εξαίρεση την 4^η υποπερίοδο, όπου ήταν 4.17 mL/min). Κατά το βήμα εκκένωσης, ίση ποσότητα επεξεργασμένων διασταλαγμάτων εξάγονταν από τον αντιδραστήρα μέσω της μεμβράνης. Η διήθηση ήταν συνεχής, δηλαδή η παραγωγή διηθήματος δε διακόπτονταν από διαστήματα «ανάπαυσης» της αντλίας κενού και «χαλάρωσης» της μεμβράνης. Η ένταση του αερισμού κατά τη διάρκεια της διήθησης ήταν 0.343 m³/h. Δεδομένου ότι ο χρόνος διήθησης ήταν 80 min, η μέση μετρούμενη ροή διηθήματος ήταν περίπου 4 LMH. Τέλος, ο HRT ήταν 9.4 d, ενώ ο SRT μειώθηκε μέσω περιοδικής απόρριψης ιλύος από τον αντιδραστήρα (δεν έγινε υπολογισμός της τιμής του, καθώς απαιτείται γνώση των τιμών συγκεκριμένων βιοκινητικών παραμέτρων).

Στην 1^η υποπερίοδο (ημέρες 0-4), το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν από εναλλασσόμενα αερόβια (3 h) και ανοξικά (1 h) διαστήματα, ξεκινώντας από ανοξικό διάστημα (προ-απονιτροποίηση). Επιπλέον, γινόταν απευθείας προσθήκη KH_2PO_4 και καθαρής μεθανόλης στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα. Η προστιθέμενη ποσότητα KH_2PO_4 ανά 250 mL τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων ήταν 0.042 g. Τέλος, η προστιθέμενη ποσότητα καθαρής μεθανόλης ανά 250 mL τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων ήταν 1 mL.

Στη 2^η υποπερίοδο (ημέρες 4-12), το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν και πάλι από εναλλασσόμενα αερόβια (3.5 h) και ανοξικά (1 h) διαστήματα, ξεκινώντας τη φορά αυτή από αερόβιο διάστημα. Η προσθήκη KH_2PO_4 στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα διεκόπη, ενώ η προσθήκη καθαρής μεθανόλης συνεχίστηκε όπως προηγουμένως. Τέλος, γινόταν ρύθμιση της τιμής του pH των τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων σε ~ 8 με διάλυμα H_2SO_4 1N.

Στην 3^η υποπερίοδο (ημέρες 12-24), το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν από εναλλασσόμενα αερόβια και ανοξικά διαστήματα, ξεκινώντας από αερόβιο (3 h) και καταλήγοντας σε αερόβιο (1 h) διάστημα. Η ρύθμιση της τιμής του pH των τροφοδοτούμενων διασταλαγμάτων διεκόπη, ενώ η προσθήκη καθαρής μεθανόλης συνεχίστηκε όπως προηγουμένως. Επιπλέον, έγιναν δοκιμαστικές προσθήκες διαλύματος μεθανόλης (COD δ/τος 237600 mg/L) στην αρχή του δευτέρου ανοξικού διαστήματος κάθε κύκλου επεξεργασίας, αποσκοπώντας στην περαιτέρω ενίσχυση του ρυθμού απονιτροποίησης. Συγκεκριμένα, τις ημέρες 20 και 21 προστέθηκαν 6 mL διαλύματος (ανά ανοξικό διάστημα), ενώ τις ημέρες 22 και 23 προστέθηκαν 3 mL διαλύματος. Η τροφοδότηση των μικροποσοτήτων του διαλύματος γινόταν με τη βοήθεια κατάλληλα ρυθμισμένης μικρής περισταλτικής αντλίας που ενεργοποιούνταν μέσω χρονοδιακόπτη. Τέλος, τις ημέρες 18, 21 και 23 πραγματοποιήθηκε κατά το βήμα ηρεμίας αφαίρεση 200, 100 και 100 mL μικτού υγρού από τον αντιδραστήρα, αντίστοιχα, αποσκοπώντας στη σταδιακή μείωση της ηλικίας της λάσπης. Για τις ημέρες αυτές, η απορριπτόμενη από τον αντιδραστήρα μάζα ιλύος ήταν 3.02, 1.35 και 1.33 g, αντίστοιχα.

Στην 4^η υποπερίοδο (ημέρες 24-36), το βήμα αντίδρασης ήταν παρόμοιο με εκείνο της 3^{ης} υποπεριόδου, με μόνη διαφορά την αύξηση της διάρκειας του τελικού αερόβιου διαστήματος από 1 σε 1.5 h. Η προσθήκη καθαρής μεθανόλης στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα διεκόπη. Εναλλακτικά, γινόταν τροφοδότηση διαλύματος μεθανόλης (COD

δ/τος 237600 mg/L) στην αρχή των ανοξικών διαστημάτων κάθε κύκλου επεξεργασίας. Η τροφοδοτούμενη ποσότητα διαλύματος στο πρώτο ανοξικό διάστημα ήταν 15 mL, ενώ στο δεύτερο ήταν 3 mL. Κατά τις ημέρες 31-36, η τροφοδοτούμενη ποσότητα διαλύματος στο πρώτο ανοξικό διάστημα κάθε κύκλου επεξεργασίας μειώθηκε από 15 σε 12 mL. Η τροφοδότηση των μικροποσοτήτων του διαλύματος γινόταν όπως προηγουμένως. Τέλος, πραγματοποιήθηκε αφαίρεση ποσοτήτων μικτού υγρού κατά το στάδιο ηρεμίας, σε επιλεγμένες ημέρες της υποπεριόδου λειτουργίας (Πίνακας 32).

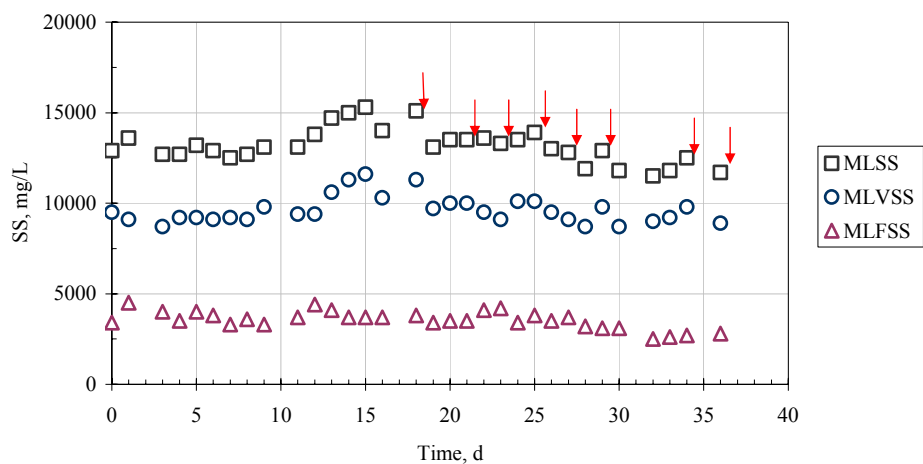
Πίνακας 31. Χαρακτηριστικά κύκλων επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά τις τέσσερις λειτουργικές υποπεριόδους της τρίτης περιόδου λειτουργίας του MSBR

Ημέρα	Συνολική διάρκεια κύκλου επεξεργασίας (hr : min)	Βήμα πλήρωσης (hr : min)	Βήμα αντίδρασης (hr : min)	Βήμα εκκένωσης (hr : min)	Βήμα ηρεμίας (hr : min)
0-4	12 : 00	01 : 15 (προσθήκη KH_2PO_4 και CH_4O)	09 : 00 = 01 : 00 deni + 03 : 00 nitri + 01 : 00 deni + 03 : 00 nitri + 01 : 00 deni	01 : 20	00 : 25
4-12	12 : 00	01 : 15 (ρύθμιση pH και προσθήκη CH_4O)	09 : 00 = 03 : 30 nitri + 01 : 00 deni + 03 : 30 nitri + 01 : 00 deni	01 : 20	00 : 25
12-24	12 : 00	01 : 15 (προσθήκη CH_4O)	09 : 00 = 03 : 00 nitri + 01 : 00 deni + 03 : 00 nitri + + 01 : 00 deni + 01 : 00 nitri	01 : 20	00 : 25 (απόρριψη λάσπης)
24-36	12 : 00	01 : 00	09 : 30 = 03 : 00 nitri + 01 : 00 deni + 03 : 00 nitri + + 01 : 00 deni + 01 : 30 nitri	01 : 20	00 : 10 (απόρριψη λάσπης)

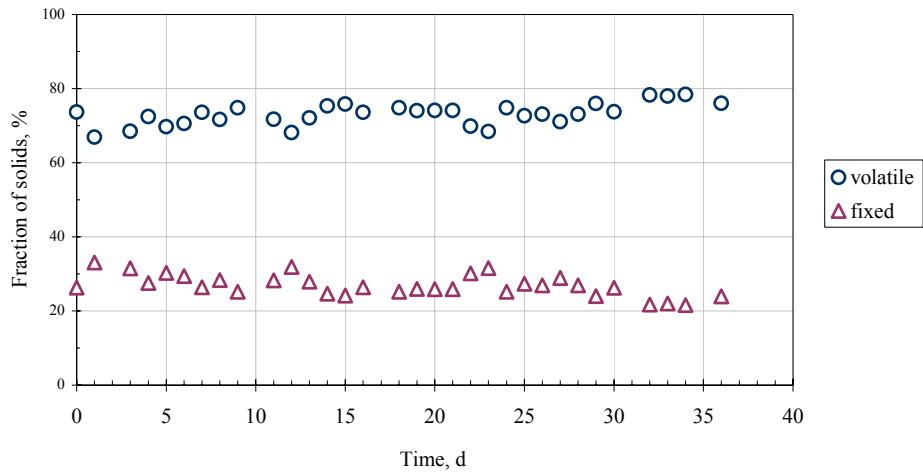
Πίνακας 32. Απόρριψη ιλύος κατά την 4^η λειτουργική υποπερίοδο της τρίτης περιόδου λειτουργίας του MSBR

Ημέρα	Αφαιρούμενος όγκος μικτού υγρού, mL	MLSS, mg/L	Απορριπτόμενη μάζα ιλύος, g
25	200	13900	2.78
27	200	12800	2.56
29	200	12900	2.58
30	400	11800	4.72
34	200	12500	2.50
36	200	11700	2.34

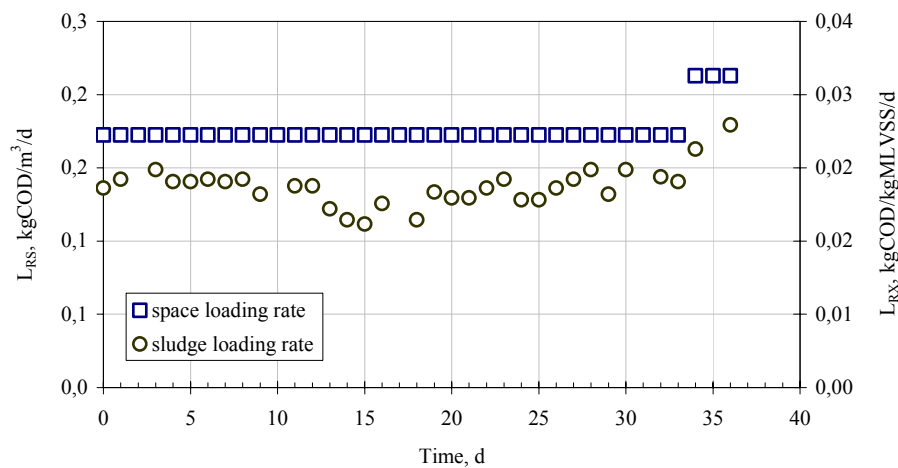
Στο Σχήμα 58 φαίνεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ, ενώ στο Σχήμα 59 φαίνεται η αντίστοιχη χρονική διακύμανση του κλάσματος των πτητικών και μη πτητικών αιωρούμενων στερεών. Στο Σχήμα 60 παρουσιάζονται οι χρονοσειρές των φορτίσεων του εργαστηριακού αντιδραστήρα. Τέλος, στα Σχήματα 61-68 φαίνεται η χρονική διακύμανση των εκάστοτε παραμέτρων ρύπανσης στα επεξεργασμένα διασταλάγματα, καθώς και οι αντίστοιχες απομακρύνσεις τους (όπου υπάρχουν).



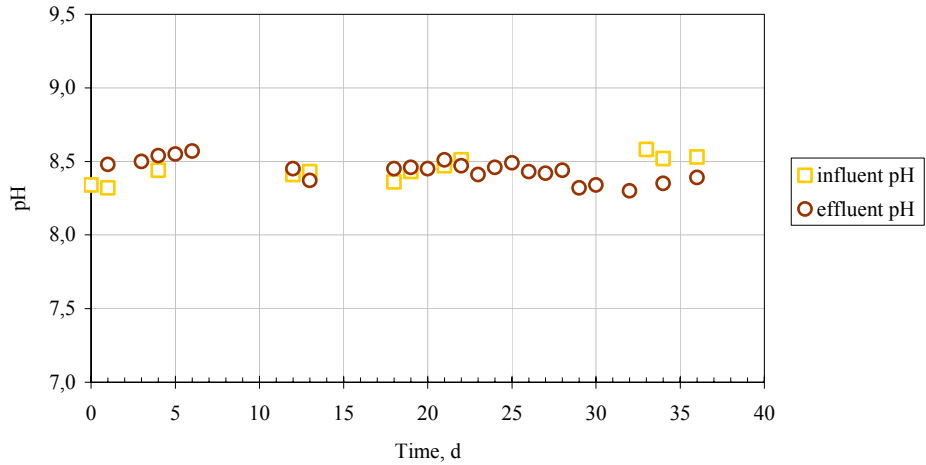
Σχήμα 58. Συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR (τα βέλη υποδηλώνουν τις ημέρες κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε απόρριψη ιλύος από τον αντιδραστήρα)



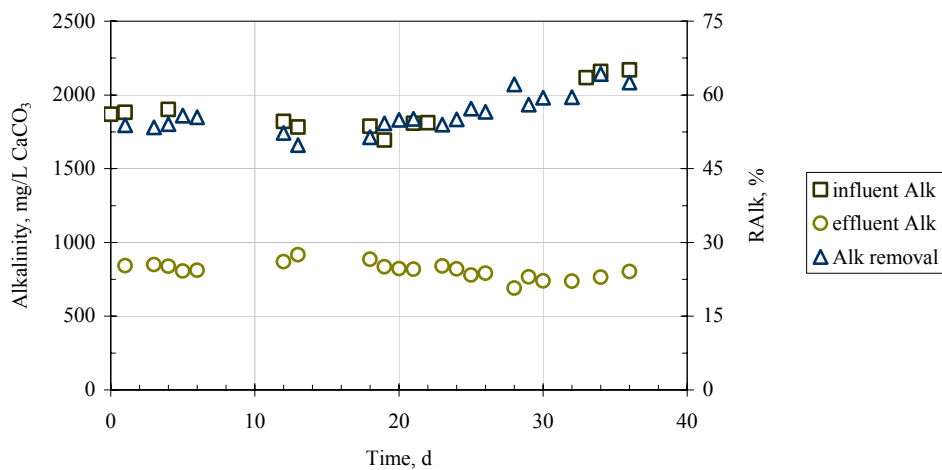
Σχήμα 59. Πτητικά και μη πτητικά αιωρούμενα στερεά (%) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



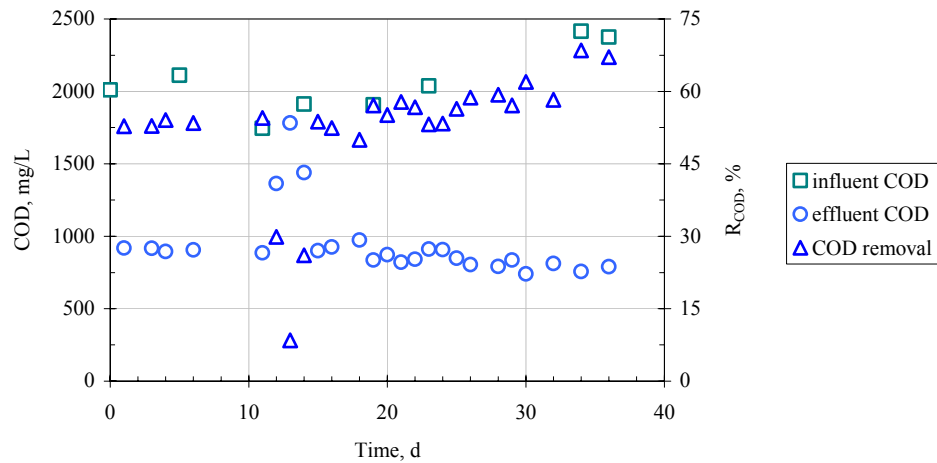
Σχήμα 60. Οργανική φόρτιση χώρου και οργανική φόρτιση ιλύος κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



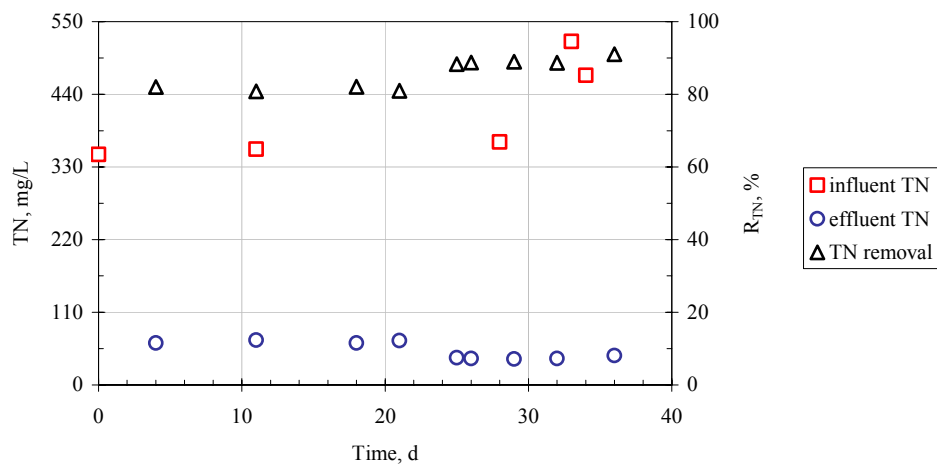
Σχήμα 61. Τιμές pH στην τροφοδοσία και στο επεξεργασμένο απόβλητο κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



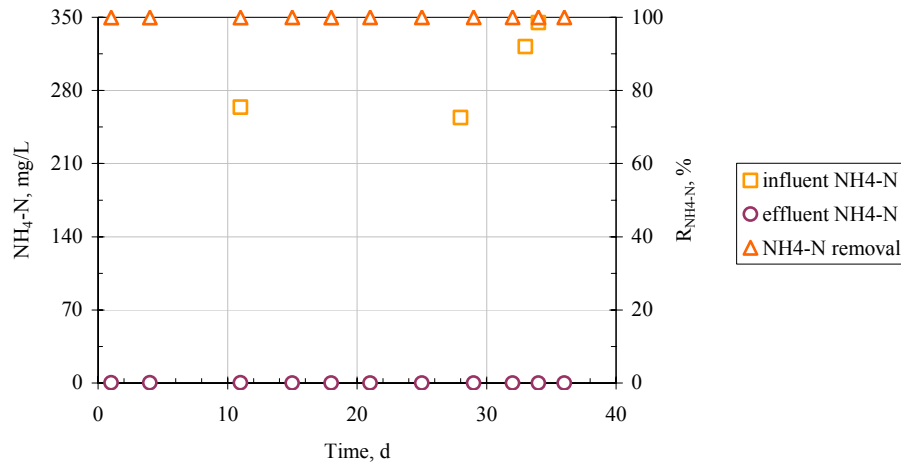
Σχήμα 62. Τιμές αλκαλικότητας στην τροφοδοσία και στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



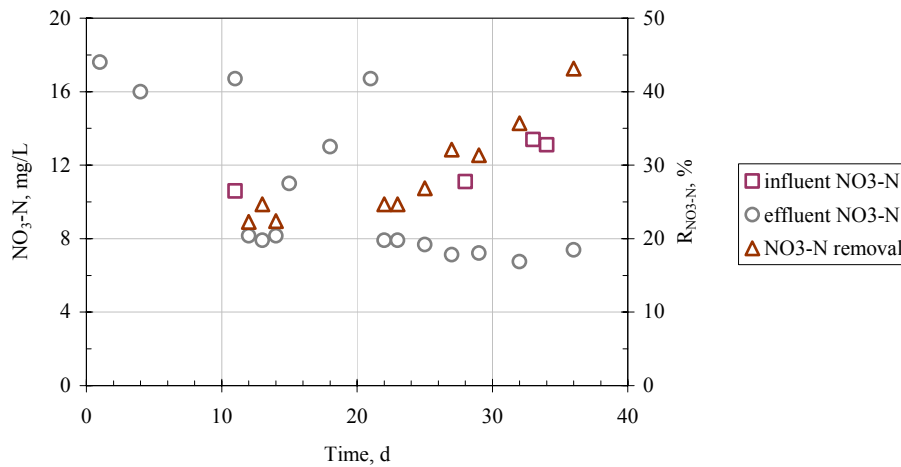
Σχήμα 63. Συγκεντρώσεις COD στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



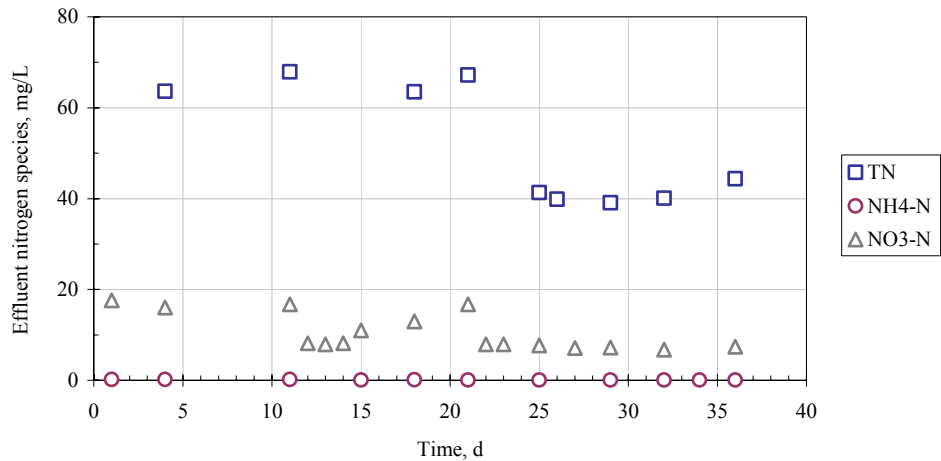
Σχήμα 64. Συγκεντρώσεις TN στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



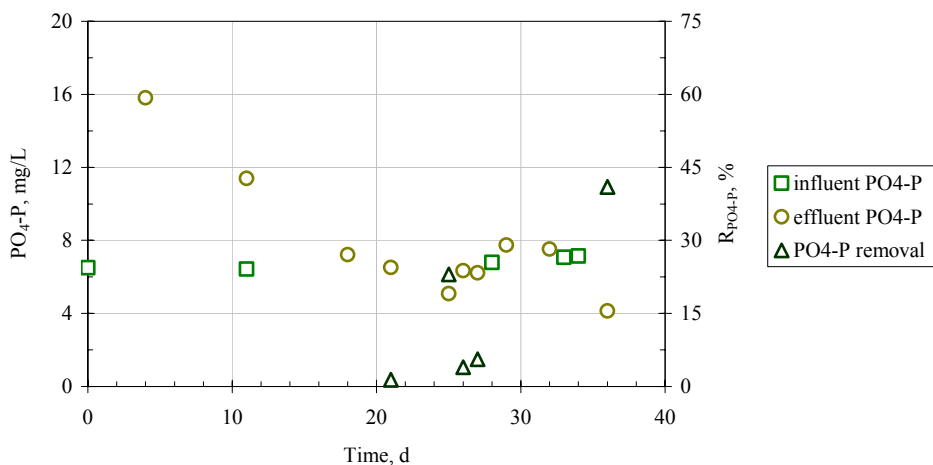
Σχήμα 65. Συγκεντρώσεις $\text{NH}_4\text{-N}$ στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



Σχήμα 66. Συγκεντρώσεις $\text{NO}_3\text{-N}$ στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



Σχήμα 67. Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών αζώτου στο επεξεργασμένο απόβλητο κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR



Σχήμα 68. Συγκεντρώσεις PO₄-P στο επεξεργασμένο απόβλητο και απομακρύνσεις (%) κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του MSBR με διασταλάγματα ΧΥΤΑ

Συνολικά, η απόδοση του εργαστηριακού MSBR κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας κρίνεται ως απόλυτα ικανοποιητική, καθώς εμφάνισε αισθητή βελτίωση σε σχέση με την αντίστοιχη απόδοση των δύο προηγούμενων λειτουργικών περιόδων. Η συγκέντρωση των MLSS κυμάνθηκε μεταξύ 12500-13600 mg/L κατά τις πρώτες 10 ημέρες της εξεταζόμενης περιόδου λειτουργίας, ενώ εμφάνισε σταδιακή αύξηση από 13100 σε 15300 mg/L, στο διάστημα μεταξύ 11^{ης} και 15^{ης} ημέρας (αύξηση 14.4%). Η συγκέντρωση των MLVSS κορυφώθηκε κατά τρόπο ανάλογο στην τιμή των 11600 mg/L. Η ξαφνική αυτή αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας, συνέβη εξαιτίας λανθασμένης τροφοδότησης υπερβολικής ποσότητας καθαρής μεθανόλης στον αντιδραστήρα κατά την 11^η ημέρα λειτουργίας. Αυτό αποδεικνύεται και από τις εξαιρετικά χαμηλές απομακρύνσεις COD που παρατηρήθηκαν στο διάστημα μεταξύ 12^{ης} και 14^{ης} ημέρας λειτουργίας, λόγω αδυναμίας ολικής αφομοίωσης της συσσωρευμένης στο μικτό υγρό μεθανόλης από την ενεργό βιομάζα. Στο υπόλοιπο της εξεταζόμενης περιόδου λειτουργίας, η περιοδική αφαίρεση από τον αντιδραστήρα ποσοτήτων μικτού υγρού με στόχο τη μείωση της ηλικίας λάσπης, οδήγησε σε βαθμιαία πτώση της συγκέντρωσης των MLSS. Έτσι, η συγκέντρωση των ολικών στερεών υποβιβάστηκε τελικά σε 11700 mg/L, που αντιστοιχεί σε μείωση κατά 23.5% σε σχέση με τη μέγιστη τιμή των 15300 mg/L. Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των πτητικών στερεών έπεσε σε 8900 mg/L, δηλαδή μειώθηκε κατά 23.3% σε σχέση με τη μέγιστη τιμή των 11600 mg/L. Τέλος, το κλάσμα των πτητικών στερεών εμφάνισε μικρές διακυμάνσεις, κινούμενο μεταξύ 66.9-78.4%.

Η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε μεταξύ 50-54.5% κατά τις πρώτες 18 ημέρες της εξεταζόμενης περιόδου λειτουργίας, με εξαίρεση τις προαναφερθείσες χαμηλές απομακρύνσεις μεταξύ 12^{ης} και 14^{ης} ημέρας. Στο υπόλοιπο της περιόδου λειτουργίας, η σταδιακή μείωση της ηλικίας της λάσπης, αλλά και η μεταβολή της μεθόδου τροφοδότησης της μεθανόλης (από απευθείας προσθήκη καθαρής μεθανόλης στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα σε προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος μεθανόλης στην αρχή των ανοξικών διαστημάτων με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας), οδήγησαν σε αισθητή βελτίωση της μετρούμενης απομάκρυνσης του COD, η οποία έφθασε έως και το 68.5%.

Όπως συνέβη και στις δύο προηγούμενες περιόδους λειτουργίας του MSBR, η συγκέντρωση των NH₄-N στο παραγόμενο διήθημα ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης σε όλη τη διάρκεια της εξεταζόμενης λειτουργικής περιόδου, επιβεβαιώνοντας για μία ακόμη φορά την άριστη νιτροποιητική ικανότητα του πειραματικού συστήματος.

Η απομάκρυνση του TN κυμάνθηκε μεταξύ 80.8-82.1% κατά τις πρώτες 21 ημέρες της εξεταζόμενης περιόδου λειτουργίας. Στο διάστημα αυτό, οι συγκεντρώσεις των $\text{NO}_3\text{-N}$ στο παραγόμενο διήθημα ήταν λίγο μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας. Μικρότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν μόνο μεταξύ της 12^{ης} και 14^{ης} ημέρας λειτουργίας (απομάκρυνση μεταξύ 22.3-24.7%). Στο υπόλοιπο της συνολικής περιόδου λειτουργίας του MSBR, η αλλαγή στη μέθοδο τροφοδότησης της μεθανόλης, συνετέλεσε σε περαιτέρω σημαντική βελτίωση του βαθμού απονιτροποίησης και, ως εκ τούτου, της απομάκρυνσης ολικού αζώτου και νιτρικών. Έτσι, η απομάκρυνση του TN αυξήθηκε σε 88.3-91%, ενώ οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των $\text{NO}_3\text{-N}$ στο διήθημα ήταν σταθερά μικρότερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας (απομάκρυνση μεταξύ 24.7-43.2%).

Η συγκέντρωση των $\text{PO}_4\text{-P}$ στο παραγόμενο διήθημα εμφάνισε πτωτική πορεία μετά το πέρας της 1^{ης} λειτουργικής υποπεριόδου, οπότε και διεκόπη η προσθήκη KH_2PO_4 στα τροφοδοτούμενα διασταλάγματα. Από την 18^η ημέρα λειτουργίας και μετά, η περιοδική απόρριψη λάσπης από τον αντιδραστήρα, συνέβαλε στην επιπλέον απομάκρυνση του μέχρι πρότινος συσσωρευμένου φωσφόρου από το μικό υγρό. Στο διάστημα αυτό, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των $\text{PO}_4\text{-P}$ στο διήθημα βρίσκονταν πλησίον των αντίστοιχων συγκεντρώσεων τροφοδοσίας (απομάκρυνση μεταξύ 1.4-41%).

6.5.5 Σύγκριση περιόδων λειτουργίας

Στον Πίνακα 33 γίνεται συγκριτική παρουσίαση των λειτουργικών παραμέτρων και της απόδοσης (% απομακρύνσεις) του εργαστηριακού MSBR κατά τις τρεις διακριτές περιόδους λειτουργίας του για την επεξεργασία «ώριμων» διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ, όπως αναλύθηκαν στις ενότητες που προηγήθηκαν.

Πίνακας 33. Χαρακτηριστικά λειτουργίας και απόδοσης του εργαστηριακού MSBR κατά τις τρεις περιόδους λειτουργίας

Παράμετρος λειτουργίας	Πρώτη περίοδος	Δεύτερη περίοδος	Τρίτη περίοδος
Ημέρες λειτουργίας, d	30	76	36
Συνολική διάρκεια κύκλων επεξεργασίας, h	24	12	12
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), d	9.4	9.4	9.4
MLSS, mg/L	6800-10000	6600-13600	11700-15300
Χρόνος παραμονής ιλύος (SRT), d	Άπειρος	Άπειρος	ΔΥ
Οργανική φόρτιση χώρου (L_{RS}), kgCOD/m ³ /d	0.113-0.287	0.155-0.419	0.207-0.255
Οργανική φόρτιση ιλύος (L_{RX}), kgCOD/kgMLVSS/d	0.017-0.050	0.017-0.100	0.018-0.029
Τύπος διήθησης	Διακοπτόμενη	Διακοπτόμενη	Συνεχής
Αναρρόφηση : ανάπαυση	1 : 1	1 : 3	-
«Καθαρή» διάρκεια διήθησης, min	60	40	80
Ροή διηθήματος, LMH	10.6	8	4
Ένταση αερισμού, m ³ /h	0.343	0.343	0.343
Απομάκρυνση, %			
TSS	100	100	100
Θολότητα	> 95.5 ⁽¹⁾	> 95.5 ⁽¹⁾	> 98.2 ⁽²⁾
Αλκαλικότητα	ΔΥ	29.4-65.5	49.8-64.3
BOD ₅	ΔΥ	ΔΥ	> 92.4 ⁽³⁾
COD	40.5-62.9	35.5-52.8	50-68.5
TN	ΑΑ	73.5-78.8	80.8-91
NH ₄ -N	93-99.9	99.5-100	99.9-100
NO ₃ -N	ΑΑ	ΑΑ ⁽⁴⁾	22.3-43.2 ⁽⁵⁾
PO ₄ -P	ΑΑ	ΑΑ	1.4-41

(1) < 5 NTU, (2) < 2 NTU, (3) < 15 mg/L, (4) < 30 mg/L, (5) < 20 mg/L

ΔΥ = Δεν Υπολογίσθηκε ΑΑ = Αρνητική Απομάκρυνση (συσσώρευση)

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έγινε κλασματοποίηση της διαλυτής οργανικής ύλης (DOM) σε δύο δείγματα «ώριμων» (σταθεροποιημένων) διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ, τόσο πριν, όσο και έπειτα από διάφορες μεθόδους επεξεργασίας τους. Συγκεκριμένα, τα διασταλάγματα υπεβλήθησαν σε (1) έντονη διαβίβαση αέρα, (2) επεξεργασία με ασυνεχή βιοαντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων (SBR) και (3) αναερόβια χώνευση. Τα χαρακτηριστικά του πρώτου δείγματος (Δείγμα Α, περισσότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα) ήταν pH 8.4, BOD₅ 155 mg/L, COD 1946 mg/L, TOC 624 mg/L και NH₄-N 258 mg/L, ενώ τα χαρακτηριστικά του δεύτερου δείγματος (Δείγμα Β, λιγότερο σταθεροποιημένο διαστάλαγμα) ήταν pH 8.4, BOD₅ 572 mg/L, COD 4362 mg/L, TOC 1619 mg/L και NH₄-N 1652 mg/L.

Για την κλασματοποίηση της DOM στα διασταλάγματα χρησιμοποιήθηκαν τρεις ίδιες διαδοχικές στήλες πληρωμένες με τη μη ιονική ρητίνη DAX-8 (Supelco). Προέκυψαν τέσσερα κλάσματα, χωρίς να γίνει παραλαβή αυτών: (1) υδρόφοβες ουδέτερες ενώσεις (HoN), (2) υδρόφοβες βάσεις (HoB), (3) υδρόφοβα οξέα (HoA) και (4) υδρόφιλες ενώσεις. Έγιναν μετρήσεις της DOM κάθε κλάσματος (ως TOC), ενώ μετρήθηκε και η απορρόφηση στο UV-vis.

Στο Δείγμα Α, κυριάρχησε το κλάσμα των HoA, με ποσοστό 54.2%, ενώ ακολούθησε το κλάσμα των Hi, με ποσοστό 35.3%. Η συμμετοχή των HoN και HoB ήταν μικρή, με ποσοστό 8.5 και 2%, αντίστοιχα. Στο Δείγμα Β, το κλάσμα των Hi ήταν κυρίαρχο, με ποσοστό 41.2%, ενώ ακολούθησε το κλάσμα των HoA, με ποσοστό 34.1%. Τέλος, οι HoN και οι HoB συμμετείχαν στην ολική DOM του δείγματος με ποσοστό 14.8 και 10%, αντίστοιχα. Οι φασματοφωτομετρικές μετρήσεις έδειξαν ότι οι ενώσεις που απαρτίζουν το υδρόφιλο κλάσμα έχουν μάλλον χουμικό χαρακτήρα (humic-like substances) και, επομένως, η διάκριση που έγινε μεταξύ των HoA και των Hi ενδέχεται να έχει περισσότερο λειτουργική και λιγότερο πρακτική σημασία.

Η διαβίβαση αέρα δε συνεισέφερε στη μείωση του οργανικού περιεχομένου των διασταλαγμάτων, μιας και το περιεχόμενό τους σε πτητικά οργανικά συστατικά ήταν ελάχιστο έως μηδενικό. Ως εκ τούτου, μετά τον αερισμό, η κατανομή της ολικής DOM των διασταλαγμάτων στα επιμέρους κλάσματα παρέμεινε ακριβώς ίδια όπως προηγουμένως.

Η αναερόβια χώνευση των διασταλαγμάτων δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς το TOC των δειγμάτων μετά την επεξεργασία ήταν κατά πολύ μεγαλύτερο από το αρχικό TOC. Η αύξηση του TOC αποδόθηκε σε φαινόμενα μικροβιακής απόπτωσης, καθώς επίσης και στην παρουσία οργανικών συστατικών που περιέχονταν στον αντιδραστήρα από τον οποίο προήλθε η αναερόβια βιομάζα.

Η απόδοση του αντιδραστήρα SBR ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των διασταλαγμάτων ήταν σταδιακά φθίνουσα, λόγω συνεχών απωλειών της ενεργού βιομάζας (από 5.4 σε 2 g/L). Ακόμη και κατά την περίοδο εύρυθμης λειτουργίας του SBR, η απομάκρυνση του TOC δεν υπερέβη το 34%. Από την κλασματοποίηση της DOM που έγινε στην επεξεργασμένη εκροή του SBR κατά τη 17^η ημέρα λειτουργίας, προέκυψε ότι το κλάσμα των HoA ήταν κυρίαρχο, με ποσοστό 40.1%, ακολουθούμενο από το κλάσμα των Hi, με ποσοστό 33.3%. Σημαντική ήταν η συμμετοχή του κλάσματος των HoN στην ολική DOM επεξεργασμένης εκροής, με ποσοστό 24.8%. Τέλος, η παρουσία των HoB ήταν αμελητέα (1.7%). Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου της DOM στα επιμέρους κλάσματα, προέκυψε ότι η απομάκρυνση των HoA ήταν μόλις 11.5%. Το κλάσμα των HoA περιλαμβάνει κυρίως χουμικές ενώσεις, οι οποίες είναι γνωστό ότι εμφανίζουν πολύ χαμηλή βιοαποικοδομητικότητα. Η απομάκρυνση των Hi ήταν μεγαλύτερη (38.9%), ενώ το κλάσμα των HoB απομακρύνθηκε κατά το μεγαλύτερο ποσοστό (87%). Τέλος, η απομάκρυνση των HoN ήταν αρνητική.

Εκτός από τα παραπάνω, έγινε επεξεργασία «ώριμων» διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ με ασυνεχή βιοαντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων με μεμβράνες (MSBR). Ο όγκος εργασίας του αντιδραστήρα ήταν 4.7 L. Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε για την απόρριψη της βιομάζας και την παραλαβή του διηθήματος ήταν το εργαστηριακό μοντέλο υπερδιήθησης ZW-1 (Zenon). Τα χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων ήταν pH 8.5, COD 2393 mg/L, TN 419 mg/L, NH₄-N 281 mg/L, NO₃-N 14.8 mg/L και PO₄-P 7.8 mg/L. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο μίκτο υγρό ήταν μεταξύ 6600-15300 mg/L.

Η λειτουργία του MSBR χωρίστηκε σε τρεις διακριτές περιόδους. Σε κάθε περίοδο, δοκιμάστηκαν διάφορα λειτουργικά σχήματα με στόχο τη βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και των θρεπτικών συστατικών των διασταλαγμάτων, ενώ ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη διεργασία της απονιτροποίησης.

Η βέλτιστη απόδοση του MSBR ως προς την απομάκρυνση οργανικού άνθρακα και θρεπτικών, παρατηρήθηκε κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας. Οι κύκλοι επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά την περίοδο αυτή ήταν 12-ωροι. Το βήμα αντίδρασης αποτελούνταν από εναλλασσόμενα αερόβια και ανοξικά διαστήματα. Για τη βελτίωση της απονιτροποίησης, γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος μεθανόλης στην αρχή κάθε ανοξικού διαστήματος. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) ήταν 9.4 d. Η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα ήταν μεταξύ 0.207-0.255 kgCOD/m³/d, ενώ η οργανική φόρτιση ιλύος ήταν μεταξύ 0.018-0.029 kgCOD/kgMLVSS/d.

Κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας, η απομάκρυνση του BOD₅ ήταν > 92.4% (συγκέντρωση BOD₅ στην εκροή < 15 mg/L). Αντίθετα, η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα, μεταξύ 50-68.5%. Η απομάκρυνση του TN ήταν υψηλή, μεταξύ 80.8-91%. Οι συγκεντρώσεις των NH₄-N στην εκροή του MSBR ήταν πάντα κάτω από το όριο ανίχνευσης (πλήρης νιτροποίηση), ενώ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των NO₃-N ήταν σταθερά < 20 mg/L (απομάκρυνση μεταξύ 22.3-43.2%), υποδηλώνοντας άριστη απονιτροποίηση. Η απομάκρυνση των PO₄-P δεν ξεπέρασε το 41%. Τέλος, η απόρριψη των αιωρούμενων στερεών από τη μεμβράνη ήταν πλήρης, ενώ η απομάκρυνση της θολότητας ήταν > 98.2 % (θολότητα στην εκροή < 2 NTU).

Η χαμηλή απόδοση του εργαστηριακού MSBR ως προς την απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου των διασταλαγμάτων, μπορεί να αποδοθεί στα κάτωθι αίτια:

- (1) Στον πρακτικά άπειρο χρόνο παραμονής ιλύος (SRT), μιας και ουδέποτε πραγματοποιήθηκε απόρριψη λάσπης από τον αντιδραστήρα, με εξαίρεση τις τελευταίες 20 ημέρες λειτουργίας του MSBR. Ο έλεγχος του STR μέσω κατάλληλης περιοδικής απόρριψης ιλύος από το μικό υγρό, είναι μείζονος σημασίας για τη διατήρηση της οξειδωτικής ικανότητας της ενεργού βιομάζας σε υψηλά επίπεδα.
- (2) Στην παρουσία στα διασταλάγματα οργανικών ενώσεων με εξαιρετική αντοχή σε συνθήκες έντονης βιολογικής οξείδωσης. Τα διασταλάγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία του MSBR είχαν πάνω-κάτω την ίδια σύσταση με το Δείγμα Β, που αναφέρθηκε στην αρχή της παρούσας ενότητας. Η συγκέντρωση της DOM στο Δείγμα Β ήταν 624 mg/L, ενώ η συγκέντρωση των υδρόφοβων οξέων ήταν 338 mg/L, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 54.2% της ολικής

DOM των διασταλαγμάτων. Το κλάσμα των υδρόφοβων οξέων αποτελείται κυρίως από χουμικές ενώσεις, οι οποίες εμφανίζουν πολύ χαμηλό βαθμό βιοαποικοδόμησης και, ως εκ τούτου, ενδέχεται να απομακρύνθηκαν ελάχιστα ή καθόλου μέσω της επεξεργασίας με τον αντιδραστήρα MSBR.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αϊβαζίδης Α., Τεχνολογία και διαχείριση υγρών αποβλήτων ΙΙ. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη (2000)
2. Ahn W. Y., Kang M. S., Yim S. K. and Choi K. H., Nitrification of leachate with submerged membrane bioreactor-pilot scale. *Membrane Technology in Environmental Management*, edited by Yamamoto, Tokyo (1999)
3. Alvarez-Vazquez H., Jefferson B. and Judd S. J., Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **79**: 1043-1049 (2004)
4. APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17th edition, USA (1989)
5. Baker A., Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology* **35**: 948-953 (2001)
6. Bengraine K. and Marhaba T. F., Predicting organic loading in natural water using spectral fluorescent signatures. *Journal of Hazardous Materials* **B108**: 207-211 (2004)
7. Berrueta J., Gutierrez A. and Fueyo G., Anaerobic treatment of leachates in a pilot-scale UASBQ strategy of start-up. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **67**: 302-314 (1996)
8. Bodzek M., Łobos-Moysa E. and Zamorowska M., Removal of organic compounds from municipal landfill leachate in a membrane bioreactor. *Desalination* **198**: 16-23 (2006)
9. Βουδριάς Α. Ε., Υγειονομική ταφή απορριμμάτων. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη (2001)
10. Britz T. J., Venter C. A. and Tracey R. P., Anaerobic treatment of municipal landfill leachate using an anaerobic hybrid digester. *Biological Wastes* **32**: 181-191 (1990)
11. Chen J. et al., Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* **48**: 59-68 (2002)
12. Chin Y.-P. et al., Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology* **28**: 1853-1858 (1994)
13. Christensen J. B., Jensen D. L., Grøn C., Filip Z. and Christensen T. H., Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Research* **32**: 125-135 (1998)

14. Chruttenden J. C., Trussell R. R., Hand D. W., Howe K. J. and Tcobanoglous G., *Water Treatment: Principles and Design*. John Wiley & Sons, New Jersey (2005)
15. Croue J.-P., Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural characterization. *Environmental Monitoring and Assessment* **92**: 193-207 (2004)
16. Delflandre B. and Gagne J.-P., Estimation of dissolved organic carbon (DOC) concentrations in nanoliter samples using UV spectroscopy. *Water Research* **35**: 3057-3062 (2001)
17. Diamantopoulos E., Samaras P., Dabou X. and Sakellaropoulos G. P., Combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, **36** (2-3): 61-68 (1997)
18. Ding A., Zhang Z., Fu J. and Cheng L., Biological control of leachate from municipal landfills. *Chemosphere* **44**: 1-8 (2001)
19. Fane A. G., Factors affecting fouling of MBR membranes. *MBR-Network Workshop on Bio-fouling in membrane systems*, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (2006)
20. Forgie D. J. L., Selection of the most appropriate leachate treatment methods. Part 1. A review of potential landfill leachate treatment methods. *Water Pollution Research Journal of Canada*, **23** (2): 308-328 (1988)
21. Garcia H., Rico J. L. and Garcia P., Comparison of anaerobic treatment of leachates from an urban-solid-waste landfill at ambient temperature and 35°C. *Bioresource Technology* **58**: 273-277 (1996)
22. Ghabbour E. A. and Davies G., Understanding humic substances: advanced methods, properties and applications. *Proceedings of the 3rd Humic Substances Seminar*, The Royal Society of Chemistry, Boston Massachusetts (1999)
23. Grzybowski W., Effect of short-term sunlight irradiation on absorbance spectra of chromophoric organic matter dissolved in coastal and riverine water. *Chemosphere* **40**: 1313-1318 (2000)
24. Harrington D. W. and Maris P. J., The treatment of leachate: a UK perspective. *Water Pollution Control*. **85** (1): 45-56 (1986)
25. Hautala K. et al., Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research* **34**: 246-258 (2000)
26. Horan N. J., Gohar H. and Hill B., Application of a granular activated carbon-biological fluidised bed for the treatment of landfill leachates containing high concentrations of ammonia. *Water Science and Technology* **36**: 369-375 (1997)

27. Hosomi M., Matsusige K., Inamori Y., Sudo R., Yamada K. and Yoshimo Z., Sequencing batch reactor activated sludge processes for the treatment of municipal landfill leachate: Removal of nitrogen and refractory organic compounds. *Water Science and Technology*, **21**: 1651-1654 (1989)
28. Imai A. et al., Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research* **36**: 859-870 (2002)
29. IUPAC, Terminology for membranes and membrane processes. *Pure & Applied Chemistry*, **68** (7): 1479-1489 (1996)
30. Kalbitz K. et al., A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. *Chemosphere* **40**: 1305-1312 (2000)
31. Kang I.-J., Lee C.-H. and Kim K.-J., Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system. *Water Research* **37**: 1192-1197 (2003)
32. Keenan P. J., Iza J. and Switzenbaum, Municipal solid waste landfill leachate treatment with a pilot-scale, hybrid upflow anaerobic sludge bed filter reactor, emphasizing inorganic solids development. *Proceedings of the 46th Purdue Industrial Waste Conference*, Chelsea (USA) 773-782 (1992)
33. Kettunen R. H. and Rintala J. A., Performance of an on-site UASB reactor treating leachate of low temperature. *Water Research* **32**: 537-546 (1998)
34. Korshin G. V. et al., Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Research* **31**: 1787-1795 (1997)
35. Klimiuk E. and Kulikowska D., Organics removal from landfill leachate and activated sludge production in SBR reactors. *Waste Management* (2005)
36. Laitinen N., Luonsi A. and Vilen J., Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor. *Desalination* **191**: 86-91 (2006)
37. Lavigne R., The treatment of landfill leachate using a living filter. *Compost Science Land Utilization* **20**: 24-26 (1979)
38. Le Clech P., Jefferson B., Chang I. S. and Judd S. J., Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* **227**: 81-93 (2003)
39. Leenheer J. A., Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science and Technology* **15**: 578-587 (1981)

40. Λέκας Δ. Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική Ι: Διαχείριση Υδατικών Πόρων. Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη (1996)
41. Ma H., Allen H. E. and Yin Y., Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research* **35**: 985-996 (2001)
42. Marhaba T. F. et al., Spectral fluorescence signatures and partial least squares regression: model to predict dissolved organic carbon in water. *Journal of Hazardous Materials* **B98**: 83-97 (2003)
43. Marhaba T. F. et al., Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water. *Journal of Hazardous Materials* **B101**: 43-53 (2003)
44. Maris P. J., Harrington D. W. and Mosey F. E., Treatment of landfill leachate: management options. *Water Pollution Research* **20** (3): 25-42 (1985)
45. Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. McGraw-Hill, New York (2003)
46. Mitakakis A. L. and Karabelas A. J., A method for preliminary design of submerged membrane bioreactors. *AQUA 2005*, Athens (2005)
47. Muthukrishnan K. and Atwater J. W., Effect of phosphorus addition on treatment efficiency of a lab scale anaerobic filter treating landfill leachate. *Water Pollution Research Journal of Canada*, **20** (3): 103-114 (1985)
48. Nanny M. A. and Ratasuk N., Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. *Water Research* **36**: 1572-1584 (2002)
49. Ognier S., Wisniewski C. and Grasmick A., Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *Journal of Membrane Science* **229**: 171-177 (2004)
50. Osmonics, Membrane Filtration Handbook: Practical Tips and Hints. Printed by Osmonics Inc, USA (2001)
51. Ozturk I., Altinbas M., Arıkan O. and Demir A., Anaerobic UASBR treatment of young landfill leachate. *Fresenius Environmental Bulletin* **8**: 389-396 (1999)
52. Παναγιωτακόπουλος Δ., Διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων. Πολυτεχνική Σχολή, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη (2000)
53. Πατρώνας Α. και Ραφαηλίδης Α., Βιοαντιδραστήρες με μεμβράνες για την κατεργασία αστικών λυμάτων και παραγωγή υψηλής ποιότητας εκροής. *Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων Μικρής Κλίμακας*, Πορταριά (2006)

54. Peuravuori J. and Pihlaja K., Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta* **337**: 133-149 (1997)
55. Peuravuori J. and Pihlaja K., Multi-method characterization of lake aquatic humic matter isolated with two different sorbing solids. *Analytica Chimica Acta* **363**: 235-247 (1998)
56. Peuravuori J. et al., Comparisons of sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins from solid state ¹³C NMR spectroscopy's point of view. *Talanta* **55**: 733-742
57. Peuravuori J. et al., Sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins. Comparative study using pyrolysis gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* **471**: 219-226
58. Quanrud D. M. et al., Transformation of effluent organic matter during subsurface wetland treatment in the Sonoran Desert. *Chemosphere* **54**: 777-788
59. Robinson A. H., Landfill leachate treatment. *Membrane Technology*, 6-12, June (2005)
60. Robinson H., Olufsen J. and Last S., Design and operation of cost-effective leachate treatment schemes at UK landfills: recent case studies. *CIWM Scientific and Technical Review*, 14-24, April (2005)
61. Seo D.-J., Kim Y.-J., Ham S.-Y. and Lee D.-H., Characterization of dissolved organic matter in leachate discharged from final disposal sites which contained municipal solid waste incineration residues. *Journal of Hazardous Materials* **148**: 679-692 (2007)
62. Smith R. G. and Wildener P. A., Treatment of hazardous landfill leachate using sequencing batch reactors. *Proceedings of the 41st Purdue Industrial Waste Conference*, 272 (1986)
63. Stephenson T., Judd S., Jefferson B. and Brindle K., Membrane bioreactors for wastewater treatment. IWA Publishing, London (2001)
64. Τάτση Α. Α., Επεξεργασία διασταλαζόντων υγρών αποβλήτων από χώρο υγειονομικής ταφής στερεών αστικών απορριμμάτων. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (2000)
65. Tchobanoglous G., Theisen H. and Vigil S., Integrated solid waste management. McGraw-Hill, New York (1993)
66. Thomsen M. et al., Characterization of humic materials of different origin: a multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. *Chemosphere* **49**: 1327-1337 (2002)

67. Thurman E. M. and Malcolm R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology* **15**: 463-466 (1981)
68. Timur H. and Ozturk I., Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter. *Water Science and Technology* **36** (6-7): 501-508 (1997)
69. Timur H. and Ozturk I., Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. *Water Research* **33**: 3225-3230 (1999)
70. Timur H., Ozturk I., Altinbas M., Arikan O. and Tuyluoglu B. S., Anaerobic treatability of leachate: a comparative evaluation of three different reactor systems. *Water Research* **42**: 287-292 (2000)
71. Τζούπανος Ν., Κλασματοποίηση της οργανικής ύλης σε επιφανειακά νερά και απόβλητα. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (2005)
72. Wang G.-S. and Hsieh S.-T., Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer. *Environment International* **26**: 205-212 (2001)
73. Welander U., Henrysson T. and Welander T., Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process. *Water Research* **32**: 1564-1570 (1998)
74. Wu Y. C., Hao O. J., Ou K. C. and Scholze R. J., Treatment of leachate from a solid waste landfill site using a two-stage anaerobic filter. *Biotechnology and Bioengineering* **31**: 257-266 (1988)
75. Χριστούλας Δ., Στο περιθώριο της Ευρώπης και στα σκουπίδια. *Οικονομικός Ταχυδρόμος*, 54-57, 9 Ιουλίου (1998)
76. Xu Y.-D., Yue D.-B., Zhu Y. and Nie Y.-F., Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes. *Chemosphere* **64**: 903-911 (2006)
77. Ying W.-C., Bonk R. R. and Sojka S., Treatment of a landfill leachate in powdered activated carbon enhanced sequencing batch reactors. *Proceedings of the 18th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, 170-186 (1986)
78. Zaloum R. and Abbott M., Anaerobic pretreatment improves single sequencing batch reactor treatment of landfill leachates. *Water Science and Technology*, **35** (1): 207-214 (1997)
79. Zenon, Installation & Operating Manual for ZeeWeed-1 (ZW-1) Bench Test Unit. Zenon Environmental Systems Inc, Oakville, Ontario (2001)

80. Zouboulis A. I., Loukidou M. X. and Christodoulou K., Enzymatic treatment of sanitary landfill leachate. *Chemosphere* **44**: 1103-1108 (2000)