



Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης

Περιβάλλοντος

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Αερόβια Χώνευση Ενεργού Ιλύος με προεπεξεργασία σε
Σύστημα Συνεχούς Τροφοδοσίας»

ΒΛΑΧΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

Εξεταστική επιτροπή

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος (Επιβλέπων καθηγητής)

Μαντζαβίνος Διονύσιος

Βενιέρη Δανάη

Χανιά 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πριν προχωρήσουμε στην παρουσίαση της διπλωματικής εργασίας που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης αισθάνομαι την υποχρέωση να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Διαμαντόπουλο Ευάγγελο.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον υπεύθυνο διεξαγωγής των πειραμάτων και καθοδηγητή της πραγματοποίησης της παρούσας διπλωματικής κ. Βακόνδιο Νικόλαο για την πολύτιμη αρωγή του σε κάθε βήμα τόσο σε τεχνικό όσο και σε θεωρητικό υπόβαθρο.

Επίσης ιδιαίτερες ευχαριστίες στην υπεύθυνη του εργαστηρίου κ. Κουκουράκη Ελισάβετ όπως επίσης και σε όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία καθ' όλη την διάρκεια της ολοκλήρωσης της εν λόγω διπλωματικής μελέτης.

Με εκτίμηση,
Βλάχος Ευάγγελος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη διπλωματική αυτή εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα επεξεργασίας ιλύος δευτεροβάθμιας καθίζησης με τη μέθοδο της Αερόβιας Χώνευσης Ενεργού Ιλύος με προεπεξεργασία σε Σύστημα Συνεχούς Τροφοδοσίας. Στόχος αυτής της διπλωματικής είναι ο εντοπισμός της βέλτιστης (τόσο από πλευρά μείωσης των στερεών, όσο και αναφορικά με την αφυδατωσιμότητα της ιλύος) μεθόδου προεπεξεργασίας της ιλύος, ώστε στη συνέχεια να οδηγηθεί προς αερόβια χώνευση. Οι τρεις μέθοδοι που επιλέχτηκαν να δοκιμαστούν είναι η επεξεργασία με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου σε συνδυασμό με άλας Σιδήρου, σε συνδυασμό με κομμάτια σιδήρου και σε συνδυασμό με Μικροκύματα. Ταυτόχρονα ως δεξαμενή αναφοράς χρησιμοποιήθηκε μία δεξαμενή με επεξεργασία της ιλύος μόνο με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου. Ο χρόνος παραμονής των δεξαμενών ήταν 8 μέρες και το πείραμα διήρκεσε 21 μέρες.

Το σύστημα πολλαπλής χώνευσης, αποτελούταν από 4 δεξαμενές των 6 λίτρων για λειτουργία ως συστημάτων συνεχούς τροφοδοσίας. Οι δεξαμενές διέθεταν κοινό σύστημα ανάδευσης και ο αερισμός προερχόταν από αεροσυμπιεστή. Τέλος σε κάθε δεξαμενή προστέθηκε και θερμόμετρο. Το εν λόγω σύστημα τοποθετήθηκε σε κλειστό χώρο, στον οποίο κατά την διάρκεια των πειραμάτων, η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή.

Οι δεξαμενές πληρώθηκαν με ιλύ από τη μονάδα μηχανικής πάχυνσης (φυγοκέντρισης) ιλύος που παραγόταν από τη δευτεροβάθμια καθίζηση του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων.

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος μετριούνταν καθημερινά, στην ιλύ εισροής και εκροής η θερμοκρασία (παραμένει σχετικά σταθερή για όλη τη διάρκεια του πειράματος), το pH (σχεδόν σταθεροποίηση του σε τιμές που τα καθιστούν ουδέτερα στην περίπτωση της επεξεργασίας με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου αλλά και της επεξεργασίας με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου με κομμάτια σιδήρου. Η επεξεργασία με μικροκύματα αυξάνει περίπου κατά μία μονάδα το pH. Το δείγμα που είχε προεπεξεργαστεί με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου και άλας σιδήρου, παρουσιάζει σταθερή μείωση και σταθεροποίηση του pH μέχρι και 3,5 μονάδες χαμηλότερα από το αρχικό δείγμα), τα Ολικά και τα Πτητικά στερεά (στον υπολογισμό μετά το πέρας των εργασιών προέκυψε μείωση των ολικών στερεών σε όλες τις επεξεργασίες και συγκεκριμένα στην περίπτωση με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου κατά 11,89%, Υπεροξειδίο και άλας Σιδήρου 3,75%, Υπεροξειδίο και Σίδηρος 12,20% και Υπεροξειδίο και Μικροκύματα 20,81%).

Επιπλέον μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας της ιλύος, με την χρήση δύο χαρακτηριστικών: του χρόνου που απαιτείται για την διήθηση του 50% του προς μέτρηση όγκου ιλύος (οι επεξεργασίες με Υπεροξειδίο, Υπεροξειδίο και άλας σιδήρου και Υπεροξειδίο με κομμάτια σιδήρου μπορούν να χαρακτηριστούν εύκολα διηθήσιμες, σε αντίθεση με τη δεξαμενή Υπεροξειδίου με Μικροκύματα η οποία έχει πολλαπλάσιες τιμές χρόνου διήθησης), και της Ειδικής Αντίστασης της Ιλύος (επεξεργασία με Υπεροξειδίο μείωση κατά 19,24%, με Υπεροξειδίο και άλας Σιδήρου μείωση κατά 93,83%, με Υπεροξειδίο και Σίδηρο αύξηση κατά 49,61% και με Υπεροξειδίο και Μικροκύματα αύξηση κατά πάνω από 8500%). Ταυτόχρονα μελετήθηκε και η διαλυτοποίηση της οργανικής ύλης μέσω της μέτρησης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) (ο οργανικός άνθρακας παρουσιάζει ομοιομορφία και χαμηλές τιμές στη διαδικασία του πειράματος για τη δεξαμενή με υπεροξειδίο και αυτή με υπεροξειδίο και κομμάτια Σιδήρου (αύξηση 1,44% και 84,73% αντίστοιχα), υψηλότερες τιμές για τη δεξαμενή με υπεροξειδίο και άλας σιδήρου(αύξηση κατά 421,46%) και αρκετά υψηλότερες για αυτήν με υπεροξειδίο και μικροκύματα(αύξηση κατά περισσότερο από 3300%).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
2.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
2.1.	Ενεργός Ιλύς.....	7
2.1.1.	Δομή	7
2.1.2.	Νερό	9
2.1.3.	Εξωκυτταρικά Πολυμερή	10
2.1.4.	Παθογόνοι Μικροοργανισμοί.....	11
2.2.	Επεξεργασία ενεργούς ιλύος.....	11
2.2.1.	Σταθεροποίηση της ιλύος.....	12
2.2.1.1.	Βιολογική μέθοδος επεξεργασίας.....	12
2.2.1.2.	Χημική επεξεργασία	17
2.2.1.3.	Φυσική Επεξεργασία	19
2.2.1.4.	Θερμική Επεξεργασία	19
2.2.1.5.	Επεξεργασία με Μικροκύματα.....	20
2.2.1.6.	Συνδυασμός επεξεργασιών.....	20
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	21
3.1.	Πιλοτική Μονάδα.....	21
3.2.	Πειραματική Διαδικασία	22
3.3.	Αναλυτικό μέρος.....	24
3.3.1.	Μέτρηση Ολικών Στερεών (TS) και Πτητικών Στερεών (VS).....	25
3.3.2.	Προσδιορισμός ειδικών χαρακτηριστικών της αφυδατότητας της ιλύος.....	26
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	31
4.1.	Θερμοκρασία	31
4.2.	pH.....	32
4.3.	Στερεά	33
4.3.1.	Ολικά Στερεά.....	33
4.3.2.	Πτητικά Στερεά.....	34
4.3.3.	Πτητικά / Ολικά Στερεά	35
4.3.4.	Διήθηση	37
4.3.5.	Διαλυτός Άνθρακας.....	38
4.3.6.	Ειδική Αντίσταση Ιλύος.....	40
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	42
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	43

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα πιο δαπανηρά στάδια ενός βιολογικού καθαρισμού, αποτελεί η επεξεργασία της ιλύος που παράγεται. Τόσο το κόστος επεξεργασίας, όσο και το κόστος τελικής διάθεσης (που στην Ελλάδα συνήθως είναι η εναπόθεσή της σε ΧΥΤΥ) δημιουργούν ένα συνολικά μεγάλο κόστος. Μέσω της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος, και την παραγωγή ενέργειας μέσω καύσης του βιοαερίου γίνεται μια προσπάθεια μείωσης αυτού του κόστους. Αλλά και αυτή η μέθοδος έχει βασικά μειονεκτήματα. Η αναερόβια χώνευση, απαιτεί μεγάλους χρόνους παραμονής και συνεπώς δεξαμενές χώνευσης, αυξάνοντας έτσι το αρχικό κόστος της εγκατάστασης. Επιπλέον το παραγόμενο προϊόν εξαιτίας της έντονης μυρωδιάς του, δεν δύναται να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό ή πρόσθετο για την παραγωγή κομπόστ. Τέλος σε βιολογικούς καθαρισμούς μικρής δυναμικότητας το παραγόμενο βιοαέριο δεν επαρκεί για ικανοποιητική παραγωγή ενέργειας.

Στόχος αυτής της διπλωματικής είναι ο εντοπισμός της βέλτιστης (τόσο από πλευρά μείωσης των στερεών, όσο και αναφορικά με την αφυδατωσιμότητα της ιλύος) μεθόδου προεπεξεργασίας της ιλύος, ώστε στην συνέχεια να οδηγηθεί προς αερόβια χώνευση. Οι δύο μέθοδοι που επιλέχτηκαν να δοκιμαστούν είναι η επεξεργασία με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου σε συνδυασμό με άλας σιδήρου και Υπεροξειδίου του Υδρογόνου σε συνδυασμό με Μικροκύματα. Οι εν λόγω τεχνικές είχαν εμφανιστεί ως οι πιο αποδοτικές από προηγούμενες μελέτες που είχαν πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο Διαχείρισης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος. Επιπλέον δοκιμάστηκε η επεξεργασία με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου και κομματάκια σιδήρου.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Ενεργός Ιλύς

Το σύνολο των ουσιών που έχουν καθιζάνει μετά τις κατάλληλες διαδικασίες σε ένα βιολογικό καθαρισμό ονομάζεται ιλύς. Συνήθως έχουμε δύο στάδια καθίζησης σε ένα βιολογικό καθαρισμό. Την πρωτοβάθμια και τη δευτεροβάθμια. Στην πρωτοβάθμια καθίζηση εντοπίζουμε κυρίως αναερόβιους μικροοργανισμούς, ενώ στη δευτεροβάθμια εντοπίζουμε συσσωματώματα αερόβιων μικροοργανισμών. Η ιλύς της δευτεροβάθμιας καθίζησης ονομάζεται και ενεργός ιλύς. Ένα μικρό μέρος της ενεργού ιλύος πηγαίνει στη δεξαμενή βιολογικής επεξεργασίας με σκοπό να εμπλουτιστεί με μικροοργανισμούς και η υπόλοιπη καθώς και η πρωτοβάθμια οδηγούνται για επιπλέον επεξεργασία με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου και απομάκρυνση από το βιολογικό καθαρισμό.

2.1.1. Δομή

Η πρωτοβάθμια ιλύς περιέχει κυρίως αναερόβιους μικροοργανισμούς, ενώ η δευτεροβάθμια συσσωματώματα αερόβιων οργανισμών. Στην πρωτοβάθμια (σύμφωνα με βιβλιογραφία) η συγκέντρωση στερεών κυμαίνεται μεταξύ 2-4%, ενώ στο βιολογικό καθαρισμό των Χανίων μετρήθηκε στο 4,5%, και στη δευτεροβάθμια η συγκέντρωση τους κυμαίνεται μεταξύ 0,5-1,5%, ενώ στο βιολογικό καθαρισμό των Χανίων μετρήθηκε στο 0,7%.

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, η ενεργός ιλύς αποτελείται κυρίως από συσσωματώματα αερόβιων μικροοργανισμών. Όλες οι βασικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά την αερόβια επεξεργασία (μετατροπή οργανικής ύλης σε κυτταρικό υλικό και σε διοξείδιο του άνθρακα, συσσωμάτωση κολλοειδών υλικών σε στερεά ή σε άλλα κολλοειδή που δύναται να καθιζάνουν) πραγματοποιούνται μέσα στα συσσωματώματα. Επίσης τα συσσωματώματα αυτά είναι υπεύθυνα για τα προβλήματα που δημιουργούνται στην ενεργό ιλύ, όπως είναι η μειωμένη δυνατότητα αφυδάτωσης και πάχυνσης. Έτσι καταλαβαίνουμε ότι ο προσδιορισμός του μεγέθους και της δομής των συσσωματωμάτων είναι σημαντικοί παράγοντες που μας βοηθάνε να προσδιορίσουμε την ιλύ [12].

Για λόγους ευκολίας και απλότητας λέμε ότι η ιλύς αποτελείται από στερεά και νερό. Επειδή όμως η δομή των συσσωματωμάτων δεν είναι ομοιογενής, δεν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα συσσωματώματα έχουν σταθερή πυκνότητα και μέγεθος.

Για παράδειγμα, τα πολυμερή, τα οποία είναι αυτά που συγκροτούν ομάδες βιομάζας δημιουργώντας συσσωματώματα, επιδρούν σημαντικά στα χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος.

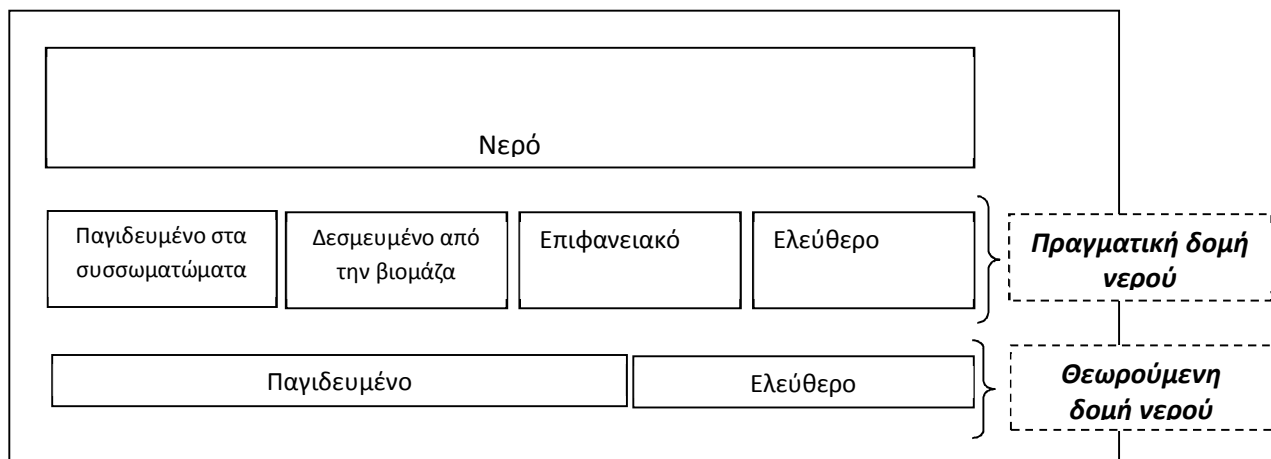
Πιο αναλυτικά, τα συσσωματώματα αποτελούνται από βιομάζα, πολυμερή (για τα οποία αναφέραμε πιο πάνω τον ρόλο τους), νερό, κολλοειδή και σε μικρότερο βαθμό από κατιόντα. Όταν αυτά συγκροτούνται μαζί δημιουργούν συσσωματώματα α) 2,5 μm και β) 16 μm . Τα συσσωματώματα των 16 μm με τη βοήθεια των εξωκυταρικών πολυμερών συγκροτούν νέα μεγαλύτερα συσσωματώματα, των 125 μm , τα οποία αν και είναι τα λιγότερα που μπορούμε να βρούμε μέσα στην ιλύ, εξαιτίας της μεγάλης διαμέτρου τους, καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο όγκο μέσα σε αυτήν [10, 19].

2.1.2. Νερό

Το νερό το οποίο υπάρχει μέσα στην ενεργό ιλύ χωρίζεται σε τέσσερις κατηγορίες:

- α) Στο ελεύθερο νερό, μέσα στο οποίο βρίσκονται τα συσσωματώματα.
- β) Στο νερό το οποίο είναι δεσμευμένο από τα συσσωματώματα.
- γ) Στο νερό που είναι δεσμευμένο από τη βιομάζα.
- δ) Στο νερό που είναι δεσμευμένο από τα σωματίδια στην επιφάνειά τους.

Για λόγους απλότητας όμως και διευκόλυνσης, διαχωρίζουμε το νερό σε ελεύθερο και δεσμευμένο. Το ελεύθερο αποτελείται από την πρώτη κατηγορία όπως την ορίσαμε πιο πάνω και από ένα μέρος του επιφανειακά δεσμευμένου νερού και μπορεί να διαχωριστεί με μηχανικές μεθόδους και το υπόλοιπο νερό αποτελεί το δεσμευμένο [22, 23].



Σχήμα 1: Κατηγοριοποίηση του νερού στην ιλύ

2.1.3. Εξωκυτταρικά Πολυμερή

Με τον όρο εξωκυτταρικά πολυμερή ορίζουμε το σύνολο των οργανικών μακρομορίων (π.χ. πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα και λιπίδια) τα οποία αν και αποτελούν ένα μικρό κατά βάρος κομμάτι των συσσωματωμάτων, επιδρούν σημαντικά στην ιλύ.

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, τα πολυμερή αποτελούν τους δεσμούς που συγκροτούν τα συσσωματώματα, δημιουργώντας έτσι μια τρισδιάστατη δομή η οποία μπορεί να είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένη. Τα πολυμερή μαζί με τις ουσίες και το νερό που είναι δεσμευμένο εντός τους μπορεί να καταλαμβάνουν το 80% της μάζας της ιλύος και ο λόγος για τον οποίο αυτά επιδρούν σημαντικά στην ιλύ είναι γιατί δημιουργούν τις κατάλληλες συνθήκες για τη δημιουργία μικροοργανισμών που συντελούν στη σταθεροποίηση της ιλύος [8, 20].

Επίσης όπως προαναφέραμε, επειδή μπορεί να είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένα, έλκουν άλλα ιόντα τα οποία βρίσκονται στο νερό και τα απομακρύνουν στην ιλύ. Τέλος, επειδή τα πολυμερή αποτελούν τους δεσμούς της βιομάζας συγκροτώντας τα συσσωματώματα, περιορίζουν ποσοστό του ελεύθερου νερού. Έτσι καταλαβαίνουμε ότι τα πολυμερή είναι απαραίτητα στην απομάκρυνση του νερού από την ιλύ.

2.1.4. Παθογόνοι Μικροοργανισμοί

Η ιλύς περιέχει μεγάλες ποσότητες παθογόνων και μη μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα να μη μπορούμε να τη χρησιμοποιήσουμε ως εδαφοβελτιωτικό. Επίσης οι διάφοροι μικρορύποι που καταλήγουν στα υγρά απόβλητα δεσμεύονται από τη βιομάζα με αποτέλεσμα να καταλήγουν στην ιλύ και να δημιουργούν σημαντικά προβλήματα. Τέλος, η παραγωγή δυσάρεστων οσμών είναι ένα πρόβλημα το οποίο πρέπει να αντιμετωπιστεί.

2.2. **Επεξεργασία ενεργού ιλύος**

Για να είναι δυνατή η απομάκρυνση της ιλύος από τους βιολογικούς καθαρισμούς υπάρχουν κάποιες προϋποθέσεις οι οποίες πρέπει να καλυφθούν και ορίζονται από την υπάρχουσα νομοθεσία ή από τις απαιτήσεις του υποδοχέα της ιλύος. Άρα πρέπει:

- 1) να μειωθούν ή να εξοντωθούν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί,
- 2) να μειωθούν οι ενοχλητικές οσμές και
- 3) να επιτευχθεί η αδρανοποίηση των οργανισμών, δηλαδή να ελαχιστοποιηθεί η αποδόμηση.

Οι τρεις αυτές προϋποθέσεις με μία έννοια αποτελούν τη σταθεροποίηση της ιλύος πριν αυτή απορριφθεί από τους βιολογικούς καθαρισμούς. Επειδή όμως το κόστος που απαιτείται για την επεξεργασία και απομάκρυνση της ιλύος είναι ιδιαίτερα υψηλό, προκύπτει ακόμα μια προϋπόθεση η οποία πρέπει να καλυφθεί και έχει να κάνει με τη μείωση του όγκου της ιλύος.

2.2.1. Σταθεροποίηση της ιλύος

Η σταθεροποίηση της ιλύος θεωρητικά γίνεται με τρεις μεθόδους, τη βιολογική, τη φυσική και τη χημική. Στην πράξη όμως πρέπει να γίνει συνδυασμός των τριών αυτών μεθόδων για να πραγματοποιηθεί η σταθεροποίηση [1].

2.2.1.1. Βιολογική μέθοδος επεξεργασίας

Η βιολογική επεξεργασία εξαρτάται από την ύπαρξη ή μη οξυγόνου. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε την αερόβια επεξεργασία και στη δεύτερη την αναερόβια. Επίσης, ανάλογα με τη θερμοκρασία που παρατηρείται, και οι δύο παραπάνω μέθοδοι διαχωρίζονται σε ψυχρόφιλες ($\theta < 10^{\circ}\text{C}$), μεσόφιλες ($15^{\circ} < \theta < 45^{\circ}\text{C}$) και θερμόφιλες ($\theta > 50^{\circ}\text{C}$).

Επίσης οι μέθοδοι μπορούν να διαχωριστούν και σε περισσότερα παρακλάδια ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του κάθε συστήματος, όπως η πηγή της θερμότητας, δηλαδή αν τα συστήματα είναι αυτόθερμα ή όχι, και το είδος του παρεχόμενου αέρα (παροχή καθαρού οξυγόνου ή αέρα).

Συνήθως πριν από τη χώνευση της ιλύος γίνεται μια προεπεξεργασία, με την οποία επιτυγχάνουμε την αύξηση του βιοαερίου που παράγεται στην αναερόβια χώνευση αλλά και για να επιτευχθεί καλύτερη χώνευση.

Ως αναερόβια διεργασία ορίζεται η διαδικασία αποδόμησης σε διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και νερό, απουσία οξυγόνου. Η αερόβια επεξεργασία προτιμάται για ιλύ που προέρχεται από την πρωτοβάθμια καθίζηση, γιατί βρίσκεται ήδη σε αναερόβια κατάσταση. Η διεργασία αυτή χωρίζεται σε τρία στάδια:

- 1^ο στάδιο: Υδρόλυση. Κατά την υδρόλυση τα πολύπλοκα οργανικά μόρια διασπώνται σε απλούστερα.
- 2^ο στάδιο: Μετατροπή των απλούστερων μορίων σε οργανικά οξέα.
- 3^ο στάδιο: Μετατροπή των οργανικών οξέων σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

Τέλος, στην αναερόβια επεξεργασία υπάρχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα όσον αφορά στην επιλογή αυτής της μεθόδου επεξεργασίας. Τα βασικά πλεονεκτήματα είναι η παραγωγή βιοαερίου, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας και το υψηλό ποσοστό μείωσης των πτητικών στερεών και τα βασικά μειονεκτήματα είναι ότι χρειάζονται μεγάλοι χρόνοι παραμονής, που έχει σαν αποτέλεσμα την απαίτηση μεγάλων εγκαταστάσεων, καθώς επίσης και η επεξεργασία των αερίων που απαιτείται σε περίπτωση που οι ποσότητες δεν είναι αρκετές για εκμετάλλευση.

Στον Πίνακα 1 μπορούμε να δούμε τη μείωση των πτητικών στερεών για διάφορους χρόνους παραμονής για μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης (οι οποίες είναι εύκολο να επιτευχθούν αυτόθερμα, λόγω των εξώθερμων αντιδράσεων που πραγματοποιούνται).

Πίνακας 1: Μείωση των πτητικών στερεών συναρτήσει του χρόνου παραμονής [15]

Χρόνος Παραμονής (ημέρες)	Μείωση πτητικών στερεών(%)
30	65,5
20	60
15	56

Αερόβια Επεξεργασία

Στην αερόβια χώνευση γίνεται οξείδωση του οργανικού υλικού και ταυτόχρονα νιτροποίηση. Στην αερόβια χώνευση χρησιμοποιείται ιλύς που προέρχεται από τη δευτεροβάθμια καθίζηση, γιατί περιέχει αερόβιους μικροοργανισμούς. Αν προσθέσουμε και ιλύ από την πρωτοβάθμια καθίζηση τότε πρέπει να αυξήσουμε τους χρόνους παραμονής. Στην αερόβια χώνευση το οξυγόνο που απαιτείται παρέχεται στο σύστημα είτε με τη μορφή καθαρού οξυγόνου είτε με παροχή αέρα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην αερόβια χώνευση περιγράφονται από τις ακόλουθες σχέσεις, θεωρώντας το $C_5H_7NO_2$ ως χημικό τύπο της βιομάζας.

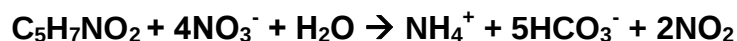
-Αποδόμηση βιομάζας



-Νιτροποίηση της αμμωνίας



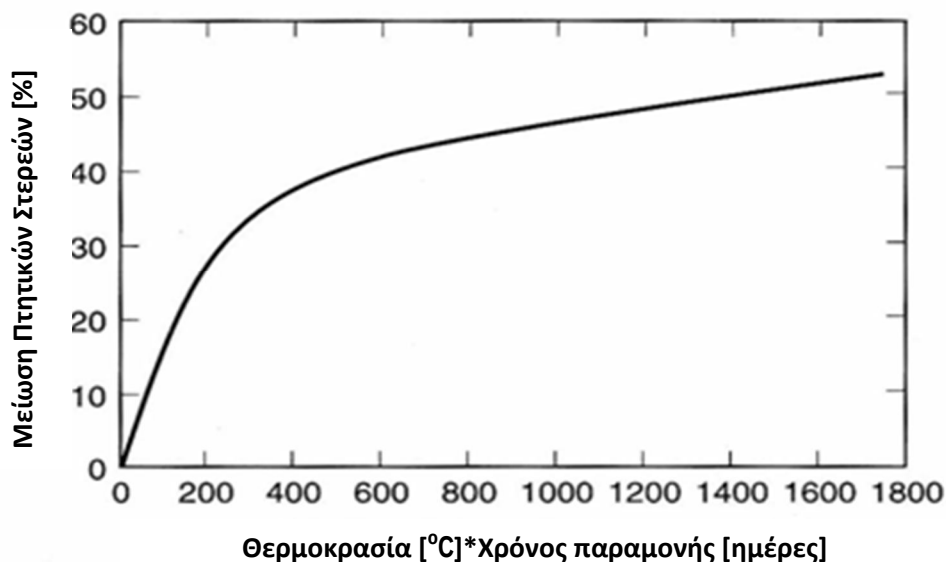
-Απονιτροποίηση



Συνολικά, το σύνολο των αντιδράσεων μπορούν να περιγραφούν με τη σχέση:



Σε ένα σύστημα αερόβιας χώνευσης, η μείωση των πτητικών στερεών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής. Επίσης η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1-2 mg/l, τιμή που είναι δύσκολο να επιτευχθεί στα συστήματα με υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 1: Μείωση των πτητικών στερεών συναρτήσει του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας [15]

Το αρνητικό της χρήσης της αερόβιας χώνευσης είναι:

- 1) εξαιτίας του αερισμού απαιτείται αυξημένο κόστος και
- 2) οι μικρές τιμές απομάκρυνσης των πτητικών στερεών.

Από την άλλη τα πλεονεκτήματα χρήσης της αερόβιας χώνευσης είναι ότι:

- 1) παρατηρείται μικρότερη συγκέντρωση βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (B.O.D.) και φωσφόρου στο τελικό παραγόμενο προϊόν,
- 2) η μη παραγωγή βιοαερίου, με αποτέλεσμα να έχουμε έλειψη οσμών και να μην υπάρχει κίνδυνος έκρηξης και
- 3) ότι εξαιτίας των μικρών χρόνων παραμονής στα μεσόφιλα και θεرمόφιλα συστήματα κυρίως, το αρχικό κόστος είναι μικρό και μειώνεται ο απαιτούμενος όγκος των δεξαμενών.

Απόδοση αερόβιων συστημάτων συναρτήσει θερμοκρασίας

Πίνακας 2: Μείωση των πτητικών στερεών συναρτήσει της θερμοκρασίας [16]

Θερμοκρασία (°C)	20	37	40	45	50	55
Μείωση πτητικών στερεών (%)	24	49	39	55	62	48

Πίνακας 3: Μείωση των πτητικών στερεών συναρτήσει του χρόνου παραμονής [16]

Χρόνος παραμονής (ημέρες)	5	6	7	8	9
Μείωση πτητικών στερεών (%)	30	35	37,5	44	47

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες (2, 3) παρατηρούμε ότι όταν η αερόβια χώνευση πραγματοποιείται σε μεσόφιλα ή θεرمόφιλα συστήματα, σε μικρούς χρόνους παραμονής επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση πτητικών στερεών. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι εξώθερμες με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται αυτόθερμη θεرمόφιλη αερόβια χώνευση ιλύος (Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion, A.T.A.D.).

Συστήματα αυτόθερμης θερμοφίλης αερόβιας χώνευσης ιλύος

Κατά την αερόβια χώνευση παράγεται θερμότητα ίση περίπου με 24kcal/lt ιλύος ή 20.000kJ ανά κιλό πτητικών στερεών που αποδομείται, επειδή η αερόβια χώνευση είναι εξώθερμη αντίδραση, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η πραγματοποίηση αυτόθερμων διεργασιών.

Ο αριθμός των βακτηριδίων που συμμετέχουν στη νιτροποίηση μειώνεται σημαντικά λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα να μειώνεται κατά 30-40 % το απαιτούμενο οξυγόνο, καθώς επίσης γίνεται και η παύση πραγματοποίησης αντιδράσεων νιτροποίησης. Συνεπώς στα προϊόντα που παράγονται μετά την επεξεργασία προστίθενται και η αμμωνία, μέρος της οποίας μπορεί να μετατραπεί σε νιτρικά. Η ακόλουθη αντίδραση περιγράφει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος:



Τα συστήματα Α.Τ.Α.Δ. αποτελούνται από δύο δεξαμενές στη σειρά, όπου στην πρώτη γίνεται η μεσόφιλη χώνευση και στη δεύτερη η θερμόφιλη χώνευση. Η ιλύς που εισέρχεται στις δεξαμενές προέρχεται από τη δευτεροβάθμια καθίζηση, ενώ μερικές φορές είναι μίγμα που προέρχεται από πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθώς επίσης και λύματα που προέρχονται από οικιακούς βόθρους. Τέλος, έχει δοκιμαστεί και εφαρμοσθεί με επιτυχία σύστημα μιας θερμόφιλης φάσης.

2.2.1.2. Χημική επεξεργασία

Αλκαλική επεξεργασία

Σκοπός της αλκαλικής επεξεργασίας είναι η αύξηση και σταθεροποίηση του pH με την προσθήκη των κατάλληλων χημικών ενώσεων. Το οξειδίο του ασβεστίου έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για αυτό το σκοπό, καθώς επίσης και κάποιες άλλες χημικές ενώσεις, όπως το FeO_4^{2-} το οποίο όταν προστίθεται έχουμε παραγωγή οξυγόνου το οποίο εν συνεχεία βοηθάει στη σταθεροποίηση. Βασική προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί σταθεροποίηση του pH είναι αυτό να διατηρηθεί σε τιμές ίσες ή ανώτερες του 12 για τουλάχιστον 72 ώρες [9].

Οξειδωση

Πολλές φορές, για την επεξεργασία της ιλύος έχουν χρησιμοποιηθεί οξειδωτικά όπως το όζον, το υπεροξείδιο του υδρογόνου κτλ. Τα οξειδωτικά, με το που προστίθενται στην ιλύ αντιδρούν με τους ρύπους που περιέχονται σε αυτή, είτε απευθείας είτε αφού πρώτα διασπαστούν σε υδροξύλιο ή άτομα οξυγόνου. Επίσης πολλές φορές γίνεται και προσθήκη καταλυτών (π.χ. σίδηρος).

Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει παρατηρηθεί ότι η επεξεργασία της ιλύος με υπεροξείδιο του υδρογόνου, όταν αυτή έχει pH περίπου ίσο με 3,5 αυξάνει σημαντικά την αφυδατωσιμότητά της. Επίσης η μάζα της ιλύος που έχει προεπεξεργαστεί με H₂O₂ παρουσίασε μείωση κατά 34-52% σε σχέση με την ιλύ που δεν έχει δεχθεί καμία επεξεργασία [18].

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και η εφαρμογή του για την επεξεργασία ανόργανων και οργανικών ρύπων χρησιμοποιείται εδώ και καιρό. Η οξείδωση από υπεροξείδιο του υδρογόνου μόνο όμως δεν είναι αρκετή για υψηλές συγκεντρώσεις ανθεκτικών ρύπων, όπως είναι οι χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις και οι ανόργανες ενώσεις. Άλατα μετάλλων, μέταλλα, μικροκύματα (το όζον και η υπέρυθρη ακτινοβολία) μπορούν να ενεργοποιήσουν το H₂O₂ να σχηματίσει υδροξυλικές ρίζες που είναι ιδιαίτερα οξειδωτικές.

Αντίδραση Fenton

Η όξινη επεξεργασία της ιλύος προκαλεί την απελευθέρωση οργανικού υλικού αλλά και ανόργανου όπως είναι ο σίδηρος Fe και το αλουμίνιο Al, που οδηγούν στην αύξηση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος. Ωστόσο η υπερβολική δόση H₂SO₄ έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αφυδατωσιμότητας. Αυτό μας δείχνει ότι η βέλτιστη κατάσταση με την όξινη επεξεργασία εμφανίστηκε όταν το pH της λάσπης ήταν περίπου 3, αν και οργανικά και μέταλλα διέφευγαν συνεχώς, όπως το αλουμίνιο και ο ολικός οργανικός άνθρακας, που επηρεάζουν την αφυδατωσιμότητα. Τα ιόντα και τα άλατα σιδήρου συνεισφέρουν περισσότερο στην αφυδατωσιμότητα, αφού ο σίδηρος προκαλεί το υπεροξείδιο του υδρογόνου να δημιουργεί ρίζες υδροξυλίου, όπως περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση [3].



Το αντιδραστήριο Fenton ανακαλύφθηκε περίπου 100 χρόνια πριν, αλλά η χρήση του για την καταστροφή τοξικών οργανικών άρχισε να εφαρμόζεται στα τέλη της δεκαετίας του '60. Η εφαρμογή Fenton είναι γνωστή για την αποδοτική απομάκρυνση πολλών οργανικών ρύπων από το νερό. Το κύριο πλεονέκτημα είναι η καταστροφή των ρύπων σε αβλαβείς ενώσεις πχ. CO₂, νερό και ανόργανα άλατα.

Το αντιδραστήριο Fenton είναι μία μίξη υπεροξειδίου του υδρογόνου και σιδηρούχων ενώσεων. Ο σίδηρος έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, συμβάλλοντας στη δημιουργία υψηλά δραστικών ριζών υδροξυλίου.

2.2.1.3. Φυσική Επεξεργασία

Βασικός σκοπός της φυσικής επεξεργασίας της ιλύος είναι η θανάτωση των μικροοργανισμών που περιέχονται σε αυτή. Το κόστος των μεθόδων φυσικής επεξεργασίας είναι πολύ υψηλό.

2.2.1.4. Θερμική Επεξεργασία

Στη θερμική επεξεργασία ιλύος, για να επιτευχθεί σταθεροποίηση της, πρέπει να διατηρηθεί σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Πιο αναλυτικά, αν διατηρηθεί η ιλύς σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 62° C για μία ώρα, ή μεγαλύτερη των 50° C για μία μέρα, ή τέλος μεγαλύτερη των 46° C για μία εβδομάδα, επιτυγχάνεται η σταθεροποίησή της. Οι παραπάνω συνδυασμοί θερμοκρασίας – χρόνου με τους οποίους έχουμε σταθεροποίηση ονομάζεται ασφαλής ζώνη [17, 21].

2.2.1.5. Επεξεργασία με Μικροκύματα

Η επεξεργασία με μικροκύματα είναι μία νέα μέθοδος που χρησιμοποιείται, και έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη σταθεροποίηση της ιλύος, καθώς επίσης και τη βελτίωση της αφυδατωσιμότητάς της. Κατά την επεξεργασία με μικροκύματα, το νερό που βρίσκεται μέσα στην ιλύ, όπως και αυτό που βρίσκεται εντός των κυττάρων, δονείται προσπαθώντας να συγχρονιστεί με τη συχνότητα των μικροκυμάτων, με αποτέλεσμα να σπάνε οι δομές των κυττάρων [13, 14].

Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι οι χαμηλότερες συχνότητες μικροκυμάτων, μικρότερες των 2450MHz, καταστρέφουν τις αλυσίδες του DNA.

2.2.1.6. Συνδυασμός επεξεργασιών

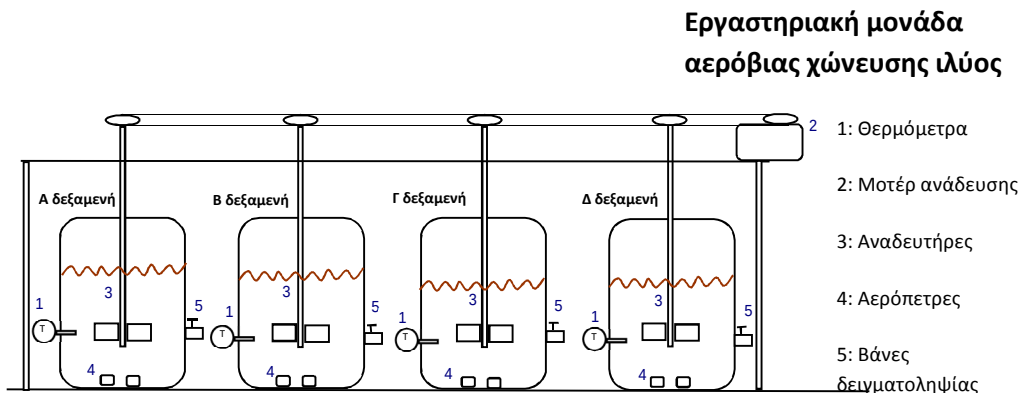
Από τις μεθόδους που αναφέραμε παραπάνω, οι περισσότερες δεν χρησιμοποιούνται αυτόνομα για επεξεργασία της ιλύος αλλά συνδυάζονται συνήθως με αερόβια ή αναερόβια χώνευση. Βασικοί στόχοι της προεπεξεργασίας πριν τη χώνευση είναι:

- Βελτίωση της διαδικασίας της χώνευσης,
- Βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος,
- Αύξηση της παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Πιλοτική Μονάδα

Το σύστημα πολλαπλής χώνευσης, αποτελούταν από 4 δεξαμενές των 6 λίτρων για λειτουργία ως συστημάτων συνεχούς ανάδευσης. Κάθε δεξαμενή μονώθηκε με πετροβάμβακα B-040 της εταιρίας Geolan. Οι δεξαμενές διέθεταν κοινό σύστημα ανάδευσης και ο αερισμός προερχόταν από αεροσυμπιεστή. Τέλος σε κάθε δεξαμενή προστέθηκε και θερμόμετρο. Το εν λόγω σύστημα τοποθετήθηκε σε κλειστό χώρο, στον οποίο κατά την διάρκεια των πειραμάτων, η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή.



Σχήμα 2: Σκαρίφημα εργαστηριακής μονάδας αερόβιας χώνευσης με 4 δεξαμενές

3.2. Πειραματική Διαδικασία

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα στα πλαίσια της εν λόγω διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε σε σύστημα συνεχούς τροφοδοσίας η Αερόβια Χώνευση Ιλύος δευτεροβάθμιας καθίζησης μετά από προεπεξεργασία με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου σε συνδυασμό με σίδηρο (σε μορφή άλατος αλλά και καθαρού σιδήρου) και Μικροκύματα.

Για την πραγματοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η εργαστηριακή μονάδα αερόβιας χώνευσης, που περιγράφηκε παραπάνω. Το σύστημα σχεδιάστηκε με χρόνο παραμονής οκτώ (8) ημερών. Συνεπώς προσθέτονταν σε καθημερινή βάση 0,75l ιλύος σε κάθε δεξαμενή. Εξαιτίας όμως της εξάτμισης του νερού και της χώνευσης της ιλύος και για να παραμείνει σταθερός ο όγκος της δεξαμενής, σε κάποιες περιπτώσεις προστέθηκε περισσότερη ιλύ. Την πρώτη ημέρα οι δεξαμενές πληρώθηκαν με ιλύ από τη μονάδα μηχανικής πάχυνσης (φυγοκέντρισης) ιλύος που παραγόταν από τη δευτεροβάθμια καθίζηση του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων (με μέσο όρο συγκέντρωσης των Ολικών Στερεών 4,21% και των Πτητικών Στερεών 2,96%), σε ποσότητα 6 λίτρων η κάθε μια από αυτές, όπως αναφέραμε και παραπάνω. Η κάθε δεξαμενή πληρώθηκε με ιλύ που προεπεξεργάστηκε όπως αναλύεται στην συνέχεια.

Μετά τις τρεις (3) πρώτες ημέρες των πειραμάτων, τα συστήματα φυγοκέντρισης του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων εμφάνισαν τεχνικά προβλήματα. Η τροφοδοσία συνεχίστηκε με ενεργό ιλύ από την επανακυκλοφορία της δευτεροβάθμιας καθίζησης, μέχρις ότου διορθωθεί η βλάβη και υπάρξει πάλι τροφοδοσία από τις φυγόκεντρες. Οι φυγόκεντρες όμως διορθώθηκαν, ενώ τα συστήματα ήδη λειτουργούσαν για δέκα ημέρες.

Τότε αποφασίστηκε να συνεχιστεί η τροφοδοσία των συστημάτων με ιλύ από την επανακυκλοφορία της δευτεροβάθμιας καθίζησης.

Η προεπεξεργασία για την κάθε δεξαμενή είχε ως εξής:

Δεξαμενή Α: ιλύς με προσθήκη ποσότητας Υπεροξειδίου του Υδρογόνου, ως δεξαμενή αναφοράς

Δεξαμενή Β: ιλύς με προσθήκη Υπεροξειδίου του Υδρογόνου και ποσότητας άλατος σιδήρου (FeSO_4)

Δεξαμενή Γ: ιλύς με προσθήκη Υπεροξειδίου του Υδρογόνου και ποσότητας καθαρού σιδήρου (μικρά κομμάτια Fe)

Δεξαμενή Δ: ιλύς με προσθήκη Υπεροξειδίου του Υδρογόνου, αφού πρώτα είχε επεξεργαστεί σε μικροκύματα, έως ότου φτάσει τους $70-80^\circ\text{C}$

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος μετριούνταν καθημερινά, στην ιλύ εισροής και εκροής η θερμοκρασία, το pH, τα Ολικά και τα Πτητικά στερεά, ο χρόνος που απαιτούνταν για την διήθηση του 50% του προς μέτρηση όγκου ιλύος, η ειδική αντίσταση της και η ποσότητα του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC).

Σημειώνεται ότι στη διαδικασία των μετρήσεων συμπεριλαμβάνονταν και η ιλύς εισροής πριν την οποιαδήποτε επεξεργασία.

Στο εργαστηριακό σύστημα σύγκρισης προεπεξεργασίας πραγματοποιήθηκε πείραμα συστηματικής παρακολούθησης της πιλοτικής μονάδας διάρκειας 21 ημερών.

Αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Η πρώτη δεξαμενή χρησιμοποιήθηκε ως δεξαμενή αναφοράς. Η ιλύς στην εν λόγω δεξαμενή περιείχε μόνο υπεροξείδιο του υδρογόνου σε ποσότητα 18ml/lt ιλύος συγκέντρωσης 30%. Στην δεύτερη δεξαμενή τοποθετήθηκε ιλύς στην οποία προσθέταμε 11,05g/lt άλατος σιδήρου FeSO_4 και 18ml/lt Υπεροξειδίου του Υδρογόνου 30%. Στην τρίτη δεξαμενή προσθέταμε ιλύ με 2,23gr/lt κομματιών σιδήρου και 18ml/lt Υπεροξειδίου του Υδρογόνου 30% και στην τέταρτη δεξαμενή ιλύ με Υπεροξείδιο του Υδρογόνου στην οποία προηγουμένως είχαν προστεθεί 18ml/lt Υπεροξείδιο του Υδρογόνου και είχε τοποθετηθεί σε φούρνο μικροκυμάτων μέχρις ότου φτάσει σε

θερμοκρασία περίπου 70 βαθμών Celsius. Οι ποσότητες μετάλλου που προστέθηκε σε κάθε περίπτωση ήταν τόση ώστε η αναλογία Υπεροξειδίου του Υδρογόνου και σιδήρου να είναι ίδια.

Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου επιτεύχθηκαν με παροχές μικρότερες των 0,5 lt αέρα/sec-lt ιλύος.

Η διαδικασία λειτουργίας της πιλοτικής μονάδας σε καθημερινή βάση ήταν η εξής:

- Αφαίρεση 0,75 λίτρων ιλύος.
- Καταγραφή των τιμών του διαλυμένου οξυγόνου στην εν λόγω ιλύ, καθώς και της θερμοκρασίας της και του pH.
- Καταγραφή των θερμοκρασιών του συστήματος και της παροχής του αέρα.
- Υπολογισμός ολικών και πτητικών στερεών, ταχύτητα διήθησης και ειδικής αντίστασης της ιλύος εισαγωγής και εξαγωγής. Ακόμα καταγραφή του διαλυμένου οργανικού άνθρακα.
- Προσθήκη της αναγκαίας ποσότητας ιλύος (έπειτα από την απαραίτητη για κάθε δεξαμενή επεξεργασία) σε κάθε δεξαμενή ώστε να φτάσει εκ νέου στα 6 λίτρα.
- Στιγμιαία αύξηση της παροχής αέρα, για απομάκρυνση των στερεών από την μεμβράνη αερισμού.

3.3. Αναλυτικό μέρος

Βασικό πρόβλημα της μελέτης της ενεργού ιλύος είναι η έλλειψη παραμέτρων οι οποίες δύνανται να προσδιορίσουν την κατάσταση της ιλύος. Μέχρι και για τον προσδιορισμό της σταθεροποίησης ή μη της ιλύος χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός παραμέτρων από τους μελετητές: **Συνολικά Αιωρούμενα Στερεά** (TSS), **Πτητικά αιωρούμενα στερεά** (VSS), **Βιολογικά μειωθέντα Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά** (Biodegradable Volatile Suspended Solids (BVSS)).

Μία μέθοδος προσδιορισμού είναι η μέτρηση **Sludge Volume Index** (SVI) δηλαδή η όγκος της ιλύος που έχει καθιζάνει σε μία ώρα από αρχικό συνολικό όγκο ιλύος ενός λίτρου. Η μέθοδος αυτή σε δείγματα με υψηλή συγκέντρωση στερεών δεν δύναται να παρέχει καμία τιμή, διότι η ιλύς δεν καθιζάνει σε τόσο μικρό χρονικό διάστημα.

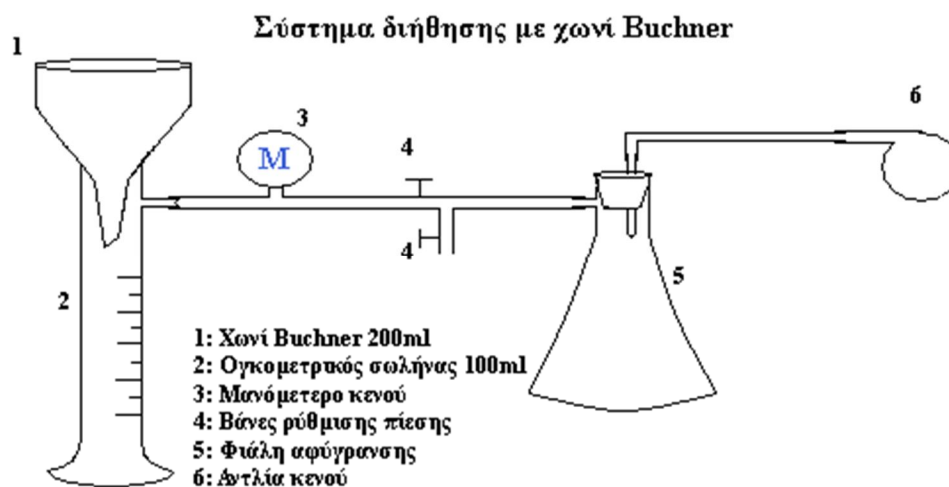
Άλλη μία μέθοδος που εφαρμόζεται είναι η **Capillary Suction Time** (CST), η οποία χρησιμοποιείται ως μέτρηση προσδιορισμού της αφυδατοσιμότητας της ιλύος. Παρόλο που έχει οριστεί και σαν πρωτόκολλο μέτρησης της εν λόγω παραμέτρου στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (ALPHA), η συσχέτιση της εν λόγω μέτρησης με την αφυδατωσιμότητα της ιλύος έχει από αρκετές μελέτες επιβεβαιωθεί, αλλά και απορριφτεί από άλλες. Συχνά επίσης χρησιμοποιείται και η μέτρηση της **Ειδικής Αντίστασης της Ιλύος** μία μέθοδος όμως που απαιτεί την γνώση του Ιξώδους της ιλύος.

3.3.1. **Μέτρηση Ολικών Στερεών (TS) και Πτητικών Στερεών (VS)**

Ο υπολογισμός των Στερεών του συστήματος πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την 2540G μέθοδο του «Standard Methods for examination of water and wastewater, 18th edition, 1992»: Ζύγιση του δοχείου ζέσεως, προσθήκη του δείγματος και ζύγισή του (με το δοχείο ζέσεως). Τοποθέτηση του δείγματος σε θερμοκρασία 105⁰C για 20 λεπτά. Ζύγιση του δοχείου με την ξηραμένη ιλύ. Ανατοποθέτηση του δείγματος στον φούρνο για 20 λεπτά και ζύγιση μετά από 20 λεπτά. Η ζύγιση επαναλαμβανόταν έως ότου οι τιμές σε δύο συνεχόμενες μετρήσεις να είναι οι ίδιες. Στην συνέχεια για την μέτρηση της συγκέντρωσης των Πτητικών Στερεών, το δείγμα οδηγείτο στους 500⁰C για 2 ώρες.

3.3.2. Προσδιορισμός ειδικών χαρακτηριστικών της αφυδατότητας της ιλύος

Για την μέτρηση της ειδικής αντίστασης της ιλύος και της ταχύτητας διήθησης, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα διήθησης που φαίνεται στο Σχήμα 3. Το σύστημα αποτελείται από ένα χωνί Buchner διαμέτρου 9 cm, ένα ογκομετρικό σωλήνα των 100ml, ένα μανόμετρο και μία αντλία κενού. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία Filter papers 2 της εταιρίας Whatman. Για την μέτρηση, τοποθετούνταν 100ml ιλύος και εφαρμόζοταν κενό 0,5 bar. Στην συνέχεια η ποσότητα του διηθήματος καταγραφόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, μικρότερα στην αρχή και μεγαλύτερα στη συνέχεια. Η μέτρηση έληγε όταν εμφανιζόντουσαν ρωγμές στον πλακούντα (περίπου όταν το διήθημα κυμαινόταν μεταξύ 60-70ml).



Σχήμα 3: Σκαρίφημα του συστήματος διήθησης με χωνί Buchner για τον προσδιορισμό της ειδικής αντίστασης της ιλύος

Το φαινόμενο της διήθησης περιγράφεται από την σχέση του Darcy:

$$\frac{dV / A}{dT} = \frac{P}{\mu R_T} \quad (1)$$

Όπου

V: ο όγκος του διηθήματος,

A: η επιφάνεια διήθησης

T: χρόνος διήθησης

P: ασκούμενη πίεση

μ: δυναμικό ιξώδες

R_T: η συνολική αντίσταση της διήθησης

Η συνολική αντίσταση της διήθησης είναι άθροισμα της αντίστασης του μέσου και της αντίστασης της ιλύος.

$$R_T = \frac{r^* C V}{A} + R_m$$

Όπου

r*: Η ειδική αντίσταση της ιλύος ανά μονάδα μάζας των ολικών στερεών του πλακούντα και της επιφάνειας διήθησης.

C: η μάζα των στερεών στο πλακούντα προς τον όγκο του διηθήματος

R_m: Η αντίσταση του μέσου

Η αντίσταση του μέσου είναι πολύ μικρή σε σχέση με την αντίσταση της ιλύος και η επίδρασή της είναι υπολογίσιμη μόνο στην αρχή της διήθησης.

Συνεπώς η σχέση (1) μπορεί να μετατραπεί στην $\frac{dV / A}{dT} = \frac{P}{\mu r^* C V / A}$.

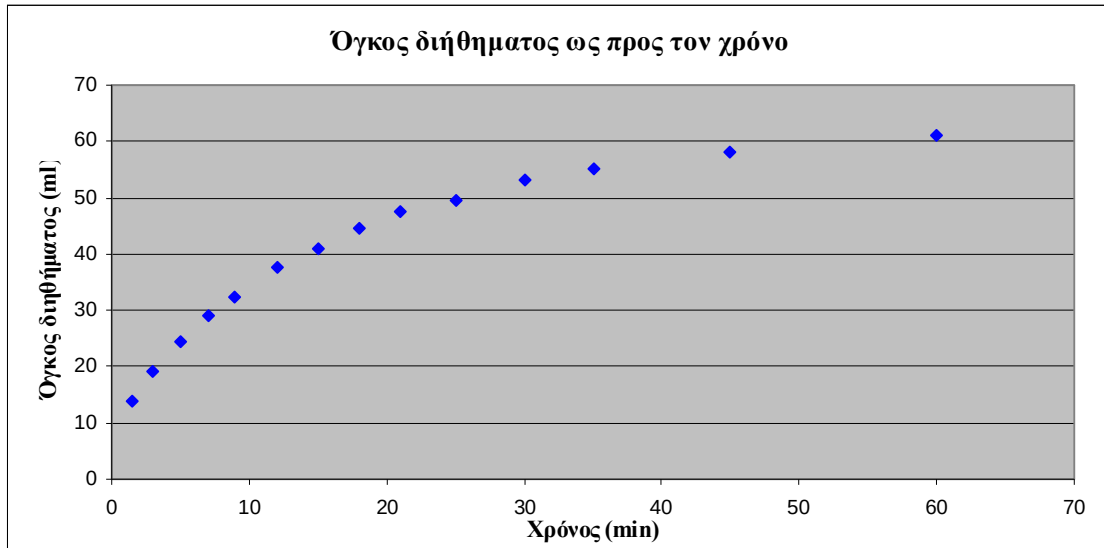
Αφού κατά την διήθηση έχουμε σταθερή επιφάνεια θα έχουμε $\frac{dV}{dT} = \frac{P A^2}{\mu r^* C V}$.

Όπως αναμέναμε η ταχύτητα διήθησης είναι ανάλογη της πίεσης που ασκείται και της επιφάνειας διηθήσεως, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους, της μάζας των στερεών και της ειδικής αντίστασης.

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση προκύπτει η σχέση:

$$\frac{T}{V} = \frac{\mu r^* C}{2 P A^2} V \quad (2)$$

Από τα πειραματικές μετρήσεις δύναται να υπολογιστεί η κλίση b της εξίσωσης $T/V=f(V)$. Από τα δεδομένα των μετρήσεων προκύπτει το Σχήμα 2 που μας δείχνει τον όγκο του διηθήματος ως προς τον χρόνο. Από αυτό μπορεί να υπολογιστεί η κλίση της εξίσωσης $T/V=f(V)$. Για τον υπολογισμό της δεν χρησιμοποιούνταν τα δεδομένα κατά τα πρώτα δευτερόλεπτα, στα οποία η διήθηση επηρεαζόταν και από την αντίσταση του φίλτρου.



Σχήμα 2: Όγκος διηθήματος σε συνάρτηση με τον χρόνο

Από την σχέση (2) η κλίση μπορεί να οριστεί ως $b = \frac{\mu r^* C}{2 P A^2}$.

Συνεπώς η ειδική αντίσταση της ιλύος δίνεται από την σχέση $r^* = \frac{2 b P A^2}{\mu C}$.

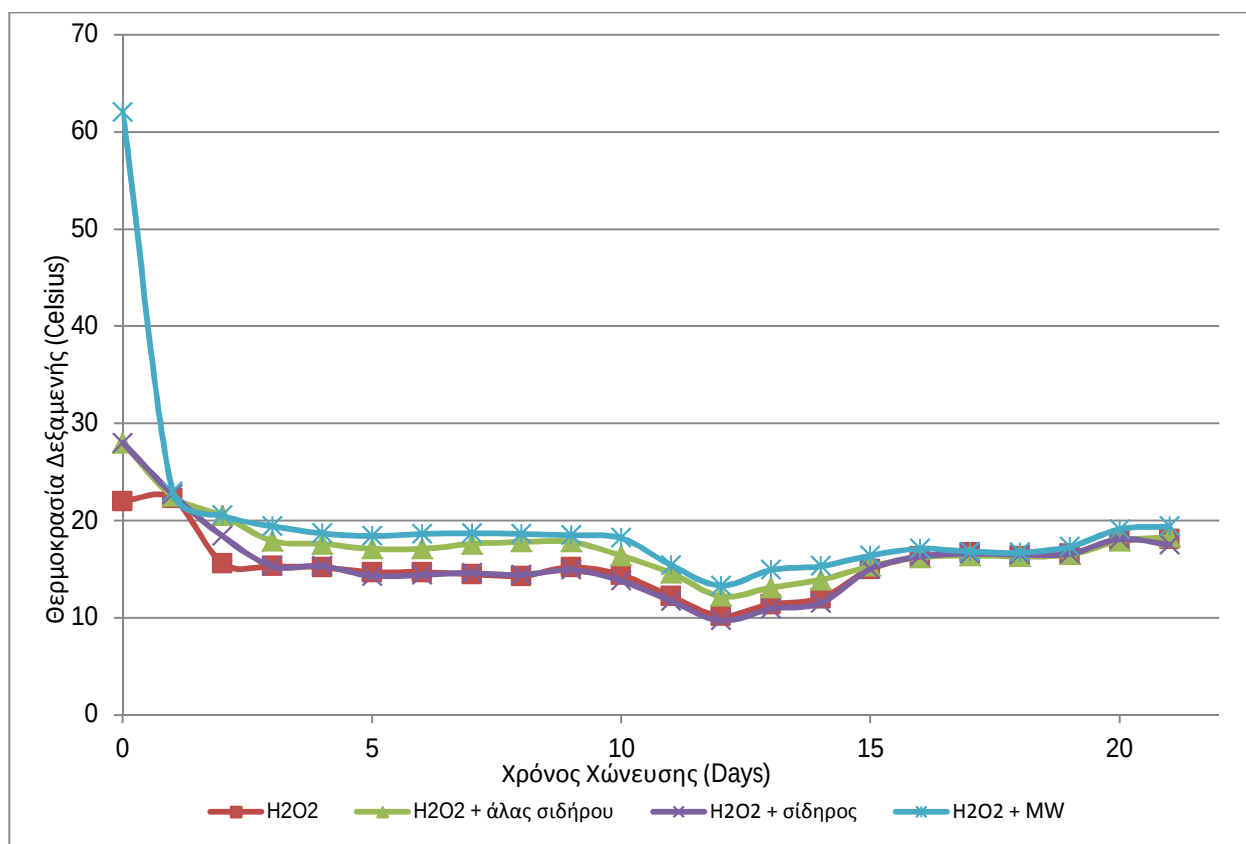
Ο υπολογισμός του C, δηλαδή του λόγου της μάζας των στερεών στον πλακούντα προς τον όγκο του διηθήματος, είναι ιδιαίτερα δύσκολος, κυρίως διότι δεν υπάρχει μία συγκεκριμένη τιμή του όγκου του διηθήματος που μπορεί να θεωρηθεί ως τελική. Αντί αυτού υπολογίζεται η μάζα των στερεών προς τον όγκο του προς διήθηση υλικού (C_1), ουσιαστικά δηλαδή η συγκέντρωση στερεών της ιλύος προς διήθηση.

Για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης της ιλύος απαιτείται η γνώση του ιξώδους της ιλύος. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από προηγούμενη μελέτη του εργαστηρίου. Συγκεκριμένα μετρήθηκε το ιξώδες για μικρό αριθμό δειγμάτων και στην συνέχεια κατασκευάστηκε καμπύλη συσχέτισης του ιξώδους με την συγκέντρωση των ολικών στερεών. Από την γραφική παράσταση προέκυψε η εξίσωση συσχέτισης $\mu [cP] = 0,254e^{83.564TS[\%]}$ για την ιλύ χωρίς προεπεξεργασία ή επεξεργασία με Υπεροξειδίο και $\mu [cP] = 0,5823e^{55.974TS[\%]}$ για την ιλύ που είχε προεπεξεργαστεί με Μικροκύματα [24].

Από τα ίδια δεδομένα της διήθησης γίνεται εφικτός ο υπολογισμός **του χρόνου που απαιτείται για την συμπύκνωση της ιλύος κατά 100%**, δηλαδή για το διπλασιασμό της συγκέντρωσης των στερεών στο πλακούντα. Υποθέτοντας ότι κατά τη διήθηση περνάει από το φίλτρο αμελητέα ποσότητα στερεών, το χρονικό σημείο που αναζητείται, αντιστοιχεί στη στιγμή που ο όγκος διηθήματος ισούται με τον μισό όγκο της ιλύος που οδηγήσαμε προς διήθηση (στην περίπτωση μας 50ml).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

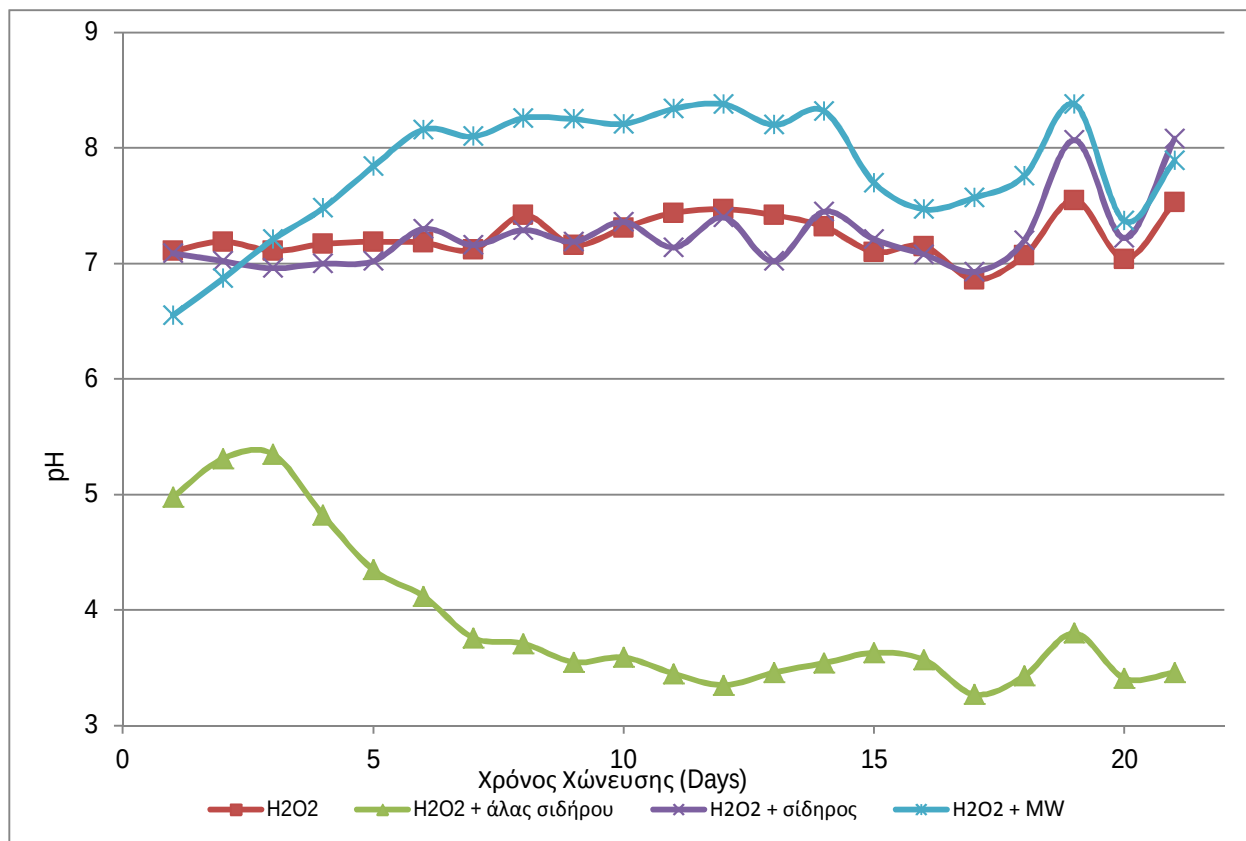
4.1. Θερμοκρασία



Σχήμα 3: Σχέση θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο που απαιτείται για την χώνευση

Παρατηρούμε στο παραπάνω σχήμα ότι και για τις τέσσερις δεξαμενές η θερμοκρασία παραμένει σχετικά σταθερή για όλη τη διάρκεια του πειράματος. Συνεπώς δεν υπάρχει περίπτωση ανάπτυξης μεσόφιλων συνθηκών.

4.2. pH



Σχήμα 4: Τιμή pH της κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

Για το ανωτέρω Σχήμα του pH παρατηρούμε την σχεδόν σταθεροποίηση του σε τιμές που τα καθιστούν ουδέτερα στην περίπτωση της επεξεργασίας με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου αλλά και της επεξεργασίας με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου με κομμάτια σιδήρου. Η επεξεργασία με μικροκύματα αυξάνει περίπου κατά μία μονάδα το pH. Η αύξηση αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί από την ελευθέρωση πρωτεϊνών λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Η παρουσία διαλυτών πρωτεϊνών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των καρβοξυλικών ομάδων στο δείγμα, και συνεπώς την αύξηση του pH [7].

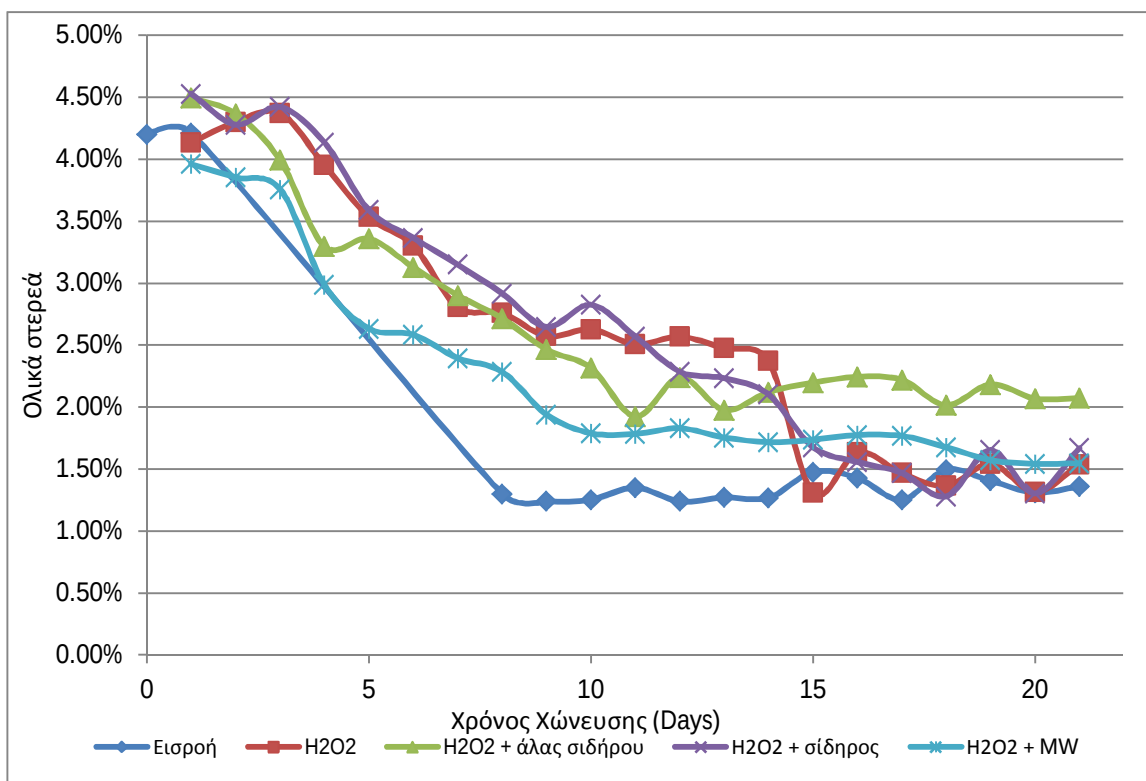


Το δείγμα που είχε προεπεξεργαστεί με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου και άλας σιδήρου, παρουσιάζει σταθερή μείωση και σταθεροποίηση του pH μέχρι και 3,5 μονάδες λιγότερο

από το αρχικό δείγμα. Το φαινόμενο αυτό έχει εντοπιστεί και στη βιβλιογραφία στην επεξεργασία της ιλύος με Υπεροξείδιο του Υδρογόνου και άλας Σιδήρου. Να αναφερθεί εδώ ότι σε αντίθεση με τα πειράματα Fenton σε υδατικά διαλύματα, κατά την εφαρμογή σε ιλύ, δεν πραγματοποιείται εσκεμμένη μείωση του pH πριν την εφαρμογή της επεξεργασίας.

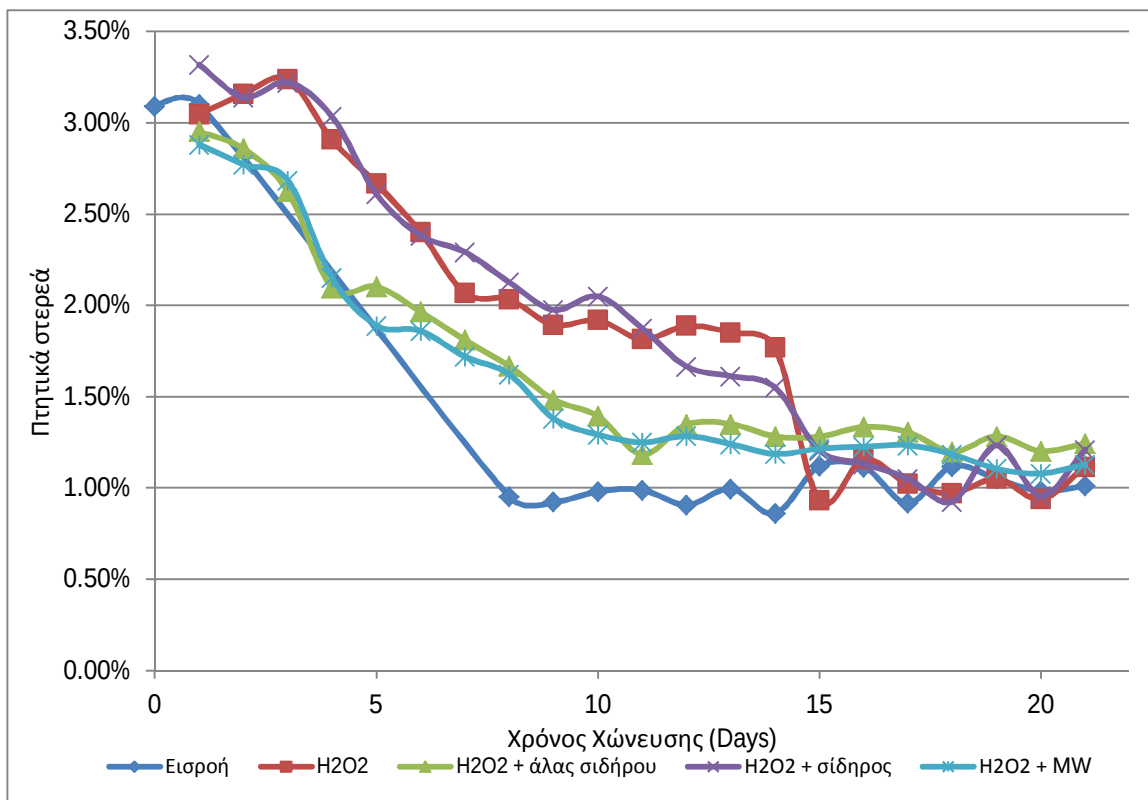
4.3. Στερεά

4.3.1. Ολικά Στερεά



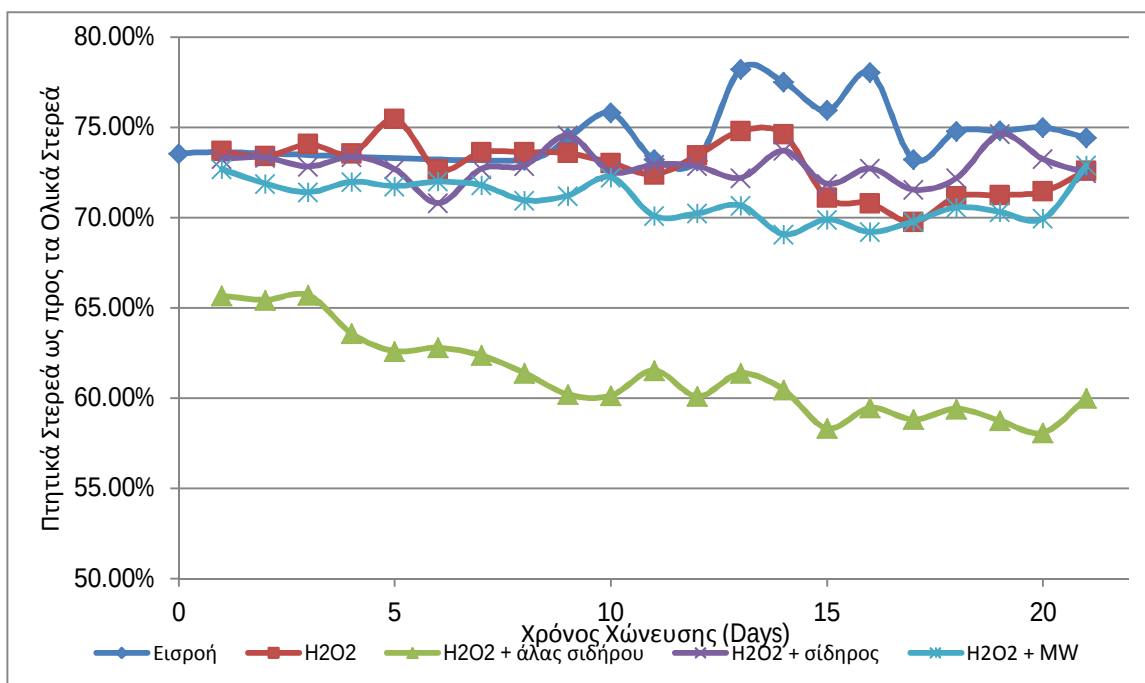
Σχήμα 5: ποσοστό ολικών στερεών κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

4.3.2. Πτητικά Στερεά



Σχήμα 6: ποσοστό πτητικών στερεών κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

4.3.3. Πτητικά / Ολικά Στερεά



Σχήμα 7: ποσοστό πτητικών/ολικών στερεών κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

Πίνακας 4: Μέσος Όρος Στερεών τελευταίων 10 ημερών και επί τις εκατό μεταβολή αυτών

	Εισροή	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + άλας Fe	H ₂ O ₂ + Fe	H ₂ O ₂ + MW
TS %	1,36	1,67	2,12	1,66	1,68
ΜΕΤΑΒΟΛΗ %		22	56	22	23
VS %	1,02	1,20	1,28	1,21	1,18
ΜΕΤΑΒΟΛΗ %		18	25	19	16
VS/TS %	75,78	71,64	59,41	72,74	70,278
ΜΕΤΑΒΟΛΗ %		-5	-22	-4	-7

Από τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των στερεών (τόσο των ολικών όσο και των πτητικών) είναι υψηλότερη στις δεξαμενές από ότι στην ιλύ που εισάγουμε σε αυτές. Παρόλα αυτά αυτό μπορεί να εξηγηθεί εξαιτίας της προσθήκης περισσότερου όγκου λάσπης από ότι αφαιρείται ώστε να παραμείνει σταθερός ο όγκος στις δεξαμενές. Από τον πίνακα 5 βλέπουμε τα πραγματικά στοιχεία, δηλαδή μεγάλη πτώση στο φορτίο των στερεών σε όλες τις δεξαμενές ακόμα και στην περίπτωση που προσθέτουμε

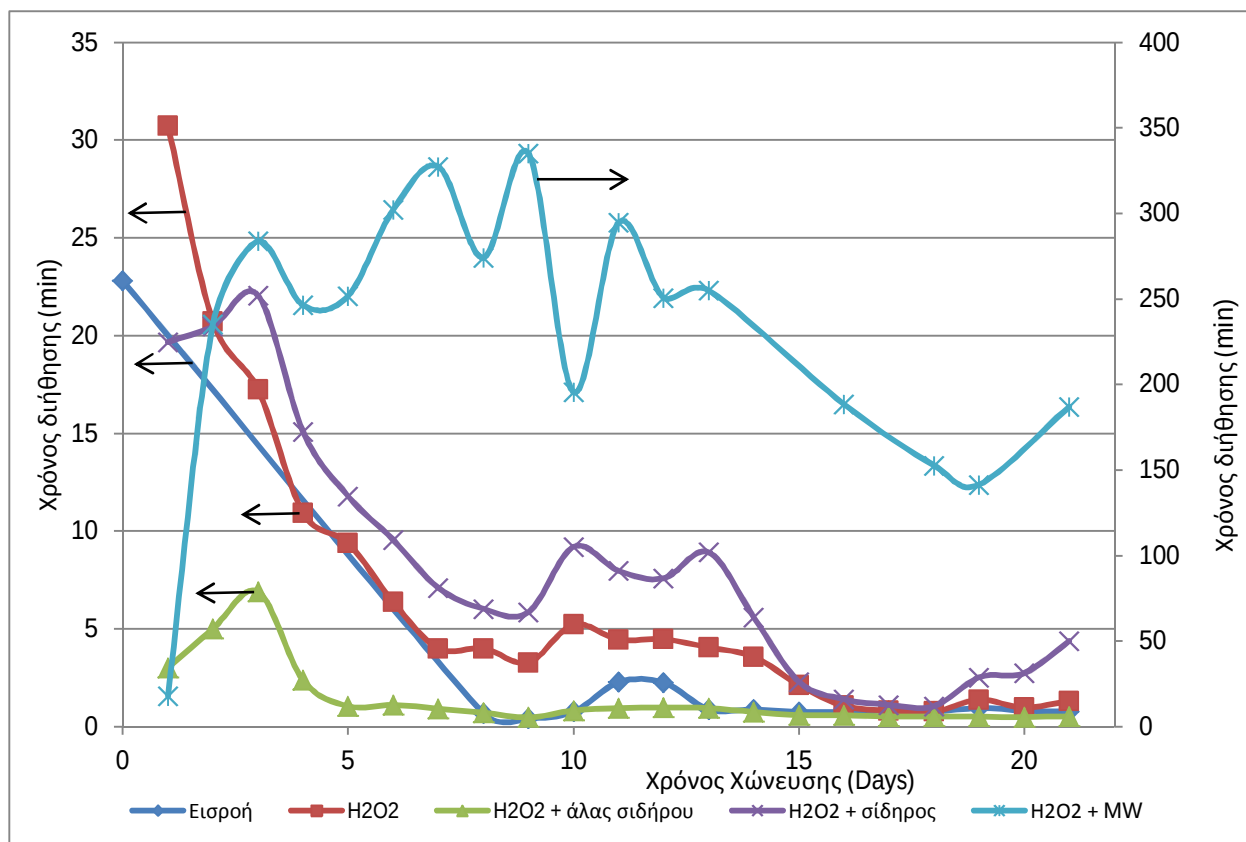
σίδηρο. Στον εν λόγω πίνακα υπολογίστηκαν συνολικά οι ποσότητες στερεών που προστέθηκαν (εισροή) και οι ποσότητες που αφαιρούνταν κάθε μέρα από τις δεξαμενές.

Πίνακας 5: Η αθροιστική μάζα των στερεών που προστέθηκαν σε κάθε δεξαμενή, η ποσότητα που αφαιρέθηκε και η επί τις εκατό διαφορά αυτών

	Εισροή	H₂O₂	H₂O₂ + άλας Fe	H₂O₂ + Fe	H₂O₂ + mw
Στερεά (gr)	513,2	452,2	493,9	450,6	406,4
ΜΕΤΑΒΟΛΗ %		-11,89	-3,75	-12,20	-20,81

Επιπλέον στην περίπτωση επεξεργασίας με Υπεροξειδίο του Υδρογόνου και άλας Σιδήρου, παρατηρείται ξεκάθαρα μείωση του κλάσματος πτητικών προς ολικών στερεών. Με δεδομένο, ότι στην ιλύ μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι τα πτητικά στερεά αντιπροσωπεύουν την οργανική ύλη, μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι σε αυτή την περίπτωση έχει πραγματοποιηθεί ανοργανοποίηση των στερεών.

4.3.4. Διήθηση



Σχήμα 8: χρόνος διήθησης που απαιτείται για διήθηση του μισού όγκου της κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

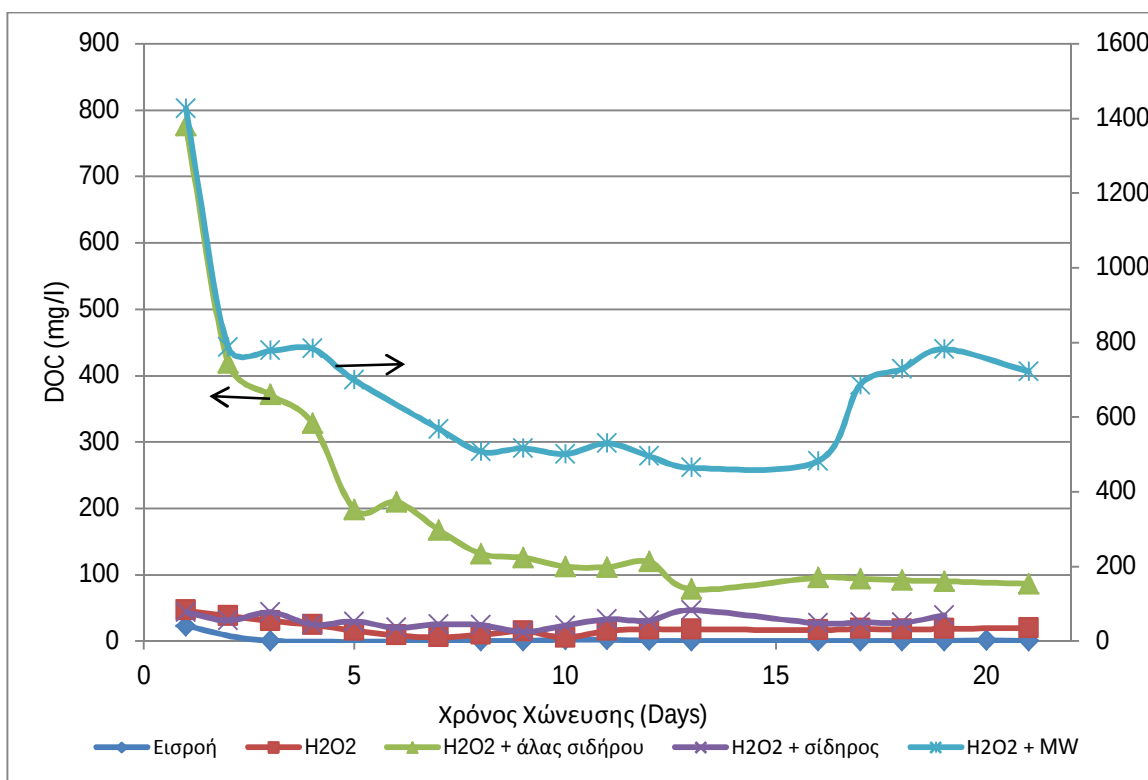
Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται ο χρόνος διήθησης που απαιτείται για το κάθε διάλυμα από τις τέσσερις δεξαμενές. Οι δεξαμενές με υπεροξειδίο, υπεροξειδίο και άλας σιδήρου και υπεροξειδίο με κομμάτια σιδήρου μπορούν να χαρακτηριστούν εύκολα διηθήσιμες, σε αντίθεση με τη δεξαμενή υπεροξειδίου με μικροκύματα η οποία αν και δείχνει να βελτιώνεται λίγο με το πέρασμα του χρόνου χώνευσης, εντούτοις έχει πολλαπλάσιες τιμές χρόνου διήθησης.

Πίνακας 6: Μέσος Όρος Χρόνου Διήθησης τελευταίων 10 ημερών και επί τις εκατό μεταβολή αυτών

	Εισροή	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + άλας Fe	H ₂ O ₂ + Fe	H ₂ O ₂ + mw
M.O. (min)	0,82	1,79	0,61	3,34	195,88
ΜΕΤΑΒΟΛΗ %		117,89	-25,75	306,91	23787,80

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6 η περίπτωση της δεξαμενής με το άλας σιδήρου είναι η μόνη που έχει μικρότερες τιμές από την ιλύ που εισάγαμε.

4.3.5. Διαλυτός Άνθρακας



Σχήμα 9: περιεκτικότητα οργανικού άνθρακα του κάθε διαλύματος σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

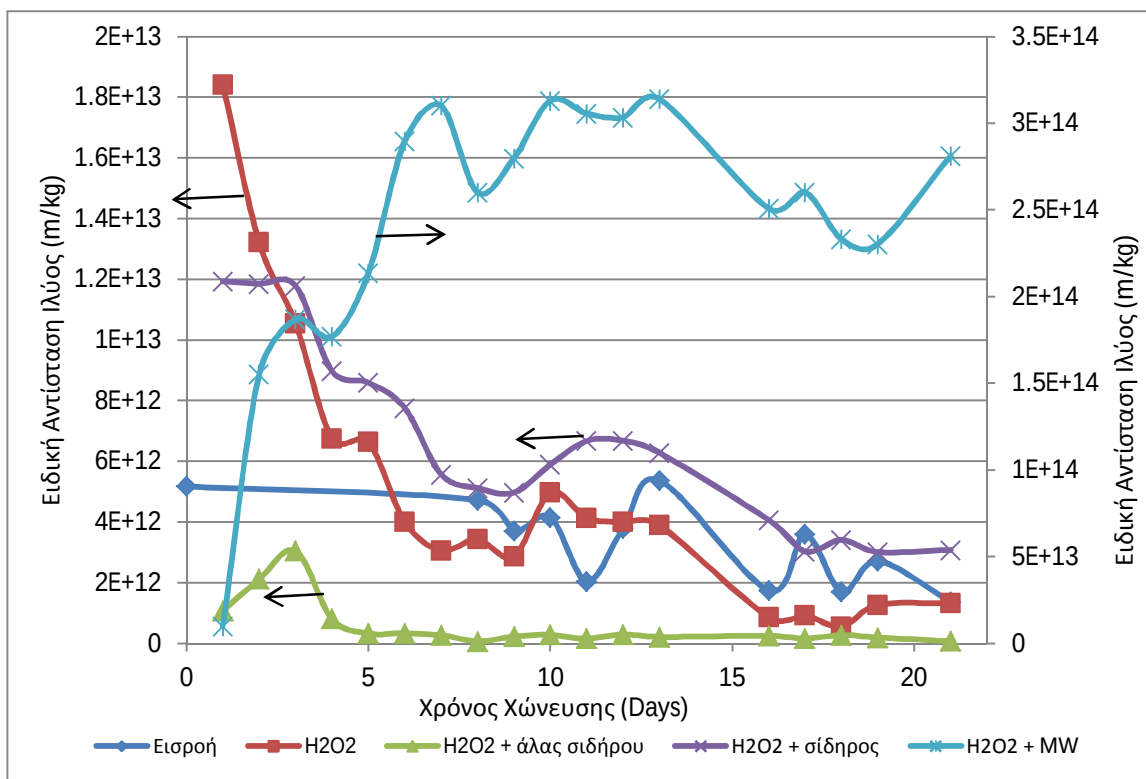
Ο οργανικός άνθρακας παρουσιάζει ομοιομορφία και χαμηλές τιμές στη διαδικασία του πειράματος για την ιλύ εισροής, τη δεξαμενή με υπεροξείδιο και αυτή με υπεροξείδιο και κομμάτια σιδήρου, υψηλότερες τιμές για τη δεξαμενή με υπεροξείδιο και άλας σιδήρου και αρκετά υψηλότερες για αυτήν με υπεροξείδιο και μικροκύματα.

Πίνακας 7: Μέσος Όρος TOC τελευταίων 10 ημερών και επί τις εκατό μεταβολή αυτών

	Εισροή	H₂O₂	H₂O₂ + άλας Fe	H₂O₂ + Fe	H₂O₂ + mw
M.O. (mg/l)	12,59	12,77	65,66	23,26	436,22
METABΟΛΗ %		1,44	421,46	84,73	3364,26

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα οι τιμές του οργανικού άνθρακα στην υγρή φάση αυξάνεται μετά την επεξεργασία από 1,4 % (στην περίπτωση του υπεροξειδίου) μέχρι τις 3400 % (στην περίπτωση των μικροκυμάτων). Αυτό σημαίνει ότι η οργανική ύλη «μεταφέρεται» από τη στερεή φάση στην υγρή. Συνεπώς μετά την αφυδάτωση της ιλύος (στην οποία θα απομακρυνθεί μεγάλο μέρος της υγρής φάσης) θα έχουμε μια πιο σταθεροποιημένη ιλύ.

4.3.6. Ειδική Αντίσταση Ιλύος



Σχήμα 10: ειδική αντίσταση του κάθε διαλύματος σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

Για την ειδική αντίσταση της ιλύος σημειώνονται οι χαμηλότερες τιμές για την δεξαμενή με υπεροξειδίο και άλας σιδήρου. Οι περιπτώσεις των δεξαμενών υπεροξειδίου και υπεροξειδίου με κομμάτια σιδήρου εξακολουθούν να έχουν καλή συμπεριφορά σε σχέση με την ιλύ εισροής. Όσον αφορά την περίπτωση των μικροκυμάτων οι τιμές είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από όλες τις άλλες περιπτώσεις.

Πίνακας 8: Μέσος Όρος Ειδικής Αντίστασης Ιλύος τελευταίων 10 ημερών και επί τις εκατό μεταβολή αυτών

	Εισροή	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + άλας Fe	H ₂ O ₂ + Fe	H ₂ O ₂ + mw
M.O. (m/kg)	3,17E+12	2,56E+12	1.96E+11	4.74E+12	2.76E+14
ΜΕΤΑΒΟΛΗ (%)		-19,24	-93,83	49,61	8591,45

Σε αντίθεση με την περίπτωση της διήθησης μόνο στην περίπτωση των μικροκυμάτων παρατηρείται χειροτέρευση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η προεπεξεργασία της ενεργού ιλύος μειώνει τα στερεά της ιλύος σημαντικά, ακόμα και στις περιπτώσεις στις οποίες προστίθενται επιπλέον στερεά (σίδηρος).
- Μέγιστη μείωση των στερεών και διαλυτοποίηση του οργανικού άνθρακα, παρατηρείται κατά την επεξεργασία με Υπεροξείδιο του Υδρογόνου και Μικροκύματα
- Θετική επίδραση στα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας παρουσιάζεται με την κυρίως με την επεξεργασία με το άλας σιδήρου, και δευτερευόντως μόνο με την επεξεργασία με Υπεροξείδιο του Υδρογόνου. Αντίθετα η επεξεργασία με κομμάτια σιδήρου δυσχεραίνει ελάχιστα την αφυδάτωση της ιλύος. Τα μικροκύματα έχουν έντονα αρνητική επίπτωση στην αφυδάτωση της ιλύος.
- Το pH δεν επηρεάζεται από της επεξεργασία μόνο με Υπεροξείδιο του Υδρογόνου ή και με επιπλέον προσθήκη κομματιών σιδήρου. Η επεξεργασία με μικροκύματα αυξάνει κατά μία μονάδα το pH, ενώ αντίθετα η επεξεργασία με άλας σιδήρου, μειώνει κατά 3,5 μονάδες το pH.
- Το άλας σιδήρου, παρουσιάζει σε όλες τις περιπτώσεις καλύτερα αποτελέσματα από τον καθαρό σίδηρο, με μόνη διαφορά την συγκέντρωση ολικών στερεών, όπου η επεξεργασία με κομμάτια σιδήρου, παρουσίασε μείωση περίπου 3 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του άλας σιδήρου.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Acquisto B.A., Reimers R.S, Smith J.E, Factors Affecting Disinfection and Stabilization of Sewage Sludge, in WEFTEC annual proceeding, Session 61-70, 5345-5361, (Alexandria 2006)
- [2] APHA, AWWA & WEF. Standard Methods for examination of water and wastewater, 18th edition, 1992
- [3] Barbusinski K., Filipek K., Aerobic sludge digestion in the presence of hydrogen peroxide and fenton's reagent, Polish journal of environmental studies, 12 No. 1, 35-40, (2003)
- [4] Bougrier C., Albasi C. , Delgenes J.P., Carrere H., Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilization and anaerobic biodegradability, Chemical Engineering and Processing, 45, 711–718, (2006)
- [5] Eskicioglu C., Prorot A., Marin J., Droste R.L., Kennedy K.J., Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H₂O₂ for enhanced anaerobic digestion, Water Research, 42 (18), 4674-4682, (2008)
- [6] Eskicioglu C., Terzian N., Kennedy K.J., Droste R.L., Hamoda M., Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge, Water Research, 41 (11), 2457–2466, (2007)
- [7] Hammadi L., Ponton A., Belhadri M., Effects of heat treatment and Hydrogen Peroxide on the physicochemical and rheological behavior of an activated sludge from a water purification plan, Procedia Engineering, 33, 293-302, (2012)
- [8] Harris R.H., Mitchell R., The Role of Polymers in Microbial Aggregation, Annual Review of Microbiology, 27, 27-50, (1973)
- [9] Jin Y., Li H., Mahar R.B., Wang Z., Nie Y., Combined alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before aerobic digestion, Journal of Environmental Sciences, 21, 279–284, (2009)
- [10] Jorand F., Zartarian F., Thomas F., Chemical and structural (2D) Linkage between bacteria within activated sludge flocs, Water Research, 29 (7), 1639-1647, (1995)
- [11] Kwon J.H., Park K.Y., Lee S.H. Ahn K.H., Acidic and hydrogen peroxide treatment of polyaluminium chloride (PACL) sludge from water treatment, Water Science Technology, 50(9), 99-105, (2004)
- [12] Li D.H., Ganczarczyk J. J., Structure of Activated Sludge Flocs, Biotechnology and Bioengineering, 35, 57-65, (1990)

- [13] Liao P.H., Lo K.V., Chan W.I., Wong W.T., Sludge reduction and volatile fatty acid recovery using microwave advanced oxidation process, *Journal of Environmental Science and Health A*, 42, 633–639, (2007)
- [14] Liao P.H., Wong W.T., Lo K.V., Advanced Oxidation Process Using Hydrogen Peroxide/ Microwave System for Solubilization of Phosphate, *Journal of Environmental Science and Health*, 40, 1753–1761, (2005)
- [15] Metcalf & Eddy. 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. 4th Edition. Genc N., Yonsel S., Dagasan L., Onar A.N., Wet oxidation: a pre-treatment procedure for sludge, *Waste Management*, 22, 611–616, (2002)
- [16] Milenko R., Gregor D.Z., Thermophilic aerobic digestion of waste activated sludge, *Acta Chimica Slovenica*, 50, 359–374, (2003)
- [17] Neyens E., Baeyens J., A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 51–67, (2003)
- [18] Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., Deheyder B., Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 91–106, (2003)
- [19] Philip R. Karr and Thomas M. Keinath, Influence of particle size on sludge dewaterability, *Water Pollution Control Federation*, 50 (8), 1911-1929, (1978)
- [20] Raszkaa A., Chorvatovab M., Wanner J., The role and significance of extracellular polymers in activated sludge Part I Literature review, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 34, 411 – 424, (2006)
- [21] Valo A., Carrere H., Delgenes J.P., Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1197–1203, (2004)
- [22] Vaxelaire J., Cezac P., Moisture distribution in activated sludge: a review, *Water Research*, 38 (9), 2215-2230, (2004)
- [23] Wu C.C., Huang C., Lee D.J., Bound water content and water binding strength on sludge flocs, *Water Research*, 32, 900-904, (1998)
- [24] Βακόνδιος Νικόλαος – Ιωάννης, Η επίδραση της προεπεξεργασίας στη αερόβια χώνευση της ιλύος, *Μεταπτυχιακή Διατριβή*, (Χανιά 2009)
- [25] Παπαλέξης Αχιλλεύς, Η επίδραση φυσικοχημικής προεπεξεργασίας στην αερόβια χώνευση ενεργού ιλύος, *Διπλωματική εργασία* (Χανιά 2012)