

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΛΕΓΧΟΣ ΟΣΜΩΝ ΣΤΟ Κ.Ε.Λ. ΧΑΝΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ  
ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ/ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ (PURAFIL)**

ΜΕΛΛΙΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δρ.Ν.Καλογεράκης (επιβλέπων)

Δρ.Μ.Λαζαρίδης

Δρ.Θ.Τσούτσος



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης και στο τμήμα μηχανικών Περιβάλλοντος. Η εκπόνησή της ξεκίνησε τον Απρίλιο του 2009 και ολοκληρώθηκε τον Νοέμβριο του ίδιου έτους, υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Νικόλαου Καλογεράκη.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με βοήθησαν καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Κυρίως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Νικόλαο Καλογεράκη για την εμπιστοσύνη, την πολύτιμη βοήθεια, τη συμπαράσταση και τη γενικότερη εποπτεία σε όλα τα στάδια της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τον διδάκτορα Πέτρο Καραγεώργο για τη λεπτομερή καθοδήγηση, την εξαιρετική συνεργασία και ενθάρρυνσή του, τόσο στη διεκπεραίωση των εργαστηριακών πειραμάτων όσο και στη συγγραφή της.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους καθηγητές κ. Μιχαήλ Λαζαρίδη και κ. Θεοχάρη Τσούτσο για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή και την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία εκπονήθηκε με στόχο την εμπειριστατωμένη εκτίμηση της αποδοτικότητας απόσμησης της συσκευής με την εμπορική ονομασία Purafil. Η συσκευή αυτή έχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης του υδρόθειου ( $H_2S$ ), της χημικής ένωσης που συμβάλλει σε μεγάλο ποσοστό στη δημιουργία οσμών. Συνδυάζει τις διεργασίες της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα και χημικής οξειδωσης με στόχο την επίτευξη συνθηκών πλήρους απόσμησης. Ο χώρος στον οποίο έλαβαν χώρα τα πειράματα είναι η χονδρή εσχάρωση του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων, όπου και διαπιστώθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδρόθειου.

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων του υδρόθειου έγιναν με τη συσκευή Jerome 631-X η οποία έχει τη δυνατότητα να μετρά συγκεντρώσεις στην ευρεία περιοχή 1ppb- 50ppm.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι πειραμάτων κατά τους οποίους έγιναν συνεχείς μετρήσεις συγκεντρώσεων υδρόθειου τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο της κλίνης προσρόφησης Purafil, έτσι ώστε να διαπιστώσουμε τα ποσοστά απομάκρυνσης του υδρόθειου και αν οι συγκεντρώσεις της εξόδου κυμαίνονται κάτω από κατώφλι όσμησης της εν λόγω χημικής ένωσης.

Στον πρώτο κύκλο πειραμάτων η συσκευή Purafil ρυθμίστηκε ώστε η παροχή των εισερχόμενων οσμεαρίων να κυμαίνεται περίπου στα  $500 \text{ m}^3/\text{h}$  τοποθετώντας τη βάνα εισόδου στο 50% ανοιχτή. Στην είσοδο της συσκευής μετρήθηκαν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις υδρόθειου της τάξης 20-40 ppm ενώ στην έξοδο οι συγκεντρώσεις ήταν σαφώς μειωμένες και κυμάνθηκαν στην περιοχή 0,05-0,015 ppm. Παρόλο που πετύχαμε μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης του υδρόθειου τα αποτελέσματα δεν συνδυάστηκαν με συνθήκες πλήρους απόσμησης εφόσον οι συγκεντρώσεις εξόδου βρέθηκαν πάνω από το κατώφλι όσμησης του υδρόθειου (0,005 ppm).

Στο δεύτερο κύκλο μετρήσεων κρίθηκε σκόπιμο να ελαττώσουμε το φορτίο των οσμεαρίων της χονδρής εσχάρωσης επεμβαίνοντας στην υγρή φάση των λυμάτων με προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου ( $FeCl_3$ ). Η συσκευή Purafil λειτούργησε κάτω από τις ίδιες ρυθμίσεις με τον πρώτο κύκλο πειραμάτων. Οι μετρήσεις στην είσοδο και έξοδο της συσκευής έδειξαν πως για χαμηλότερο φορτίο οσμεαρίων η συσκευή προσέφερε συνθήκες πλήρους απόσμησης.

Τέλος στον τρίτο κύκλο μετρήσεων συνεχίστηκε η προσθήκη  $\text{FeCl}_3$  στην υγρή φάση με τη διαφορά ότι η συσκευή Purafil ρυθμίστηκε ώστε η παροχή των εισερχόμενων οσμερίων να κυμαίνεται περίπου στα  $620 \text{ m}^3/\text{h}$  τοποθετώντας τη βάνα εισόδου στο 100% ανοιχτή. Αυτό πρακτικά σημαίνει μικρότερο χρόνο επαφής μεταξύ του υδρόθειου και της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα. Και σε αυτό τον κύκλο μετρήσεων τα αποτελέσματα ήταν άκρως ικανοποιητικά εφόσον οι συγκεντρώσεις εξόδου κυμάνθηκαν κάτω από το κατώφλι όσμησης του υδρόθειου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Τεχνικές απομάκρυνσης οσμών από κέντρα επεξεργασίας λυμάτων</b>	
1.1 Εισαγωγή.....	9
1.2 Απομάκρυνση οσμών με επεξεργασία υγρής φάσης.....	10
1.2.1 Μέθοδος προσθήκης νιτρικών.....	12
1.2.2 Έλεγχος οσμών με τη χρήση αλάτων σιδήρου.....	17
1.2.3 Αντιμετώπιση οσμών με χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων.....	21
1.3 Απομάκρυνση οσμών με επεξεργασία αέριας φάσης.....	23
1.3.1 Χημική Εξουδετέρωση Οσμών - Χημικές Πλυντηρίδες.....	24
1.3.2 Βιολογικός Έλεγχος Οσμών – Χρήση Βιοφίλτρων.....	26
1.4 Επεξεργασία οσμών με τη διεργασία προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα.....	31
1.4.1 Ενεργός Άνθρακας και άλλοι Προσροφητές.....	32
1.4.2 Προσρόφηση αερίων σε σταθεροποιημένη κλίνη.....	36
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Ποσοτικοποίηση των οσμών – Διαδικασία μέτρησης</b>	
2.1 Ενώσεις που δημιουργούν οχλήσεις – οσμές.....	39
2.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού-ποσοτικοποίησης των οσμών.....	42
2.2.1 Περιγραφή Οργάνων Μέτρησης.....	45
2.3 Ανάγκη καταγραφής των διακυμάνσεων των οσμών.....	49
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Επεξεργασία οσμαερίων με τη διεργασία προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα- Εφαρμογή στο ΚΕΛ Χανίων</b>	
3.1 Γενικά.....	52
3.2 Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης Προσρόφησης.....	53
3.3 Συνθήκες λειτουργίας κλίνης προσρόφησης.....	56

3.4 Πειραματικά Αποτελέσματα.....	57
3.5 Συμπεράσματα.....	69
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>72</b>



## 1. Τεχνικές απομάκρυνσης οσμών από κέντρα επεξεργασίας λυμάτων

### 1.1 Εισαγωγή

Τα λύματα τα οποία εισέρχονται στα κέντρα επεξεργασίας έχουν ως χαρακτηριστικό γνώρισμα την έκλυση διάφορων οσμών, οι οποίες είναι αποκρουστικές για την ανθρώπινη όσφρηση. Ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται (υγρή ή αέρια) οι μέθοδοι απόσμησής τους, χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- **Επεξεργασία της υγρής φάσης.** Αυτή η μέθοδος έχει σαν πρωταρχικό στόχο την απομάκρυνση του υδρόθειου στην υγρή φάση ώστε να αποτραπεί η μετάβασή του στην αέρια. Για το σκοπό αυτό είναι σημαντικό τα λύματα να υφίστανται επεξεργασία απομάκρυνσης του υδρόθειου όσο βρίσκονται στα αποχετευτικά δίκτυα έτσι ώστε να είναι σημαντικά αποφορτισμένα όταν καταφθάσουν στα στάδια επεξεργασίας εντός της μονάδας, καθιστώντας έτσι πιο εύκολη την περαιτέρω επεξεργασία τους.
- **Επεξεργασία της αέριας φάσης.** Τα αέρια που είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία έντονων οσμών είναι το υδρόθειο ( $H_2S$ ) και διάφορες οργανικές πτητικές ενώσεις. Συλλέγονται μέσω αεραγωγών εντός της μονάδας και μεταφέρονται στο κεντρικό σύστημα απόσμησης που συνήθως αποτελείται από χημική πλυντηρίδα, βιόφιλτρο ή στήλη προσρόφησης.

## **1.2 Απομάκρυνση οσμών με επεξεργασία υγρής φάσης**

Γνωρίζουμε πως οι οσμές εκλύονται από χημικές ενώσεις που βρίσκονται στην υγρή φάση. Η προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων στη φάση αυτή, έχει σαν στόχο τόσο την αποτροπή σχηματισμού των οσμηρών ενώσεων όσο και την εξάλειψή τους.

Οι οσμές δημιουργούνται ως γνωστόν κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Για το λόγο αυτό, μια μεγάλη γκάμα χημικών έχει χρησιμοποιηθεί προκειμένου να αποτραπούν οι αναερόβιες συνθήκες που οδηγούν στο σχηματισμό τους. Η έγχυση οξυγόνου ( $O_2$ ) ή αέρα υπό πίεση στα λύματα αποτελεί μια τέτοια τεχνική. Παρόλο που το τροφοδοτούμενο οξυγόνο ( $O_2$ ) μπορεί να οξειδώσει χημικά το υδρόθειο ( $H_2S$ ), εντούτοις η κινητική μιας τέτοιας αντίδρασης είναι σχετικά αργή λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του οξυγόνου στο νερό. Επίσης τα νιτρικά δρουν ως ένας εναλλακτικός δέκτης ηλεκτρονίων για πολλούς αερόβιους μικροοργανισμούς. Μέσω της δράσης τους, αποτρέπουν την πτώση του δυναμικού οξειδοαναγωγής με αποτέλεσμα να εμποδίζουν το σχηματισμό χημικά διασπώμενων ενώσεων υπό αναερόβιες συνθήκες. Τα πιο κοινά προϊόντα που χρησιμοποιούνται είναι το νιτρικό άζωτο και ο νιτρικός σίδηρος.

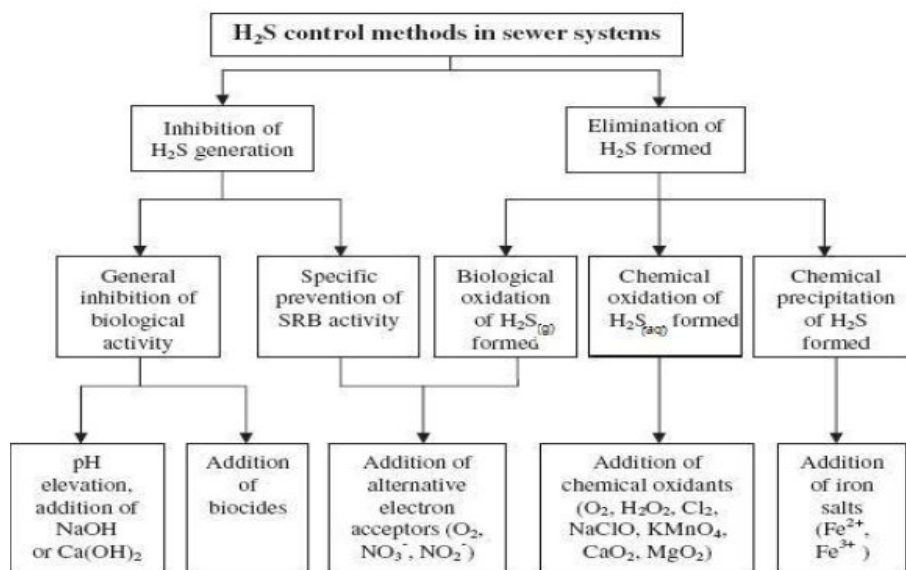
Τα άλατα σιδήρου, συνήθως υπό μορφή χλωριούχου σιδήρου ή νιτρικού σιδήρου χρησιμοποιούνται ευρέως για την δέσμευση του

διαλυμένου υδρόθειου και κατακρήμνιση του υπό μορφή ιζήματος. Αυτού του είδους η παρέμβαση αποτρέπει την μετάβαση του υδρόθειου στην αέρια φάση, δεσμεύοντας αυτό στην υγρή φάση και προκαλώντας την ιζηματοποίησή του. Η αποτελεσματικότητα αυτής της τεχνικής εξαρτάται σημαντικά από τη τιμή του pH των λυμάτων, ενώ φαίνεται να περιορίζεται μόνο στην απομάκρυνση του υδρόθειου και όχι άλλων χημικών ενώσεων υπεύθυνων για την έκλυση οσμών.

Επίσης, η χρήση ισχυρότερων οξειδωτικών μέσων, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), το υποχλωριώδες νάτριο ( $NaOCl$ ) και το υπερμαγγανικό κάλιο ( $KMnO_4$ ) είναι επίσης αποτελεσματική στην απομάκρυνση όχι μόνο του υδρόθειου αλλά και άλλων οσμηρών ενώσεων, π.χ. μερκαπτάνες, σουλφίδια κτλ. Ωστόσο, η χρησιμοποίησή τους καθίσταται περιορισμένη εξαιτίας των παραπροϊόντων που δημιουργούν (χλωριωμένα παράγωγα κτλ.), τα οποία ενδέχεται να βλάψουν τους μικροοργανισμούς σε ένα σύστημα βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων. Επίσης η χρήση τους μπορεί να κριθεί και ως αλόγιστη δεδομένου ότι η βασική τους δράση εστιάζεται στην οξείδωση όλων σχεδόν των ενώσεων και όχι εκλεκτικά αυτών που προκαλούν δυσοσμία. Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η απομάκρυνση των οσμών με παρέμβαση στην υγρή φάση μπορεί να γίνει με δύο βασικούς τρόπους:

- **Κατασταλτικά**, όπου η βασική αρχή είναι η απομάκρυνση του υδρόθειου από την υγρή φάση αφού αυτό έχει ήδη σχηματιστεί (προσθήκη αλάτων σιδήρου, ισχυρών οξειδωτικών μέσων κτλ.)

- **Ανασταλτικά**, αποτρέποντας τη δημιουργία έντονα αναερόβιων συνθηκών, μέσω εισαγωγής ενός εναλλακτικού δέκτη ηλεκτρονίων ο οποίος θα διασφαλίζει την αποτροπή σχηματισμού θειοαναγωγικών βακτηρίων (προσθήκη νιτρικών).



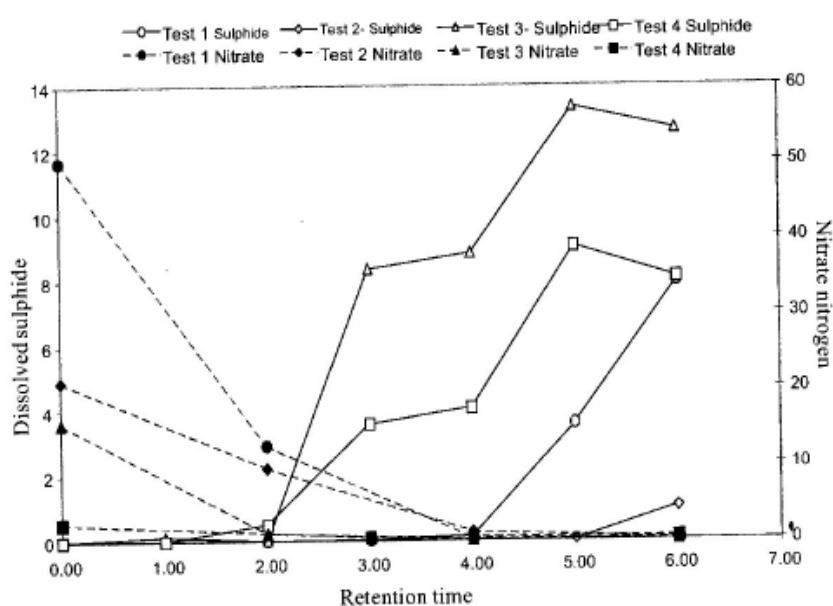
**Σχήμα 1.1 : Σύνοψη προτεινόμενων μεθόδων για τον έλεγχο εκπομπών υδρόθειου σε αγωγούς αποχέτευσης (Zhang et al.2008)**

### 1.2.1 Μέθοδος προσθήκης νιτρικών

Η προσθήκη νιτρικών στα λύματα αποτρέπει τη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη προσθήκη ενός υγρού διαλύματος νιτρικών αντίθετα προς την ροή των λυμάτων σε ένα αντλιοστάσιο. Το κρίσιμότερο σημείο της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ο έλεγχος της δόσης των νιτρικών με τέτοιο τρόπο ώστε να

παραμένει μια μικρή υπολειμματική συγκέντρωση αυτών. Αυτό σημαίνει ότι η δόση των νιτρικών θα πρέπει να είναι αφενός επαρκής, ώστε να αποτραπεί η ύπαρξη αναερόβιων ζωνών στα λύματα αλλά όχι και υπερβολική αφού υψηλές συγκεντρώσεις αυτών θα δημιουργούσε προβλήματα στα στάδια απονιτροποίησης της λάσπης ενός βιολογικού καθαρισμού.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το προφίλ των συγκεντρώσεων νιτρικών και υδρόθειου σε ένα αποχετευτικό καταθλιπτικό αγωγό για διάφορες δόσεις νιτρικών. Όπως αναμενόταν, οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις υδρόθειου ήταν σχεδόν μηδενικές κατά τη διάρκεια προσθήκης νιτρικών, αλλά η εμφάνισή του ήταν σχεδόν ακαριαία μόλις εξαντλήθηκε η τροφοδοτούμενη ποσότητα νιτρικών.



**Σχήμα 1.2: Επίδραση συγκέντρωσης νιτρικών στη δημιουργία υδρόθειου σε λύματα ενός αποχετευτικού αγωγού (U.S EPA, 1985).**

Ενδιαφέρον καθίσταται το γεγονός ότι σε περιπτώσεις που η προσθήκη των νιτρικών ήταν ανεπαρκής, η δημιουργία του υδρόθειου έλαβε χώρα σε αυξημένους ρυθμούς αμέσως μετά την εξάντληση των νιτρικών. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως όταν η δόση των νιτρικών δεν ήταν αρκετή, το υδρόθειο ( $H_2S$ ) άρχιζε να δημιουργείται με ρυθμό παρόμοιο με εκείνο της περίπτωσης όπου δεν έγινε καμία προσθήκη νιτρικών. Αυτό σημαίνει ότι μικρότερες δόσεις νιτρικών δεν θα επιφέρουν έστω και μερική ελάττωση του υδρόθειου όπως θα αναμενόταν. Επομένως δεν μπορεί να καθοριστεί μια αναλογία δόσεων μεταξύ της αναμενόμενης συγκέντρωσης υδρόθειου και της απαιτούμενης συγκέντρωσης νιτρικών. Συνεπώς, όταν η δόση των νιτρικών είναι ανεπαρκής, δεν παρατηρείται μια σχετική ελάττωση του υδρόθειου, με αποτέλεσμα να γίνεται άσκοπη χρήση των νιτρικών.

Προκειμένου να διατηρηθεί μια μικρή υπολειμματική ποσότητα νιτρικών στα λύματα, η ποσότητα νιτρικών που θα προστεθεί θα πρέπει να ταιριάζει με τις απαιτήσεις των μικροοργανισμών σε νιτρικά για την διατήρηση του λύματος σε ανοξικές συνθήκες. Οι τυπικές τιμές του ρυθμού αναπνοής (κατανάλωσης οξυγόνου) του λύματος και του βιοφίλμ ανέρχονται στα  $2 \text{ mg/L/h}$  και  $700 \text{ mg/m}^2/\text{h}$  αντιστοίχως. Θεωρώντας ότι οι ίδιοι ετερότροφοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται υπό ανοξικές συνθήκες, οι παραπάνω τιμές μπορούν να μετατραπούν σε αντίστοιχες τιμές ρυθμού κατανάλωσης νιτρικών από το λύμα και το βιοφίλμ. Επομένως, για ισοδύναμο αριθμό δεκτών ηλεκτρονίων,  $1 \text{ mg/L}$  νιτρικού αζώτου ( $NO_3-N$ ) μπορεί στοιχειομετρικά να αντικαταστήσει  $2.86 \text{ mg/L}$  οξυγόνου ( $O_2$ ). Επομένως, οι ισοδύναμοι ρυθμοί κατανάλωσης νιτρικών για τα

λύματα και το βιοφίλμ θα ανέρχονται στα 0.7 mg NO<sub>3</sub>-N/L/h και 250 mg NO<sub>3</sub>-N /m<sup>2</sup>/h αντιστοίχως. Με τη χρήση των τιμών αυτών μπορεί να γίνει ένας προσεγγιστικός υπολογισμός των απαιτήσεων σε νιτρικά από ένα καταθλιπτικό αγωγό:

$$M_{VSS} = \pi(D^2/4)LR_{VSS} \quad (1.1)$$

$$M_{VSA} = \pi DLR_{VSA} \quad (1.2)$$

$$M_{total} = M_{VSS} + M_{VSA} \quad (1.3), \quad \text{όπου:}$$

$M_{VSS}$  = απαίτηση νιτρικών από τα λύματα (kg NO<sub>3</sub>-N/h)

$M_{VSA}$  = απαίτηση νιτρικών από το βιοφίλμ (kg NO<sub>3</sub>-N/h)

$M_{total}$  = ολική απαίτηση νιτρικών (kg NO<sub>3</sub>-N/h)

$R_{VSS}$  = ρυθμός κατανάλωσης νιτρικών από τα λύματα (kg NO<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup>/h)

$R_{VSA}$  = ρυθμός κατανάλωσης νιτρικών από το βιοφίλμ (kg NO<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup>/h)

$D$  = εσωτερική διάμετρος αποχετευτικού αγωγού (m)

$L$  = μήκος αποχετευτικού αγωγού (m)

Η δράση των ετεροτροφικών βακτηρίων μπορεί να εκφραστεί μέσω ενός ειδικού ρυθμού αντίδρασης, ο οποίος ισούται με τον ολικό ρυθμό αντίδρασης διαιρούμενο με την συγκέντρωση των πτητικών στερεών. Μια μέση συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών σε ένα λύμα ανέρχεται στα 300 mg/L με το 80% αυτών να αποτελούνται από πτητικά αιωρούμενα στερεά. Επομένως ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης θα ανέρχεται στα 0,003 mgNO<sub>3</sub>-N/mgVSS/h. Μια παρόμοια προσέγγιση μπορεί να γίνει και για το βιοφίλμ. Θεωρώντας λοιπόν ένα μέσο πάχος του βιοφίλμ ίσο με 0.5 mm και την πυκνότητα σε αυτό ίση με 1 g/cm<sup>3</sup> τότε βάσει υπολογισμών σε κάθε τετραγωνικό

μέτρο επιφάνειας βιοφίλμ θα υπάρχουν περίπου 20 g πτητικών αιωρούμενων στερεών, με αποτέλεσμα ο αντίστοιχος ειδικός ρυθμός αντίδρασης για το βιοφίλμ να ανέρχεται στα 0,013 mgNO<sub>3</sub>-N/mgVSS/h. Γενικότερα λοιπόν, αλλά και βάσει συγκεκριμένων μετρήσεων (Cooper and Wheelodom,1991) ο ρυθμός κατανάλωσης νιτρικών από το βιοφίλμ είναι πάντα μεγαλύτερος σε σχέση με αυτόν των λυμάτων. Ωστόσο η διαφορά αυτή καθίσταται μικρότερη όταν αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των λυμάτων, όπου έχουν αναφερθεί και ρυθμοί κατανάλωσης οξυγόνου από το λύμα που φτάνουν μέχρι και τα 20 mgO<sub>2</sub>/L/h.

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις, σε έναν αποχετευτικό αγωγό διαμέτρου 400 mm και συνολικού μήκους 3 km, η ολική απαίτηση σε νιτρικά θα ανέρχεται στα 29 kg/day για θερμοκρασία 15 °C η οποία θα ανταποκρίνεται σε απαίτηση 6,4 kg/day από τα λύματα και 22.6 kg/day από το βιοφίλμ. Οι αντίστοιχες απαιτήσεις από ένα διάλυμα νιτρικών που περιέχει 150g NO<sub>3</sub>-N/L θα ανέρχονται στα περίπου 200 λίτρα (L) ημερησίως. Ωστόσο σε πραγματικές εφαρμογές ρήψης νιτρικών σε αντλιοστάσια λυμάτων, η θερμοκρασία των λυμάτων, οι παροχές αυτών, όπως και η σύνθεσή τους, υφίστανται σημαντικές αλλαγές με αποτέλεσμα οι εκάστοτε απαιτήσεις σε νιτρικά να διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με τις προβλεπόμενες μέσες απαιτήσεις.

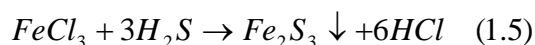
Η ρύθμιση των δόσεων των νιτρικών γίνεται λαμβάνοντας υπ'όψη την θερμοκρασία των λυμάτων και τη συγκέντρωση υδρόθειου (H<sub>2</sub>S) κατόπιν του σημείου δοσομέτρησης. Για την αποφυγή υπερδοσομέτρησης, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την υπερβολική ανάπτυξη του πληθυσμού των απονιτροποιητικών βακτηρίων και την



υπό τύπο φαύλου-κύκλου αυξημένη ζήτηση σε νιτρικά, η έναρξη της δοσομέτρησης πρέπει να γίνει με τη χαμηλότερη δυνατή δόση που στη συνέχεια θα πρέπει να αυξάνεται σταδιακά μέχρις ότου οι συγκεντρώσεις υδρόθειου κατάντη του σημείου ρήψης να πέσουν σε αποδεκτά επίπεδα.

### **1.2.2 Έλεγχος οσμών με τη χρήση αλάτων σιδήρου**

Η χρήση των αλάτων σιδήρου για την αντιμετώπιση προβλημάτων οσμών που από υδρόθειο αρχίζει τα τελευταία χρόνια να βρίσκει όλο και περισσότερες εφαρμογές. Ο βασικότερος λόγος είναι το χαμηλό κόστος του σιδήρου σε σύγκριση με άλλα χημικά μέσα εξουδετέρωσης των οσμών στην υγρή φάση. Όπως προαναφέρθηκε, το υδρόθειο βρίσκεται στα λύματα υπό μοριακή μορφή ( $H_2S$ ) και υπό μορφή ιόντων ( $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ). Ωστόσο το υδρόθειο όταν αντιδράσει με βαρέα μέταλλα σχηματίζει θειούχες μεταλλικές ενώσεις οι οποίες έχουν πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό με αποτέλεσμα να σχηματίζονται έτσι τα αντίστοιχα ιζήματα. Η χρήση βαρέων μετάλλων όπως ο μόλυβδος (Pb) και ο χαλκός (Cu) δεν ενδείκνυται εξαιτίας του υψηλού κόστους τους αλλά κυρίως εξαιτίας της υψηλής τοξικότητας των εν λόγω μετάλλων. Έτσι καθιερώθηκε η χρήση αλάτων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου τα οποία αντιδρούν με το υδρόθειο σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Τα θειούχα άλατα του σιδήρου, που είναι το βασικό προϊόν της παραπάνω αντίδρασης, εμφανίζουν πολύ χαμηλότερη διαλυτότητα σε σχέση με το υδροξείδιο του σιδήρου  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  ή τον ανθρακικό σίδηρο ( $\text{FeCO}_3$ ). Αυτός είναι και ο βασικός λόγος χρησιμοποίησής τους αφού αντιδρούν εκλεκτικά με το διαλυμένο υδρόθειο και το δεσμεύουν υπό μορφή ιζήματος, αποτρέποντας έτσι την μετάβασή του στην αέρια φάση άρα και την αντίστοιχη δημιουργία οσμών. Στην παραπάνω αντίδραση, η συγκέντρωση ισορροπίας των  $\text{S}^{2-}$  προσδιορίζεται μέσω της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας:

$$K_{\text{FeS}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad (1.6), \quad \text{όπου:}$$

$K_{\text{FeS}}$  : σταθερά γινομένου διαλυτότητας του  $\text{FeS}$

$[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{S}^{2-}]$  : αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{S}^{2-}$ .

Ωστόσο, στη πραγματικότητα οι συνολικές συγκεντρώσεις του διαλυμένου σιδήρου αλλά και θείου φαίνεται να επιδρούν περισσότερο σημαντικά απ'ότι οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιόντων τους, με αποτέλεσμα να γίνεται χρήση μιας υποθετικής σταθεράς γινομένου διαλυτότητας η οποία υπολογίζεται από τον ακόλουθη εξίσωση:

$$P_S = F_{e_T} S_T = \frac{K_{\text{FeS}}}{a_{\text{Fe}} a_{\text{S}}} \quad (1.7), \quad \text{όπου:}$$

$P_S$  = υποθετική σταθερά γινομένου διαλυτότητας

$F_{e_T}$  = συνολική συγκέντρωση διαλυμένου σιδήρου

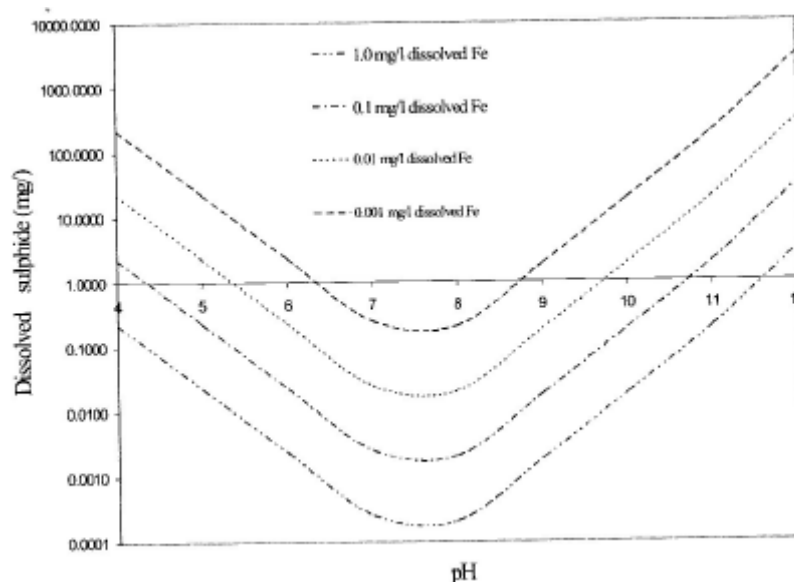
$S_T$  = συνολική συγκέντρωση διαλυμένου θείου

Οι τιμές των  $\alpha_{Fe}$  και  $\alpha_S$  υπολογίζονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$a_{Fe} = \left( 1 + \frac{K_{Fe1}}{[H^+]^2} \right) \quad (1.8) \quad \text{και} \quad \alpha_S = \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{S2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{S1}K_{S2}} \right) \quad (1.9) \quad , \quad \text{όπου:}$$

$K_{Fe1}$  = σταθερά γινομένου διαλυτότητας για το υδροξείδιο του σιδήρου  
 $K_{S1}$  ,  $K_{S2}$  = σταθερές διαστάσεως για το υδρόθειο.

Στο παρακάτω διάγραμμα (1.3) παριστάνονται γραφικά οι συγκεντρώσεις του υπολειμματικού υδρόθειου που προέκυψαν για πειράματα με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις σιδήρου και σε συγκεκριμένες τιμές του pH (Vincent and Hobson, 1999). Παρατηρούμε λοιπόν ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου υδρόθειου μπορεί να φτάσει σε μηδενικά επίπεδα διατηρώντας μια μικρή ποσότητα διαλυμένου σιδήρου. Αυτή η απομάκρυνση καθίσταται περισσότερο αποτελεσματική σε τιμές pH στη περιοχή 7-8.



**Σχήμα 1.3 : Επίδραση pH και συγκέντρωσης σιδήρου στο διαλυμένο υδρόθειο**

Προκειμένου να γίνει μια εκτίμηση της απαιτούμενης δόσης του διαλύματος σιδήρου, το πρώτο βήμα που πρέπει να ακολουθήσουμε είναι ο υπολογισμός του υδρόθειου που είναι διαλυμένο στα λύματα ή που αναμένεται να σχηματιστεί. Τότε ο υπολογισμός γίνεται ως εξής:

$$C_{\text{Fe}} = a \cdot b \cdot C_{\text{H}_2\text{S}} \quad (1.10) \quad \text{και} \quad C_{\text{Fe}} < a \cdot b \cdot C_{\text{S}} \quad (1.11), \quad \text{όπου:}$$

$C_{\text{Fe}}$  = συγκέντρωση άλατος σιδήρου απαιτούμενη ως ιόντα σιδήρου ( $\text{g}/\text{m}^3$ )

$a$  = σταθερά, ίση με το μοριακό βάρος του σιδήρου (56) διαιρούμενο με το μοριακό βάρος του υδρόθειου (34)

$b$  = σταθερά ίση με 1, όταν η προσθήκη άλατος σιδήρου γίνει αφού έχει σχηματιστεί υδρόθειο και ίση με 1.5 όταν η προσθήκη γίνεται πριν το σχηματισμό υδρόθειου

$C_{\text{S}}$  = ολικά διαθέσιμο θείο στα λύματα, μια τιμή στην περιοχή 15-20  $\text{mg}/\text{L}$  είναι αντιπροσωπευτική για αστικά απόβλητα

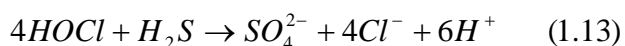
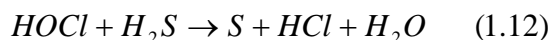
$C_{\text{H}_2\text{S}}$  = συγκέντρωση υδρόθειου στα λύματα ( $\text{mg}/\text{L}$ )

Ο σίδηρος καταναλώνεται αποτελεσματικότερα όταν προστίθεται σε λύματα όπου έχει ήδη δημιουργηθεί μια ικανοποιητική συγκέντρωση υδρόθειου. Αποτέλεσμα της ρήψης αυτής είναι η άμεση δημιουργία ενός κορεσμένου διαλύματος που οδηγεί στο σχηματισμό ιζήματος θειούχου σιδήρου ( $\text{FeS}$ ). Χαρακτηριστικό της προσθήκης σιδήρου στα λύματα είναι το γεγονός ότι αυτά αποκτούν ένα σκούρο γκρι έως μαύρο χρώμα. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα άλατα σιδήρου δεν αντιδρούν με οργανικές θειούχες ενώσεις, θα περίμενε κανείς ότι η χρήση του σιδήρου δεν θα προσέφερε πλήρη απόσπηση σε εφαρμογές ρήψης αυτού σε εγκαταστάσεις λυμάτων. Ωστόσο, από

έρευνες που έχουν γίνει έχει παρατηρηθεί ότι το συνολικό επίπεδο ελάττωσης των οσμών ,μετρούμενο με συσκευές ολφακτομετρίας, παραμένει πάντοτε ανάλογο των μετρούμενων συγκεντρώσεων του υδρόθειου στην αέρια φάση. Μάλιστα, παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και όταν άλατα σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν σε φρέσκα λύματα με σκοπό την αποτροπή σηπτικότητας σε αυτά.

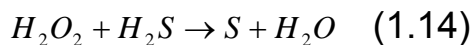
### **1.2.3 Αντιμετώπιση οσμών με χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων**

Το υδρόθειο ( $H_2S$ ) όπως και όλες οι ενώσεις που προκαλούν οσμές μπορούν υπό την παρουσία ισχυρών οξειδωτικών μέσων να μετατραπούν σε άλλες ενώσεις οι οποίες δεν εκλύουν δυσάρεστες οσμές. Ωστόσο η χρήση των οξειδωτικών μέσων επικεντρώνεται κυρίως μόνο σε διεργασίες όπου αφορούν την αέρια φάση (χημικές πληντυρίδες) μιας και η παρουσία τους στην υγρή φάση μπορεί να δράσει τοξικά έναντι σε συγκεκριμένους μικροοργανισμούς απαραίτητους σε εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας. Μια από αυτές τις τεχνικές είναι και η χλωρίωση όπου το χλώριο υπό μορφή υποχλωριώδους ( $HClO$ ) και υδροχλωρικού οξέος ( $HCl$ ) δρα ενάντια στα βακτήρια παραγωγής υδρόθειου αποτρέποντας έτσι τον σχηματισμό του. Το χλώριο αντιδρά με το υδρόθειο σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



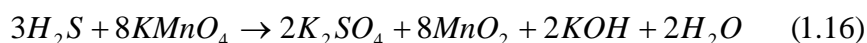
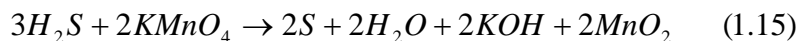
Η χρησιμοποίηση του χλωρίου για απόσμηση κρίνεται όμως απαγορευτική εξαιτίας των μεγάλων του μειονεκτημάτων: Καταρχάς, η χρήση του μπορεί να βλάψει βακτήρια ζωτικής σημασίας για την βιοαποδόμηση των αστικών αποβλήτων. Επιπλέον η παρουσία του μπορεί να δημιουργήσει οργανοχλωριωμένες ενώσεις οι οποίες έχουν καρκινογόνο δράση όπως και χλωραμίνες οι οποίες είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν από τα λύματα.

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) ανήκει επίσης στην κατηγορία των ισχυρών οξειδωτικών μέσων που δύνανται να συνεισφέρουν σημαντικά σε περιπτώσεις απόσμησης λυμάτων. Αντιδρώντας με υδρόθειο προκαλεί την άμεση οξειδωσή του σε στοιχειακό θείο και μάλιστα μπορεί να προσφέρει έως και 90% ελάττωση των οσμών εντός ολίγων μόνο λεπτών, 5-10 min. Η πλεονάζουσα ποσότητα αυτού που δεν έχει αντιδράσει, διασπάται προς νερό και οξυγόνο συνεισφέροντας έτσι στην ύπαρξη αερόβιων συνθηκών που αποτρέπουν την έκλυση οσμών. Ωστόσο η χρήση του καθίσταται περιορισμένη εξαιτίας του υψηλού του κόστους και του γεγονότος ότι μεγάλο μέρος της ποσότητας που χρησιμοποιείται οξειδώνει και τις υπόλοιπες ενώσεις και όχι μόνο αυτές που προκαλούν όχληση. Η δράση του εξηγείται με βάση την ακόλουθη αντίδραση:



Το υπερμαγγανικό κάλιο ( $KMnO_4$ ) ανήκει επίσης στην κατηγορία των ενώσεων αυτών και μάλιστα δρα με διαφορετικό τρόπο όταν αντιδρά

με το υδρόθειο ανάλογα αν το περιβάλλον είναι όξινο ή αλκαλικό σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η χρήση του υπερμαγγανικού καλίου ( $KMnO_4$ ) κρίνεται γενικά αποτελεσματική αλλά καθίσταται συνήθως μη εφαρμόσιμη επειδή είναι δύσκολο και γενικά πολύπλοκο να καθοριστούν οι ακριβείς δόσεις του σε εφαρμογές στην υγρή φάση. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το υψηλό του κόστος και τα αυξημένα μέτρα ασφαλείας που πρέπει να ληφθούν κατά την χρήση και αποθήκευσή του, το καθιστούν ελάχιστα εφαρμόσιμο σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

### **1.3 Απομάκρυνση οσμών με επεξεργασία αέριας φάσης**

Η απομάκρυνση των οσμών στην αέρια φάση είναι και η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εξάλειψή τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η οσμή ως αίσθηση γίνεται αντιληπτή στην αέρια φάση, όπου και μπορεί να διαχειριστεί με πολύ καλύτερες προοπτικές αφού οι συνθήκες επαφής του οσμηρού αέρα με το μέσο απομάκρυνσης είναι σχεδόν ιδανικές, εν αντιθέσει με την υγρή φάση όπου οι συνθήκες ροής και ανάμιξης είναι πολύ πιο πολύπλοκες. Άλλωστε σχεδόν όλες οι τεχνολογίες υγρής φάσεως απαιτούν την κατανάλωση πολύ μεγάλων ποσοτήτων χημικών με αποτέλεσμα να είναι και πολύ δαπανηρές. Επίσης, οι παρεμβάσεις στην υγρή φάση

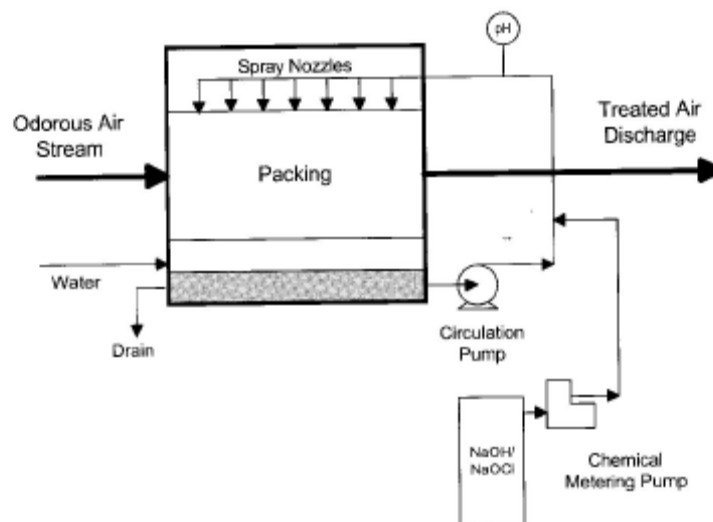
αν και μπορεί να προκαλούν μια ελάττωση στις οσμές, ουδέποτε έχουν τη δυνατότητα να προσφέρουν συνθήκες πλήρους απόσμησης, αφού η μετάβαση των οχληρών ενώσεων από την υγρή στην αέρια φάση μοιάζει να είναι αναπόφευκτη. Όμως, όταν μια οχληρή ένωση διαφύγει στην αέρια φάση, είναι σχεδόν βέβαιο ότι θα προκαλέσει την ύπαρξη ανεπιθύμητων οσμών αφού μπορεί να γίνει αντιληπτή από τον ανθρώπινο οργανισμό σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ακόμη και σε ppt). Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, το βασικό πλάνο αντιμετώπισης των οσμών σε κέντρα επεξεργασίας λυμάτων εστιάζεται στον εντοπισμό των πηγών έκλυσης, την κάλυψη αυτών των πηγών και την μεταβίβαση των οσμερίων σε ένα κεντρικό σύστημα επεξεργασίας αυτών (Tchobanoglous and Burton, 1991). Οι βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην αντιμετώπιση των οσμών στην αέρια φάση είναι: (1) χημικές πλυντηρίδες, (2) Βιολογικά φίλτρα, (3) Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα.

### **1.3.1 Χημική εξουδετέρωση οσμών - Χημικές πλυντηρίδες**

Το βασικό σχεδιαστικό χαρακτηριστικό μια χημικής πλυντηρίδας είναι η δημιουργία μιας καλής επαφής μεταξύ οσμερίου, νερού και χημικού αντιδραστηρίου. Επομένως η βασική διεργασία που λαμβάνει χώρα είναι η απορρόφηση του αερίου στην υγρή φάση, ωστόσο η χρησιμοποίηση ενός οξειδωτικού μέσου στην υγρή φάση ενισχύει περαιτέρω την αποδοτικότητα απόσμησης. Αυτό διασφαλίζεται με τη χρήση διαφόρων πληρωτικών υλικών εντός των οποίων ρέει το προς απόσμηση αέριο κατ'αντιροή με το χημικό μέσο



οξειδωσής του. Επομένως οι χημικές πλυντηρίδες πρόκειται για συσκευές όπου τα οσμάερια ρέουν από το κάτω μέρος ενός δοχείου και έρχονται σε επαφή με το υγρό διάλυμα που ψεκάζεται από το πάνω μέρος. Η επαφή των δύο φάσεων γίνεται εντός της μάζας του πληρωτικού υλικού, το οποίο φέρει μεγάλη ενεργή επιφάνεια προκειμένου να εξασφαλίζονται ιδανικές συνθήκες επαφής των δυο φάσεων. Το υγρό διάλυμα που συλλέγεται στον πυθμένα της συσκευής ανακυκλοφορείται μέσω ειδικών αντλιών και επαναχρησιμοποιείται. Για τη διασφάλιση αυξημένων αποδόσεων λειτουργίας, ένα μέρος των στραγγισμάτων απορρίπτεται συνεχώς ώστε να απομακρύνονται και οι αντίστοιχοι ρύποι (οσμηρές ενώσεις) που εμπεριέχονται σε αυτό. Μια τυπική διάταξη μιας πλυντηρίδας διασταυρούμενης ροής (όπως αυτή που χρησιμοποιείται στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων, ΔΕΥΑΧ) απεικονίζεται παρακάτω:



**Σχήμα 1.4: Χημική πλυντηρίδα διασταυρούμενης ροής**

Οι χημικές πλυντηρίδες είναι πολύ αποδοτικές κυρίως στην απομάκρυνση υδρόθειου και αμμωνίας, λιγότερο όμως για τις μη υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις (Πίνακας 1.1). Η χρήση τους κρίνεται οικονομικά συμφέρουσα για παροχές αερίων ρευμάτων τροφοδοσίας μεγαλύτερων από 50.000 m<sup>3</sup>/h και ως χημικά μέσα χρησιμοποιούνται συνήθως το καυστικό νάτριο (NaOH) και το υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl).

**Πίνακας 1.1: Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης χημικών πλυντηρίδων για διάφορα οσμάερια (U.S EPA, 1985)**

Αέριο	Απόδοση Απομάκρυνσης (%)
Υδρόθειο	98
Αμμωνία	98
Διοξείδιο Θείου	95
Μερκαπτάνες	90
Λοιπές	
Οργανικές Ενώσεις	70-90

### **1.3.2 Βιολογικός Έλεγχος Οσμών – Χρήση Βιόφιλτρων**

Η θεμελιώδης αρχή του βιολογικού ελέγχου των οσμών είναι ότι οι οχληρές χημικές ενώσεις χρησιμοποιούνται από τα μικρόβια ως πηγή τροφής ή ενέργειας και βιοαποδομούνται έτσι στη διεργασία, μετατρέπόμενοι σε αβλαβή τελικά προϊόντα μεταβολισμού (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Η διεργασία αυτή απαιτεί προσεκτική επιμέλεια στο σχεδιασμό και τη λειτουργία, στην εξασφάλιση καλής επαφής μεταξύ του ρυπασμένου

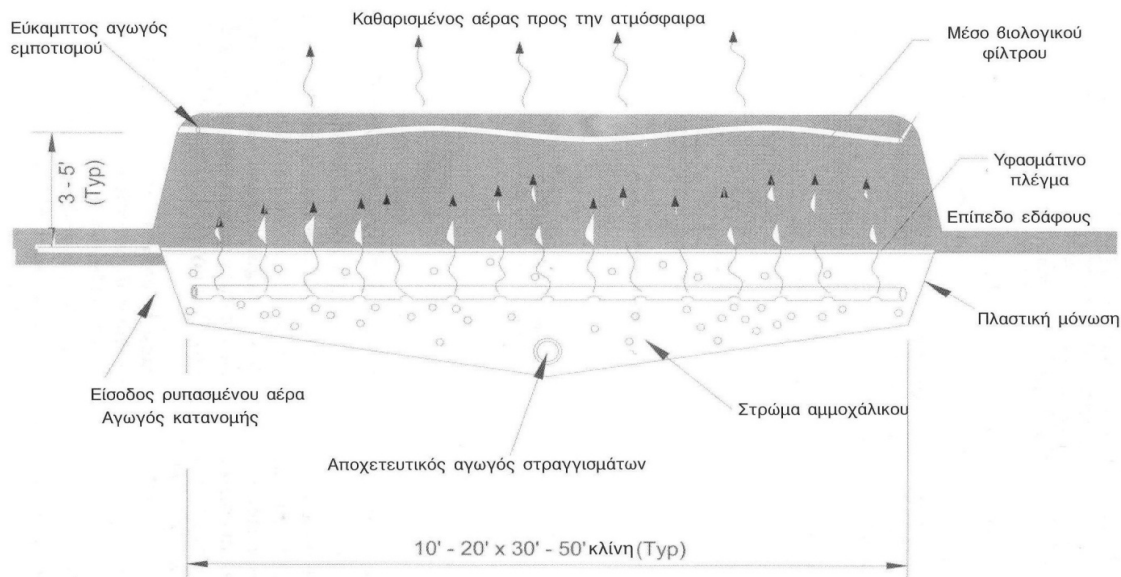
αέρα και της υγρής φάσης ή του βιολογικού υμένα (βιοφίλμ) που περιέχει μικρόβια, και στην εξασφάλιση ότι ο μικροβιακός πληθυσμός συγκρατείται και διατηρείται σε υγιή κατάσταση.

Η βασική διεργασία περιλαμβάνει επαφή του ρυπασμένου ρεύματος αέρα με υγρό που βρίσκεται σε κυκλοφορία ή με υγρή κλίνη που περιέχει έναν υγιή πληθυσμό βιομάζας. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι εφαρμογών όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2. Οι διαφορές εντοπίζονται στο τρόπο με τον οποίο το νερό και η βιομάζα κινούνται μέσα στο σύστημα. Είτε η φάση του νερού ρέει (όπως σε μια πλυντηρίδα) είτε είναι στατική (όπως σε ένα βιολογικό φίλτρο), ο μικροβιακός πληθυσμός επιζεί στη φάση του υγρού. Η πιο δημοφιλής από αυτές τις τεχνικές φαίνεται να είναι η βιολογική διήθηση (biofiltration).

**Πίνακας 1.2: Βιολογικά συστήματα ελέγχου αέριας ρύπανσης/οσμών**

Εφαρμογή	Βιομάζα	Φάση νερού
Βιολογικό Φίλτρο	Σταθεροποιημένη	Σταθερή
Βιοτριφασικό φίλτρο	Σταθεροποιημένη	Κινούμενη
Βιοπλυντηρίδα	Κινούμενη (σε αιώρηση)	Κινούμενη

Οι πιο επιτυχημένες χρήσεις βιολογικών φίλτρων είναι για ευδιάλυτες οργανικές ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος, όπως αλκοόλες, αλδεύδες και κετόνες και για μια ποικιλία οσμηρών αερίων συμπεριλαμβανομένων του  $H_2S$  και της  $NH_3$ . Συνήθως η μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης σε βιολογικό φίλτρο κατευθύνεται με την ακόλουθη σειρά: αλκοόλες (καλύτερη) → εστέρες → κετόνες → αρωματικές ενώσεις → αλκάνια (χειρότερη). Στο παρακάτω σχήμα (1.5) παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα όπου φαίνεται η εγκάρσια τομή ενός βιολογικού φίλτρου.



**Σχήμα 1.5: Εγκάρσια διατομή μιας τυπικής ανοικτής κλίνης βιολογικού φίλτρου**

Τα ουσιώδη ζητήματα που αφορούν το σχεδιασμό και τη λειτουργία των βιολογικών φίλτρων περιλαμβάνουν:

- Εξακρίβωση συγκέντρωσης και είδους ενώσεων στο ρεύμα αέρα.

- Εύρεση σωστού μικροβιακού πληθυσμού
- Επιλογή συμβατού μέσου
- Επαρκής διατήρηση υγρασίας με βέλτιστη περιοχή τιμών, 50%-65%.
- Διαστασιολόγηση κλίνης για πρόβλεψη επαρκούς χρόνου παραμονής για συγκεκριμένη παροχή αέρα (συνήθως 15-60 sec, για επιφανειακή φόρτιση 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>min και συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>S έως και 20 mg/L)
- Έλεγχος pH, επιπέδου θρεπτικών συστατικών και θερμοκρασίας (25-35 °C)

Η τεχνολογία των βιόφιλτρων ανταποκρίνεται καλύτερα για υψηλής ογκομετρικής παροχής ρεύματα αέρα με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση ρύπων. Το βασικότερο πλεονέκτημά τους είναι το πολύ χαμηλό λειτουργικό κόστος σε συνδυασμό με το λογικό πάγιο κόστος τους, αφού πρόκειται για διατάξεις απλουστευμένες δίχως περίπλοκους εξοπλισμούς. Ωστόσο φαίνεται να ανταποκρίνονται λιγότερο σε ρεύματα με υψηλές συγκεντρώσεις οσμερίων, γεγονός που αποτελεί ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματά τους (Shareefdeen et al.2003).

Επίσης απαιτείται πολύ προσεκτική παρακολούθηση στον έλεγχο της υγρασίας τους και τυχόν σημαντική απόκλιση αυτής από τα βέλτιστα όρια θα επιφέρει απενεργοποίηση των εγκλιματισμένων μικροοργανισμών, γεγονός που σημαίνει ότι η λειτουργία τους θα πρέπει να αρχίσει πάλι από την αρχή, άρα θα χρειαστεί εκ νέου πολύς χρόνος μέχρι την επίτευξη μόνιμων συνθηκών λειτουργίας. Ακόμη, ενδέχεται να λάβει χώρα και φράξιμο του βιόφιλτρου από

σωματιδιακή ύλη και/ή υπερβολική ανάπτυξη βιομάζας. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι ενώ πρόκειται για μια οικονομικά συμφέρουσα τεχνική, εντούτοις η αποδοτικότητά της εξαρτάται άμεσα από ευαίσθητους παράγοντες λειτουργίας οι οποίοι αν ξεφύγουν από τις αυστηρά προκαθορισμένες τιμές τους, θα χρειαστεί αρκετός χρόνος για την αποδοτική επαναλειτουργία του βιόφιλτρου. Οι περιοχές τιμών των βασικότερων σχεδιαστικών παραμέτρων των βιόφιλτρων, παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα:

**Πίνακας 1.3 : Σχεδιαστικές Παράμετροι Βιόφιλτρων (Yang and Allen,1994)**

Παράμετρος	Εύρος Τιμών
Υγρασία (%)	50-65
Θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{C}$ )	15-35
pH	6-8
Χρόνος Παραμονής Οσμαερίου (sec)	30-60
Εισερχόμενη Συγκέντρωση Οσμαερίου ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	0.01-0.5
Επιφανειακή Φόρτιση ( $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ )	10-100
Ρυθμός Βιοαποδόμησης( $\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ )	
Υδρόθειο( $\text{H}_2\text{S}$ )	80-130
Άλλα οσμαέρια	20-100

#### **1.4 Επεξεργασία οσμών με τη διεργασία προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα**

Η απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων αερίων και ατμών από ρεύμα εξόδου με προσκόλληση αυτών των ουσιών στην επιφάνεια πορώδων στερεών υλικών είναι παράδειγμα μιας πρακτικής εφαρμογής προσρόφησης (adsorption). Με κατάλληλη επιλογή του προσροφητικού στερεού (προσροφητή) και του χρόνου επαφής μεταξύ του στερεού και των ατμών ενός ρεύματος εξόδου, είναι εφικτές πολύ υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης. Επιπρόσθετα, η διεργασία μπορεί να σχεδιαστεί για να παρέχει οικονομική ανάκτηση του προσροφούμενου ατμού (προσροφημένη ουσία). Η προσρόφηση αερίων χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές όπως ο έλεγχος οσμών, η ανάκτηση πτητικών διαλυτών (όπως βενζόλιο ( $C_6H_6$ ), αιθανόλη ( $CH_3CH_2OH$ ), τριχλωροαιθυλένιο, φρέον κτλ.) και στις διεργασίες ξήρανσης αέριων ρευμάτων.

Οι προσροφητές είναι πολύ χρήσιμοι στον έλεγχο των οσμών διότι λειτουργούν ως μέσα τα οποία απομακρύνουν τα οσμηρά αέρια ρεύματα συγκεντρώνοντας και διατηρώντας αυτά στη κύρια μάζα του υλικού τους και διευκολύνουν έτσι την απευθείας απόρριψή τους στο περιβάλλον ή την περαιτέρω μετατροπή τους σε άοσμα προϊόντα. Προφανώς το πλήθος των ενώσεων που μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια ενός προσροφητή είναι πολύ μεγάλο, με αποτέλεσμα να διαφέρει από ένωση σε ένωση και ο αντίστοιχος μηχανισμός απομάκρυνσης. Έτσι λοιπόν αν πρόκειται για οσμηρές ενώσεις που διέπονται από χημική ευστάθεια (π.χ βουτυρικό οξύ),

τότε αυτές απλά παραμένουν δεσμευμένες στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Αντίθετα οι θειούχες οργανικές ενώσεις (σουλφίδια, μερκαπτάνες) αλλά και το υδρόθειο οξειδώνονται πλήρως ή μερικώς σε άλλες ενώσεις οι οποίες δεν προκαλούν οχλήσεις οσμών.

Στις περισσότερες εφαρμογές απόσμησης, το προσροφητικό υλικό έχει προγενέστερα εμποτιστεί με μία χημική ουσία η οποία συμβάλει περαιτέρω στην αποδόμηση των οχληρών χημικών ενώσεων που προκαλούν τις οσμές. Ωστόσο ο βαθμός εμποτισμού του προσροφητικού υλικού παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, διότι σε ορισμένες περιπτώσεις η χρήση μεγάλων ποσοτήτων του υλικού εμποτισμού του προσροφητή καταλαμβάνουν και αντίστοιχα μεγάλο μέρος από την επιφάνεια και τον όγκο πόρων του υλικού, με αποτέλεσμα σε ορισμένες περιπτώσεις η προσρόφηση να επιβραδύνεται.

#### **1.4.1 Ενεργός άνθρακας και άλλοι προσροφητές**

Ο όρος 'ενεργός' όταν χρησιμοποιείται στα προσροφητικά υλικά αναφέρεται στην αυξημένη εσωτερική επιφάνεια (surface area) η οποία προέκυψε μετά από ειδική επεξεργασία. Κάθε ανθρακούχο υλικό μπορεί να μετατραπεί σε ενεργό άνθρακα. Τσόφλι καρύδας, οστά, ξύλο, κάρβουνο, λιγνίτης κ.ο.κ χρησιμεύουν ως πρώτες ύλες για την παρασκευή ενεργού άνθρακα. Εντούτοις, ο βιομηχανικός άνθρακας παράγεται κυρίως από ασφαλτούχο άνθρακα. Ο ενεργός άνθρακας παράγεται αρχικά από την αφυδάτωση και απανθράκωση



των ανθρακούχων πρώτων υλών. Η ενεργοποίηση ολοκληρώνεται κατά τη διάρκεια ελεγχόμενης οξειδωσης στην οποία το ανθρακούχο υλικό θερμαίνεται παρουσία ενός οξειδωτικού αερίου. Για συγκεκριμένους άνθρακες, η αφυδάτωση μπορεί να γίνει με τη χρήση χημικών ουσιών. Η ιδανική πρώτη ύλη έχει δομή πόρων με ομοιόμορφη κατανομή αυτών και υψηλή ικανότητα προσρόφησης όταν ενεργοποιηθεί. Ο ενεργός άνθρακας φτιάχνεται για ειδική τελική χρήση μέσω επιλογής της πρώτης ύλης και ελέγχου της διεργασίας ενεργοποίησης.

Η ενεργοποίηση του άνθρακα γίνεται με τη χρήση ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα τα οποία συμβάλουν στην δημιουργία πόρων εντός του υλικού του αρχικά άμορφου άνθρακα. Αυτοί οι πόροι που δημιουργούνται ποικίλουν σε μέγεθος και η διάμετρος τους φτάνει μέχρι και ορισμένες εκατοντάδες angstroms (A). Οι κοινοί ενεργοί άνθρακες του εμπορίου χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας οι οποίες φτάνουν έως και 2000 m<sup>2</sup>/g και από υψηλό όγκο πόρων που φτάνει έως και 1 cm<sup>3</sup>/g.

Η φυσική προσρόφηση των διαφόρων χημικών ουσιών στον ενεργό άνθρακα απορρέει μέσω διαφόρων αλληλεπιδράσεων των μορίων της προσροφούμενης ουσίας με την επιφάνεια του ενεργού άνθρακα (Gregg and Sing, 1982). Οι δυνάμεις που συμβάλουν στη διασπορά των διαφόρων χημικών ενώσεων αυξάνονται υπό την παρουσία μικρών πόρων εντός του υλικού του προσροφητή οι οποίοι ενισχύουν το φαινόμενο της προσρόφησης ως αποτέλεσμα των

αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας με πολλές περισσότερες επιφάνειες (Everet and Powl, 1976).

Η επιφάνεια του ενεργού άνθρακα καταλύει διάφορες χημικές αντιδράσεις όπως είναι η οξειδωση υπό την παρουσία αέρα, αλλά και η προσρόφηση των μορίων διαφόρων χημικών ενώσεων σε προγενέστερα εμποτισμένα προσροφητικά υλικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη παρουσία των μικροπόρων, των διαφόρων λειτουργικών ομάδων αλλά και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του ανθρακούχου υλικού, γεγονός απαραίτητο για την μεταφορά ηλεκτρονίων, άρα και οξειδωσης της προσροφούμενης χημικής ένωσης. Επομένως, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι ορισμένες βασικές ιδιότητες για τον έλεγχο των οσμών όπως είναι η προσρόφηση/οξειδωση του υδρόθειου ή διαφόρων οχληρών ενώσεων βελτιώνονται σημαντικά όταν χρησιμοποιείται ενεργός άνθρακας (Adid et al., 1999).

Η αποτελεσματικότητα διαφόρων άλλων υλικών στην απομάκρυνση των οσμών, όπως αλουμίνας, ζεόλιθου και διαφόρων ανόργανων οξειδίων φτάνουν περίπου μόλις το 10% της συνολικής φέρουσας ικανότητας απομάκρυνσης του ενεργού άνθρακα (Steins and Mars, 1977). Το οξείδιο του αργιλίου όπως και του ζirkονίου (γνωστά ως αλούμινα ή ζirkόνια) επιδεικνύουν ακόμη μεγαλύτερη βελτίωση στην απομάκρυνση του υδρόθειου όχι όμως σε επίπεδα μεγαλύτερα από το 50% των αντίστοιχων απομακρύνσεων που παρατηρούνται με τη χρήση ενεργού άνθρακα. Οι αντίστοιχες ειδικές επιφάνειες και οι όγκοι πόρων αυτών των υλικών είναι περίπου οι μισές από αυτές του ενεργού άνθρακα με αποτέλεσμα η επιφάνεια των υλικών αυτών να μην είναι τόσο ετερογενής όσο αυτή του ενεργού άνθρακα.

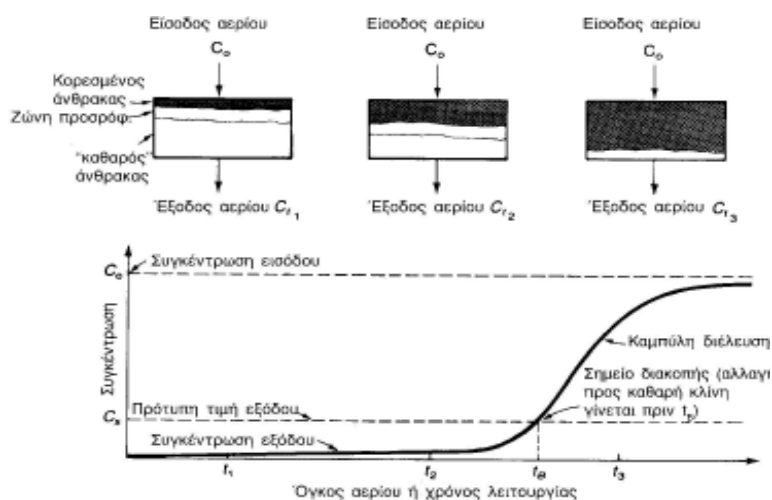
Ο πίνακας (1.4) απεικονίζει ένα κατάλογο ιδιοτήτων διαφόρων προσροφητών που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αέριων ρύπων και οσμών. Το είδος των ανθράκων που χρησιμοποιούνται για τέτοιου είδους εφαρμογές στην αέρια φάση, φέρουν μια ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται μεταξύ 800 και 1200 m<sup>2</sup>/g. Ο όγκος των πόρων κατά το μεγαλύτερο μέρος βρίσκεται κατανεμημένος σε μια στενή περιοχή δια μέτρων πόρων η οποία κυμαίνεται από 4 έως 30A (1A=0.0001 μm).

Προσροφητικό Μέσο	Εσωτερικό Πορώδες (%)	Πυκνότητα ξηρού (lb/ft <sup>3</sup> )	Ειδική Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)
Άργιλος όξινης επεξεργασίας	30	35-55	100-300
Ενεργός Αλούμινα και Βωξίτης	30-40	45-55	200-300
Αργιλοπυριτικά “κόσκινα”	45-55	41-44	600-700
Οστεάνθρακας	50-55	40	100
Άνθρακες	55-75	35-40	600-1400
Μαγνήσια	70-75	25	200
Silica gel	65-70	25	320

**Πίνακας 1.4: Φυσικές Ιδιότητες Διάφορων Προσροφητών (Steijns and Mars, 1977).**

### 1.4.2 Προσρόφηση αερίων σε σταθεροποιημένη κλίνη

Τα συστήματα προσρόφησης που εφαρμόζονται για τον έλεγχο των οσμών σε κέντρα επεξεργασίας λυμάτων πρόκειται ουσιαστικά για σταθεροποιημένες κλίνες που πληρώνονται με διάφορα προσροφητικά κοκκώδη υλικά. Τα δυναμικά προσρόφησης σε σταθεροποιημένη κλίνη παρουσιάζονται γραφικά στο ακόλουθο σχήμα:



**Σχήμα 1.6 : Απεικόνιση του κύματος προσρόφησης και της καμπύλης διέλευσης**

Στο άνω μέρος του σχήματος, παρουσιάζεται η σταθεροποιημένη κλίνη σε τρεις διαφορετικούς χρόνους αναπαριστώντας το μεσοδιάστημα από την αρχική είσοδο της προσροφούμενης ουσίας έως τον χρόνο κατά τον οποίο σημαντική συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας διαφεύγει από την κλίνη. Η γραφική παράσταση στο κάτω μέρος του σχήματος απεικονίζει τη συγκέντρωση στην έξοδο της κλίνης ως συνάρτηση του όγκου εκροής

ή του χρόνου λειτουργίας. Αυτή η γραφική παράσταση ονομάζεται *καμπύλη διέλευσης* και δίνει σημαντικές πληροφορίες για το ρυθμό προσρόφησης στην κλίνη.

Η απόδοση μιας τέτοιας σταθεροποιημένης κλίνης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το είδος του προσροφητικού μέσου, η συγκέντρωση της χημικής ένωσης (οσμής) που έρχεται σε επαφή με το προσροφητικό μέσο, η θερμοκρασία, η υγρασία, η ογκομετρική παροχή του αέριου ρεύματος της κλίνης(χρόνος παραμονής εντός της στήλης) και η διάρκεια ζωής του προσροφητικού μέσου. Ο παράγοντας που είναι ο λιγότερος προβλέψιμος και συνεπώς ο περισσότερο ευμετάβλητος είναι η συγκέντρωση των οσμηρών αερίων που ρέουν διαμέσου της κλίνης, αφού τόσο η παροχή των αερίων όσο και το βάρος του προσροφητικού υλικού είναι συνήθως προκαθορισμένα στο σχεδιασμό της στήλης . (Συνεπώς προκειμένου να κρίνουμε αν ένα υλικό προσρόφησης επαρκεί για το επιθυμητό χρονικό διάστημα θα πρέπει να λάβουμε υπόψη τις συνθήκες φόρτισης της στήλης η οποία επηρεάζεται κυρίως από τη συγκέντρωση των οσμηρών αερίων (Bandosz et al.,2000).

Η άνοδος της θερμοκρασίας παίζει έναν επίσης σημαντικό ρόλο και γενικά άνοδος της θερμοκρασίας συνδέεται με ελάττωση της προσροφητικής ικανότητας. Γενικότερα, για συσκευές προσρόφησης που χρησιμοποιούν ενεργό άνθρακα, θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 50 °C καθίστανται απαγορευτικές. Ωστόσο, πολλές οσμηρές ενώσεις όπως το υδρόθειο υφίστανται οξειδωση στην κύρια μάζα του προσροφητικού μέσου αφού αρχικά προσροφηθούν σε αυτό. Οι

εμποτισμένοι ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιούν ορισμένες χημικές αντιδράσεις όπως η εξουδετέρωση οξέως-βάσης προκειμένου να αυξήσουν την ικανότητα απομάκρυνσης των οσμών.

Χημικές αντιδράσεις όπως η οξειδωση των διαφόρων χημικών ενώσεων ευνοούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την οξειδωση των οσμηρών ενώσεων σε εμποτισμένους ενεργούς άνθρακες, αναστέλλει όμως την ικανότητα προσρόφησης των ουσιών που προκαλούν οσμές στην επιφάνεια των υλικών αυτών. Οπότε καθίσταται αντιληπτό ότι σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος (θερινοί μήνες), η χρήση ενεργού άνθρακα εμποτισμένου με κάποια χημική ένωση (κυρίως καυστικές ενώσεις όπως NaOH, KOH) υποβοηθά την ενίσχυση της ικανότητας απομάκρυνσης των οσμών σε στήλες προσρόφησης. Τόσο το NaOH όσο και το KOH αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό CO<sub>2</sub> σχηματίζοντας τις ανθρακικές ρίζες οι οποίες με τη σειρά τους διευκολύνουν την απομάκρυνση του H<sub>2</sub>S (Turk et al., 1992). Αυτή η δράση προχωράει ακόμη περισσότερο καθώς ο ενεργός άνθρακας καταλύει την οξειδωση του H<sub>2</sub>S από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας οδηγώντας στη δημιουργία μιας μεγάλης γκάμας ενώσεων που περιλαμβάνουν οξειδωμένες (μη οσμηρές) μορφές των αρχικά οχληρών οργανικών ενώσεων και στοιχειακού θείου (προερχόμενου από το υδρόθειο).

## **2. Ποσοτικοποίηση των οσμών – Διαδικασία μέτρησης**

### **2.1 Ενώσεις που δημιουργούν οχλήσεις - οσμές**

Οι οσμές αποτελούν αναμφισβήτητα ένα από τα μείζονα προβλήματα περιβαλλοντικής όχλησης που σχετίζονται με διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες. Ανάμεσα σε αυτές ανήκουν αναμφισβήτητα οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και διάφορες χαρακτηριστικές βιομηχανικές μονάδες όπως πτηνοτροφεία, χοιροτροφεία βυρσοδεψεία κτλ. Σε διάφορα στάδια επεξεργασίας των εν λόγω μονάδων καθίσταται αναπόφευκτο να λάβουν χώρα ορισμένες αέριες εκπομπές, οι οποίες αποτελούν ένα πολυσύνθετο μίγμα πρωτίστως οργανικών και δευτερευόντως ανόργανων πτητικών ενώσεων που φέρουν μια χαρακτηριστική άσχημη και αποκρουστική οσμή. Η πλειονότητα των εν λόγω ενώσεων είναι είτε αζωτούχες είτε θειούχες οργανικές ενώσεις (αμίνες, οξέα, σουλφίδια, θειόλες κτλ.) η συγκέντρωση των οποίων στην ατμόσφαιρα ακόμη και σε πολύ μικρές τιμές δύναται να προκαλέσει φαινόμενα ύπαρξης οσμών. Οι μόνες δύο ανόργανες ενώσεις που μετέχουν στο φαινόμενο των οσμών είναι η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) και το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ), η παρουσία των οποίων προέρχεται από την αποδόμηση των αζωτούχων και θειούχων οργανικών ενώσεων αντίστοιχα.

Χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των οχληρών ενώσεων είναι ότι φέρουν μια χαρακτηριστική οσμή. Συγκεκριμένα, η πλειονότητα των θειούχων οργανικών ενώσεων χαρακτηρίζονται από μια οσμή που μοιάζει με αποσυντεθειμένα λαχανικά ή τρόφιμα. Το υδρόθειο

μάλιστα που θεωρείται η πιο συνηθισμένη και πιο επικρατούσα ένωση, φέρει χαρακτηριστική οσμή σάπιου αυγού. Οι αζωτούχες οχληρές οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από μια οσμή ψόφιου ψαριού ή αποσυντιθέμενου πτώματος. Κοινό σημείο όλων των οχληρών ενώσεων καθίσταται το γεγονός ότι μπορούν πολύ εύκολα να γίνουν αντιληπτές από τον ανθρώπινο οργανισμό σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, αν οι συγκεντρώσεις εκφραστούν σε λόγους ανάμιξης (αναλογία όγκων οσμηρής ένωσης προς όγκο ατμοσφαιρικού αέρα), τότε ένα εκατομμυριοστό (ppmV, part per million as volume) ή και δισεκατομμυριοστό (ppbV, part per billion as volume) μιας οσμηρής ένωσης δύναται να προκαλέσει την δημιουργία οχλήσεων προερχόμενων από την παρουσία της.

Το γεγονός αυτό καθιστά την ανίχνευση των ουσιών αυτών πολύ δύσκολη δεδομένου ότι δεν έχουν θεσπιστεί αναλυτικές τεχνικές εντοπισμού και ποσοτικοποίησης πτητικών ενώσεων σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον, οι ενώσεις που συνεισφέρουν στο συνολικό πρόβλημα των οσμών είναι ουκ ολίγες και μάλιστα κάθε μια από αυτές δύναται να ανιχνευτεί από τον ανθρώπινο οργανισμό σε διαφορετική συγκέντρωση, με αποτέλεσμα ο χαρακτηρισμός των οσμηρών ενώσεων που περιέχονται σε ένα αέριο ρεύμα συστατικών να καθίσταται εξαιρετικά δύσκολος. Οι βασικότερες ενώσεις που προκαλούν το πρόβλημα των οχλήσεων λόγω οσμών μαζί με το αντίστοιχο κατώφλι όσφρησής του από τον άνθρωπο, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (2.1):



**Πίνακας 2.1: Κατηγοριοποίηση κύριων οχληρών ουσιών (Gostelow et al. 2001)**

<b>Οχληρές Ενώσεις</b>	<b>Συστατικά</b>	<b>Περιγραφή Οσμής</b>	<b>Κατώφλι Οσμής (ppbV)</b>
Θειώδεις	Hydrogen Sulfide	Rotten Eggs	0.5
	Methyl Mercaptan	Decayed cabbage, garlic	0.0014-18
	Ethyl Mercaptan	Decayed cabbage	0.02
	Sulfur dioxide	Pungent, acidic	
	Dimethyl sulfide	Decayed vegetables	0.12-0.4
	Dimethyl disulfide	Putrefaction	0.3-11
	Thiocresol	Skunk, rancid	
Αζωτούχες	Ammonia		130-50000
	Methylamine	Sharp, pungent	130-15300
	Ethylamine	Fishy, rotten	0.9-53
	Dimethylamine	Ammonical	2400
	Pyridines	Fish	23-80
	Scatole	Disagreeable, irritating	
	Indole	Faecal, repulsive	0.002-0.06
Οξέα	Acetic	Faecal, repulsive	1.4
	Butyric	Vinegar	16
	Valeric	Sweat	1.8-2630
Αλδεΐδες- Κετόνες	Formaldehyde	Acrid, suffocating	370
	Acetaldehyde	Fruit, apple	0.005-2
	Butyraldehyde	Rancid, sweaty	4.6

	Isobutyraldehyde	Fruit	4.7-7
	Valeraldehyde	Fruit, apple	0.7-9
	Acetone	Fruit, sweet	4580
	Butanone	Green apple	270

## **2.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού-ποσοτικοποίησης των οσμών.**

Ο πλήρης χαρακτηρισμός των οσμών αυτών απαιτεί μία επίπονη και εξαιρετικά ευαίσθητη αναλυτική τεχνική μιας και οι ενώσεις που συνεισφέρουν στην ύπαρξη του εν λόγω προβλήματος είναι αφενός πολλές και αφετέρου μπορεί να ευρίσκονται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Η πιο επικρατούσα και διαδεδομένη μέθοδος ταυτοποίησης πτητικών οργανικών ενώσεων που εμπεριέχονται σε αέρια δείγματα είναι η αέρια χρωματογραφία. Η τεχνική αυτή είναι εξαιρετικά ευαίσθητη και έχει το βασικό πλεονέκτημα ότι είναι η μόνη μέθοδος που μπορεί να παρέχει “χημικές” πληροφορίες, δηλαδή να ανιχνεύσει το πλήθος και το είδος των πτητικών ενώσεων που απαρτίζουν ένα αέριο δείγμα. Πολύ σημαντικό ρόλο στην απόπειρα αυτή, παίζει η διαδικασία προσυγκέντρωσης των οσμηρών ουσιών και λήψης των αέριων δειγμάτων.

Έχουν κατά καιρούς αναφερθεί διάφορες τεχνικές μεταξύ των οποίων είναι η χρήση ειδικών σωλήνων ρόφησης (sorbent tubes), όπου τα δείγματα αφού ροφηθούν σε ειδικούς σωλήνες ρόφησης τύπου Tenax, κατόπιν εκροφόνται θερμικά στη συσκευή αέριας χρωματογραφίας (Shiffman et al.2001, Keener et al.2000). Παρ’όλο που η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί επιτυχώς κατά καιρούς και έχει

ταυτοποιήσει ουκ ολίγες ενώσεις, εντούτοις εμπεριέχει σημαντικό παράγοντα σφαλμάτων που σχετίζονται με την αποδόμηση των υπό εξέταση ενώσεων στην επιφάνεια του εκροφητή (Kim-Yang et al.2001). Μια ακόμη τεχνική που έχει εφαρμοστεί είναι η συλλογή των αέριων δειγμάτων σε ειδικούς σάκους δειγματοληψίας (Tedlar Bags), ωστόσο υστερεί ως προς το γεγονός ότι η περιεχόμενη υγρασία στα δείγματα αποδομεί τις συλλεγόμενες ενώσεις που περιέχονται σε αυτό με αποτέλεσμα ο ανιχνευτής μαζών να μην δύναται να ανιχνεύσει τις πρωταρχικές ενώσεις που δημιουργούν το πρόβλημα των οσμών, αλλά ενώσεις που προέκυψαν από την αποδόμηση αυτών (Carrion and Guillot 2006). Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανείς ότι ακόμη και η χρησιμοποίηση μιας ευαίσθητης τεχνικής όπως η αέρια χρωματογραφία, δεν μπορεί να εγγυηθεί έναν σίγουρο τρόπο ανίχνευσης των οχληρών ενώσεων.

Το γεγονός αυτό ισχυροποιείται ακόμη περισσότερο, λαμβάνοντας υπόψη ότι η πλειοψηφία των οχληρών ουσιών διακρίνεται από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις εντοπισμού από την ανθρώπινη όσφρηση (κατώφλι οσμής), οι οποίες φτάνουν σε επίπεδα ppt (parts per trillion), ενώ αντίθετα το όριο ανίχνευσης των ουσιών αυτών μέσω αναλυτικών τεχνικών μέτρησης σε πολλές περιπτώσεις είναι πάνω από το κατώφλι οσμής (Winter and Duckman, 2000). Αποτέλεσμα αυτού είναι πολλές ενώσεις να “μυρίζουν” και να μην δύνανται να ποσοτικοποιηθούν μέσω αέριας χρωματογραφίας. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που η τεχνική της ολφακτομετρίας βρίσκει ολοένα και περισσότερες εφαρμογές στην απόπειρα χαρακτηρισμού των οσμών (Livermore and Laing, 1998).

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη λήψη αέριων δειγμάτων από την κύρια πηγή όχλησης και αραιώσης αυτών με γνωστή ποσότητα αέρα ή κάποιου άλλου μέσου αραιώσης. Οι αραιώσεις του δείγματος αποσκοπούν στον καθορισμό της “έντασης” της οσμής. Συγκεκριμένα, κατά την διεξαγωγή πειραμάτων ολφακτομετρίας, υπάρχει ειδικό προσωπικό που έχει εκπαιδευτεί στη δυνατότητα όσφρησης των διαφόρων οσμηρών αερίων. Κατόπιν πολλαπλών αραιώσεων των αέριων δειγμάτων, το προσωπικό αυτό θα αποφανθεί τότε η χαρακτηριστική οσμή μιας ένωσης παύει να υφίσταται. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται ταυτόχρονα σε περισσότερα του ενός άτομα, ούτως ώστε να ελέγχονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη γνώμη του καθενός και να επεξεργάζονται στατιστικώς. Παρόλο που σαν τεχνική δεν εμπεριέχει ισχυρό επιστημονικό υπόβαθρο, εντούτοις είναι η μόνη μέθοδος που δύναται να ανιχνεύσει πολλές οχληρές ενώσεις και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, δεδομένου ότι η ανθρώπινη όσφρηση αποτελεί ένα πολύ ευαίσθητο και ακριβές εργαλείο ανίχνευσης. Ωστόσο μια τέτοια τεχνική απαιτεί την ύπαρξη ειδικής εργαστηριακής υποδομής αλλά και ειδικά εκπαιδευμένου προσωπικού που θα συμμετάσχει στις δοκιμές των οσμών, με αποτέλεσμα να δύναται να εφαρμοστεί μόνο σε ειδικά εξοπλισμένα εργαστήρια.

### 2.2.1 Περιγραφή Οργάνων Μέτρησης

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω και με το γεγονός ότι για την διαχείριση των οσμών απαιτείται η συνεχής επί τόπου καταγραφή αυτών, το εργαστήριο μας προχώρησε στη προμήθεια του αναλυτή υδρόθειου Jerome 631-X (Arizona Instruments Co. Ltd) ο οποίος έχει το πλεονέκτημα να καταγραφεί τις συγκεντρώσεις υδρόθειου στην ευρεία περιοχή των 1ppb – 50 ppm. Το όργανο αυτό περιέχει ένα ηλεκτροχημικό αισθητήρα κατασκευασμένου από φύλλο χρυσού, ο οποίος έχει ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε οι μεταβολές στην ηλεκτρική του αντίσταση να είναι ανάλογες της ποσότητας των προσροφημένων μορίων υδρόθειου κατά τη διάρκεια λήψης δειγμάτων, και αυτό να αποτυπώνεται υπό μορφή μετρούμενων συγκεντρώσεων υδρόθειου.



**Συσκευή Jerome 631-X**

Ο χρόνος που απαιτείται για την καταγραφή των τιμών ποικίλει από 5-20 sec αντιστρόφως ανάλογα της μετρούμενης συγκέντρωσης. Έτσι για τη καταγραφή συγκεντρώσεων στη χαμηλή περιοχή τιμών 1-100 ppb απαιτείται και ο μέγιστος χρόνος δηλαδή περί τα 20 s. Αντίστοιχα για μετρούμενες συγκεντρώσεις στη περιοχή 100 ppb – 1 ppm, ο μέσος χρόνος καταγραφής κυμαίνεται από 10-15 s, ενώ για συγκεντρώσεις στη περιοχή 1-50 ppm οι μετρήσεις καταγράφονται εντός μόλις 5 s. Η ακρίβεια των τιμών μέτρησης εξαρτάται επίσης από τη μετρούμενη περιοχή συγκεντρώσεων. Έτσι για συγκεντρώσεις υδρόθειου στη πρώτη περιοχή τιμών (1-100 ppb), η ακρίβεια των μετρήσεων κυμαίνεται στα  $\pm 3$ ppb, ενώ στη δεύτερη περιοχή τιμών (100 ppb – 1 ppm) καθίσταται ίση με  $\pm 30$ ppb. Αντίστοιχα στη τελευταία περιοχή μετρούμενων τιμών (1-50 ppm) η ακρίβεια των μετρήσεων κυμαίνεται στα  $\pm 0.3$  ppm. Τυπικές αποκλίσεις στη μέτρηση του οργάνου σε σχέση με τις μετρούμενες τιμές υδρόθειου παριστάνονται στο πίνακα (2.2).

**Πίνακας 2.2: Ακρίβεια τιμών μέτρησης του Jerome 631-X**

Συγκέντρωση H <sub>2</sub> S (ppm)	Τυπική απόκλιση μέτρησης (%)
0.002	32.2
0.005	10.8
0.13	11.6
0.43	4.3
0.72	6.0
0.87	2.1
33	1.6

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα του εν λόγω οργάνου μέτρησης είναι ότι δεν απαιτεί βαθμονόμηση, μετά το πέρας διεξαγωγής πολλών μετρήσεων. Το μόνο που καθίσταται απαραίτητο είναι η ‘αναγέννηση’ του αισθητήρα ανίχνευσης, όποτε αυτός έχει καταστεί κορεσμένος σε ατμούς υδρόθειου. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, στην οθόνη του οργάνου εμφανίζονται κάποιες ενδεικτικές παύλες (-, --, ---) οι οποίες υποδηλώνουν το αντίστοιχο επίπεδο κορεσμού του αισθητήρα (25%, 50%, 75%) αντίστοιχα. Όπως αντιλαμβάνεται κανείς, όσο υψηλότερες είναι οι τιμές των μετρούμενων συγκεντρώσεων τόσο πιο γρήγορα θα κορεστεί και ο αισθητήρας. Η αναγέννηση αυτού καθίσταται επιτακτική, όταν τα αντίστοιχα επίπεδα κορεσμού φτάνουν στο 75%. Η διαδικασία αυτή είναι πολύ απλή και το μόνο που απαιτείται είναι να συνδεθεί η συσκευή με ηλεκτρικό ρεύμα και πατώντας το αντίστοιχο κουμπί επιλογής, να αρχίσει η διαδικασία αναγέννησης του αισθητήρα. Κατά τη διαδικασία αυτή το μόνο που λαμβάνει χώρα είναι μια μικρή θέρμανση αυτού ώστε να εξατμιστούν οι όποιες ποσότητες υδρόθειου έχουν επικαθίσει σε αυτόν. Μόλις ολοκληρωθεί ο κύκλος αναγέννησης του αισθητήρα, λαμβάνονται μετρήσεις σε καθαρό και απαλλαγμένο από οσμές περιβάλλον ώστε να διαπιστωθεί αν το όργανο επιδεικνύει μηδενικές τιμές υδρόθειου.

Το εν λόγω όργανο έχει τη δυνατότητα να διεξάγει μετρήσεις συνεχείς (survey mode) αλλά και μεμονωμένες (sample mode). Δεδομένου ότι το φαινόμενο των οσμών παρουσιάζει πολύ έντονες διακυμάνσεις

εντός ολίγων δευτερολέπτων, όλες οι μετρήσεις ελήφθησαν υπό συνεχή ρυθμό. Για τον λόγο αυτό η κάθε τιμή υδρόθειου που έχει καταγραφεί πρόκειται για μια μέση τιμή τουλάχιστον 20 τιμών αυτού που προέκυψαν από τη λειτουργία του οργάνου σε συνεχή ρυθμό. Επομένως κάθε μέτρηση που παριστάνεται προέκυψε κατόπιν λήψης πολλαπλών ενδιάμεσων μετρήσεων. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι μόνο έτσι μπορούμε να γνωρίζουμε την ακριβή περιοχή τιμών των συγκεντρώσεων στην οποία ανήκει ένα δείγμα, δεδομένου ότι η περιοχή ανίχνευσης του οργάνου είναι πολύ μεγάλη.

Δεδομένου ότι η λειτουργία του εν λόγω οργάνου βασίζεται στην προσρόφηση των μορίων υδρόθειου, καθίσταται ευαίσθητο στη παρεμβολή διαφόρων οργανικών ενώσεων του θείου που σχετίζονται με οσμές (σουλφίδια, μερκαπτάνες κτλ.). Ωστόσο, επειδή η συνεισφορά των ενώσεων αυτών στην ολική παρουσία των οσμών είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή του υδρόθειου, η ποσοτικοποίηση του τελευταίου επηρεάζεται ελάχιστα από την παρουσία τους (Winnegar and Schmidt, 1998). Στον πίνακα (2.3) παριστάνεται η απόκριση του Jerome 631-X στις διάφορες θειούχες οργανικές ενώσεις. Όλες σχεδόν οι ενώσεις αυτές φέρουν χαμηλότερο κατώφλι οσμής από το υδρόθειο και είναι συνάμα λιγότερο πτητικές, με αποτέλεσμα η ακρίβεια στις μετρήσεις του υδρόθειου να μην επηρεάζεται.



**Πίνακας 2.3: Απόκριση Jerome 631-X στις θειούχες οργανικές ενώσεις  
(Winegar and Schmidt 1998)**

Συστατικό	Απόκριση Οργάνου (%)
Hydrogen sulphide	100
Methyl mercaptan	45
Dimethyl mercaptan	40
n-propyl mercaptan	40
Carbonyl disulphide	36
t-butyl mercaptan	35
n-butyl mercaptan	33
Diethyl sulphide	25
Diethyl disulphide	17
Tetrahydrothiophene	10
Dimethyl sulphide	7
Carbon disulphide	0.01

### **2.3 Ανάγκη καταγραφής των διακυμάνσεων των οσμών**

Βασιζόμενοι στις παραπάνω παρατηρήσεις, καθίσταται σαφές ότι ο εντοπισμός και η ποσοτικοποίηση όλων των ενώσεων που συνεισφέρουν στο πρόβλημα των οσμών καθίσταται εξαιρετικά δύσκολος διότι διέπονται από χημική αστάθεια και κυρίως διότι δεν δύναται να ανιχνευτούν με αναλυτικές τεχνικές σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτό σημαίνει πως η καταγραφή της διακύμανσης

της συγκέντρωσης τους σε καθημερινή βάση καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη μιας και δεν υπάρχει αυτόματο σύστημα μέτρησης των συγκεντρώσεων τους. Επίσης η οσμή από τη φύση της είναι ένα φαινόμενο το οποίο μεταβάλλεται πολύ απότομα σε διάστημα ελάχιστων δευτερολέπτων, εξαιτίας της έντονης διακύμανσης των δυναμικών παραγόντων που την επηρεάζουν. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις η μέτρηση του κύριου συστατικού που σχετίζεται με τις οσμές μπορεί να περιγράψει και την “ένταση” του φαινομένου, αρκεί αυτό να μετράται σωστά και σε συνεχείς ρυθμούς. Ένα τέτοιο συστατικό είναι και το υδρόθειο ( $H_2S$ ) το οποίο είναι το κυριότερο και πιο συχνά εμφανιζόμενο οσμαέριο σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Gostelow et al. 2001).

Η πλειοψηφία των οσμηρών συστατικών που συναντώνται σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, ανήκουν στις οργανικές ενώσεις του θείου (θειόλες, σουλφίδια) και το μοριακό τους βάρος κυμαίνεται από 30 έως 150. Όσο πιο χαμηλό είναι το μοριακό βάρος των ενώσεων τόσο πιο πτητικές είναι αυτές με αποτέλεσμα να διαφεύγουν ευκολότερα στην αέρια φάση και να δημιουργούν έτσι το πρόβλημα των οσμών. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι το υδρόθειο αποτελεί μια πολύ αντιπροσωπευτική ένωση τέτοιας φύσεως εξαιτίας του γεγονότος ότι φέρει ταυτόχρονα και χαμηλό μοριακό βάρος αλλά και χαμηλό κατώφλι οσμής. Επομένως αποτελεί μια ένωση η οποία εμφανίζεται σχεδόν πάντα σε περιπτώσεις ύπαρξης οσμών διότι είναι πολύ πτητική και το κατώφλι οσμής της, αν και χαμηλό, είναι υψηλότερο σε σύγκριση με άλλες οργανικές ενώσεις (θειόλες, σουλφίδια) με αποτέλεσμα να δύναται να ανιχνευτεί ευκολότερα.

Αυτός είναι και ο βασικός λόγος όπου η καταγραφή του υδρόθειου μπορεί να υποδηλώσει έμμεσα και την παρουσία των υπόλοιπων ενώσεων του θείου οι οποίες δεν δύνανται να ανιχνευτούν (Suffet et al. 2004).

Συγκεκριμένα αποτελεί το μοναδικό κύριο και επικρατών συστατικό από αυτά που “μυρίζουν” το οποίο μπορεί να ανιχνευτεί από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (τάξεως ppb, όπου και αρχίζει να γίνεται αντιληπτό από την ανθρώπινη όσφρηση) έως αρκετά υψηλές (τάξεως ppm), με τη χρήση ειδικής φορητής συσκευής συνεχούς καταγραφής της συγκέντρωσης του. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την διεξαγωγή συνεχών πολλαπλών μετρήσεων με αποτέλεσμα να μπορούμε να αποφανθούμε επί τόπου για τη συνεχή διακύμανση των τιμών της συγκέντρωσης και να είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε με ακρίβεια και επί τόπου το μέγεθος της υπέρβασης του ορίου ανίχνευσης αυτού. Τέτοιου είδους μετρήσεις δεν μπορούν να ληφθούν με τη χρήση αναλυτικών τεχνικών αφού απαιτείται η λήψη μεμονωμένων δειγμάτων και η μετέπειτα μεταφορά τους στο εργαστήριο για την τελική καταγραφή μιας μόνο στιγμιαίας τιμής συγκέντρωσης κάποιου συστατικού, με αποτέλεσμα να μην μελετάται το φαινόμενο των οσμών δυναμικά.

Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να καταγραφεί η συγκέντρωση του υδρόθειου ( $H_2S$ ), μια ένωση η οποία συμβάλει πολύ σημαντικά στην περιβαλλοντική όχληση αλλά και ποσοτικοποιείται επιτόπου με ειδικό φορητό όργανο μέτρησης, το οποίο μετρά συγκεντρώσεις στα όρια του κατωφλιού όσφρησης.

### **3. Επεξεργασία οσμαερίων με τη διεργασία προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα- Εφαρμογή στο ΚΕΛ Χανίων**

#### **3.1 Γενικά**

Στο ΚΕΛ Χανίων καθημερινά καταφθάνουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων οι οποίες περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις δύσοσμων αερίων. Αυτό συμβαίνει διότι τα απόβλητα δεν έχουν υποστεί κάποιου είδους προεπεξεργασία και λόγω του φαινομένου της τύρβης η έκλυση οσμαερίων γίνεται πιο έντονη (WEF,1995). Τα φρέσκα λύματα που μεταφέρονται από τον τόπο παραγωγής τους στο κέντρο επεξεργασίας υποβάλλονται αρχικά σε χονδρή εσχάρωση, στη συνέχεια μεταφέρονται μέσω των κοχλιών αρχιμήδη στη λεπτή εσχάρωση και τελικά εναποθέτονται στον εξαμμωτή. Οι εγκαταστάσεις αυτές που είναι υπεύθυνες για την αρχική αραίωση των λυμάτων βρίσκονται σε κλειστό χώρο έτσι ώστε να είναι αδύνατη η διαφυγή των αερίων στο περιβάλλον. Κατόπιν τα αερία οδηγούνται στην κεντρική πλυντηρίδα όπου λαμβάνει χώρα η επεξεργασία τους και στη συνέχεια απορρίπτονται στην ατμόσφαιρα.

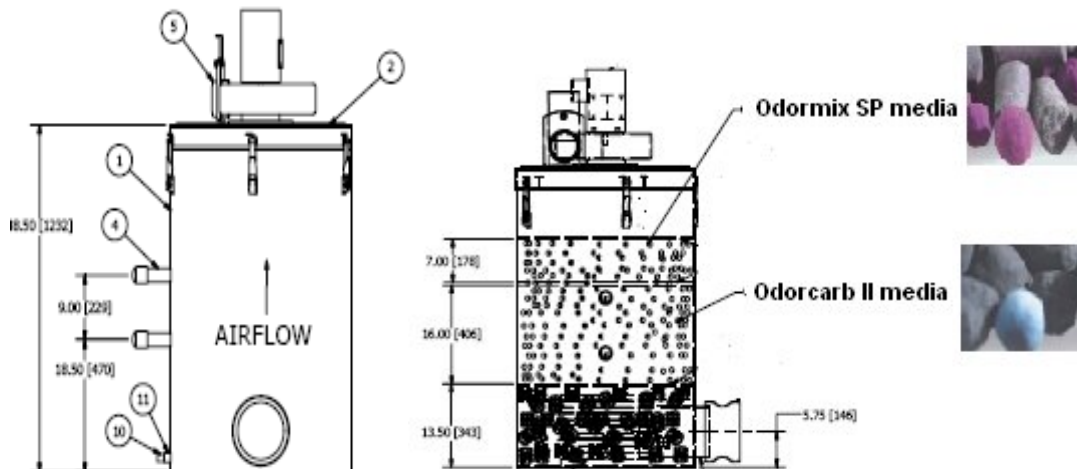
Στα πλαίσια της ποσοτικοποίησης των οσμών στους κλειστούς χώρους των σταδίων προκαταρκτικής επεξεργασίας, έλαβε χώρα μια σειρά μετρήσεων. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων έδειξαν πως στην εγκατάσταση της χονδρής εσχάρωσης είχαμε το μεγαλύτερο φορτίο οσμών. Το μετρούμενο υδρόθειο, εκφρασμένο σε ppmV, κυμάνθηκε στην ευρεία περιοχή τιμών 1-45 ppmV . Στη λεπτή εσχάρωση τα αποτελέσματα των μετρήσεων ήταν σαφώς μειωμένα και πιο συγκεκριμένα το εύρος τιμών κυμάνθηκε στην περιοχή 0.5-6

ppmV. Εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς πως στην εξάμμωση οι τιμές του υδρόθειου ήταν ακόμη μικρότερες της τάξης του 0.2-1.5 ppmV. Επομένως καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι οσμές προερχόμενες από την εγκατάσταση της χονδρής εσχάρωσης συνεισφέρουν σημαντικότερα στην φόρτιση της κεντρικής πλυντηρίδας. Για το λόγο αυτό, αποφασίστηκε να εγκατασταθεί ένα σύστημα ελάττωσης των οσμών στην εγκατάσταση χονδρής εσχάρωσης και να αποφορτιστεί έτσι μερικώς η κεντρική χημική πλυντηρίδα του ΚΕΛ Χανίων.

Η συσκευή που επιλέχθηκε για την ελάττωση των οσμών στη χονδρή εσχάρωση φέρει την εμπορική ονομασία DS 300, η οποία στο εσωτερικό της κυλινδρικής της μορφής φέρει ειδικό προσροφητικό υλικό αποτελούμενο κυρίως από ενεργό άνθρακα. Το υλικό αυτό είναι τοποθετημένο σε δύο στρώματα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται συνδυασμός προσρόφησης και χημικής οξειδωσης των εισερχόμενων δύσοσμων αερίων.

### **3.2 Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης Προσρόφησης**

Η συσκευή προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκε για την απόσμιση της χονδρής εσχάρωσης φέρει την εμπορική ονομασία DS\_300 και είναι κατασκευασμένη από την εταιρεία Purafill Inc. Παρακάτω παρίσταται γραφική απεικόνιση του εν λόγω μοντέλου απόσμισης:



**Σχήμα 3.1: Διάταξη πιλοτικής μονάδας DS\_300 για την επεξεργασία οσμερίων με τη τεχνική προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα**

Το DS 300 αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο πάχους 6.4 mm κατασκευασμένου από πολυαιθυλένιο, χωρητικότητας 150 gallons, ύψους 122 cm και διαμέτρου 78.7 cm, στο οποίο εμπεριέχεται μία ζώνη 10 ft<sup>3</sup> αποτελούμενη από δύο διαφορετικά προσροφητικά υλικά που το κύριο συστατικό τους είναι ο ενεργός άνθρακας. Συγκεκριμένα το DS\_300 περιέχει 7 ft<sup>3</sup> του υλικού Odorcarb II και 3 ft<sup>3</sup> από το υλικό Odormix SP.

Το υλικό Odorcarb II αποτελείται από ενεργό άνθρακα και αλουμίνα και είναι εμποτισμένο με διάλυμα καυστικού νατρίου. Διατίθεται σε μορφή σφαιρικών πελλετών διαμέτρου 1.5mm-6.5mm, φέρει μαύρο χρώμα, έχει πυκνότητα 45 lb/ft<sup>3</sup> (0.72 g/cc) και η περιεχόμενη υγρασία σε αυτό δεν πρέπει να ξεπερνά το 35%. Το υλικό Odormix SP που χρησιμοποιείται σε μικρότερη ποσότητα είναι επιστρωμένο ακριβώς επάνω από το προαναφερθέν. Περιέχει ελαφρώς μεγαλύτερες ποσότητες ενεργού άνθρακα και αλουμίνας καθώς και

μικροποσότητες τέφρας και έχει εμποτιστεί με υπερμαγγανικό νάτριο. Βρίσκεται σε μορφή κυλινδρικών και σφαιρικών πελλετών διαμέτρου 1.5mm-3.2mm, φέρει χρώμα μαύρο και μοβ (λόγω εμποτισμού με υπερμαγγανικό νάτριο το οποίο δεν υπερβαίνει το 12% κ.β), έχει πυκνότητα 50lb/ft<sup>3</sup> (0.80 g/cc) και η περιεχόμενη υγρασία σε αυτό δεν πρέπει να ξεπερνά το 35%. Η χημική σύσταση των εν λόγω υλικών απεικονίζεται στους παρακάτω πίνακες:

**Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση του προσροφητικού υλικού Odorcarb II**

<b>Κοινή Χημική Ονομασία</b>	<b>% κ.β σύσταση</b>
Οξείδιο του αργιλίου (ενεργός αλουμίνα)	≤32
Ενεργός άνθρακας	≤32
Νερό	≤34
Καυστικό Νάτριο	≥5

**Πίνακας 3.2: Χημική σύσταση του προσροφητικού υλικού Odormix SP**

<b>Κοινή Χημική Ονομασία</b>	<b>% κ.β σύσταση</b>
Οξείδιο του αργιλίου (ενεργός αλουμίνα)	≤40
Ενεργός άνθρακας	≥33
Νερό	≤19
Υπερμαγγανικό Νάτριο	≥8
Τέφρα	≥4

Το DS\_300 είναι σχεδιασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να προσφέρει συνολική απομάκρυνση των δύσοσμων αερίων σε επίπεδα μεγαλύτερα από 99.5%. Ωστόσο αυτό δεν σημαίνει ότι μπορεί να επιτευχθεί πλήρης απόσμιση δεδομένου ότι το κατώφλι συγκέντρωσης των περισσοτέρων δύσοσμων ενώσεων είναι πολύ μικρό (σε επίπεδα ppb). Για τον λόγο αυτό συστηματικές μετρήσεις υδρόθειου στην είσοδο και στην έξοδο της συσκευής έλαβαν χώρα με το Jerome 631-X προκειμένου να ελεγχθεί η διακύμανση των συνολικών απομακρύνσεων. Επίσης οι μετρήσεις αυτές διεξήχθησαν σε διαφορετικές παροχές αέριας τροφοδοσίας άρα και διαφορετικούς χρόνους παραμονής του αερίου στην συσκευή.

### **3.3 Συνθήκες λειτουργίας κλίνης προσρόφησης**

Η συγκεκριμένη συσκευή φέρει ονομαστικές παροχές λειτουργίας που μπορούν να ποικίλουν από 309 cfm (525 m<sup>3</sup>/h) με τη βάνα να είναι στο 50% ανοιχτή έως 387 cfm (657 m<sup>3</sup>/h) αφήνοντας τη βάνα εισόδου πλήρως ανοιχτή. Κατά την λειτουργία του, το αέριο ρεύμα τροφοδοσίας εισέρχεται στο πυθμένα του δοχείου μέσω ενός αγωγού 8” (20.3 mm) και έρχεται σε επαφή με ειδικό πλαστικό πληρωτικό υλικό, ώστε να υφίσταται αφύγρανση και να γίνεται έτσι απομάκρυνση της υγρασίας από το αέριο ρεύμα πριν αυτό έρθει σε επαφή με το προσροφητικό μέσο. Η περιεχόμενη υγρασία στο ρεύμα εισόδου απομακρύνεται μέσω ενός σωλήνα αποστράγγισης διαμέτρου 0.75” (19mm) και κατόπιν το αέριο αφού διανύσει ένα



συνολικό ύψος 13.5” (343 mm) διαπερνά ένα φίλτρο και εισέρχεται στη πρώτη και κύρια στρώση του προσροφητικού υλικού Odorcarb II όπου και λαμβάνει χώρα η προσρόφηση των δύσοσμων χημικών ενώσεων εντός των πόρων του υλικού.

Το εν λόγω υλικό είναι συνδυασμός ενεργού άνθρακα και αλουμίνας εμποτισμένων με καυστικό νάτριο το οποίο αντιδρώντας με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα συμβάλει στο σχηματισμό των ανθρακικών ριζών οι οποίες με τη σειρά τους υποβοηθούν την περαιτέρω απομάκρυνση του υδρόθειου. Το υλικό αυτό καλύπτει συνολικά περίπου 16” (406 mm) από το ύψος της στήλης και το αέριο αφού εξέλθει από αυτό το πρώτο στρώμα προσροφητικού υλικού έρχεται σε επαφή με το αντίστοιχο δεύτερο στρώμα. Το στρώμα αυτό καλύπτει ένα ύψος στήλης της τάξεως των 7” (178 mm) και είναι πληρωμένο με το υλικό Odormix SP το οποίο πρόκειται για ένα επίσης μίγμα ενεργού άνθρακα και αλουμίνας εμποτισμένο με ένα αρκετά ισχυρό και δραστικό οξειδωτικό μέσο (υπερμαγγανικό νάτριο). Μέσω του υλικού αυτού γίνεται συνδυασμός προσρόφησης και χημικής οξειδωσης με στόχο να οξειδωθούν στο τελικό στάδιο οι εναπομείνουσες μικροποσότητες δύσοσμων χημικών ενώσεων που δεν εδύνατο να προσροφηθούν.

### **3.4 Πειραματικά Αποτελέσματα**

Τα πειράματα τα οποία διεξήχθησαν στο χώρο της χονδρής εσχάρωσης είχαν ως στόχο τη διερεύνηση της αποδοτικότητας της κλίνης προσρόφησης DS 300. Εξετάσαμε τη συμπεριφορά της για διαφορετικές παροχές εισερχόμενου αέρα, καθώς και για

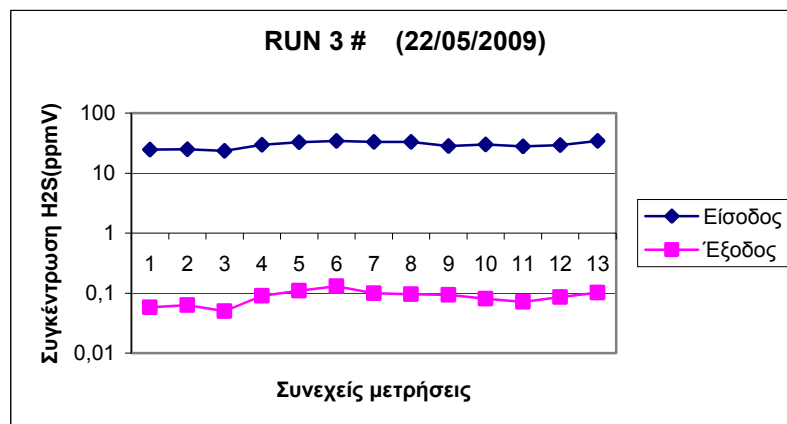
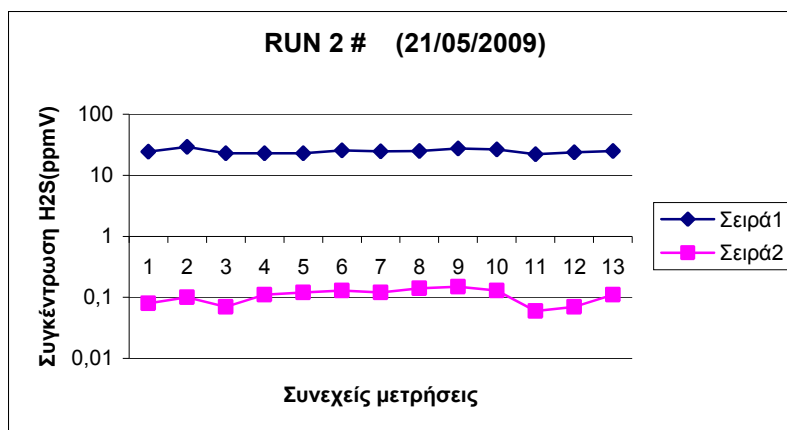
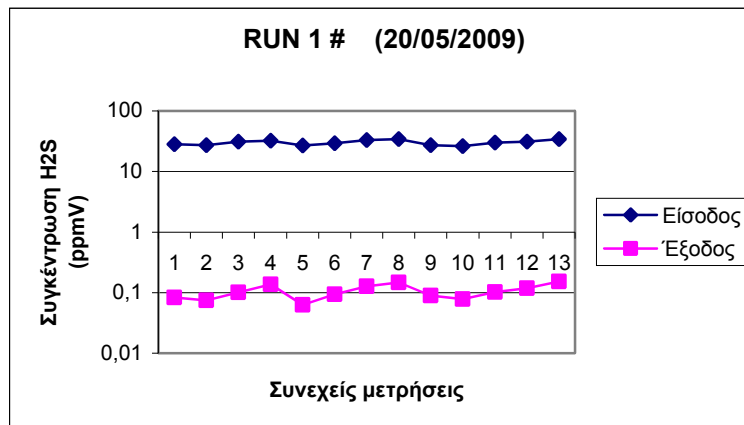
διαφορετικές συγκεντρώσεις υδρόθειου που περιέχονται σε αυτόν. Η συσκευή προσρόφησης διαθέτει μια βάνα που μας επιτρέπει να αυξομειώσουμε την ταχύτητα εισόδου των απαερίων, άρα και τις εισερχόμενες παροχές. Για να έχουμε μια εμπειριστατωμένη εκτίμηση της ικανότητας απόσμησης της συσκευής, διεξήχθησαν συνεχείς μετρήσεις εισροών και εκροών συγκεντρώσεων υδρόθειου με τη βάνα εισόδου ανοιχτή στο 50% και στο 100%. Προκειμένου να γνωρίζουμε ανά πάσα στιγμή την ταχύτητα εισόδου των απαερίων στο DS 300, προμηθευτήκαμε ένα ειδικό όργανο μέτρησης της ταχύτητας (Testo 545, Omni Instruments Co., UK) από τα εργαστήρια της ΔΕΥΑΧ. Έτσι, εφόσον η διατομή του αεραγωγού (250 mm) και η μέση ταχύτητα εισόδου των απαερίων είναι γνωστή, μπορέσαμε να εκτιμήσουμε την παροχή.

Ο πρώτος κύκλος μετρήσεων έγινε έχοντας τη βάνα εισόδου ανοιχτή στο 50%, που είναι και η μικρότερη παροχή επεξεργασίας. Με το όργανο Testo 545 λήφθηκαν συνεχείς μετρήσεις της ταχύτητας εισόδου η οποία κυμάνθηκε στα 2,5-3,1 m/sec, οπότε θεωρώντας μια μέση τιμή ίση με 2.8 m/s, μπόρεσα να υπολογίσω την παροχή εισόδου των οσμερίων (περίπου 500 m<sup>3</sup>/h), πολλαπλασιάζοντας τη μέση τιμή της ταχύτητας με την επιφάνεια του αγωγού.

Στη συνέχεια, με τη συσκευή Jerome 631-X, πραγματοποιήθηκαν συνεχείς μετρήσεις στην είσοδο και έξοδο του DS 300 προκειμένου να εξεταστεί η ικανότητα απόσμησης της εν λόγω συσκευής.

Έχοντας ως στόχο τη διασταύρωση των αποτελεσμάτων του πειράματος, διεξήχθησαν τρεις κύκλοι μετρήσεων. Η συσκευή Jerome 631-X στην είσοδο είχε μια έντονη διακύμανση τιμών υδρόθειου στην περιοχή 20-45 ppm προσδίδοντας έτσι ένα πολύ υψηλό φορτίο οσμών. Στην εκροή έφερε αντίστοιχες τιμές στην περιοχή 0,05-0,15

ρη προσδίδοντας έτσι μια πολύ μεγάλη ελάττωση του υδρόθειου η οποία σε κάθε περίπτωση ξεπέρασε το 99%. Τα αποτελέσματα από τα πρώτα αυτά πειράματα απεικονίζονται στα παρακάτω γραφήματα:



**Σχήμα 3.2 :Λειτουργία του DS 300 υπό υψηλές συνθήκες φόρτισης στα 500 m<sup>3</sup>/h παροχής.**

Στα παραπάνω γραφήματα, εξαιτίας του γεγονότος ότι οι συγκεντρώσεις εξόδου καθίστανται χιλιάδες φορές μικρότερες από τις αντίστοιχες της εισόδου, κρίθηκε σκόπιμο να παρασταθούν σε λογαριθμική κλίμακα ώστε να είναι ευανάγνωστες. Παρατηρούμε λοιπόν ότι σε κάθε κύκλο μετρήσεων έλαβε χώρα μια πολύ μεγάλη ελάττωση των οσμών υδρόθειου προσδίδοντας σε κάθε περίπτωση μια απομάκρυνση μεγαλύτερη του 99%. Συγκεκριμένα οι μέσες τιμές εισόδου και εξόδου από τις συνολικά 13 τιμές που ελήφθησαν για κάθε πείραμα παριστάνονται αναλυτικά στο παρακάτω πίνακα:

Αριθμός Πειράματος	Μέση συγκέντρωση εισόδου H <sub>2</sub> S (ppmV)	Μέση συγκέντρωση εξόδου H <sub>2</sub> S (ppmV)	% Απομάκρυνση H <sub>2</sub> S
Run #1	30.07	0.105	99.64
Run #2	24.77	0.107	99.56
Run #3	29.69	0.087	99.70

**Πίνακας 3.3 : Ποσοστιαίες Απομακρύνσεις υδρόθειου για λειτουργία DS\_300 στα 500 m<sup>3</sup>/h υπό συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης οσμερίων τροφοδοσίας (>20 ppmV H<sub>2</sub>S).**

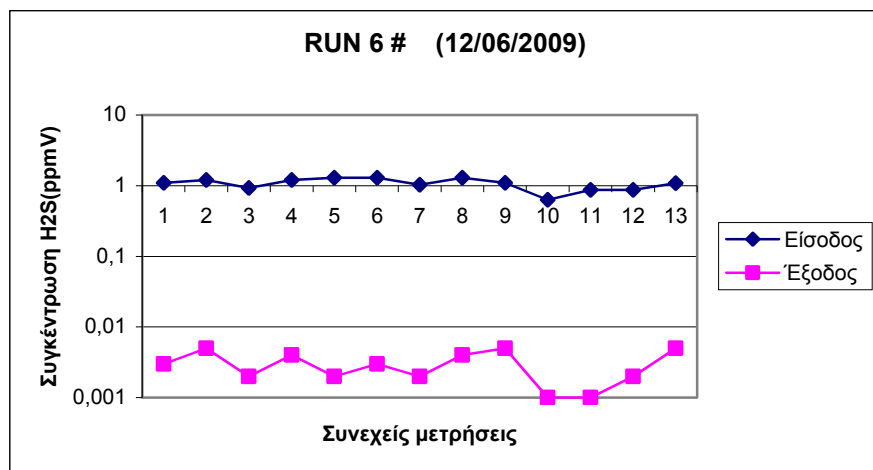
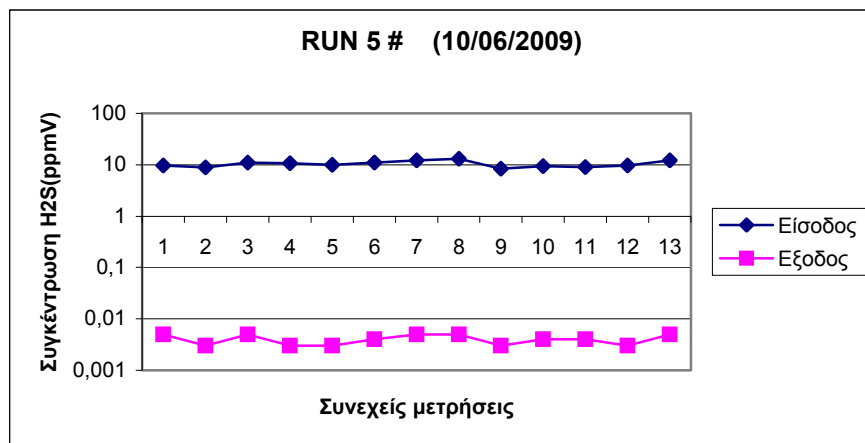
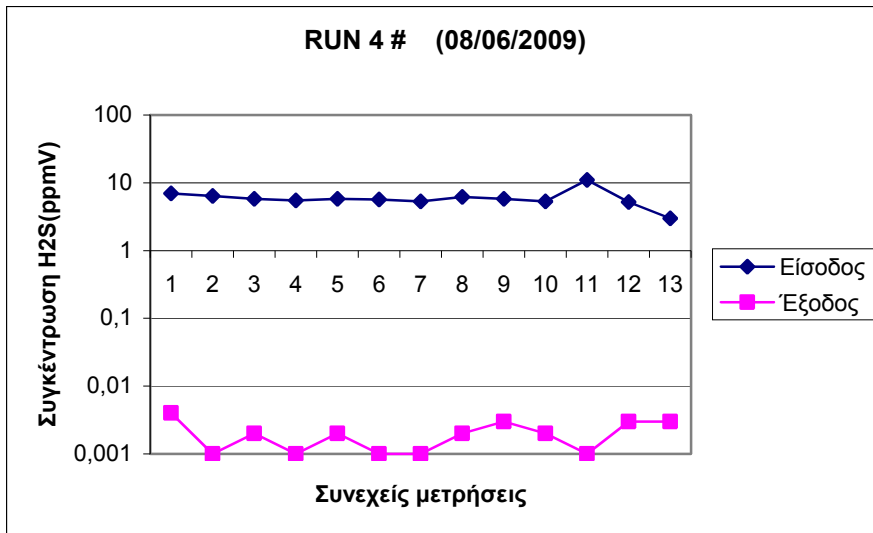
Βάσει λοιπόν των παραπάνω αποτελεσμάτων, θα μπορούσε κανείς να πει ότι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα αποτελεί μια πολύ επιτυχημένη διεργασία απομάκρυνσης των οσμών μιας και επιτυγχάνονται απομακρύνσεις σαφώς μεγαλύτερες του 99% και

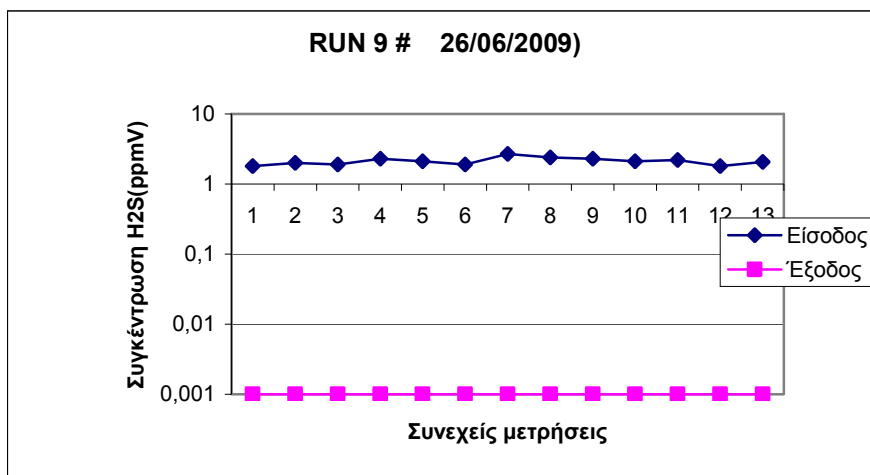
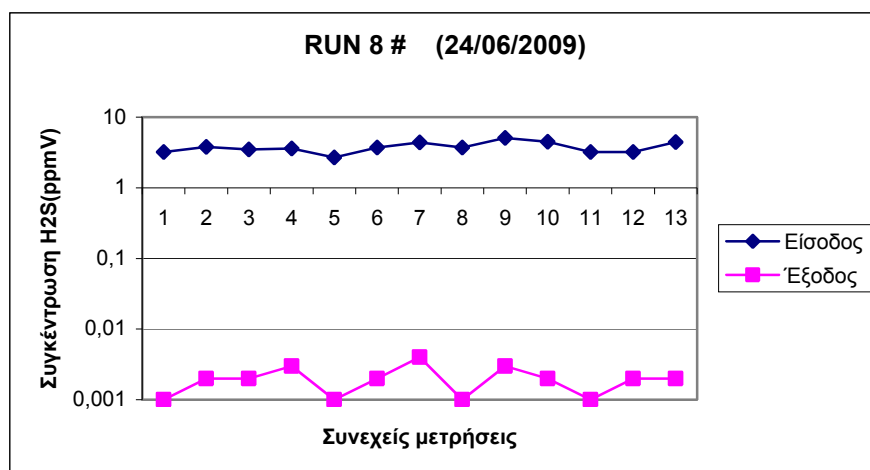
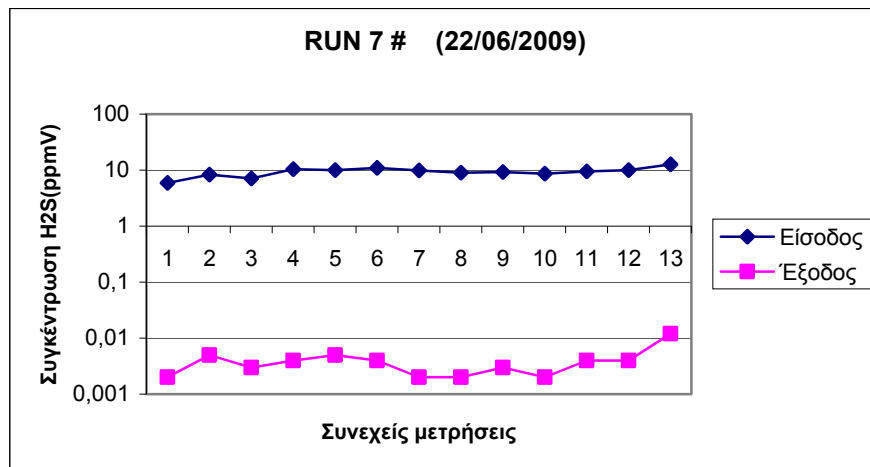
μάλιστα για πολύ υψηλές συγκεντρώσεις εισόδου του υδρόθειου. Ωστόσο, προκειμένου να κρίνει κανείς αντικειμενικά αυτή τη θεώρηση, θα πρέπει να έχει προκαθορίσει την ποιότητα τελικής εκροής των οσμαερίων ως προς την αίσθηση της “οσμής” και αυτό διότι το υδρόθειο φέρει ένα πολύ χαμηλό κατώφλι οσμής (5 ppb) με αποτέλεσμα να καθίσταται εξαιρετικά δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης απόσμιση ειδικά σε συνθήκες πολύ υψηλών συγκεντρώσεων τροφοδοσίας, όπως στα παραπάνω πειράματα.

Επομένως παρατηρούμε ότι ενώ επιτεύχθηκε πολύ υψηλή ποσοστιαία απομάκρυνση, μειώνοντας δραστικά τον οχληρό χαρακτήρα των απαιριών εσχάρωσης, εντούτοις πλήρης απόσμιση δεν μπόρεσε να επιτευχθεί, αφού οι μέσες συγκεντρώσεις εκροής ήταν σαφώς πάνω από το κατώφλι οσμής του υδρόθειου. Παρόλα αυτά, η λειτουργία του κρίνεται άκρως αποτελεσματική αφού η τελική ποιότητα εκροής είναι πολύ κοντά στις προδιαγραφές που έχουν ακόμη και βιομηχανικής κλίμακας μονάδες απόσμισης (όπως η πλυντηρίδα του ΚΕΛ Χανίων, με ποιότητα εκροής του κατασκευαστή <0,10 ppm H<sub>2</sub>S) με αποτέλεσμα να ενδείκνυται η χρήση του για απόσμιση. Ωστόσο το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα αποτελέσματα ελήφθησαν για την ελάχιστη παροχή τροφοδοσίας οσμαερίων (~500 m<sup>3</sup>/h) και συνεπώς για το μέγιστο χρόνο παραμονής αυτών στη συσκευή προσρόφησης, υποδηλώνει ότι σε ακόμη μεγαλύτερες παροχές αυτών (άρα και μικρότερο χρόνο παραμονής), οι συγκεντρώσεις εξόδου του υδρόθειου θα καθίστανται ακόμη μεγαλύτερες, επομένως δεν θα επιτυγχάνεται πλήρης απόσμιση.

Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες πολύ υψηλών συγκεντρώσεων υδρόθειου στο χώρο της εσχάρωσης, στην οποία κάθε καλοκαίρι γίνεται συστηματική προσθήκη διαλύματος  $\text{FeCl}_3$  για την χημική δέσμευση του υδρόθειου στην υγρή φάση άρα και ελάττωση των αντίστοιχων οσμών. Συγκεκριμένα στο χώρο εσχάρωσης του ΚΕΛ Χανίων για μια μέση παροχή λυμάτων ίση με  $19000 \text{ m}^3/\text{day}$ , γίνεται συστηματική προσθήκη  $7 \text{ L/h}$  διαλύματος  $\text{FeCl}_3$  (40% κ.β, πυκνότητας  $1.45 \text{ g/ml}$ , εμπορική ονομασία: ferissol 140) με αποτέλεσμα οι τιμές υδρόθειου στην αέρια φάση να ελαττώνονται σημαντικά και να μην ξεπερνούν τα  $12 \text{ ppmV}$ , προσφέροντας έτσι μια αποφόρτιση της κεντρικής πλυντηρίδας επεξεργασίας των οσμών. Έτσι στο πρώτο γράφημα οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις υδρόθειου στην είσοδο της στήλης προσρόφησης οφείλονται στη μη προσθήκη διαλύματος  $\text{FeCl}_3$  στην υγρή φάση.

Επομένως αντιλαμβάνεται κανείς ότι με τη προσθήκη  $\text{FeCl}_3$ , η τροφοδοσία της συσκευής προσρόφησης θα χαρακτηρίζεται από χαμηλότερες συγκεντρώσεις υδρόθειου, οπότε χρήζει άμεσης διερεύνησης η μέτρηση υδρόθειου στην αντίστοιχη εκροή ώστε να εξεταστεί αν επικρατούν συνθήκες πλήρους απόσπησης. Παρακάτω λοιπόν παριστάνονται τα αντίστοιχα πειράματα με παροχή απαερίων στα  $500 \text{ m}^3/\text{h}$  και με ταυτόχρονη προσθήκη  $\text{FeCl}_3$  στην υγρή φάση, προσδίδοντας στην είσοδο του DS\_300 χαμηλότερες συγκεντρώσεις υδρόθειου:





**Σχήμα 3.3 :** Προφίλ συγκεντρώσεων υδρόθειου σε είσοδο-έξοδο του DS\_300 για τροφοδοσία αερίων στα 500 m<sup>3</sup>/h κατόπιν προσθήκης FeCl<sub>3</sub> στην υγρή φάση



Σε κάθε πειραματική σειρά ελήφθησαν αντίστοιχα 13 συνεχείς μετρήσεις στην είσοδο και έξοδο της συσκευής προσρόφησης. Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι σε σύγκριση με το πρώτο γράφημα όπου οι συγκεντρώσεις εισόδου του υδρόθειου ήταν στην περιοχή 20-45 ppm, μετά την προσθήκη  $\text{FeCl}_3$  στο φρεάτιο της εσχάρωσης οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις υδρόθειου βρέθηκαν να κυμαίνονται στην περιοχή 1-12 ppmV, τροφοδοτώντας έτσι την συσκευή προσρόφησης με σαφώς χαμηλότερη συγκέντρωση οσμερίων. Αποτέλεσμα αυτής της μείωσης στη συγκέντρωση της τροφοδοσίας, ήταν να επιτελείται πλήρης απόσπηση αφού οι εξερχόμενες συγκεντρώσεις  $\text{H}_2\text{S}$  ήταν σχεδόν όλες κάτω από 0.005 ppmv , δηλαδή κάτω από το όριο ανίχνευσης του από την ανθρώπινη όσφρηση. Μάλιστα τα αποτελέσματα διακρίνονται από πολύ καλή επαλήθευση τιμών, όπως άλλωστε συνέβη και στην πρώτη περίπτωση.

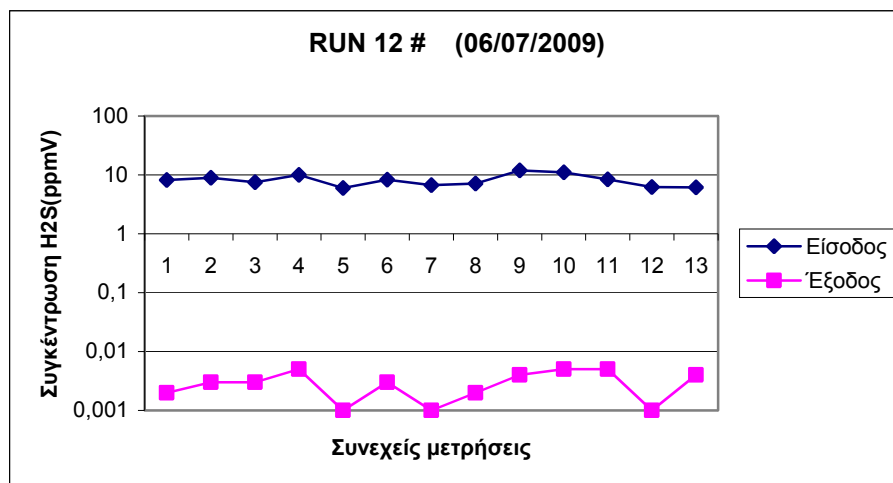
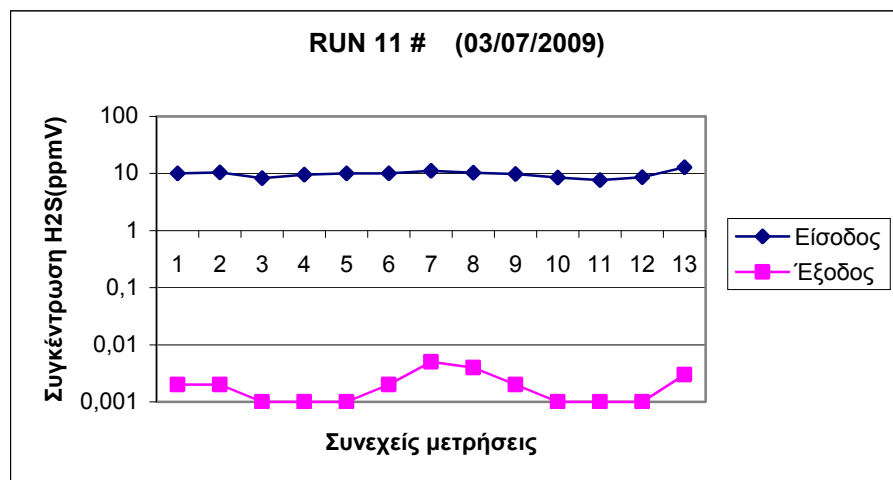
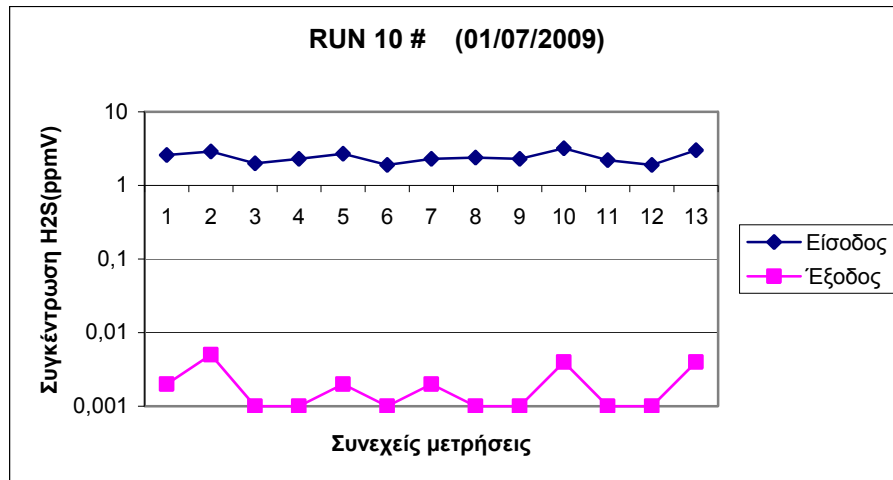
Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα αποτελεί μια πολύ καλή τεχνική πλήρους εξουδετέρωσης των οσμών όταν η τροφοδοσία αυτών γίνεται σε συγκεντρώσεις έως 12 ppmV και με ογκομετρική ροή της τάξεως των 500 m<sup>3</sup>/h, δηλαδή για ένα μέσο χρόνο επαφής περί τα 3-4 sec. Αναλυτικά οι μέσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου, όπως και οι αντίστοιχες απομακρύνσεις, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Αριθμός Πειράματος	Μέση συγκέντρωση εισόδου H <sub>2</sub> S (ppmV)	Μέση συγκέντρωση εξόδου H <sub>2</sub> S (ppmV)	% Απομάκρυνση H <sub>2</sub> S
Run #4	6.00	0.002	99.96
Run #5	10.41	0.004	99.96
Run #6	1.07	0.003	99.71
Run #7	9.36	0.004	99.87
Run #8	3.77	0.002	99.95
Run #9	2.12	0.001	99.96

**Πίνακας 3.4 : Ποσοστιαίες Απομακρύνσεις υδρόθειου για λειτουργία DS\_300 στα 500 m<sup>3</sup>/h μετά την προσθήκη FeCl<sub>3</sub> στην υγρή φάση και υπό συνθήκες μέσης συγκέντρωσης οσμερίων τροφοδοσίας <11 ppmV H<sub>2</sub>S.**

Η πρώτη λοιπόν σημαντική παρατήρηση στην οποία καταλήγουμε είναι ότι η προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου που είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση των συγκεντρώσεων υδρόθειου σε τιμές μικρότερες από 11 ppmV στην αέρια φάση της εγκατάστασης εσχάρωσης του ΚΕΛ Χανίων είχε ως αποτέλεσμα να προσφέρεται στη συσκευή προσρόφησης μια τέτοια τροφοδοσία ώστε να επιτελείται πλήρης απόσμιση των αερίων. Το αποτέλεσμα μάλιστα ήταν εμφανές και με την ανθρώπινη όσφρηση αφού ποτέ στην εκροή της συσκευής δεν παρατηρήθηκε κάποια αποκρουστική οσμή. Άλλωστε ουκ ολίγες ήταν οι φορές που το Jerome 631-X επέδειξε απολύτως μηδενικές τιμές στην έξοδο.

Διατηρώντας λοιπόν τις συγκεντρώσεις στα ίδια επίπεδα, μέσω της σταθερής προσθήκης τριχλωριούχου σιδήρου στα λύματα, κρίθηκε σκόπιμο να λειτουργήσει η στήλη προσρόφησης στη μέγιστη δυνατή της παροχή με τη βάνα εισόδου των ατμαερίων να είναι 100% ανοιχτή. Οι αντίστοιχες ταχύτητες ροής των οσμαερίων τροφοδοσίας κυμάνθηκαν στην περιοχή 3-3.8 m/s, με αποτέλεσμα να ληφθεί ως μέση ταχύτητα τα 3.4 m/s που αντιστοιχούν σε παροχή εισόδου οσμαερίων περί τα 620 m<sup>3</sup>/h. Οι αντίστοιχες τιμές υδρόθειου κυμάνθηκαν στην ίδια περιοχή τιμών, δηλαδή στην περιοχή 2-12 ppmV, και για μια ακόμη φορά διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα συνέβαλλε στην πλήρη απομάκρυνση των οσμών και μάλιστα σε επίπεδα πλήρους απόσμησης, όπως καταδεικνύουν τα πειράματα που διεξήχθησαν στη μέγιστη δυνατή παροχή οσμαερίων (~620 m<sup>3</sup>/h) προσδίδοντας έτσι έναν χρόνο επαφής αέρα με την στήλη προσρόφησης < 3 sec. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι η συγκεκριμένη πιλοτική μονάδα προσρόφησης των οσμαερίων λειτουργεί πολύ ικανοποιητικά για οσμαέρια με μέση συγκέντρωση < 10 ppmV και για χρόνους επαφής μικρότερους και από 3 sec.



**Σχήμα 3.4 :** Προφίλ συγκεντρώσεων υδρόθειου σε είσοδο-έξοδο του DS\_300 για τροφοδοσία αερίων στα 620 m<sup>3</sup>/h κατόπιν προσθήκης FeCl<sub>3</sub> στην υγρή φάση.

Οι μέσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου του υδρόθειου αλλά και οι αντίστοιχες απομακρύνσεις, απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα, όπου παρατηρούμε ότι σε κάθε περίπτωση επιτεύχθηκαν συνθήκες πλήρους απόσμισης.

Αριθμός Πειράματος	Μέση συγκέντρωση εισόδου H <sub>2</sub> S (ppmV)	Μέση συγκέντρωση εξόδου H <sub>2</sub> S (ppmV)	% Απομάκρυνση H <sub>2</sub> S
Run #10	2.44	0.002	99.91
Run #11	9.78	0.002	99.98
Run #12	8.18	0.003	99.96

**Πίνακας 3.5 : Ποσοστιαίες Απομακρύνσεις υδρόθειου για λειτουργία DS\_300 στα 620 m<sup>3</sup>/h μετά την προσθήκη FeCl<sub>3</sub> στην υγρή φάση και υπό συνθήκες μέσης συγκέντρωσης οσμερίων τροφοδοσίας <10 ppmV H<sub>2</sub>S.**

### **3.5 Συμπεράσματα**

Βάσει λοιπόν των πειραμάτων που διεξήχθησαν, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η χρήση ενός χημικού αντιδραστηρίου στην υγρή φάση μπορεί να καταστεί εξαιρετικά χρήσιμη ούτως ώστε να υποβοηθήσει την αποτελεσματικότητα μιας συσκευής απόσμισης στην αέρια φάση, ελαττώνοντας το περιεχόμενο των οσμών που

εισέρχονται στη τελευταία. Συγκεκριμένα, στο αρχικό πείραμα, πριν δηλαδή λάβει χώρα η προσθήκη του τριχλωριούχου σιδήρου στα λύματα, η συσκευή προσρόφησης με ενεργό άνθρακα προσέφερε από μόνη της πολύ μεγάλες απομακρύνσεις αέριου υδρόθειου οι οποίες σε κάθε περίπτωση ήταν μεγαλύτερες από 99.5%. Εντούτοις, επειδή οι συγκεντρώσεις εισόδου στη συσκευή ήταν πολύ μεγάλες (20-45 ppmV) και το κατώφλι οσμής του υδρόθειου πολύ μικρό (0.005 ppmV), οι απομακρύνσεις αυτές δεν συνδυάστηκαν με συνθήκες πλήρους απόσμισης αφού οι εξερχόμενες συγκεντρώσεις υδρόθειου ήταν σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερες από το κατώφλι οσμής του.

Συνήθως, σε περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις των εξερχόμενων οσμεριών απέχουν πολύ από τα επιθυμητά όρια απόρριψης, χρησιμοποιούνται διβάθμιες συσκευές επεξεργασίας των οσμών. Δηλαδή δύο ή περισσότερες συσκευές τοποθετημένες εν σειρά, όπου η αέρια εκροή της πρώτης συσκευής θα αποτελεί την είσοδο της δεύτερης, προκειμένου να επιτευχθούν συνθήκες πλήρους απόσμισης. Ωστόσο, επειδή στη περίπτωση μας οι αρχικές συγκεντρώσεις εξόδου του υδρόθειου (πριν τη προσθήκη  $\text{FeCl}_3$  στην υγρή φάση) δεν απείχαν σημαντικά από το κατώφλι οσμής του, κρίθηκε σκόπιμο να λάβει χώρα μια μικρή ελάττωση στην αρχική συγκέντρωση αυτού, η οποία σε συνδυασμό με τις ήδη υπάρχουσες υψηλές ποσοστιαίες απομακρύνσεις, θα μπορούσε να καταστήσει ικανή τη στήλη προσρόφησης ενεργού άνθρακα ώστε να προσφέρει πλήρη απόσμιση. Το γεγονός αυτό έλαβε χώρα με τη προσθήκη διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου στην υγρή φάση η οποία είχε ως

αποτέλεσμα οι αρχικές συγκεντρώσεις του υδρόθειου να ελαττωθούν τόσο ώστε κατόπιν επεξεργασίας τους στη στήλη ενεργού άνθρακα να καταστούν σχεδόν μηδενικές.

Οπότε γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι ενώ σε καμία περίπτωση οι οσμές δεν μπορούν να καταπολεμηθούν με τη χρήση χημικών μέσων στην υγρή φάση, εντούτοις η προσθήκη τέτοιων χημικών μέσων μπορεί να φανεί πολύ χρήσιμη ώστε να επέλθει μια αρχική μείωση των οσμών ή οποία με περαιτέρω επεξεργασία στην αέρια φάση θα οδηγήσει σε συνθήκες πλήρους απόσμησης.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adid, F., Bagreev, A., and Bandosz, T.J.1999.Effect of surface characteristics of wood-based activated carbons on adsorption of hydrogen sulphide. *J.Colloid.Interface.Sci.*214, 407-415.
- Bandocz,T.J., Bagreev,A., Adib,F., and Turk,A.2000. Unmodified versus caustic-impregnated carbons for control of hydrogen sulphide emissions from sewage plants. *Envir.Sci.Technol.* 34, 1069-1074.
- Cariou,S., and Guillot,J.M .2006. Double-layer tedlar bags: a means to limit humidity evolution of air samples and to dry humid air samples. *Annals of Bioanal. Chem.* 384,468-474.
- Cooper, P.F, and Wheeldom ,D.H .1991. Complete treatment of sewage in a two-fluidised bed system. In: *Biological fluidized bed treatment of water and wastewater*, Ellis Horwood Ltd.,London.
- Everett, D.H and Powl ,J.C. 1976. Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the Henry's Law region. *J.Chem.Soc.Farad.Trans.*72, 619-636.
- Gostelow,P., Parsons,S.A. and Stwetz,R.M .2001. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Res.* 35,579-597.
- Gregg, S.J and Sing, K.S.W .1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York.
- Keener,K.M., Zhang,J., Bottcher,R.W. and Munilla,R.D.2000.Evaluation of thermal desorption for the measurement of artificial swine odorants in the vapor phase. *Trans.ASAE.* 43,1229-1239.
- Kim-Yang,H.,Davies,S.,Von Bermuth,R.D. and Kline, E.A. 2001. *A Comparison of sampling methods for the characterization of odorous compounds in livestock facilities using gas chromatography-mass spectrometry*. American Society of Agricultural Engineers :St.Joseph,Michigan, ASAE Meeting paper No.01-4037
- Livermore, A. and Laing, D.G.1998.The influence of chemical complexity on the perception of multicomponent odor mixtures. *Percept. Psychophys.* 60,650-661.
- Shareefdeen,Z., Herner,B.,Webb, D. and Wilson,S.2003.Biofiltration eliminates nuisance chemical odors from industrial air streams. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30,168-174



- Schiffman, S.S, Bennett, J.L. and Raymer, J.H. 2001. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. *Agric. Forest Meteorol.* 108, 213-240.
- Steins, M. and Mars, P. 1977. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide. Influence of pore structure and chemical composition of various porous substances. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 16, 35-41.
- Suffet, I.H., Burlingame, G.A., Rosenfeld, P.E. and Bruchet, A. 2004. The value of an odor-quality-wheel classification scheme for wastewater plants. *Water Sci Technol.* 50(4), 25-32
- Tchobanoglous, G. and Burton, F.L. 1991. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Metcalf and Eddy Inc., McGraw Hill Inc., New York.
- Turk, A., Rago, O. and Karamitsos, H. 1992. Activated carbon systems for removal of light gases. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 661, 221-227.
- U.S E.P.A. 1985. *Design Manual for Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants*. EPA/625/1-85/018, U.S Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Vincent, A., and Hobson J. 1999. *Odour Control*. CIWEM Monographs on Best Practices 2. Terence Dalton, London.
- WEF. 1995. *Odor Control in Wastewater Treatment Plants*. WEF Manual of Practice No. 22, Water Environment Federation, Alexandria, VA
- Winegar, E.D. and Schmidt, C.C. 1998. Jerome 631-X portable hydrogen sulfide sensor : laboratory and field evaluation. In: *Report to Arizona Instrument Corporation*, pp15.
- Winter, P. and Duckman, S.C. 2000. Analysis of volatile odour compounds in digested sewage sludge and aged sewage sludge cake. *Water Sci. Technol.* 41(6), 73-80.
- Yang, Y. and Allen, E.R. 1994. Biofiltration Control of hydrogen sulfide: Design and Operational Parameters. *J. Air and Water Manag. Assoc.* 44, 863-868.
- Zhang, L., De Stryver, P. and Schegel, S. 2008. Chemical and Biological Technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. *Water Res.* 42, 1-12.