



Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Διπλωματική Εργασία

**Η επίδραση φυσικοχημικής προεπεξεργασίας
στην αερόβια χώνευση ενεργού ιλύος**

Παπαλέξης Αχιλλέας

Επιβλέπων Καθηγητής: Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Χανιά 2012

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Διαμαντόπουλο Ευάγγελλο, καθώς επίσης και το κ. Μαντζαβίνο Διονύσιο και τη κ. Βενιέρη Δανάη που είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη εργαστηρίου κ. Κουκουράκη Ελισάβετ, και τον μεταπτυχιακό φοιτητή Βακόνδιο Νίκο για την πολύτιμη βοήθεια τους καθόλη τη διάρκεια περαίωσης της συγκεκριμένης εργασίας, και για την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Με εκτίμηση

Παπαλέξης Αχιλλέας

Περίληψη

Στην εν λόγω εργασία μελετήθηκε η επίδραση φυσικοχημικής επεξεργασίας πριν την αερόβια χώνευση ενεργού ιλύος. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συστήματα δεξαμενών batch όγκου 6 λίτρων με μηχανική ανάδευση και αερισμό. Η ιλύς που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από το βιολογικό καθαρισμό των Χανίων, και πιο συγκεκριμένα από τη μονάδα μηχανικής πάχυνσης (φυγοκέντριση) της ιλύος, που παραγόταν από τη δευτεροβάθμια καθίζηση.

Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε δύο φάσεις. Την προ-επεξεργασία και τη αερόβια χώνευση η οποία διαρκεί 72 ώρες. Κατά τη διάρκεια του πειράματος μετρήσαμε τη συγκέντρωση των Ολικών και Πτητικών στερεών, τη Θερμοκρασία, το pH, το COD, το DOC και τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας της ιλύος.

Στη μία δεξαμενή προστέθηκαν 18ml Υπεροξειδίου του Υδρογόνου 30% ανά λίτρο λάσπης και χρησιμοποιήθηκε ως δεξαμενή αναφοράς. Στις υπόλοιπες δεξαμενές συνδυάστηκε η προσθήκη του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου με:

- 0,04 mol άλας του σιδήρου $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ανά λίτρο, δηλαδή περίπου 11,12 g σιδήρου.
- 0,04 mol άλας του μαγγανίου $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ανά λίτρο, δηλαδή 6,76 g μαγγανίου.
- 0,04 mol άλας του χαλκού $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ανά λίτρο, δηλαδή 9,98g χαλκού.
- τόσο οξύ H_2SO_4 χρειάστηκε για να μειωθεί το pH στο 3,5.
- επεξεργασία σε φούρνο μικροκυμάτων έως ότου η θερμοκρασία να φτάσει περίπου στους 70°C .
- επεξεργασία με Υπέρηχους, όπου η ενέργεια που προσδόθηκε στην ιλύ, να είναι ίδια με αυτή που δόθηκε κατά την επεξεργασία με μικροκύματα.

Από τα πειράματα έγινε αντιληπτό ότι οι μικροοργανισμοί δεν επανέρχονται πλήρως μέσα στις επόμενες ώρες από το σοκ της προεπεξεργασίας, με αποτέλεσμα, η αερόβια επεξεργασία να μην έχει τα αναμενόμενα αποτελέσματα.

Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία κατά την φάση της αερόβιας χώνευσης παραμένει σταθερή στα επίπεδα της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Το pH στις περιπτώσεις επεξεργασίας με άλατα μετάλλων, παρουσιάζει μία μικρή πτώση μετά την προεπεξεργασία, αντίθετα με την δεξαμενή αναφοράς και επεξεργασίας με μικροκύματα ή υπέρηχους, οι οποίες παρουσιάζουν μία μικρή αύξηση. Η δεξαμενή επεξεργασίας με οξύ παρουσιάζει μία σταθερή αύξηση της τιμής του pH κατά την χώνευση, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα συστήματα όπου το pH παραμένει σταθερό.

Στις δεξαμενές που η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με υπέρηχους και μικροκύματα, παρατηρήθηκε μεγάλη μεταβολή του sCOD. Στη περίπτωση των μικροκυμάτων αυξήθηκε κατά 2294%, και στην περίπτωση των υπέρηχων κατά 1554%. Αντίστοιχα μεγάλη μεταβολή παρατηρήθηκε και στις συγκεντρώσεις του DOC. Στα μικροκύματα το DOC αυξήθηκε κατά 1170% και στους υπέρηχους κατά 1412%.

Όσον αφορά την αφυδατωσιμότητα της ιλύος, τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν στις δεξαμενές που προστέθηκε άλας Σιδήρου και άλας Μαγγανίου. Στη δεξαμενή με το άλας Σιδήρου ο χρόνος διήθησης μειώθηκε κατά 91%, και στη δεξαμενή με το άλας μαγγανίου μειώθηκε κατά 77%. Στη δεξαμενή με το άλας Χαλκού, ο χρόνος διήθησης μειώθηκε κατά 85%, αλλά δεν παρουσιάστηκε σημαντική αύξηση του sCOD και του DOC. Τέλος, στη περίπτωση της δεξαμενής που μειώθηκε το pH, βελτιώθηκαν τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας, καθότι μειώθηκε ο χρόνος διήθησης κατά 71%. Ταυτόχρονα παρουσιάστηκε αύξηση του DOC κατά 1380%, αλλά δεν υπήρξε αντίστοιχη αύξηση του sCOD.

1.	Εισαγωγή	6
2.	Θεωρητικό Μέρος	7
2.1.	Ενεργός Ιλύς	7
2.1.1.	Δομή	7
2.1.2.	Νερό.....	8
2.1.3.	Εξωκυτταρικά Πολυμερή.....	9
2.1.4.	Παθογόνοι Μικροοργανισμοί	9
2.2.	Επεξεργασία ενεργού ιλύος	10
2.2.1.	Μείωση του όγκου της ιλύος	10
2.2.2.	Σταθεροποίηση της ιλύος.....	11
2.2.2.1.	Βιολογική μέθοδος επεξεργασίας.....	11
2.2.2.2.	Χημική επεξεργασία	15
2.2.2.3.	Φυσική επεξεργασία	17
2.2.2.4.	Συνδυασμός επεξεργασιών.....	18
3.	Πειραματικό Μέρος	19
3.1.	Περιγραφή Συστήματος	19
3.2.	Πειραματική διαδικασία	20
3.3.	Αναλυτικό μέρος	20
4.	Αποτελέσματα	28
4.1.	Θερμοκρασία.....	28
4.2.	pH	29
4.3.	Χρόνος Διήθησης.....	30
4.4.	Ειδική Αντίσταση.....	31
4.5.	COD.....	33
4.6.	Στερεά.....	35
4.7.	Οργανικός και Ανόργανος Άνθρακας.....	37
4.8.	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα	39
5.	Συμπεράσματα	40
6.	Βιβλιογραφία.....	41

1. Εισαγωγή

Η επεξεργασία της ιλύος σε μία μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις κατά τον σχεδιασμό των εγκαταστάσεων. Η επεξεργασία της ιλύος, κυρίως της δευτεροβάθμιας, απαιτεί μεγάλους χρόνους παραμονής, και συνεπώς μεγάλο κόστος τόσο κατασκευής των δεξαμενών όσο και λειτουργίας. Επιπλέον σε ελάχιστες περιπτώσεις η επεξεργασμένη ιλύς έχει τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό ή πληρωτικό υλικό σε χωματουργικά έργα. Το αποτέλεσμα είναι συνήθως να οδηγείται σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, αυξάνοντας επιπλέον το κόστος λειτουργίας μιας εγκατάστασης βιολογικού καθαρισμού. Σε εγκαταστάσεις μεγάλου δυναμικού, μία εναλλακτική αποτελεί η αναερόβια χώνευση της ιλύος και η χρήση του παραγόμενου αερίου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παρόλα αυτά αυτή η λύση δεν είναι εφικτή σε μικρές εγκαταστάσεις.

Στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι η επίδραση της επεξεργασίας της ιλύος προ της αερόβιας επεξεργασίας, με στόχο την βελτιστοποίηση της χώνευσης. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η προσθήκη Υπεροξειδίου του Υδρογόνου σε συνδυασμό με άλας Σιδήρου, άλας Μαγγανίου, άλας Χαλκού, μικροκυμάτων, υπερήχων και η μείωση του pH πριν την χώνευση. Όλα τα πειράματα ήταν με σύστημα Batch και η αερόβια χώνευση διήρκησε 72h.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1. Ενεργός Ιλύς

Το σύνολο των ουσιών που έχουν καθίσει μετά τις κατάλληλες διαδικασίες σε ένα βιολογικό καθαρισμό ονομάζεται ιλύς. Συνήθως έχουμε δύο στάδια καθίζησης σε ένα βιολογικό καθαρισμό. Τη πρωτοβάθμια και τη δευτεροβάθμια. Στη πρωτοβάθμια καθίζηση εντοπίζουμε κυρίως τα στερεά σωματίδια που υφίστανται στα υγρά απόβλητα, ενώ στη δευτεροβάθμια εντοπίζουμε συσσωματώματα αερόβιων μικροοργανισμών. Η ιλύς της δευτεροβάθμιας καθίζησης ονομάζεται και ενεργός ιλύς. Ένα 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. Στη 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 συγκέντρωσή 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 βοηθούν να προσδιορίσουμε τα κύρια χαρακτηριστικά της ιλύος.

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 συγκροτούν ομάδες βιομάζας δημιουργώντας συσσωματώματα, επιδρούν σημαντικά στα χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος.

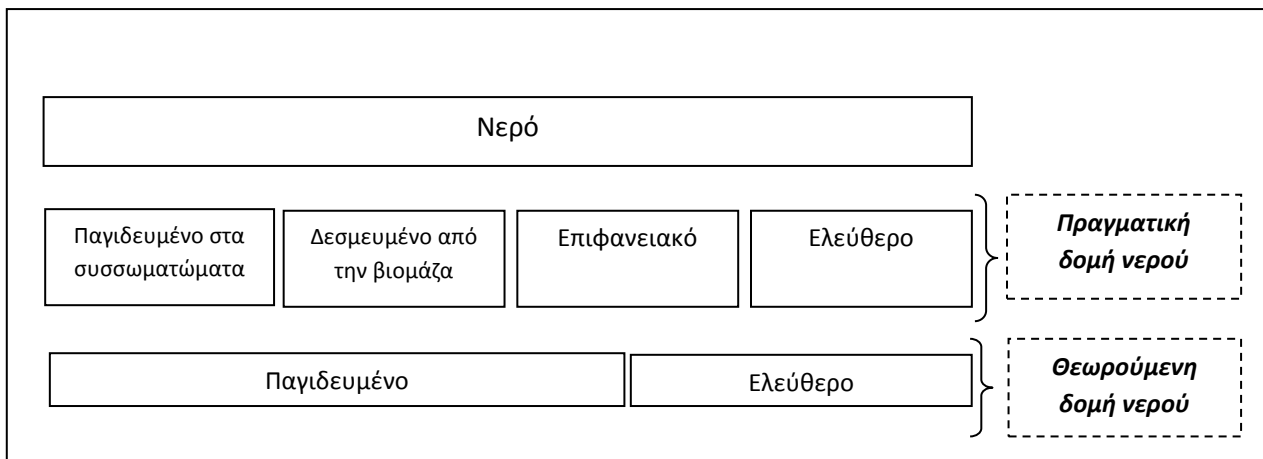
Πιο αναλυτικά, τα συσσωματώματα αποτελούνται από βιομάζα, πολυμερή, για τα οποία αναφέραμε πιο πάνω τον ρόλο τους, νερό, κolloειδή και σε μικρότερο βαθμό από κατιόντα. Όταν αυτά συγκροτούνται μαζί, δημιουργούν συσσωματώματα α) 2,5 μm και β) 16 μm. Τα συσσωματώματα των 16 μm με τη βοήθεια των εξωκυτταρικών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

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.



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 τα πολυμερή επιδρούν σημαντικά στην ιλύ, είναι γιατί δημιουργούν τις κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη μικροοργανισμών που συντελούν στη σταθεροποίηση της ιλύος. 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 αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα στην απομάκρυνση του νερού από την ιλύ.

2.1.4. Παθογόνοι Μικροοργανισμοί

Η ιλύς περιέχει μεγάλες ποσότητες παθογόνων και μη μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να τη χρησιμοποιήσουμε ως εδαφοβελτιωτικό χωρίς επεξεργασία. Επίσης οι διάφοροι μικρορύποι που καταλήγουν στα υγρά απόβλητα, δεσμεύονται από τη βιομάζα με αποτέλεσμα να καταλήγουν στην ιλύ 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 4) τη μείωση του όγκου της ιλύος.

2.2.1. Μείωση του όγκου της ιλύος

Όπως αναφέραμε και πιο πάνω, επειδή το κόστος που απαιτείται για την επεξεργασία και απομάκρυνση της ιλύος είναι ιδιαίτερα υψηλό, είναι αναγκαία η μείωση του όγκου της ιλύος που θα οδηγηθεί προς τελική διάθεση.

Παρόλο έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη μείωση της ιλύος, δεν έχει γίνει ακόμα δυνατόν να βρεθεί ποια είναι η καλύτερη μέθοδος αφυδάτωσης της ιλύος. Η μέτρηση της ειδικής αντίστασης της ιλύος, η φυγοκέντριση καθώς και κάποιες άλλες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για το προσδιορισμό της δυνατότητας αφυδατωσιμότητας της ιλύος. Βέβαια τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται μια νέα μέθοδος, η οποία δεν έχει να κάνει με την αφυδατωσιμότητα της ιλύος, αλλά με το ποσοστό του ελεύθερου νερού που υπάρχει στο αρχικό και στο τελικό δείγμα. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του ελεύθερου νερού που υπάρχει στο τελικό δείγμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η δυνατότητα αφυδατωσιμότητας της ιλύος.

Στην Ελλάδα η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για αφυδάτωση είναι οι ταινιοφιλτροπρέσες, αλλά συχνά συναντάται και η φυγοκέντριση. Άλλες τεχνικές που εφαρμόζονται σε παγκόσμιο επίπεδο είναι οι κλίνες ξήρανσης, οι λίμνες ιλύος, οι φιλτροπρέσες με δίσκους και άλλες.

2.2.2. Σταθεροποίηση της ιλύος

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

2.2.2.1. Βιολογική μέθοδος επεξεργασίας

Η βιολογική επεξεργασία εξαρτάται από την ύπαρξη ή μη οξυγόνου. Στη 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, για θερμοκρασίες μικρότερες των 10°C, μεσόφιλες για θερμοκρασίες μεταξύ 15-45°C και θερμόφιλες για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 50°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, και για να επιτευχθεί καλύτερη χώνευση.

Αναερόβια

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

- 1^ο στάδιο είναι η υδρόλυση. Κατά την υδρόλυση τα πολύπλοκα οργανικά μόρια διασπώνται σε απλούστερα.
- 2^ο στάδιο είναι η 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 την 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 την 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

<i>Χρόνος Παραμονής (μέρες)</i>	<i>Μείωση πτητικών στερεών(%)</i>
30	65,5
20	60
15	56

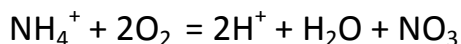
Αερόβια

Στην αερόβια χώνευση γίνεται οξείδωση του οργανικού υλικού και ταυτόχρονα νιτροποίηση. Στην αερόβια χώνευση χρησιμοποιείται ιλύς που προέρχεται από την 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 (συνηθέστερα) 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.

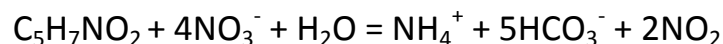
-Αποδόμηση βιομάζας



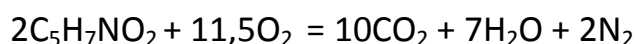
-Νιτροποίηση της αμμωνίας



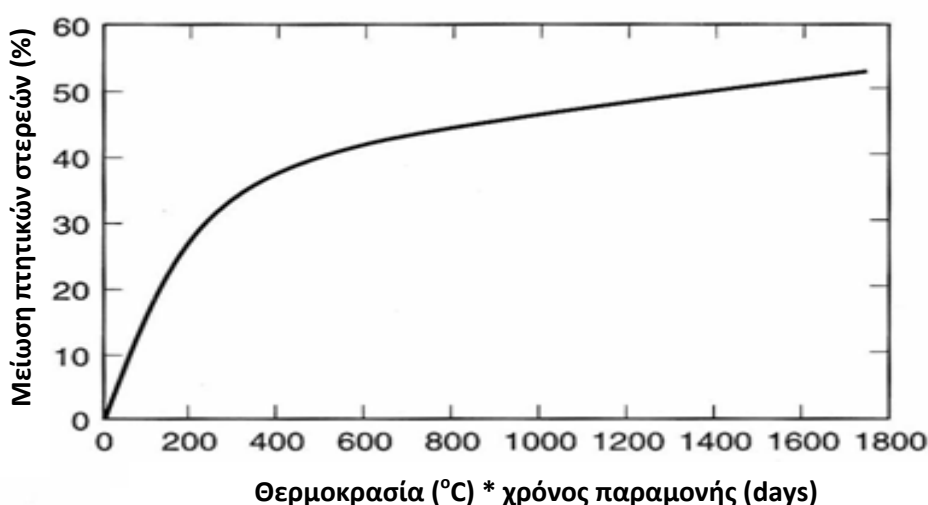
-Απονιτροποίηση



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 2: Μείωση των πτητικών στερεών συναρτήσει του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας

Το αρνητικό της χρήσης της αερόβιας χώνευσης είναι 1) ότι εξαιτίας του αερισμού αυξάνεται το κόστος και 2) οι μικρές τιμές απομάκρυνσης των πτητικών στερεών.

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 έλλειψη οσμών και να μην υπάρχει κίνδυνος έκρηξης και 3) ότι εξαιτίας των μικρών χρόνων παραμονής στα μεσόφιλα και θερμοφιλα συστήματα κυρίως, το αρχικό κόστος είναι μικρό, και μειώνεται ο απαιτούμενος όγκος των δεξαμενών.

Απόδοση αερόβιων συστημάτων συναρτήσει θερμοκρασίας

Όπως φαίνεται στους παρακάτω πίνακες, όταν η αερόβια χώνευση πραγματοποιείται σε μεσόφιλα ή θερμοφιλα συστήματα, σε μικρούς χρόνους παραμονής επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση πτητικών στερεών. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι εξώθερμες, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται αυτόθερμη θερμοφιλή αερόβια χώνευση ιλύος (Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion, A.T.A.D.).

Πίνακας 2: Μείωση των πτητικών στερεών συναρτήσει της θερμοκρασίας [17]

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 [17]

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

Συστήματα αυτόθερμης θερμοφιλής αερόβιας χώνευσης ιλύος

Κατά την αερόβια χώνευση παράγεται θερμότητα ίση περίπου με 24kcal/lτ 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 αντιδράσεις νιτροποίησης. Συνεπώς στα προϊόντα που παράγονται μετά την επεξεργασία προστίθεται και η αμμωνία, μέρος της οποίας μπορεί να μετατραπεί σε νιτρικά. Η ακόλουθη αντίδραση περιγράφει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος:



Τα συστήματα A.T.A.D. αποτελούνται από δύο δεξαμενές στη σειρά, στις οποίες 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.

2.2.2.2. Χημική επεξεργασία

Αλκαλική επεξεργασία

Σκοπός της αλκαλικής επεξεργασίας είναι η αύξηση και σταθεροποίηση του pH, με την προσθήκη των κατάλληλων χημικών ενώσεων. Το οξείδιο του ασβεστίου έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για αυτό το σκοπό, καθώς επίσης και κάποιες άλλες χημικές ενώσεις, όπως το FeO_4^{2-} , το οποίο με το που προστίθεται παράγει οξυγόνο το οποίο βοηθάει τη σταθεροποίηση, και το οξείδιο του ασβεστίου. Βασική προϋπόθεση για να γίνει η σταθεροποίηση του pH, είναι να διατηρηθεί σε τιμές ίσες ή ανώτερες του 12 για τουλάχιστον 72 ώρες.

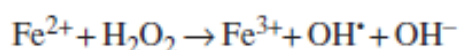
Οξειδωση

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 (πχ 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 H_2O_2 παρουσίασε μείωση κατά 34-52 % σε σχέση με την ιλύ που δεν έχει δεχθεί καμία επεξεργασία.

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό, και η εφαρμογή του για την επεξεργασία ανόργανων και οργανικών ρύπων χρησιμοποιείται εδώ και καιρό. Η

οξειδωση από υπεροξειδίο του υδρογόνου μόνο όμως δεν είναι αρκετή για υψηλές συγκεντρώσεις ανθεκτικών ρύπων, όπως είναι οι χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις και οι ανόργανες ενώσεις. Άλατα μετάλλων, το όζον και η υπέρυθρη ακτινοβολία μπορούν να ενεργοποιήσουν το H₂O₂ να σχηματίσει υδροξυλικές ρίζες που είναι ιδιαίτερα οξειδωτικές. Το αντιδραστήριο Fenton είναι μία μίξη υπεροξειδίου του υδρογόνου και σιδηρούχων σιδήρου. Ο σίδηρος έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, συμβάλλοντας στη δημιουργία υψηλά δραστικών ριζών υδροξυλίου [3].



Ο πιο γνωστός συνδυασμός είναι του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου με άλατα σιδήρου, συνδυασμός γνωστό ως «αντιδραστήριο Fenton». Η εν λόγω μέθοδος επεξεργασίας 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 όπως CO₂, νερό και ανόργανα άλατα.

Όξινη επεξεργασία

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. Τα βέλτιστα αποτελέσματα με την όξινη επεξεργασία εμφανίστηκαν όταν το pH της λάσπης ήταν περίπου 3, παρόλο που οργανικά και μέταλλα, όπως το αλουμίνιο και ο ολικός οργανικός άνθρακας, που επηρεάζουν την αφυδατωσιμότητα απομακρύνονταν [6]. Μια δεύτερη μελέτη υποδεικνύει μεγαλύτερη διαλυτοποίηση των πρωτεϊνών σε αλκαλικά pH, αλλά και όξινες τιμές αυξάνουν οι συγκεντρώσεις των πρωτεϊνών στην υγρή φάση σε σχέση με το ουδέτερο pH. Επιπλέον σε όξινες συνθήκες εμφανίζονται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην υγρή φάση Αζώτου και Φωσφόρου [5].

Οζόνωση

Με τη διαδικασία της οζόνωσης μπορούμε να πετύχουμε τη μείωση των βιοστερεών που περιέχονται στην ιλύ, καθώς επίσης να βελτιώσουμε και την αφυδατωσιμότητα αυτής. Ωστόσο η δόση που απαιτείται για να βελτιώσουμε την αφυδατωσιμότητα της ιλύος, είναι πολύ μικρότερη από αυτή που απαιτείται για τη μείωση των βιοστερεών. Με τη διαδικασία της οζόνωσης πετυχαίνουμε τη διάσπαση των κυττάρων που περιέχουν το νερό στην ιλύ, με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται και να διαλυτοποιείται οργανική ύλη στην υγρή φάση [4].

2.2.2.3. 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.

Θερμική Επεξεργασία

Στη θερμική επεξεργασία, για να γίνει σταθεροποίηση της ιλύος, πρέπει να διατηρηθεί σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, ώστε να αδρανοποιηθούν οι μικροοργανισμοί. 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 σταθεροποίηση της ιλύος. Οι παραπάνω συνδυασμοί θερμοκρασίας – χρόνου με τους οποίους επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση ονομάζεται ασφαλής ζώνη.

Επεξεργασία με μικροκύματα

Η επεξεργασία με μικροκύματα είναι μία νέα μέθοδος που χρησιμοποιείται, και έχει ως αποτέλεσμα τη πλήρη σταθεροποίηση της ιλύος, καθώς επίσης και τη μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων της ιλύος. 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. Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι οι χαμηλότερες συχνότητες μικροκυμάτων, μικρότερες των 2450MHz, καταστρέφουν τις αλυσίδες του DNA. Αν και το τελικό αποτέλεσμα της χρήσης των μικροκυμάτων είναι η θέρμανση της ιλύς, η χρήση των μικροκυμάτων

έχει σημαντικό πλεονέκτημα έναντι της κλασικής θερμικής επεξεργασίας το μικρότερο κόστος ανά βαθμός θέρμανσης.

Επεξεργασία με υπέρηχους

Στην επεξεργασία με υπέρηχους, των υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, παρατηρείται μείωση του μικροβιολογικού κλάσματος της ιλύος. Συνήθως η επεξεργασία με υπέρηχους χρησιμοποιείται ως προεπεξεργασία της ιλύος πριν την αναερόβια χώνευση, βελτιώνοντας την απόδοση της χώνευσης.

Μελέτες απέδειξαν ότι σχετικά χαμηλής συχνότητας υπέρηχοι (20 kHz) και σχετικά υψηλής υπερηχητικής έντασης είναι οι κατάλληλοι για την αποσύνθεση της ιλύος. Επίσης, από πειράματα που έγιναν αποδείχτηκε ότι η χρήση υπέρηχων είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του sCOD και την αύξηση στη παραγωγή μεθανίου [4]. Ακόμα η εφαρμογή υπέρηχων υψηλής έντασης για μικρό χρονικό διάστημα δίνει καλύτερα αποτελέσματα από ότι η εφαρμογή υπέρηχων χαμηλής έντασης και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Τέλος, η χρήση υπέρηχων μαζί με οξειδωτικούς παράγοντες δεν παρουσίασε αύξηση του sCOD παρά μόνο μία μικρή αύξηση του TOC, αλλά επίσης δεν παρουσιάστηκε αύξηση στη παραγωγή μεθανίου.

2.2.2.4. 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 επεξεργασίας πριν τη χώνευση είναι:

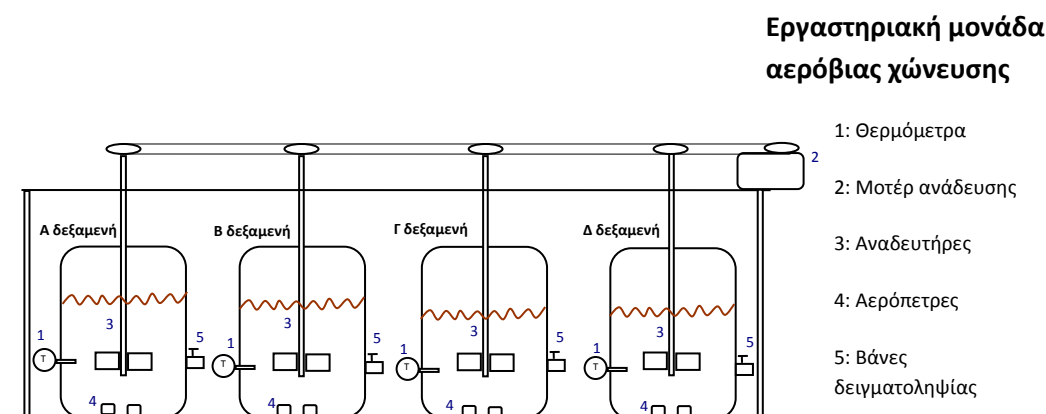
- Βελτίωση της διαδικασίας της χώνευσης
- Βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος
- Αύξηση της παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση

3. Πειραματικό Μέρος

3.1. Περιγραφή Συστήματος

Για την έναρξη και πραγματοποίηση του πειράματος σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε μία πολλαπλή μονάδα αερόβιας επεξεργασίας για να μελετηθεί αν μπορούμε να εφαρμόσουμε την αερόβια χώνευση ιλύος στη Κρήτη. Η ιλύς που επεξεργαστήκαμε προέρχεται από το βιολογικό καθαρισμό των Χανίων, και πιο συγκεκριμένα από τη μονάδα μηχανικής πάχυνσης (φυγοκέντριση) της ιλύος, που παραγόταν από τη δευτεροβάθμια καθίζηση.

Το σύστημα αποτελείται από 4 δεξαμενές των 12 λίτρων για λειτουργία ως συστήματα συνεχούς ανάδευσης. Όλες οι δεξαμενές μονώθηκαν με πετροβάμβακα B-040 της εταιρίας Geolan. Οι δεξαμενές διέθεταν κοινό σύστημα ανάδευσης. Αερόπετρες τοποθετήθηκαν εντός έτσι ώστε να γίνεται αερισμός των δεξαμενών, και ο αέρας προερχόταν από αεροσυμπιεστή. Τέλος σε κάθε δεξαμενή τοποθετήθηκαν θερμόμετρα. Το σύστημα τοποθετήθηκε σε κλειστό χώρο εντός του εργαστηρίου, στον οποίο η θερμοκρασία διατηρείτο σταθερή.



Σχήμα 3: Σκαρίφημα εργαστηριακής μονάδας αερόβιας χώνευσης με 4 δεξαμενές

3.2. Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε δύο φάσεις. Την προ-επεξεργασία και τη χώνευση η οποία διαρκεί 72 ώρες. Κατά τη διάρκεια του πειράματος μετρήσαμε τη συγκέντρωση των ολικών και πτητικών στερεών, τη θερμοκρασία, το pH, το COD, το TOC και την αφυδατωσιμότητα (με πειράματα διήθησης).

Μια δεξαμενή χρησιμοποιήθηκε ως δεξαμενή αναφοράς, και προστέθηκαν σε αυτές 18ml Υπεροξειδίου του Υδρογόνου 30% ανά λίτρο λάσπης. Επίσης, η ποσότητα αυτή Υπεροξειδίου του Υδρογόνου προστέθηκε και στις υπόλοιπες περιπτώσεις.

Στις υπόλοιπες δεξαμενές προσθέσαμε

- 0,04 mol άλας του σιδήρου $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ανά λίτρο, δηλαδή περίπου 11,12 g σιδήρου.
- 0,04 mol άλας του μαγγανίου $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ανά λίτρο, δηλαδή 6,76 g μαγγανίου
- 0,04 mol άλας του χαλκού $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ανά λίτρο, δηλαδή 9,98g χαλκού
- τόσο οξύ H_2SO_4 χρειάστηκε για να μειωθεί το pH στο 3,5

Στις δύο τελευταίες δεξαμενές μετά την προσθήκη του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου, η ιλύς επεξεργάστηκε

- σε φούρνο μικροκυμάτων έως ότου να φτάσει περίπου στους 70°C
- με μηχανήμα υπέρηχων, όπου έμεινε τόση ώρα έτσι ώστε η ενέργεια που προσδόθηκε στην ιλύ, να είναι ίδια με αυτή που δόθηκε κατά την επεξεργασία με μικροκύματα

3.3. Αναλυτικό μέρος

Βασικό πρόβλημα της μελέτης της ενεργού ιλύος είναι η έλλειψη παραμέτρων, οι οποίες δύναται 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)) καθώς και το **Διαλυμένο Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (sCOD)** στις περιπτώσεις που η συνολική συγκέντρωση των στερεών είναι μικρή, ή **Ολικά Στερεά (TS)** και **Πτητικά Στερεά (VS)** στην περίπτωση που η συγκέντρωση των στερεών στην ιλύ να είναι τέτοια που να μας δίνει ένα ημι-στερεό υλικό. Ομοίως παρουσιάζεται το ίδιο πρόβλημα και στην προσπάθεια προσδιορισμού της δυνατότητας αφυδάτωσης ή πάχυνσης της ιλύος. Μία μέθοδος προσδιορισμού είναι η μέτρηση **Sludge Volume Index (SVI)**, δηλαδή ο 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 αφυδατωσιμότητας της ιλύος. Παρόλο που έχει οριστεί και ως πρωτόκολλο μέτρησης της εν λόγω παραμέτρου στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (APHA), η συσχέτιση της εν λόγω μέτρησης με την αφυδατωσιμότητα της ιλύος έχει επιβεβαιωθεί από αρκετές μελέτες, αλλά και απορριφτεί από άλλες. Συχνά χρησιμοποιείται και η μέτρηση της **Ειδικής Αντίστασης της Ιλύος** μία μέθοδος όμως που απαιτεί την γνώση του ιξώδους της ιλύος.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων μετριούνταν καθημερινά οι θερμοκρασίες των δεξαμενών, της ιλύος εκροής και του περιβάλλοντος. Επιπλέον υπολογίζονταν το ποσοστό των ολικών στερεών, των πτητικών στερεών, ο Συνολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC), το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD), η ειδική αντίστασή της ιλύος, και η ταχύτητα διήθησης της ιλύος. Τέλος επειδή για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης της ιλύος απαιτείται η γνώση του ιξώδους, χρησιμοποιήθηκε διάγραμμα αντιστοίχισης του ιξώδους με την συγκέντρωση στερεών που είχε δημιουργηθεί κατά την διάρκεια προηγούμενων πειραμάτων.

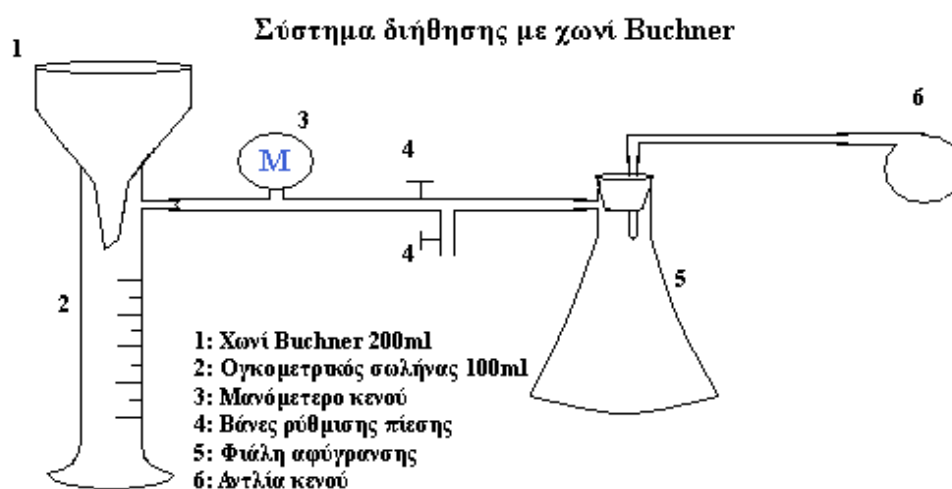
Μέτρηση Ολικών Στερεών (TS) και Πτητικών Στερεών (VS)

Ο υπολογισμός των Στερεών του συστήματος πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την 2540G μέθοδο του «Standard Methods for examination of water and wastewater, 18th edition, 1992» [2]: 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 500°C για 2 ώρες.

Προσδιορισμός ειδικών χαρακτηριστικών της αφυδατωσιμότητας της ιλύος

Για την μέτρηση της ειδικής αντίστασης της ιλύος και της ταχύτητας διήθησης, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα διήθησης που φαίνεται στο Σχήμα 4. 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 εφαρμοζόταν κενό 0,5 bar. Στην συνέχεια η ποσότητα του διηθήματος καταγραφόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, μικρότερα στην αρχή και μεγαλύτερα στην συνέχεια. Η μέτρηση έληγε όταν εμφανιζόντουσαν ρωγμές στον πλακούντα (περίπου όταν το διήθημα κυμαινόταν μεταξύ 60-70ml).



Σχήμα 4: 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:

$$\frac{dVA}{dT} = \frac{P}{\mu R_T} \quad (1)$$

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.

$$R_T = r^* CV/A + R_m \quad (2)$$

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 $\frac{dVA}{dT} = \frac{P}{\mu r^* C V} \quad (3)$.

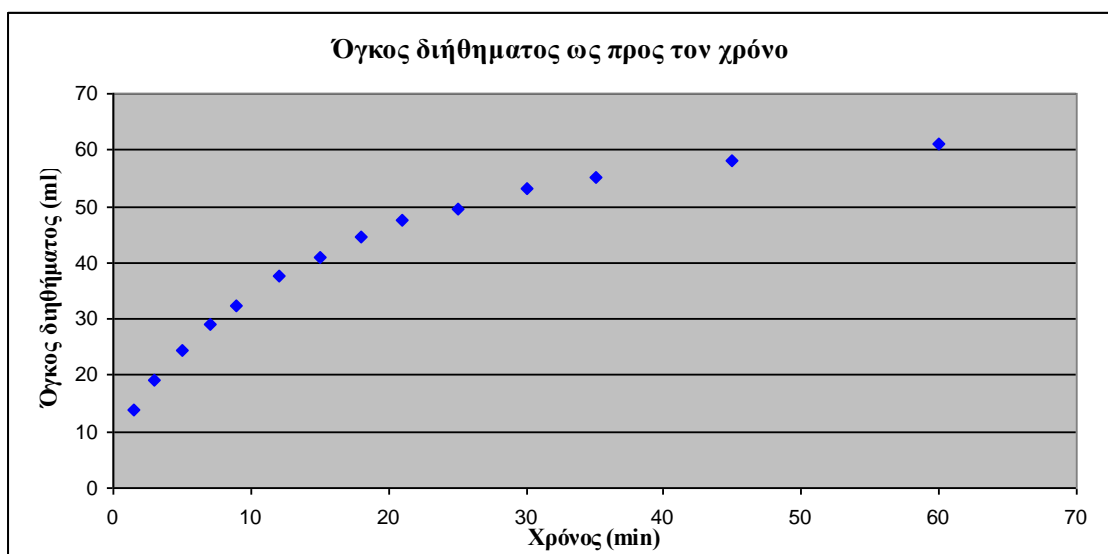
Αφού κατά την διήθηση έχουμε σταθερή επιφάνεια θα έχουμε $\frac{dV}{dT} = \frac{PA}{\mu r^* C V} \quad (4)$.

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

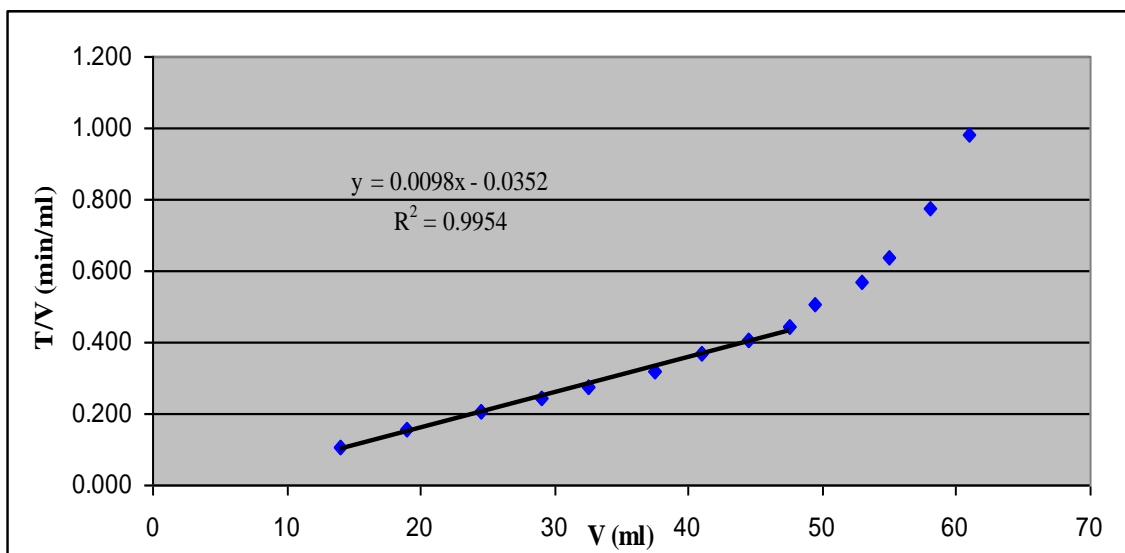
Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση (4) προκύπτει η σχέση:

$$\frac{T}{V} = \frac{\mu r^* C}{2PA} V \quad (5)$$

Από τα πειραματικές μετρήσεις δύναται να υπολογιστεί η κλίση b της εξίσωσης $T/V=f(V)$. Από τα δεδομένα των μετρήσεων προκύπτει το Σχήμα 5 που μας δείχνει τον όγκο του διηθήματος ως προς τον χρόνο. Από το Σχήμα 6 μπορεί να υπολογιστεί η κλίση της εξίσωσης $T/V=f(V)$. Για τον υπολογισμό της δεν χρησιμοποιούνται τα δεδομένα κατά τα πρώτα δευτερόλεπτα, στα οποία η διήθηση επηρεαζόταν και από την αντίσταση του φίλτρου.



Σχήμα 5: Όγκος διηθήματος ως προς τον χρόνο με χρήση του συστήματος διήθησης Buchner.



Σχήμα 6: Χρόνος /Όγκος διηθήματος ως προς τον όγκο διηθήματος με χρήση του συστήματος διήθησης Buchner.

Από την σχέση (5) η κλίση μπορεί να οριστεί ως $b = \frac{\mu^* C}{2PA^2}$ (6).

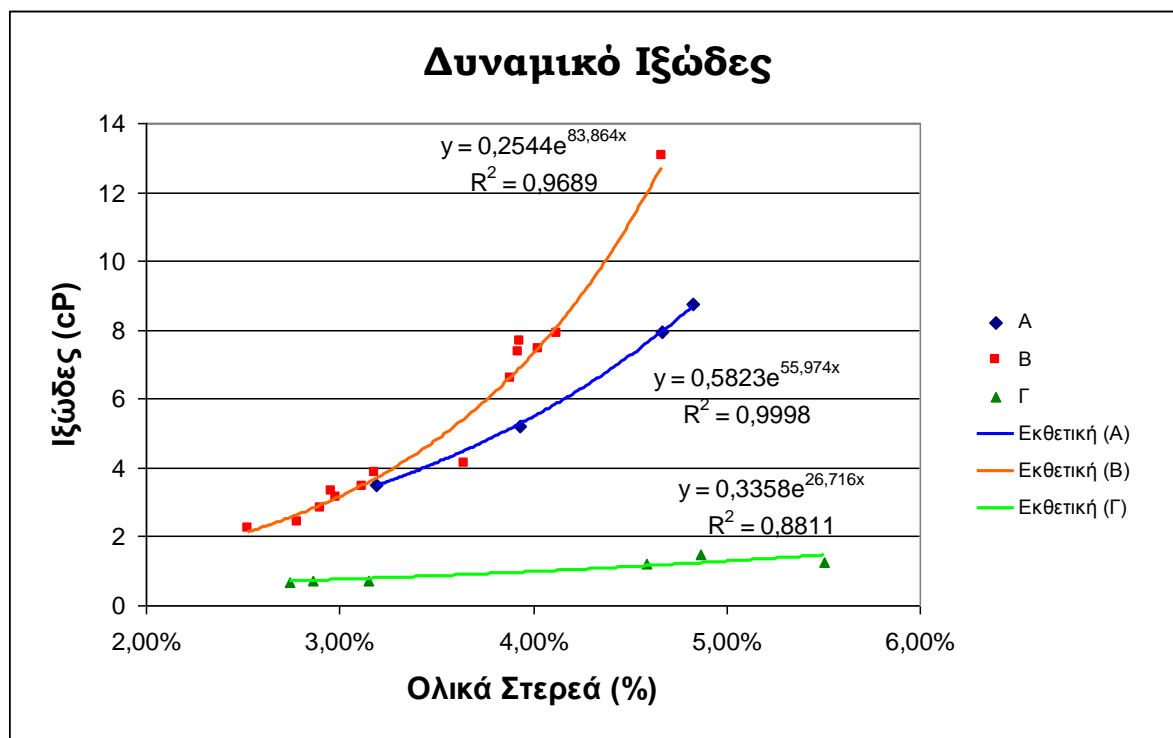
Συνεπώς η ειδική αντίσταση της ιλύος δίνεται από την σχέση $r^* = \frac{2bPA}{\mu C}$ (7).

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.

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 όγκο διηθήματος ισούται με τον μισό όγκο της ιλύος που οδηγήσαμε προς διήθηση (στην περίπτωση μας 50ml).

Μέτρηση του δυναμικού ιξώδους

Για τον υπολογισμό του ιξώδους (το οποίο απαιτείται για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης της ιλύος), χρησιμοποιήθηκε το παρακάτω διάγραμμα που έχει προκύψει από προηγούμενη έρευνα του εργαστηρίου.



Σχήμα 7: Ιξώδες ιλύος (cP) συναρτήσει των ολικών στερεών. Α: Ιλύς που έχει επεξεργαστεί με μικροκύματα. Β: Αερόβια ιλύς. Γ: Αναερόβια ιλύς.

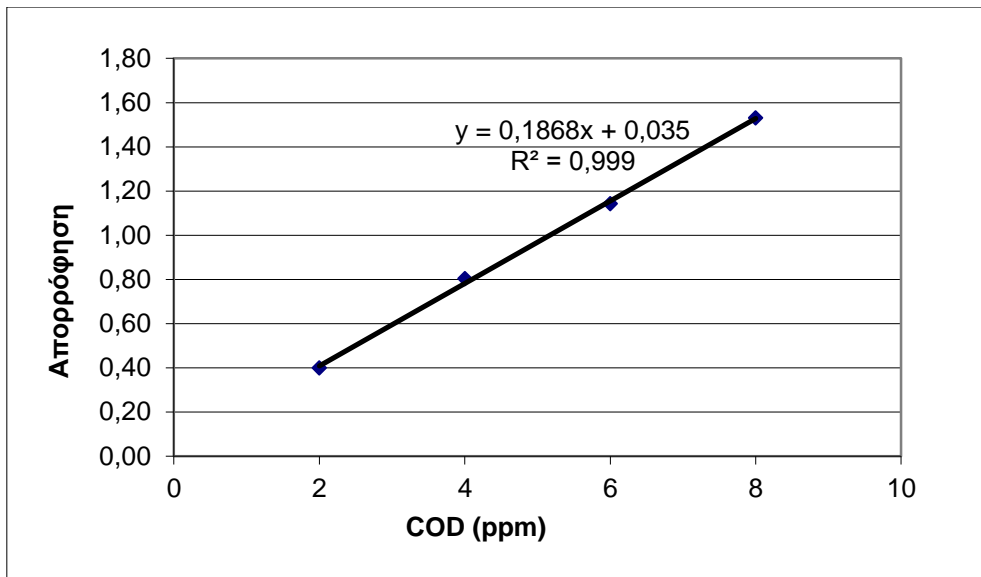
Μέτρηση του TOC

Όλα τα δείγματα πριν μετρηθούν, διηθήθηκαν με φίλτρα των 0,45μm. Μετρήθηκε ο ολικός και ανόργανος άνθρακας με το μηχάνημα TOC-5000A της εταιρίας SHIMADZU.

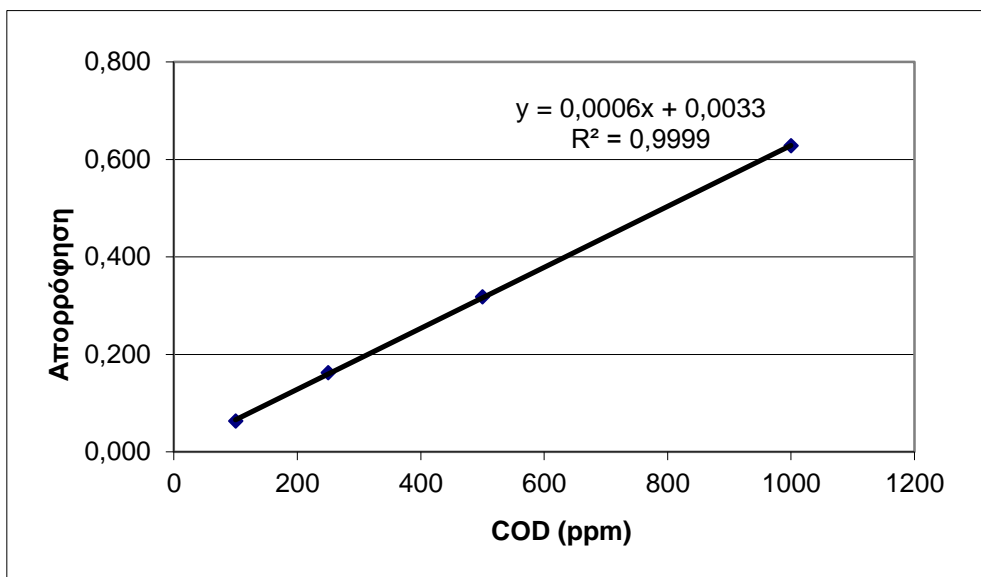
Μέτρηση του COD

Για να μετρήσουμε το COD χρησιμοποιήσαμε το CD CELLTEST που πραγματοποιεί μέτρηση με φωτομετρική μέθοδο. Το kit που χρησιμοποιήθηκε έχει προμηθευτεί από την εταιρία MERC και το φασματοφωτόμετρο ήταν το μοντέλο UV-1202 της εταιρίας SHIMADZU.

Χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικά ΚΙΤ COD για τα αντίστοιχα εύρη τους, και οι καμπύλες που χρησιμοποιήσαμε είναι οι εξής:



Σχήμα 9: Καμπύλη βαθμονόμησης του κιτ συγκεντρώσεων 500-10000ppm



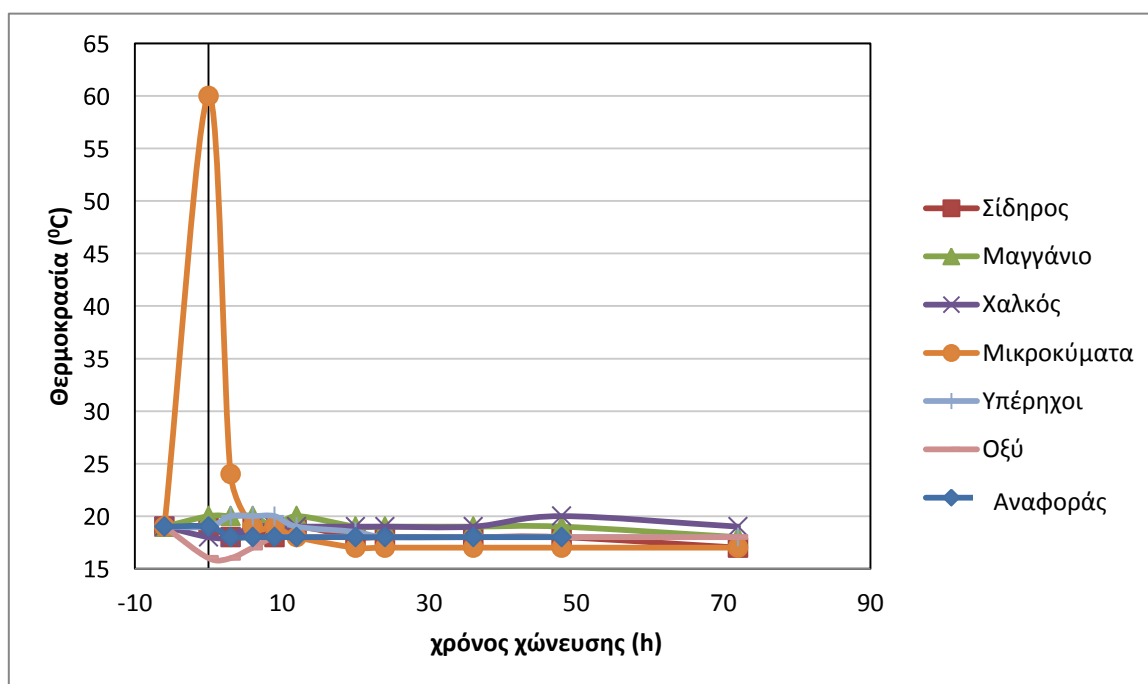
Σχήμα 10: Καμπύλη βαθμονόμησης του κιτ συγκεντρώσεων 25-1500ppm

Μετρήθηκε το TOTAL COD και το SOLUBLE COD. Στο sCOD τα δείγματα διηθήθηκαν με φίλτρο των 0,45 μm.

4. Αποτελέσματα

Σε όλα τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η εκάστοτε μεταβλητή συναρτήσει του χρόνου χώνευσης. Οι τιμές που βρίσκονται σε «αρνητικό» χρόνο είναι οι αρχικές τιμές της ύλης, ενώ οι τιμές για $t=0$ αντιστοιχούν στις μετρήσεις αμέσως μετά τη προεπεξεργασία της ύλης και συνεπώς την αρχή της χώνευσης.

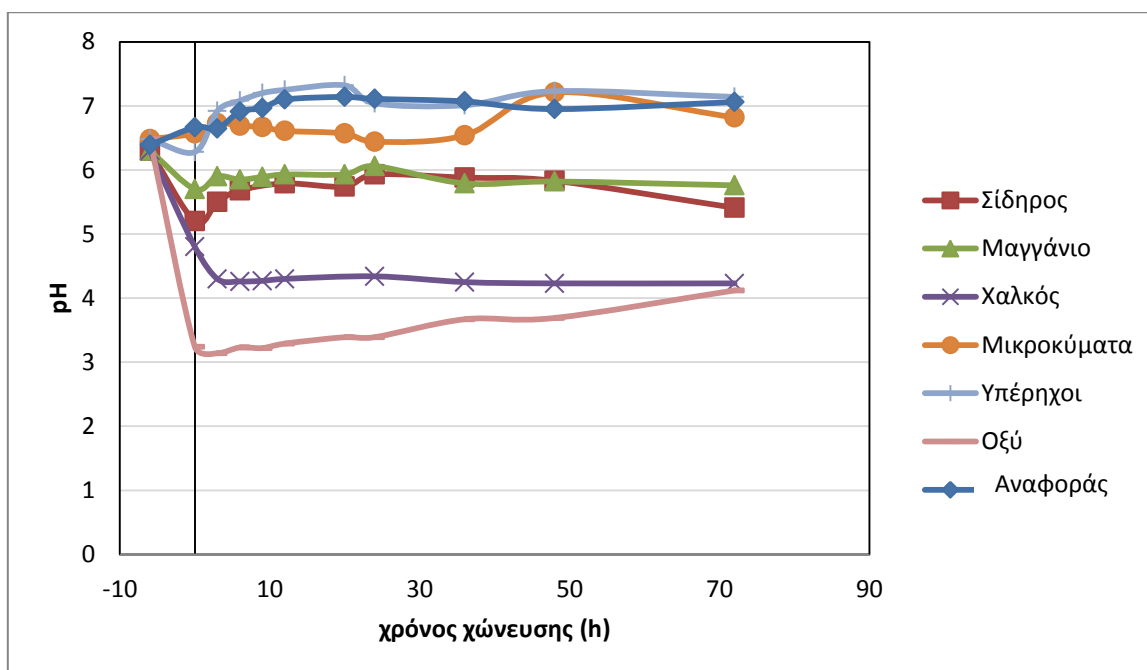
4.1. Θερμοκρασία



Σχήμα 11: Η Θερμοκρασία σε κάθε δεξαμενή σε συνάρτηση με το χρόνο χώνευσης

Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία σε όλες τις δεξαμενές διατηρήθηκε περίπου σταθερή στους 17-19°C, η οποία ήταν και η θερμοκρασία περιβάλλοντος, και δεν δημιουργήθηκαν μεσόφιλες συνθήκες.

4.2. pH

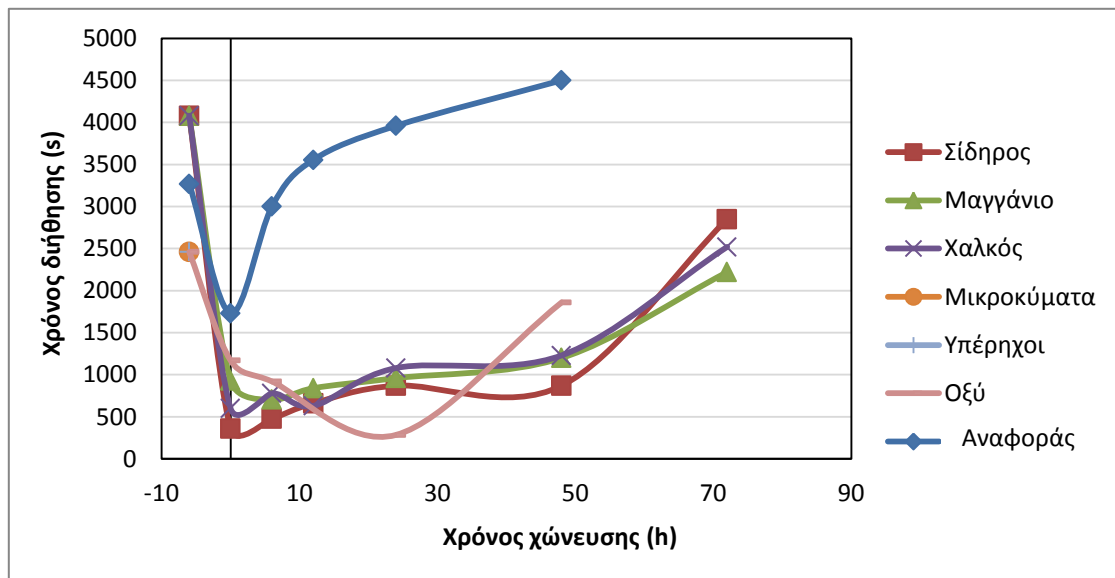


Σχήμα 12: Το pH σε κάθε δεξαμενή σε συνάρτηση με το χρόνο χώνευσης

Βλέπουμε ότι το pH της λάσπης στη δεξαμενή αναφοράς, και στις δεξαμενές με τα μικροκύματα και με τους υπέρηχους αυξήθηκε ελάχιστα και μετά σταθεροποιήθηκε. Στις δεξαμενές με το μαγγάνιο και το σίδηρο έχουμε μια μικρή μείωση και έπειτα σταθεροποίηση του pH. Στη δεξαμενή με το χαλκό παρατηρούμε μια μεγαλύτερη μείωση πριν την σταθεροποίηση, ενώ στη δεξαμενή με το οξύ, στην οποία προσθέσαμε εμείς οξύ για να μειώσουμε το pH, παρατηρούμε ότι αυξάνεται σταθερά μέχρι να φτάσει σε pH ίσο με 4. Στη περίπτωση του χαλκού η μείωση του pH πιθανότατα οφείλεται στην αντίδραση του χαλκού με την αμμωνία.

Όταν μειώνεται το pH της λάσπης, τότε μειώνεται το φορτίο των συσσωματωμάτων, με αποτέλεσμα τα συσσωματώματα να έρχονται πιο κοντά, άρα θεωρητικά πετυχαίνουμε καλύτερη αφυδάτωση.

4.3. Χρόνος Διήθησης



Σχήμα 13: Ο χρόνος διήθησης που απαιτείται για διήθηση του μισού όγκου της κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

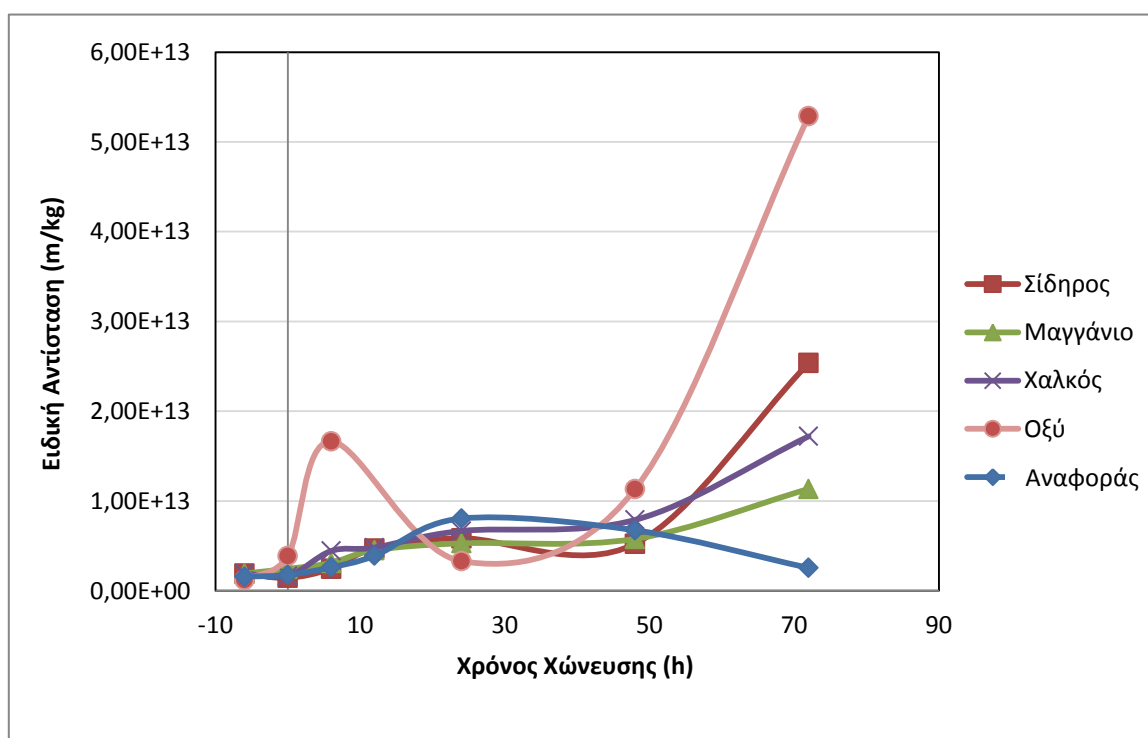
Σύμφωνα με όσα είπαμε παραπάνω στο κεφάλαιο του pH, η λάσπη στη δεξαμενή με το οξύ θα έπρεπε να παρουσιάζει καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας, παρόλα αυτά στην πράξη έχουμε το αντίθετο αποτέλεσμα. Κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας βλέπουμε ότι ο χρόνος που απαιτείται για να διπλασιαστεί η συγκέντρωση στερεών στο πλακούντα μειώνεται, και στην συνέχεια κατά τη διάρκεια της χώνευσης αυξάνεται ή παραμένει σχετικά σταθερή. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρούμε για όλες τις περιπτώσεις. Κατά την προεπεξεργασία η αφυδατωσιμότητα βελτιώνεται έντονα, και στην συνέχεια, κατά την χώνευση αυξάνεται σταθερά. Παρόλα αυτά παρατηρούμε ότι στις περιπτώσεις που έχει προστεθεί κάποιο άλας μετάλλου, η αύξηση είναι μικρότερη και μάλιστα ο χρόνος διήθησης δεν φτάνει στις αρχικές τιμές.

Στις περιπτώσεις των μικροκυμάτων και των υπερήχων, αντίθετα, η προεπεξεργασία αύξησε τον απαιτούμενο χρόνο διήθησης σε υπερβολικά μεγάλο βαθμό, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Προφανώς μετά από 48 ώρες χώνευσης ο χρόνος είχε αυξηθεί ακόμα περισσότερο.

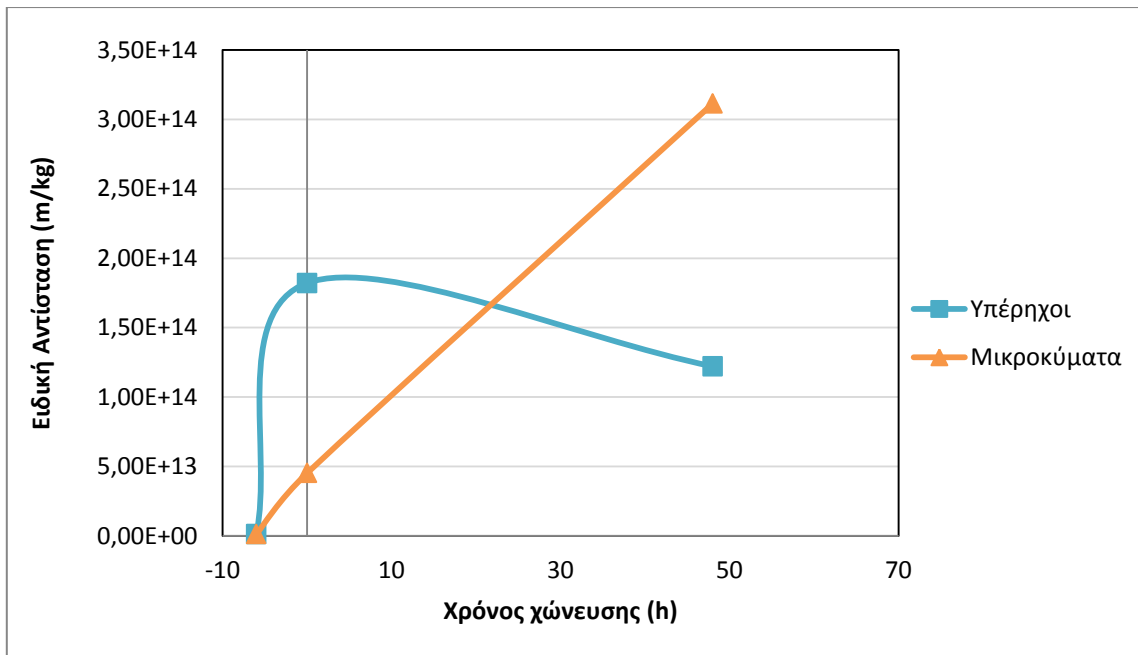
Πίνακας 4: Η μεταβολή του χρόνου που απαιτείται για να διπλασιαστεί η συγκέντρωση στερεών στον πλακούντα κατά 100%

	Μικροκύμματα (sec)	% Αύξησης	Υπέρηχοι (sec)	% Αύξησης
Ιλύ τροφοδοσίας	2460		2460	
Προεπεξεργασία	5423	120%	6352	158%
48 ώρες χώνευσης	14567	492%	10923	340%

4.4. Ειδική Αντίσταση



Σχήμα 14: Η Ειδική Αντίσταση της λύος κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

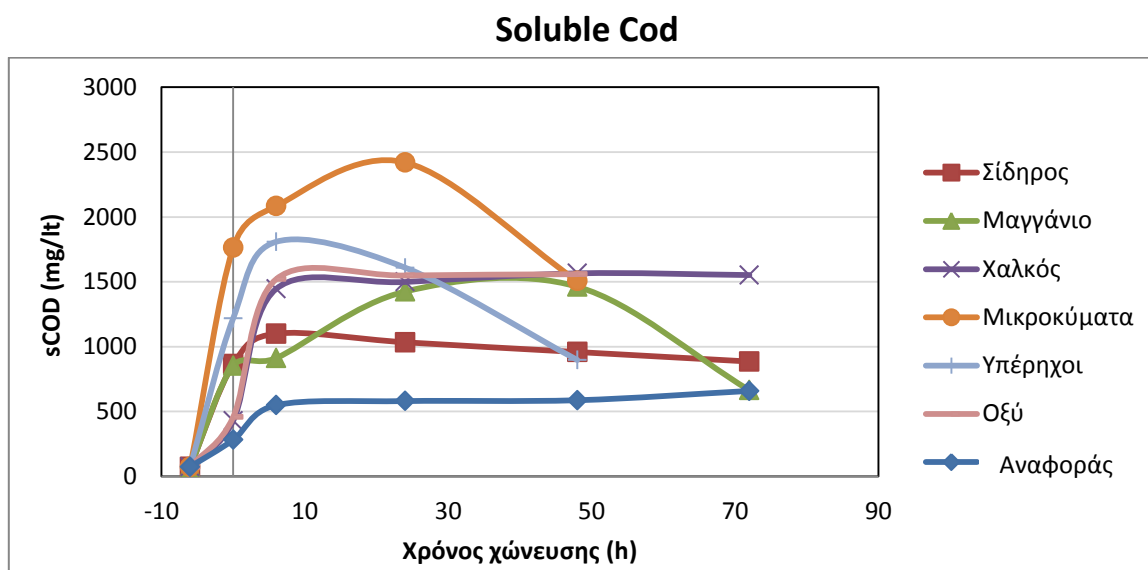


Σχήμα 15: Η Ειδική Αντίσταση της ιλύος των δεξαμενών επεξεργασίας με Υπερήχους και Μικροκύματα σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

Από τα Σχήματα 14 και 15 παρατηρούμε ότι στη περίπτωση των υπερήχων και των μικροκυμάτων παρουσιάζεται σημαντική αύξηση της ειδικής αντίστασης της ιλύος πιθανότατα λόγω της μείωσης της διαμέτρου των σωματιδίων κατά την διάρκεια της προεπεξεργασίας. Στις άλλες περιπτώσεις η μεταβολή κατά την προεπεξεργασία είναι αμελητέα.

Κατά την διάρκεια της χώνευσης, η ειδική αντίσταση παρουσιάζει μικρή αύξηση, φαινόμενο αναμενόμενο από την βιβλιογραφία.

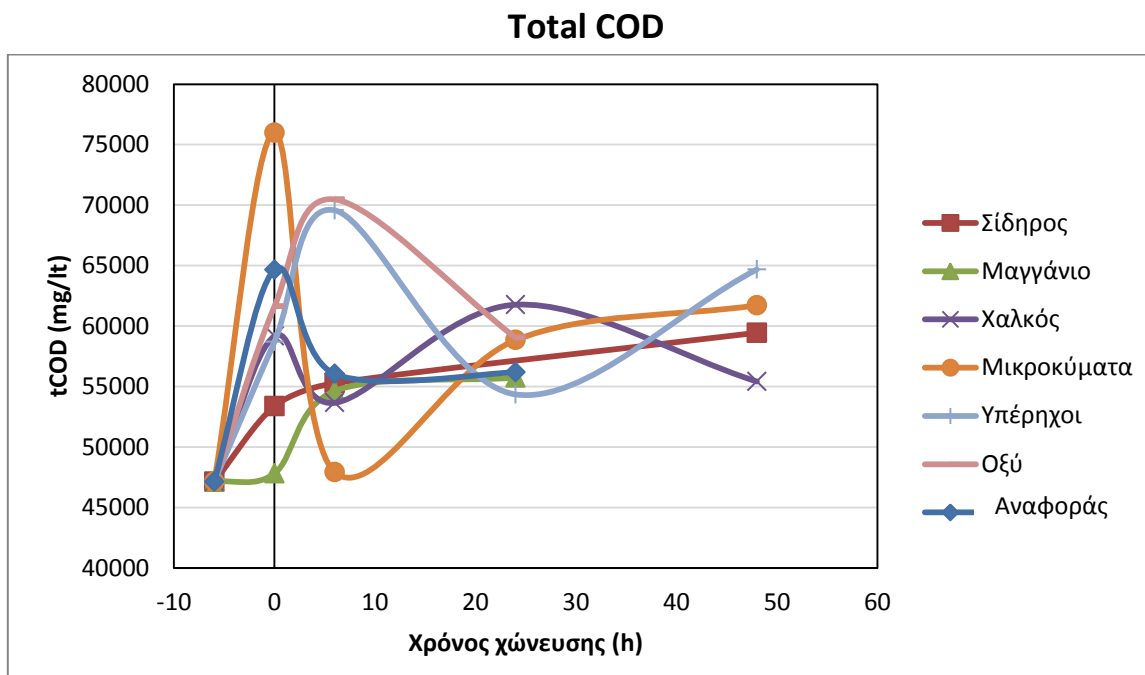
4.5. COD



Σχήμα 16: Η συγκέντρωση του διαλυμένου COD κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

Το Soluble COD, δηλαδή το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο στην υγρή φάση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 16, με την προεπεξεργασία αυξήθηκε, διότι μέρος των συσσωματωμάτων που βρίσκονται στην ιλύ διασπώνται και ελευθερώνουν οργανικό υλικό στην υγρή φάση. Η διαδικασία αυτή είναι επιθυμητή διότι έτσι μπορούμε να επιτύχουμε μεγαλύτερες συνολικά απομακρύνσεις του COD.

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, η δεξαμενή αναφοράς έχει τη μικρότερη αύξηση του CODs, ενώ οι μεγαλύτερες εμφανίζονται στα μικροκύματα και στους υπερήχους. Στις περιπτώσεις των τελευταίων στις 72 ώρες χώνευσης έχει προλάβει ήδη να παρατηρηθεί μείωση του COD.



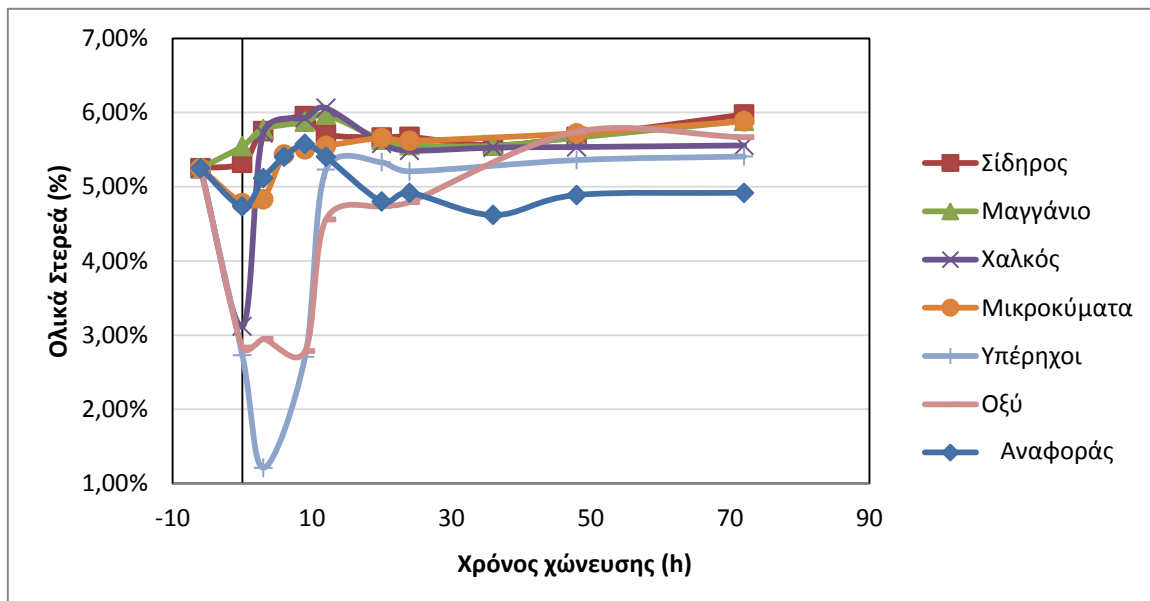
Σχήμα 17: Η ολική συγκέντρωση COD κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

Το Total COD είναι το COD που περιέχεται σε όλη τη λάσπη, στερεής και υγρής μορφής.

Παρατηρούμε ότι και το Συνολικό COD αυξάνεται κατά την προεπεξεργασία και μάλιστα σε κάποιες περιπτώσεις (όξινο pH, υπέρηχοι) η αύξηση συνεχίζεται και κατά τις πρώτες ώρες της χώνευσης.

Η αιτιολόγηση της μη μείωσης του TCOD πιθανώς μπορεί να έγκειται στο ότι οι μικροοργανισμοί παθαίνουν σοκ από την προεπεξεργασία, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να συνέλθουν και να επανεργοποιηθούν στις 72 ώρες που διήρκεσε το πείραμα.

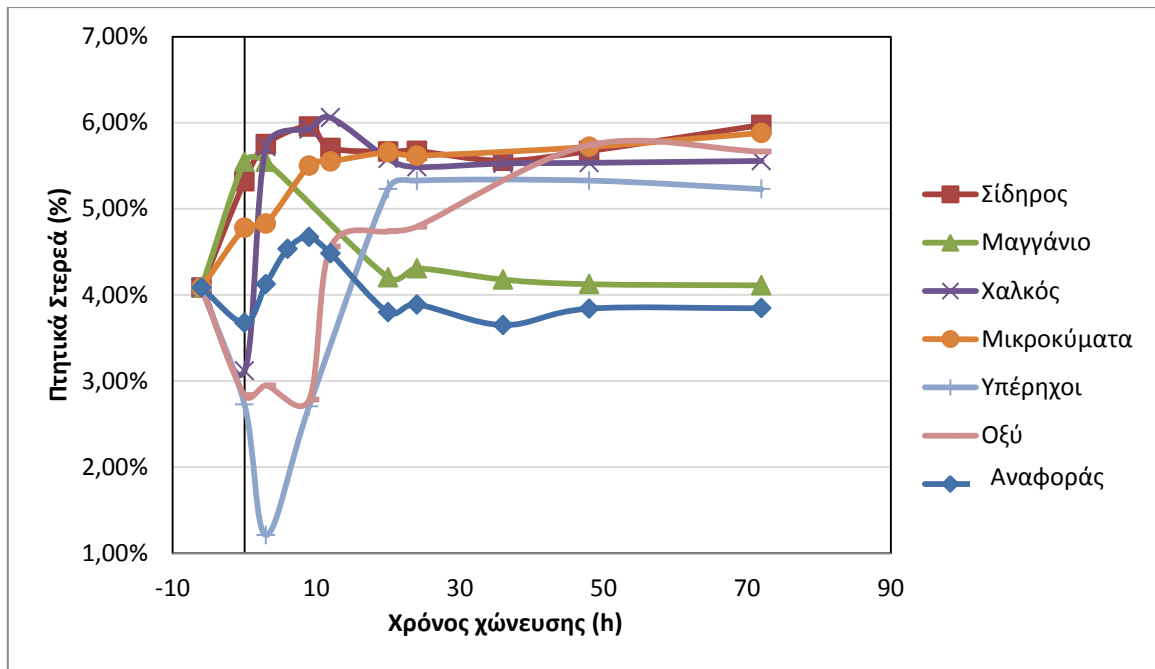
4.6. Στερεά



Σχήμα 18: Η συγκέντρωση των ολικών στερεών κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

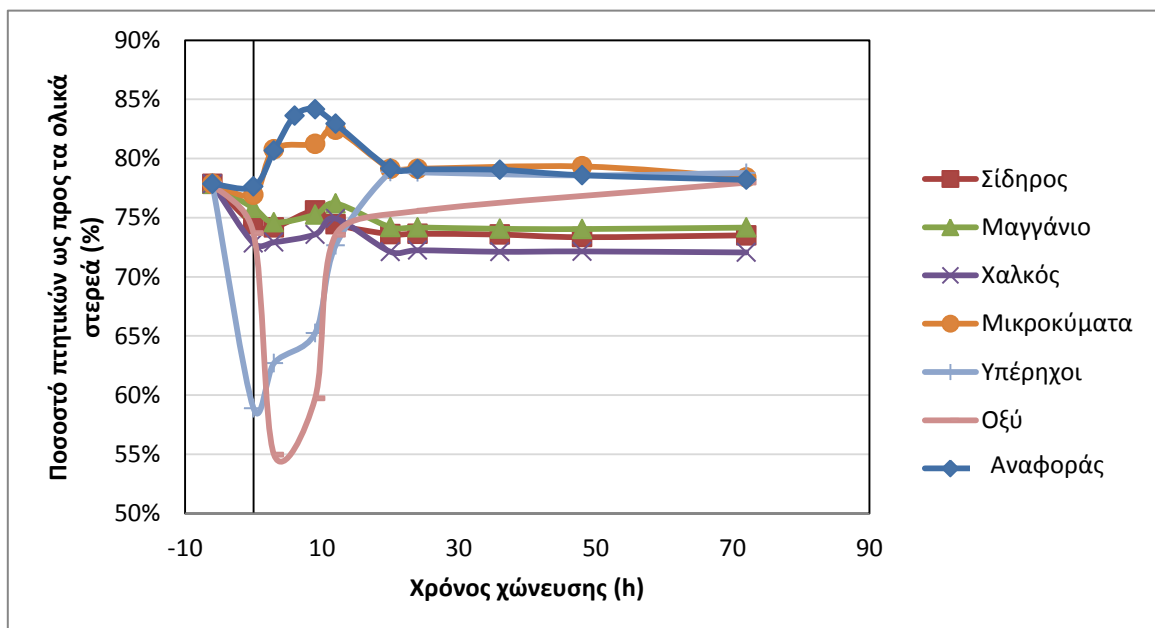
Κατευθείαν μετά την προεπεξεργασία παρατηρούμε ότι στις δεξαμενές με τα τρία άλατα (σίδηρου, μαγγανίου και χαλκού) αυξάνονται τα ολικά στερεά ενώ σε όλες τις υπόλοιπες μειώνονται. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο καθώς προσθέσαμε τα άλατα.

Μετά τις 72 ώρες πειράματος παρατηρούμε ότι μόνο του πιλοτικού τα ολικά στερεά μειώθηκαν, και όλων των υπόλοιπων αυξήθηκαν. Η αύξηση μπορεί να αιτιολογηθεί εκτός από τις περιπτώσεις προσθήκης αλάτων, και λόγω της εξάτμισης του νερού στη διάρκεια των τριών ημερών, με αποτέλεσμα να αυξάνονται τα ολικά στερεά.



Σχήμα 19: Η συγκέντρωση των πηκτικών στερεών κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

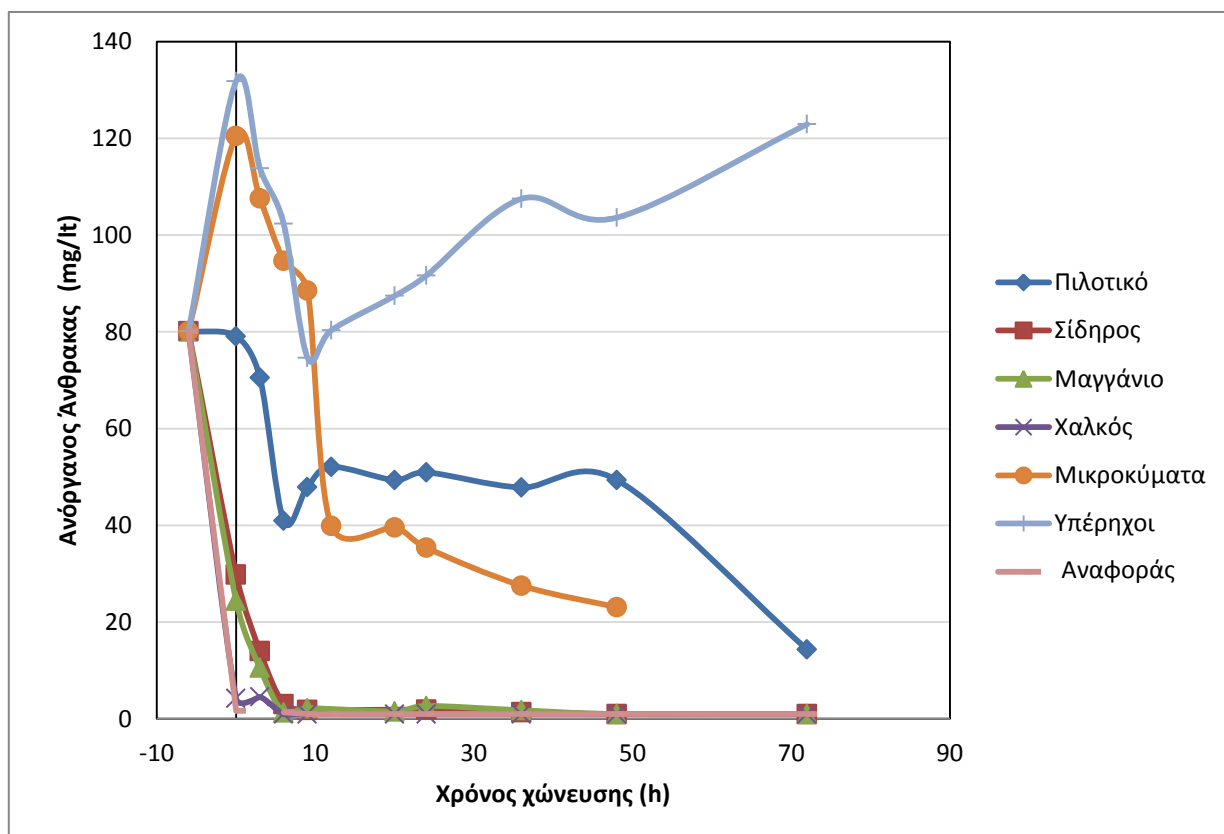
Στο Σχήμα 19 παρατηρούμε ότι τα πηκτικά στερεά της πιλοτικής δεξαμενής και της δεξαμενής που περιείχε μαγγάνιο παρέμειναν σταθερά, ενώ όλων των υπόλοιπων αυξήθηκαν. Το γεγονός ότι ούτε τα πηκτικά στερεά δεν έχουν μειωθεί μετά από τρεις μέρες χώνευσης ενισχύει την υπόθεση μας ότι οι μικροοργανισμοί δεν έχουν επανέλθει μετά τη χημική επεξεργασία.



Σχήμα 20: Το ποσοστό των πηκτικών στερεών επί των συνολικών στερεών κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

Το κλάσμα των πτητικών προς τα ολικά στερεά μειώθηκε στις δεξαμενές που περιείχαν σίδηρο, μαγγάνιο και χαλκό, ενώ σε όλες τις υπόλοιπες παρέμεινε σταθερό.

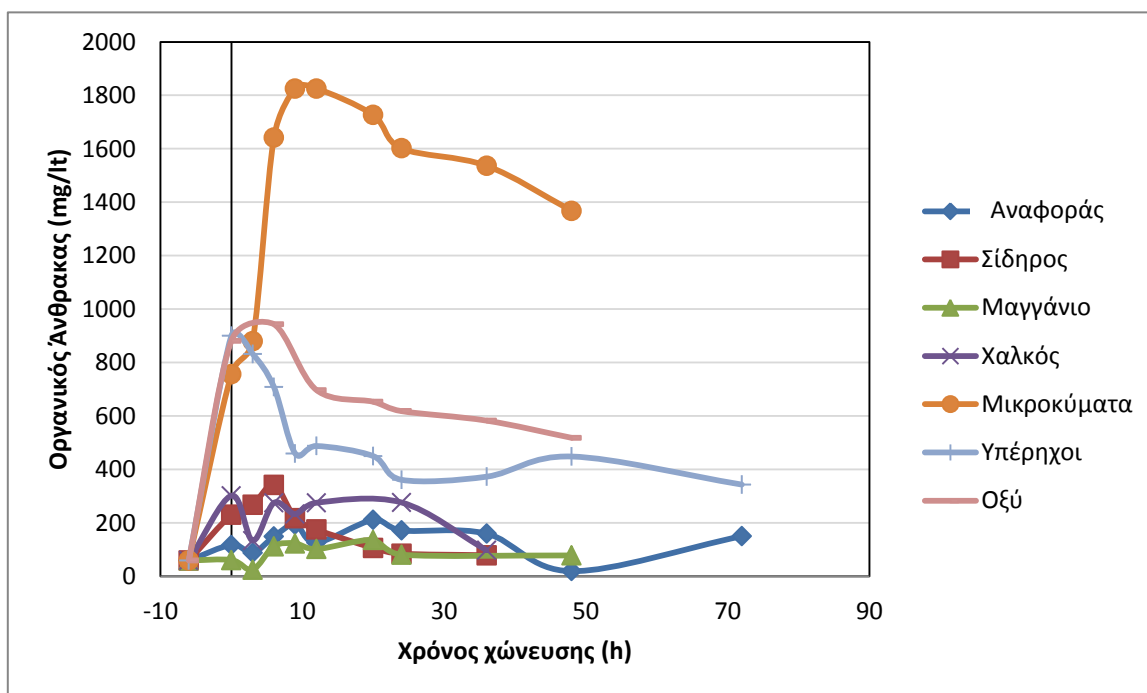
4.7. Οργανικός και Ανόργανος Άνθρακας



Σχήμα 21: Η συγκέντρωση του Ανόργανου Άνθρακα κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι μετά τη προεπεξεργασία ο διαλυμένος ανόργανος άνθρακας των δεξαμενών που περιέχουν σίδηρο, μαγγάνιο, χαλκό και οξύ μειώθηκε έντονα, σχεδόν έφτασε σε τιμή μικρότερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος, ενώ στις δεξαμενές που η ιλύς επεξεργάστηκε με μικροκύματα και υπέρηχους, ο ανόργανος άνθρακας αυξήθηκε. Στη δεξαμενή αναφοράς παρατηρείται η μικρότερη μείωση του ανόργανου άνθρακα. Η μείωση του ανόργανου άνθρακα μπορεί να αιτιολογηθεί εξαιτίας της μετατροπής του σε

διοξειδίου του άνθρακα και απελευθέρωσης του στην ατμόσφαιρα. Πρέπει να αναφερθεί ότι εξαιτίας της μείωσης του pH στις δεξαμενές επεξεργασίας με χαλκό και με οξύ, η μείωση του ανόργανου άνθρακα είναι αναμενόμενη.



Σχήμα 22: Η συγκέντρωση του Οργανικού Άνθρακα κάθε δεξαμενής σε συνάρτηση με τον χρόνο χώνευσης

Ο οργανικός άνθρακας υπολογίστηκε από την αφαίρεση των τιμών του ανόργανου άνθρακα από του ολικού.

Η αύξηση του οργανικού άνθρακα οφείλεται στη μεταφορά οργανικής ύλης από τη στερεή φάση στην υγρή (στην οποία μετράμε), λόγω της επεξεργασίας.

Τη μεγαλύτερη αύξηση τη παρατηρούμε στη δεξαμενή που περιείχε μικροκύματα (όπως φαίνεται και με μέτρηση του διαλυμένου COD), και ακολουθούν οι δεξαμενές περιείχαν οξύ και υπέρηχους. Σε όλες τις υπόλοιπες παρουσιάζεται ελάχιστη μεταβολή.

4.8. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Όπως αναφέραμε και νωρίτερα η χημική και θερμική επεξεργασία της ιλύος πιθανότατα απενεργοποιούσε τους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα σε ένα batch σύστημα να μην είναι δυνατό να μελετήσουμε και το βιολογικό κομμάτι της επεξεργασίας. Παρόλα αυτά, από τα πειράματά μας, γίνεται αντιληπτό τα αποτελέσματα που έχουν οι επεξεργασίες στην διαλυτοποίηση της οργανικής ύλης και την αφυδατωσιμότητα της ιλύος. Στον Πίνακα 5 έχουν απομονωθεί τα αποτελέσματα των μετρήσεων αμέσως μετά την επεξεργασία με στόχο την καλύτερη σύγκριση. Οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών αφυδατωσιμότητας καταδεικνύουν την επεξεργασία με Υπεροξείδιο του Υδρογόνου και άλας σιδήρου, ως την καλύτερη μέθοδο. Όσον αναφορά την διάσπαση των συσσωματωμάτων, παρατηρούμε τόσο από τα αποτελέσματα του COD και DOC όσο και από τις μετρήσεις αφυδατωσιμότητας, ότι οι βέλτιστες μέθοδοι επεξεργασίας είναι τα Μικροκύματα και οι Υπέρηχοι.

Πίνακας 5: Συγκεντρωμένα αποτελέσματα των sCOD, DOC, Ειδική αντίσταση ιλύος και απαιτούμενος χρόνος διήθησης για μείωση του όγκου του πλακούντα κατά 100%, μετά την επεξεργασία της ιλύος.

	Soluble COD (mg/l)	Μεταβολή	Ειδική Αντίσταση (m/kg)	Μεταβολή	Χρόνος διήθησης (sec)	Μεταβολή	DOC (mg/l)	Μεταβολή
Αρχική ιλύς	73,67		1,94E+12		4080		59,53	
H ₂ O ₂	281,17	282%	1,71E+12	-12%	1732,5	-58%	60,52	2%
άλας Σιδήρου + H ₂ O ₂	863,67	1072%	1,45E+12	-25%	360	-91%	231,09	288%
άλας Μαγγανίου + H ₂ O ₂	852,00	1057%	2,45E+12	26%	930	-77%	60,96	2%
άλας Χαλκού + H ₂ O ₂	428,67	482%	1,65E+12	-15%	600	-85%	301,90	407%
MW + H ₂ O ₂	1763,67	2294%	4,52E+13	2235%	5423	33%	756,20	1170%
Ultra Sound + H ₂ O ₂	1218,67	1554%	1,82E+14	9305%	6352	56%	900,20	1412%
Acid +H ₂ O ₂	457,00	520%	3,89E+12	101%	1170	-71%	881,27	1380%

5. Συμπεράσματα

- Η χημική επεξεργασία της ιλύος προκαλεί σοκ στους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται μείωση στα COD, TOC και στερεά από την χώνευση. Συνεπώς για τη καλύτερη μελέτη της προεπεξεργασίας στη χώνευση απαιτούνται πειράματα συνεχούς τροφοδοσίας (και όχι Batch)
- Παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση του Soluble COD και του οργανικού άνθρακα μετά την επεξεργασία με μικροκύματα και υπέρηχους. Η αύξηση αυτή μας προϊδεάζει για μία καλύτερη σταθεροποίηση της ιλύος κατά τη χώνευση.
- Κατά την επεξεργασία με μικροκύματα και υπέρηχους οι παράμετροι αφυδατωσιμότητας χειροτερεύουν, ενώ βελτιώνονται κυρίως κατά την επεξεργασία με σίδηρο και υπεροξειδίο του υδρογόνου.

6. Βιβλιογραφία

- [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] Chen Y., Jiang S., Yuan H., Zhou Q., Gu G., Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs, Water Research, 41 (3), 683-689, (2007)
- [6] Cheung Y.C., Acid treatment of anaerobically digested sludge: effect on heavy metal content and dewaterability, Environmental International, 14, 553-561, (1988)
- [7] 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)
- [8] 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)
- [9] Gronroos A., Kyllonen H., Korpijarvi K., Pirkonen P., Paavola T., Jokela J. , Rintala J., Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion, Ultrasonics Sonochemistry, 12, 115–120, (2005)
- [10] Harris R.H., Mitchell R., The Role of Polymers in Microbial Aggregation, Annual Review of Microbiology, 27, 27-50, (1973)
- [11] 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)

- [12] Jorand F., Zartarian F., Thomas F., Chemical and structural (2D) Linkage between bacteria within activated sludge flocs, *Water Research*, 29 (7), 1639-1647, (1995)
- [13] 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)
- [14] Li D.H., Ganczarczyk J. J., Structure of Activated Sludge Flocs, *Biotechnology and Bioengineering*, 35, 57-65, (1990)
- [15] 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)
- [16] 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)
- [17] 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)
- [18] Milenko R., Gregor D.Z., Thermophilic aerobic digestion of waste activated sludge, *Acta Chimica Slovenica*, 50, 359–374, (2003)
- [19] Neyens E., Baeyens J., A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 51–67, (2003)
- [20] Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., Deheyder B., Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 91–106, (2003)
- [21] Philip R. Karr and Thomas M. Keinath, Influence of particle size on sludge dewaterability, *Water Pollution Control Federation*, 50 (8), 1911-1929, (1978)
- [22] 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)
- [23] Sievers M., Schaefer S., The impact of sequential ozonation – aerobic treatment on the enhancement of sludge dewaterability, *Water Science & Technology*, 55 (12), 201–205, (2007)
- [24] 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)

- [25] Vaxelaire J., Cezac P., Moisture distribution in activated sludge: a review, *Water Research*, 38 (9), 2215-2230, (2004)
- [26] Wu C.C., Huang C., Lee D.J., Bound water content and water binding strength on sludge flocs, *Water Research*, 32, 900-904, (1998)
- [27] Yen P.S., Lee D.J., Errors in bound water measurement using Centrifugal – Settling, *Water Research*, 35 (16), 4004–4009, (2001)
- [28] Βακόνδιος Νικόλαος – Ιωάννης, Η επίδραση της προεπεξεργασίας στη αερόβια χώνευση της ιλύος, *Μεταπτυχιακή Διατριβή*, (Χανιά 2009)